Bayer Technology Services

AACHENER VERFAHRENSTECHNIK

ISA - Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen

Gemeinsamer Abschlussbericht des Verbundvorhabens PHOXNAN

ZE:	Bayer Technology Services GmbH RWTH Aachen - IVT - ISA	**FKZ:**	02WA0796 02WA0797 02WA0798

Vorhabensbezeichnung:	Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration (Verbundprojekt **PHOXNAN**)
Laufzeit des Vorhabens:	**01.10.2006 – 30.09.2008 (z. T. verlängert bis 31.12.2008)**

Datum: 30.06.2009

Autoren: Dr. C. Blöcher (Bayer Technology Services GmbH)
C. Niewersch (IVT der RWTH Aachen)
Prof. Dr. H. Fr. Schröder, Dr. W. Gebhardt (ISA der RWTH Aachen)

Verteiler:

BMBF	M. Berggötz-Karich, Dr. R. Rudek
RWTH	Prof. Melin, Prof. Pinnekamp, Prof. Wintgens, C. N. Koh
BTS	U. Esser, T. Goergen, Dr. Hoffschulz

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration (Verbundprojekt PHOXNAN) - gemeinsamer Abschlussbericht des Verbundvorhabens -	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. C. Blöcher (BTS GmbH) C. Niewersch (IVT der RWTH Aachen) Prof. Dr. H. Fr. Schröder, Dr. W. Gebhardt (ISA der RWTH Aachen)	5. Abschlussdatum des Vorhabens Sept. / Dez. 2008 6. Veröffentlichungsdatum 30.06.2009 7. Form der Publikation Forschungsbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Bayer Technology Services GmbH PT-PT-Environmental and Solids Processing Geb. E41, 51368 Leverkusen Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik RWTH-Aachen Turmstrasse 46 52056 Aachen Institut für Siedlungswasserwirtschaft Umweltanalytisches Laboratorium RWTH-Aachen Krefelder Str. 299 52070 Aachen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 10. Förderkennzeichen 02WA0796 02WA0797 02WA0798 11. Seitenzahl 17 (+ Anhänge)
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 9 14. Tabellen 1 (+ Anhänge) 15. Abbildungen 13 (+ Anhänge)
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Präsentation Teilergebnisse bei Kooperationstreffen der Projekte Phosphorrückgewinnung, Aachen, 18.06.2007 Präsentation Teilergebnisse bei 1. Statusseminar der BMBF-Förderinitiative, Braunschweig, 05.11.2007 Präsentation Teilergebnisse bei 2. Statusseminar der BMBF-Förderinitiative, Braunschweig, 12.11.2008	
18. Kurzfassung Ziel des Forschungsvorhabens PHOXNAN war es, nachzuweisen, dass es mit einem Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation (LOPROX) und Phosphorseparation durch Nanofiltration bei sauren pH-Werten möglich ist, Phosphor aus Klärschlamm zurückzugewinnen. Grundlegender Ansatz hierbei war, dass eine ökonomisch und ökologisch tragfähige P-Rückgewinnung nicht durch ein additives Verfahren möglich ist, sondern nur durch ein integriertes Verfahren, welches Synergien mit den anderen Zielen der Klärschlammbehandlung und -entsorgung nutzt. Es wurde gezeigt, dass sich mit dem PHOXNAN-Verfahren Phosphor aus Klärschlämmen zurückgewinnen lässt, wenn die P-Elimination auf der Kläranlage mittels Bio-P oder P-Fällung mit Aluminaten erfolgt. Für Klärschlämme mit höherem Eisengehalt kann ein alternatives PHOXNAN-Verfahren eingesetzt werden, bei dem die P-Rücklösung in einer vorgeschalteten Druckhydrolyse erfolgt. Beide Verfahren stellen ein dem Vorhabensziel entsprechendes integriertes Gesamtkonzept zur Klärschlammbehandlung dar. Die Rückgewinnungsraten für Phosphor liegen mit 50-60 % allerdings unter den eigentlich angestrebten Werten. Dennoch ist das PHOXNAN-Verfahren ist unter Kostengesichtspunkten konkurrenzfähig zur konventionellen Klärschlammentsorgung.	
19. Schlagwörter Klärschlamm, Phosphorrückgewinnung, Phosphorrecycling, LOPROX, Niederdruck-Nassoxidation, Nanofiltration, Klärschlammascheeluate	
20. Verlag -	21. Preis -

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN -	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Recovery of phosphorous from sewage sludge by a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration (PHOXNAN) - final report -	
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. C. Blöcher (BTS GmbH) C. Niewersch (IVT der RWTH Aachen) Prof. Dr. H. Fr. Schröder, Dr. W. Gebhardt (ISA der RWTH Aachen)	5. end of project Sept. / Dec. 2008 6. publication date 2008-06-30 7. form of publication Research Report
8. performing organization(s) (name, address) Bayer Technology Services GmbH PT-PT-Environmental and Solids Processing Geb. E41, 51368 Leverkusen, Germany Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik RWTH-Aachen Turmstrasse 46 52056 Aachen, Germany Institut für Siedlungswasserwirtschaft Umweltanalytisches Laboratorium RWTH-Aachen Krefelder Str. 299 52070 Aachen, Germany	9. originator's report no. 10. reference no. 02WA0796 02WA0797 02WA0798 11. no. of pages 17 (+ appendices)
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 9 14. no. of tables 1 (+ appendices) 15. no. of figures 13 (+ appendices)
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) Presentation of preliminary results at „Kooperationstreffen der Projekte Phosphorrückgewinnung", Aachen, 18.06.2007 Presentation of preliminary results at „ 1. Statusseminar der BMBF-Förderinitiative", Braunschweig, 05.11.2007 Presentation of preliminary results at „ 2. Statusseminar der BMBF-Förderinitiative", Braunschweig, 12.11.2008	
18. abstract Goal of the PHOXNAN-project is to prove the feasibility of phosphorous recovery from sewage sludge by a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration at acidic pH. General approach is to integrate phosphorous recovery with further goals of seag sludge treatment, e. g. volume reduction and elimination of trace pollutants. The PHOXNAN process can be applied for sewage sludge from treatment plants that eliminate phosphorous via enhanced biological removal or alumina salts. For treatment plants that use iron salts a modified PHOXNAN process can be used. Approx. 50-60 % of the phosphorous from seage sludge can be recovered. In additon, organic trace pollutants are eliminated to a high extent, and the total solids are reduced by approx. 70 %. Specific costs of the PHOXNAN process are comparable to those of conventional sewage sludge treatment. The process has to be adapted to each specific situation, e. g. in terms of connection to digester, influent solids concentration, heat integration and usage / treatment of retentate streams within the treatment plant.	
19. keywords Sewage sludge, sewage sludge ash, phosphorous recovery, phosphorous recycling, LOPROX, low pressure wet oxidation, nanofiltration	
20. publisher -	21. price -

Inhalt

1 VORBEMERKUNG 5

2 AUFGABENSTELLUNG UND VORAUSSETZUNGEN FÜR DAS VORHABEN 5

3 PROJEKTVERBUND 6

4 VERFAHRENSKONZEPTE 6

5 WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE 8

5.1 ERARBEITUNG UND ANWENDUNG VON ANALYSEMETHODEN SOWIE STANDARDANALYTIK (ISA) 8
5.2 LOPROX (BTS) 8
5.3 ULTRAFILTRATION (IVT) 11
5.4 NANOFILTRATION (IVT) 12
5.5 MAP-FÄLLUNG (IVT) 14
5.6 MASSENBILANZEN FÜR DIE PHOXNAN-VERFAHREN (BTS) 15
5.7 KOSTENSCHÄTZUNGEN (BTS, IVT) 16

6 FAZIT UND AUSBLICK 18

7 ANHANG .....

7.1 ABSCHLUSSBEREICHT DER BTS GMBH .....
7.2 ABSCHLUSSBERICHT DES IVT DER RWTH AACHEN .....
7.3 ABSCHLUSSBERICHT DES ISA DER RWTH AACHEN .....

1 Vorbemerkung

Dieser Abschlussbericht stellt die wesentlichen Ergebnisse des Verbundvorhabens PHOXNAN zusammenfassend dar. Für Details sei auf die jeweiligen Abschlussberichte der Projektpartner (siehe Anhang) verwiesen.

2 Aufgabenstellung und Voraussetzungen für das Vorhaben

Die Schließung von Stoffkreisläufen für Pflanzennährstoffe und insbesondere Phosphor ist nicht nur im Sinne einer nachhaltigen Ressourcennutzung von Bedeutung, sondern auch im Hinblick auf schwindende geogene Phosphorvorräte. Zwar variieren die Zeiträume, in denen noch ausreichende Reserven zur Verfügung stehen sollen, je nach Szenario und akzeptiertem Aufbereitungsaufwand (z. B. aufgrund hoher Cd-Gehalte) in einem weiten Bereich, z. B. zwischen 100 und 370 Jahren[1], die Endlichkeit der Vorräte ist jedoch unbestritten.

Eine Quelle für Pflanzennährstoffe verschiedenster Art stellt Klärschlamm dar, der als Überschussschlamm bei der biologischen Abwasserreinigung anfällt. Klärschlamm enthält nach der DWA-Klärschlammerhebung 2003[2] im Mittel 2,4 gew-% P, bezogen auf die Trockenmasse. Bei ca. 2,2 Mio t (TS) Klärschlamm, die jährlich in Deutschland anfallen, ergibt sich ein Gesamt-Potenzial von ca. 53.000 t P, entsprechend etwa 120.000 t P_2O_5. Damit ließen sich immerhin über zehn Prozent des P-Bedarfs der deutschen Landwirtschaft (um 1 Mio t P_2O_5/a[1]) decken.

Die direkte Nutzung von stabilisiertem Klärschlamm, die seit langem als Methode des Nährstoffrecyclings praktiziert wurde, ist problematisch im Hinblick auf sowohl Nahrungsmittelsicherheit wie auch Bodenqualität[3]. Zwar verliert die in den 80er und 90er Jahren relevante Schwermetallproblematik aufgrund sinkender Schwermetallgehalte im Klärschlamm an Bedeutung, dafür treten persistente Organika, endokrine Wirkstoffe, Pharmazeutika und mikrobiologische Parameter in den Fokus der sowohl politischen wie auch wissenschaftlichen Diskussion.[4,5] Um dennoch die Nährstoffkreisläufe zu schließen, sind daher Verfahren erforderlich, welche ein Recycling der im Klärschlamm enthaltenen Pflanzennährstoffe ohne Beeinträchtigung von menschlicher Gesundheit und Bodenqualität ermöglichen.

Hierzu werden derzeit zwar verschiedenste Ansätze diskutiert und untersucht, mögliche Synergien bei der Erreichung der vier von der EWA auf ihrem Workshop in Wien 2001 aufgestellten Ziele (Hygienisierung, Bodenschutz, Phosphor-Recycling, Nutzung der übrigen Klärschlamm-Inhaltsstoffe einschließl. des Brennwertes) werden jedoch bislang kaum berücksichtigt.

---

[1] ATV-Arbeitsbericht „Phosphorrückgewinnung“, KA 50 (6), S. 805-814 (2003)
[2] DWA: „Stand der Klärschlammbehandlung und –entsorgung in Deutschland. Ergebnisse der DWA-Klärschlammerhebung 2003.“ (2005)
[3] z. B. Klärschlammverordnung (1992)
[4] T. A. Ternes, Water Research 32 (11), S. 3245-3260 (1998)
[5] ATV-Arbeitsbericht „Endokrin wirksame Substanzen“, KA 49 (11), S. 1572-1577 (2002)

3 Projektverbund

Das PHOXNAN-Projekt wurde als Verbundvorhaben von folgenden Partnern umgesetzt:

Bayer Technology Services GmbH (BTS): LOPROX, Massenbilanzen, Kostenschätzungen
Institut für Verfahrenstechnik (IVT) der RWTH Aachen: Ultrafiltration, Nanofiltration, Fällung
Umweltanalytisches Laboratorium des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen: Analytik

Die Arbeitsteilung ergibt sich aus Abb. 1.

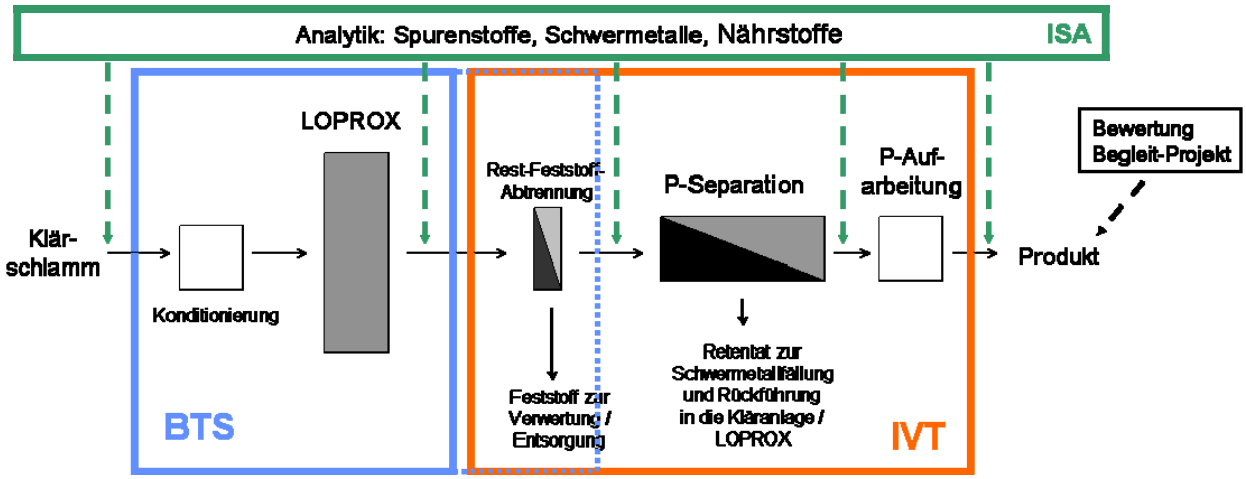


Abb. 1: Aufgaben der Verbundpartner innerhalb des PHOXNAN-Projektes

4 Verfahrenskonzepte

Kernpunkt des PHOXNAN-Verfahrens ist die Rückgewinnung des P als Phosphorsäure im Sauren mittels Nanofiltrationsverfahren. Als Vorstufe dient die Niederdruck-Nassoxidation (LOPROX), die sich ebenfalls saure Reaktionsbedingungen zu Nutze macht und daher mit der Nanofiltration zu einem Hybridsystem verbunden werden kann. Eine zwischengeschaltete Feststoffabtrennung sowie die anschließende P-Aufarbeitung sind weitere integrale Verfahrensstufen (Abb. 2).

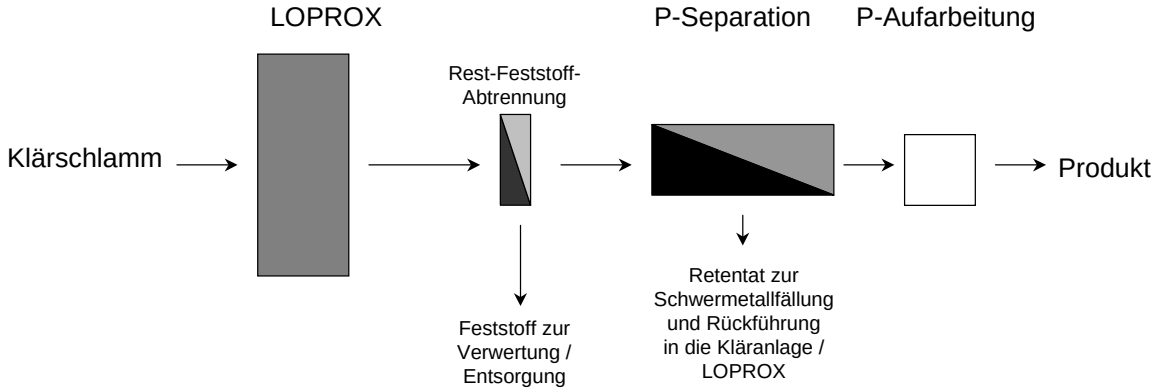


Abb. 2: Schema des zu entwickelnden Hybridverfahrens zur P-Rückgewinnung

Innerhalb des Projektes wurde herausgefunden, dass nur Klärschlämme, in denen Phosphor teilweise oder vollständig mittels Bio-P oder Aluminaten eliminiert wird, nach dem ursprünglichen PHOXNAN-Verfahrenskonzept behandelt werden.

Um eine P-Rückgewinnung mittels LOPROX und Nanofiltration auch für solche Kläranlagen zu ermöglichen, die auf einen Einsatz von Eisensalzen nicht verzichten wollen, wurde ein neues Verfahrenskonzept ausgearbeitet (Abb. 3).

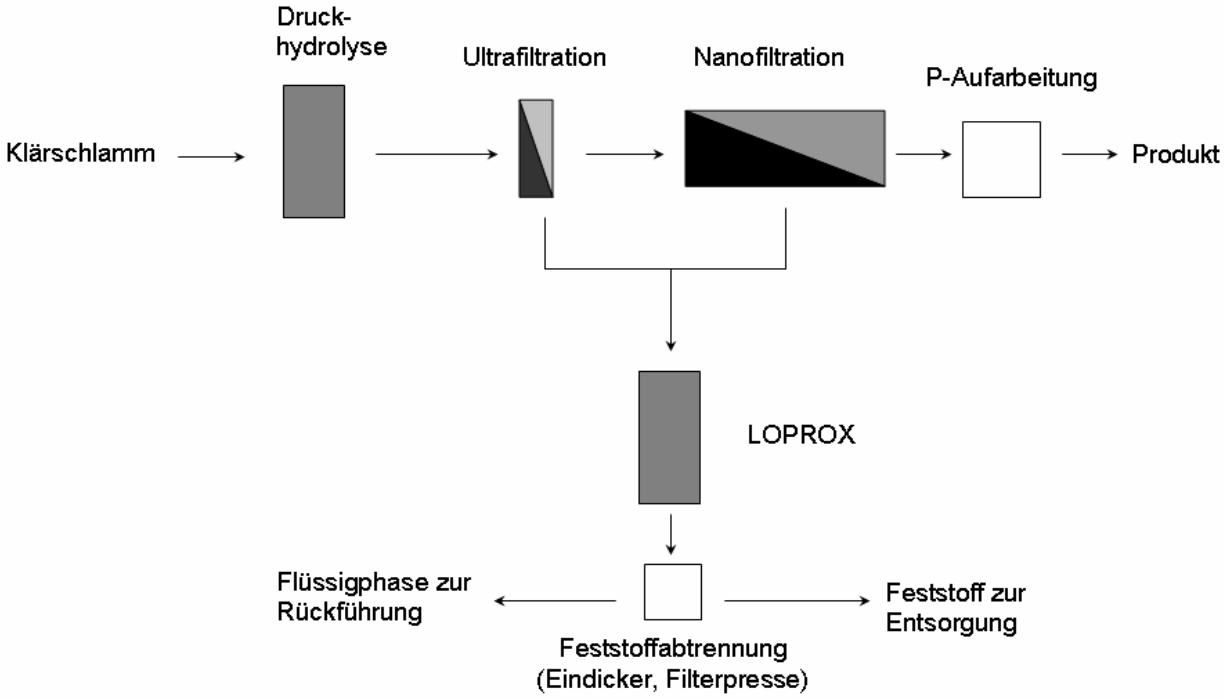


Abb. 3: Alternatives PHOXNAN-Verfahrenskonzept zur Behandlung von Klärschlämmen mit hohem Eisengehalt

Das Konzept basiert darauf, dass der Phosphor in einer Druckhydrolyse bei etwa 150 – 160 °C zunächst reduktiv rückgelöst wird. Die Phosphorfraktion aus dem so behandelten Klärschlamm wird dann über Ultra- und Nanofiltration in reiner Form rückgewonnen. Der Vorteil der LOPROX zur Behandlung der Retentatströme leitet sich ab aus der Beibehaltung der Klärschlammentsorgung als Senke für organische Schadstoffe, Nutzung der Reaktionswärme aus der LOPROX zur Aufheizung des Klärschlamms vor der Druckhydrolyse und Gewährleistung der Wirtschaftlichkeit des Gesamtkonzepts durch Reduktion der Entsorgungskosten für den Feststoff. Die Synergie zwischen Nanofiltration und Druckhydrolyse / LOPROX durch Betrieb beider im niedrigen pH-Bereich wird dabei weiterhin genutzt.

Als drittes Verfahren wurde die Elution von Phosphor aus Klärschlammaschen mit anschließende Gewinnung des Phosphors mittels Nanofiltration untersucht.

5 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

5.1 Erarbeitung und Anwendung von Analysemethoden sowie Standardanalytik (ISA)

Neben der Bestimmung konventioneller abwassertechnischer Parameter wie z.B. Gesamter organischer Kohlenstoffgehalt (TOC), Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt (DOC), Trockenrückstand (TR), Glühverlust (GV) des TR, Trockensubstanz (TS), GV des TS und Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen (AOX) erfolgten nach entsprechender Aufbereitung der Abwässer bzw. Schlämme die Bestimmungen ausgewählter Elemente in einer Vielzahl von Proben. Die Elemente P (Phosphor), Cu (Kupfer), Fe (Eisen) und Al (Aluminium) wurden mittels eines Emissionsspektrometers (ICP-OES) in den unterschiedlich behandelten Matrices wie sie bei der Nanofiltration (NF) in den Konzentrat- und Permeat-Wässer bzw. bei der Nassoxidation von Klärschlämmen nach dem LOPROX-Verfahren anfallen.

Parallel zu den Analysen auf konventionelle Abwasserparameter erfolgte die Untersuchung aller Probenmaterialien auf bestimmte Spuren- und Ultraspurenstoffe. Diese waren zuvor als relevante Leitsubstanzen, die in Abwässern und Schlämmen aufgrund ihrer Persistenz im biologischen Abwasserreinigungsprozess vermehrt gefunden werden, aus einer Reihe von anthropogenen Stoffen ausgewählt worden. Es handelte sich hierbei um drei Pharmaka (Diclofenac, Carbamazepin und Ibuprofen), ein Desinfektionsmittel (Triclosan), ein anionisches Tensid (lineare Alkylbenbzolsulfonate (LAS)) sowie die beiden Industriechemikalien Nonylphenol und Bisphenol A, beide auch bekannt wg. ihrer estrogenen, endokrinen Aktivität. Um die in den teilweise sehr komplexen Matrices vorliegenden Spuren- und Ultraspurenstoffe im Milli- bis Nanogramm-Bereich qualitativ und quantitativ exakt bestimmen zu können, mussten zunächst probate chromatographische Methoden und substanzspezifische Detektionsbedingungen unter Einsatz von Hochauflösender Flüssigkeitschromatographie ((HP)LC) und Hochaufgelöster Massen- und Tandemmassenspektrometrie ((HR)MS und -MS/MS) entwickelt werden. Diese Methoden waren zunächst anhand von Standards und dann unter Berücksichtigung der Matrix aus dem LOPROX-Verfahren zu optimieren.

5.2 LOPROX (BTS)

Rücklösung des Phosphors (BTS)

Für Klärschlämme mit hohem Eisengehalt konnte nachgewiesen werden, dass die Phosphatfraktion zunächst durch die Sauerstellung nahezu vollständig rückgelöst wird (Fe liegt dann als Fe^{2+} vor). Durch die oxidativen Bedingungen in der eigentlichen Nassoxidation wird der Phosphor dann aber durch das Eisen in der höheren Oxidationsstufe (Fe^{3+}) wieder als Feststoff festgelegt. Selbst ein pH-Wert von 1 ändert nichts an diesem Verhalten.

Abb. 4 zeigt in einer Zusammenstellung von Ergebnissen aus der LOPROX-Behandlung verschiedener Klärschlämme die Abhängigkeit der P-Rücklösung (ausgedrückt als Verhältnis von o-PO_4^{3-}-P zu Gesamt-P im LOPROX-behandelten Klärschlamm) vom Eisengehalt. Dabei

wurden auch Temperaturverlauf und Kinetik untersucht. Die grün dargestellten Ergebnisse stammen aus Experimenten von LOPROX und NF, die nacheinander durchgeführt wurden, wobei die LOPROX-Proben abgekühlt und dann analysiert wurden. Die roten Werte wurden in Experimenten gewonnen, wo LOPROX und NF direkt gekoppelt wurden und wo somit Kinetik und Temperatur dem großtechnischen Verfahren angenähert wurden.

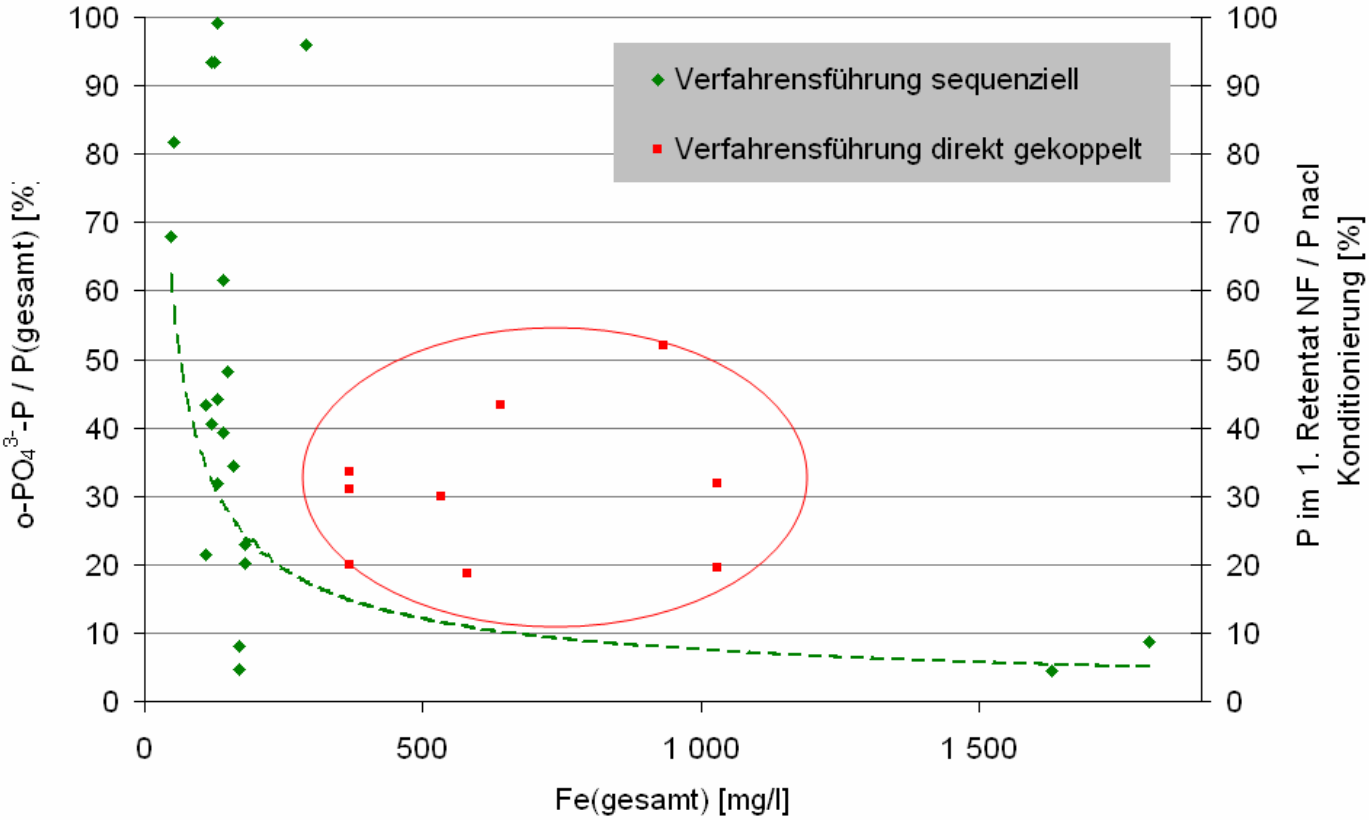


Abb. 4: Abhängigkeit der P-Rücklösung vom Eisengehalt

Insgesamt war als Fazit aus den Versuchen festzustellen:

1) Das PHOXNAN-Verfahren wird sich nur für Klärschlämme aus Kläranlagen einsetzen lassen, deren Phosphorelimination mittels Aluminat-Fällung oder Bio-P erfolgt (bzw. bei denen die P-Elimination entsprechend umgestellt werden kann).

2) Neben der Fe-Konzentration spielen noch weitere, bislang nicht erkannte Einfluss-parameter eine wesentliche Rolle bei der P-Rücklösung.

Eigenschaften des Rest-Feststoffs nach LOPROX (BTS)

Abb. 5 zeigt Beispielhaft typische Verläufe von abfiltrierbaren Stoffen und Glührückstand während der LOPROX-Behandlung von Klärschlamm.

Die abfiltrierbaren Stoffe werden durch die LOPROX zumeist um 60 – 80 % reduziert, wobei der Einfluss der Temperatur vergleichsweise gering ausgeprägt ist. Der Glührückstand der AFS liegt in vielen Fällen > 95 %, wobei hierfür eine hohe Reaktionstemperatur erforderlich ist.

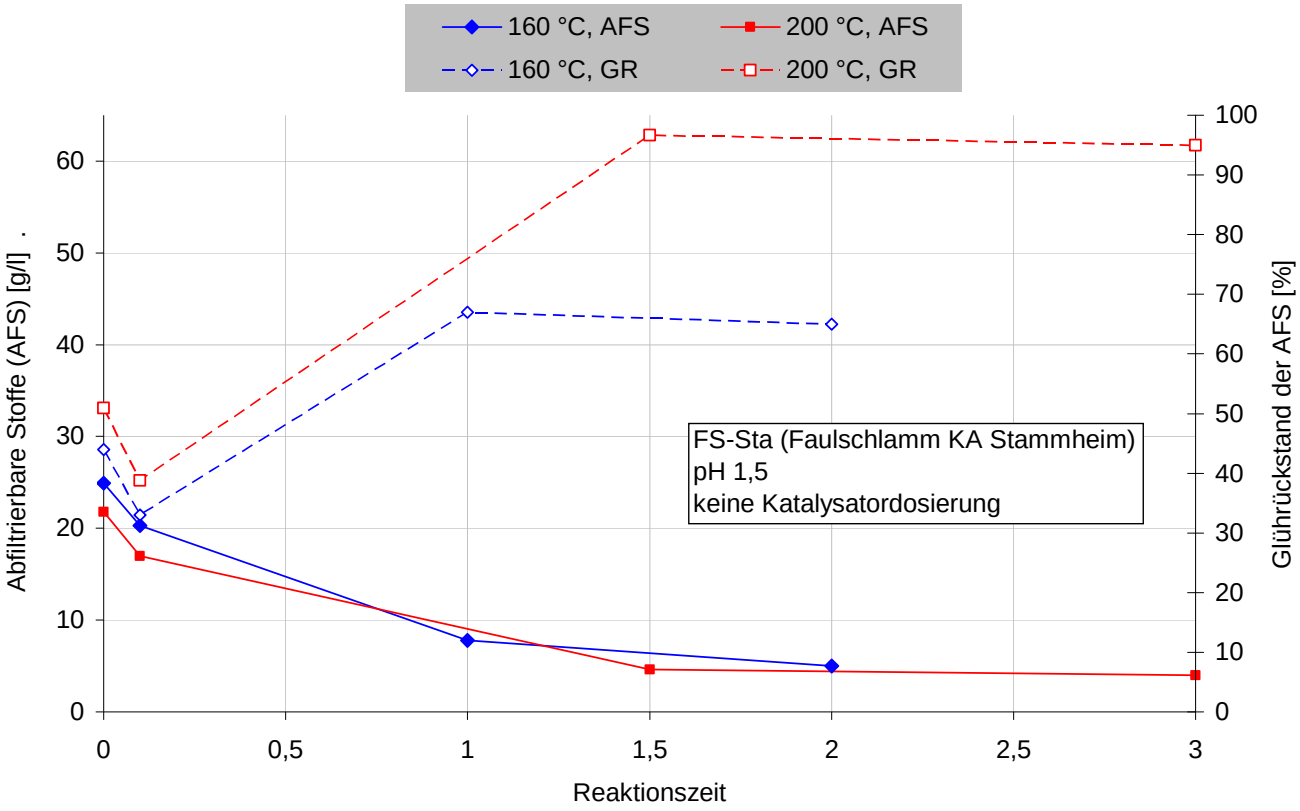


Abb. 5: Verlauf von AFS und GR während der LOPROX-Behandlung von Klärschlamm

Es werden also z. T. die Anforderungen für eine Deponierung erfüllt. Dabei ist zu beachten, dass auch die Entwässerbarkeit des Rest-Feststoffs nach LOPROX hervorragend ist. In Druckfilterversuchen wurden Trockensubstanzgehalte im Filterkuchen von deutlich > 50 % erreicht.

Spurenstoffelimination in der LOPROX-Stufe (BTS, ISA)

Organische Spurenstoffe im Klärschlamm stehen derzeit im Fokus der wissenschaftlichen und öffentlichen Diskussion. Ein Verfahren, welches die Klärschlammbehandlung grundlegend neu gestaltet, muss auch hierfür Antworten haben. Daher wurde auch die Elimination von Spurenstoffen in der LOPROX untersucht.

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse für zwei Klärschlämme, bei denen die Spurenstoffelimination unter Einbeziehung der Feststoffphase durchgeführt wurde.

In den meisten Fällen konnte eine fast vollständige Elimination der Spurenstoffe erreicht werden. Die LOPROX erfüllt daher die Funktion als Schadstoffsenke für organische Schadstoffe innerhalb des PHOXNAN-Verfahrens. Der gewonnene Phosphordünger wir daher eine hohe Qualität in Bezug auf organische Schadstoffe aufweisen. Auch eine Rückführung des Retentats in die Kläranlage (Faulturm oder Belebung) ist nicht durch organische Schadstoffe eingeschränkt.

Tab. 1: Spurenstoffelimination durch das PHOXNAN-Verfahren

	Probe-Nr		Nonyl-phenol	Bisphenol A	Carba-mazepin	Diclo-fenac	Ibuprofen	Triclosan	LAS
KS-Ra (B), Versuch 4							**AFS**	42.5	**g/l**
Nullprobe (Flüssigphase)	S9-23	µg/l	5.3	1.0	142.0	3.6	45.0	4.4	39.0
Nullprobe (Feststoff)	S9-24	µg/kg	595.0	153.0	123.0	34.0	41.0	236.0	377 000.0
(umgerechnet)		µg/l	25.3	6.5	5.2	1.4	1.7	10.0	16 022.5
Nullprobe gesamt		**µg/l**	**30.6**	**7.5**	**147.2**	**5.0**	**46.7**	**14.4**	**16 061.5**
NF-Retentat 3	S9-29	µg/l	0.1	0.7	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ
NF-Permeat 3	**S9-32**	**µg/l**	**<LOQ**	**0.6**	**<LOQ**	**<LOQ**	**0.5**	**<LOQ**	**<LOQ**
FS-MG (B), Versuch 7							**AFS**	30.3	**g/l**
Nullprobe (Flüssigphase)	S10-18	µg/l	0.3	0.3	3.7	6.7	51.0	1.7	7.8
Nullprobe (Feststoff)	S10-19	µg/kg	1647.0	158.0	305.0	80.0	56.0	183.0	326 000.0
(umgerechnet)		µg/l	49.9	4.8	9.2	2.4	1.7	5.5	9 877.8
Nullprobe gesamt		**µg/l**	**50.2**	**5.1**	**12.9**	**9.1**	**52.7**	**7.2**	**9 885.6**
NF-Retentat 3	S10-27	µg/l	0.3	2.1	<LOQ	<LOQ	2.4	<LOQ	<LOQ
NF-Permeat 3	**S10-24**	**µg/l**	**0.1**	**1.6**	**<LOQ**	**<LOQ**	**0.7**	**<LOQ**	**<LOQ**

5.3 Ultrafiltration (IVT)

Eine Abtrennung der Feststoffe wurde als erforderlich beurteilt, um eine effektive Nanofiltration durchzuführen. Dazu wurde im Rahmen des PHOXNAN-Projektes eine Filtration mit Ultrafiltrationsmembranen untersucht. Dieses Arbeitspaket umfasste zwei Versuchsreihen, zum einen experimentelle Untersuchungen mit Polymer-Flachmembranen im Labormaßstab unter Verwendung einer Rührzelle, zum anderen die Verwendung eines Rohrmoduls einer keramischen Ultrafiltrationsmembran aus TiO_2 mit einem Porendurchmesser von 50 nm. Die letztgenannten Untersuchungen wurden mit Hilfe einer Pilotanlage durchgeführt, die im Rahmen des Projektes in Betrieb genommen wurde.

Die Versuchsanordnung als Rohrmodul mit periodischer Rückspülung zeigte deutliche Vorteile hinsichtlich der Permeatleistung und Stabilität des Permeatflusses. Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse zur Filtrierbarkeit für Ausgangsmaterialien der drei untersuchten Verfahrenskonzepte mit und ohne Berücksichtigung der Verluste durch die Rückspülung.

Die Permeabilitäten lagen für die mit der Loprox vorbehandelten Klärschlämme bei 80-100 L/m^{2}hbar und bei 100-120 L/m^{2}hbar für ein getestetes Klärschlammascheeluat. Bei der Filtration von Klärschlämmen, die mit einer Hydrolyse aufgeschlossen wurden, traten zunächst Verblockungen der Membran auf, die eine stabile Filtration unmöglich machten. Nach einer Erhöhung des Rückspülintervalls von 16 auf 8 Minuten konnte aber ein stabiler Betrieb und eine relativ hohe Filtrationsleistung von 100-140 L/m^{2}hbar erreicht werden.

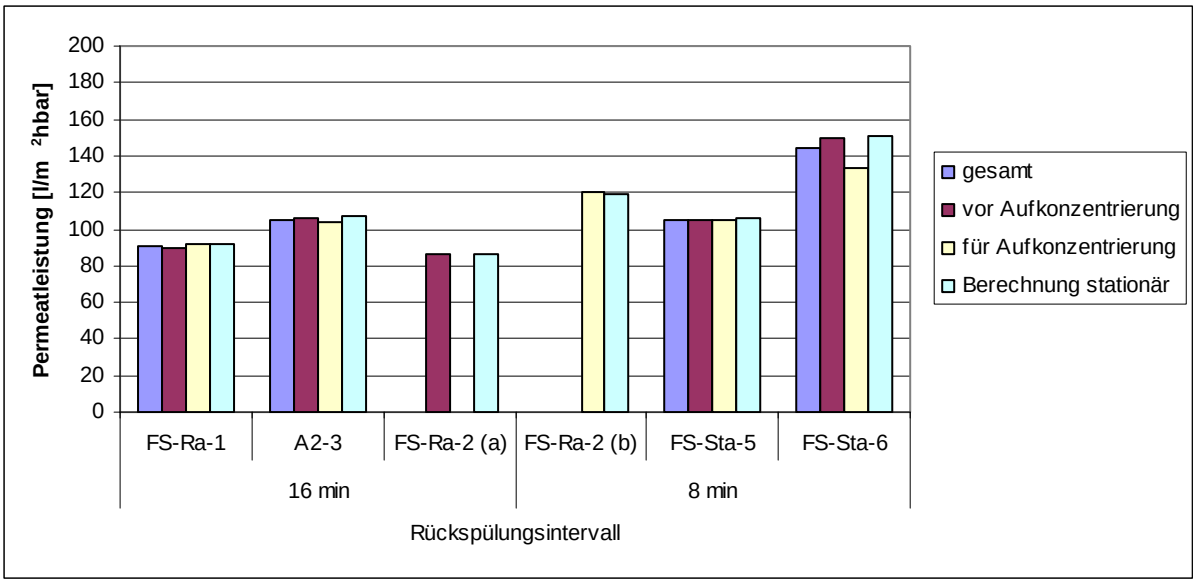


Abb. 6: Nettopermeatleistungen für das keramische Ultrafiltrationsmembranmodul und die untersuchten Stoffsysteme und Versuchsphasen im Vergleich zu den auf Basis der stationären Filtrationsintervalle berechneten Durchschnittspermeatleistungen (hellblaue Balken)

5.4 Nanofiltration (IVT)

Mit Hilfe von Modellsystemen wurden die Betriebsparameter Druck und Überströmung auf das Filtrationsergebnis der Nanofiltration untersucht. Es wurde aus einer auf Literaturdaten aufbauenden Auswahl von 10 kommerziell erhältlichen Nanofiltrationsmembranen im Rahmen einer experimentellen Versuchsreihe die Membran DL der Firma GE Osmonics als der effektivste Membrantyp ausgewählt.

Weiterhin wurde anhand der Untersuchungen mit Klärschlammascheeluaten festgestellt, dass die Zusammensetzung des Feed einen starken Einfluss auf das Filtrationsergebnis hatte. Daraufhin wurde dazu eine systematische Untersuchung mit Modellsystemen vorgenommen, die zeigte, dass die Konzentration an mehrwertigen Kationen in einer Lösung mit Phosphorkonzentrationen in der Größenordnung 0,1-7 g/L einen starken Einfluss auf die Permeation der Phosphorsäureionen und -moleküle durch die Membran hatte.

Anhand von Filtrationsversuchen mit unterschiedlichen realen Stoffsystemen wurde das Potential der Nanofiltration für eine Anwendung im Rahmen der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen abgeschätzt. Die
Abb. **7** - Abb. 10 zeigen die Rückgewinnungsraten, die für die unterschiedlichen Stoffsysteme erreicht werden konnten. Es ist offensichtlich, dass ein entscheidender Zusammenhang zwischen Permeatausbeute und Rückgewinnungsquote besteht, da bei einer höheren Permeatausbeute eine geringere Menge an Retentat als Abfallstrom mit dem noch in ihm befindlichen Phosphor aus dem System entfernt wird. In der Versuchsreihe mit den Stoffsystemen FS-Stol-2, FS-Ra-1 und FS-MG konnten aufgrund des Versuchsaufbaus

nur relativ kleine Permeatausbeuten erreicht werden, so dass in einer tatsächlichen Umsetzung mit diesen Stoffsystemen höhere Rückgewinnungsraten erwartet werden. Insgesamt kann danach gesagt werden, dass für Klärschlämme, die mit der Loprox vorbehandelt wurden, Rückgewinnungsraten von 65-90% erreichbar waren bei einer Permeatausbeute von 90%. Für eine Vorbehandlung mit einer Hydrolyse wurden mit 25-62% deutlich niedrigere Werte erreicht. Für Klärschlammascheeluate als Ausgangssysteme hingen die Rückgewinnungsraten stark vom Aschetyp und der Verdünnung während der Elution ab und lagen bei 5-55%.
In allen Versuchsreihen konnte durch die Nanofiltration eine deutliche Reduzierung der Konzentration an mehrwertigen Kationen erreicht werden.

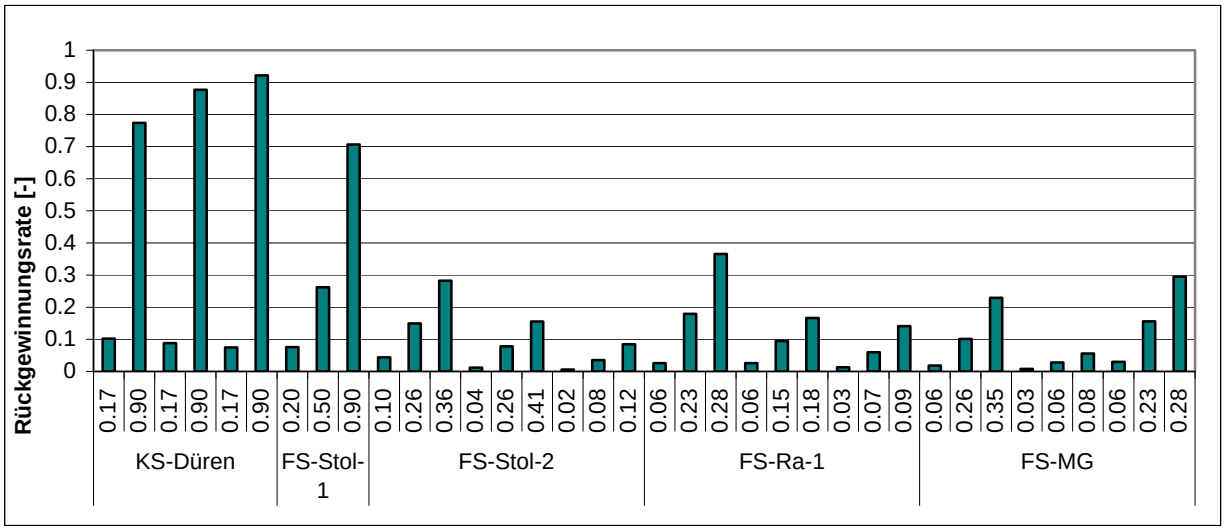


Abb. 7: Rückgewinnungsrate für mit Loprox vorbehandelte Stoffsysteme abhängig von der Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse). Die Filtration der Stoffsysteme FS-Stol-2, FS-Ra-1 und FS-MG erfolgte in einer direkten Verschaltung des Loprox-Reaktor mit der Membrantestzelle

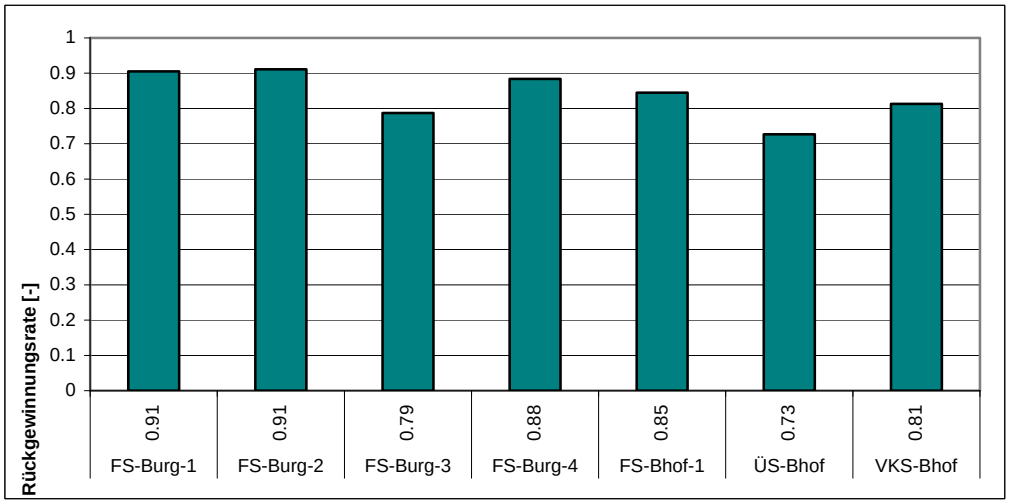


Abb. 8: Rückgewinnungsrate für die mit Loprox vorbehandelte Stoffsysteme FS-Burg-1 bis -4, FS-Bhof, ÜS-Bhof und VKS-Bhof abhängig unter Angabe der erreichten Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse)

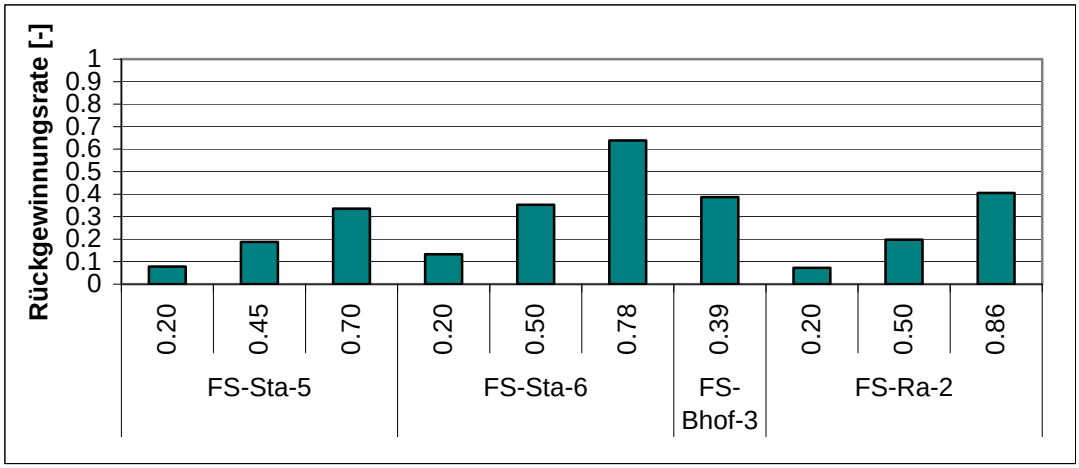


Abb. 9: Rückgewinnungsraten für Klärschlämme, die mit einer sauren Hydrolyse vorbehandelt wurden

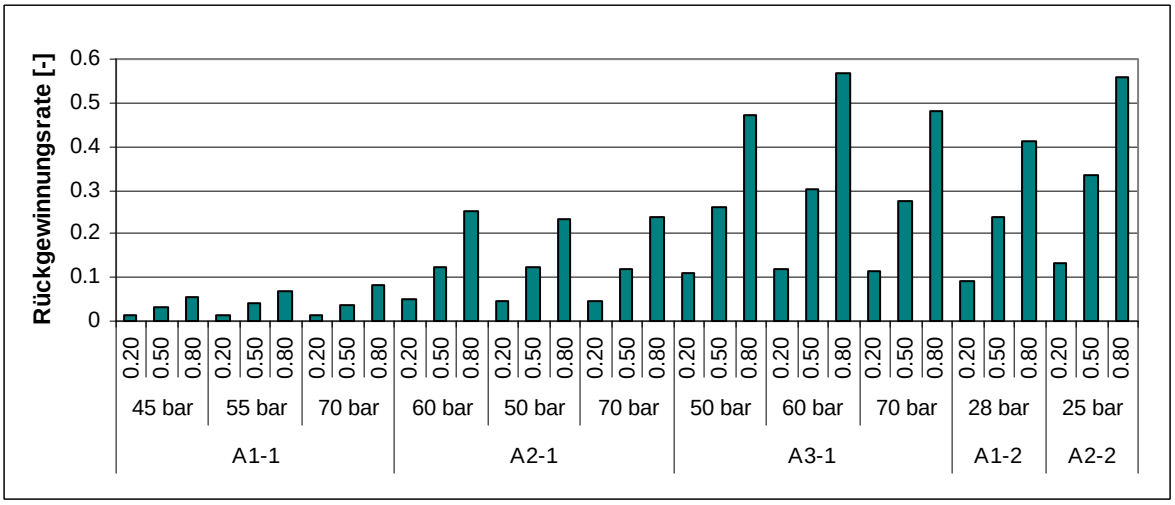


Abb. 10: Rückgewinnungsrate für Klärschlammascheeluate abhängig vom Druck und von der Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse)

5.5 MAP-Fällung (IVT)

Die Ergebnisse der MAP-Fällung ergaben ein ähnliches Ergebnis zu Daten, die in der Literatur dokumentiert wurden und wiesen eine Fällquote für Phosphor von >80% nach, wenn ein N:P-Verhältnis größer als 3 vorlag (vergleiche Abb. 11 und Abb. 12).

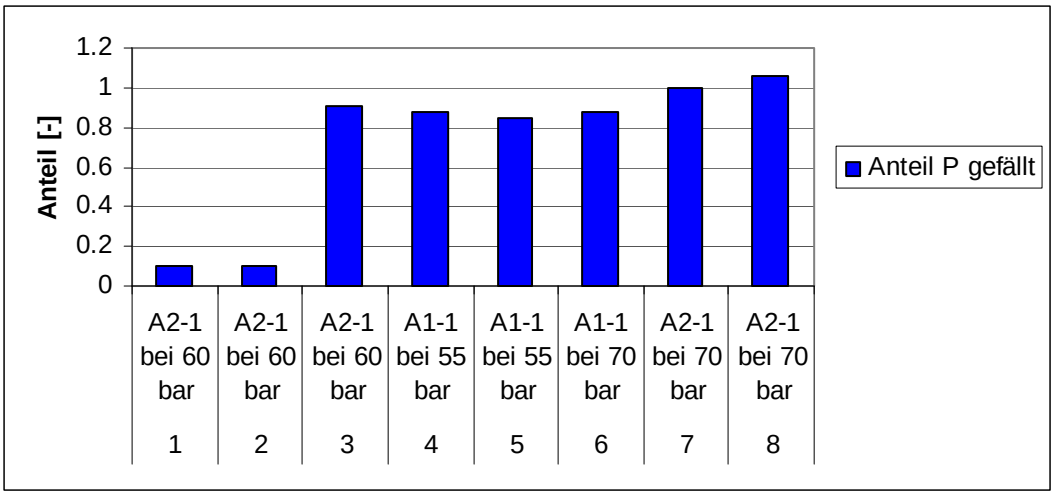


Abb. 11: Verhältnis aus gefälltem Phosphor und in der Ausgangslösung vorhandenem Phosphor für Fällexperimente mit den Klärschlammascheeluaten A1-1 und A2-1 als Basis

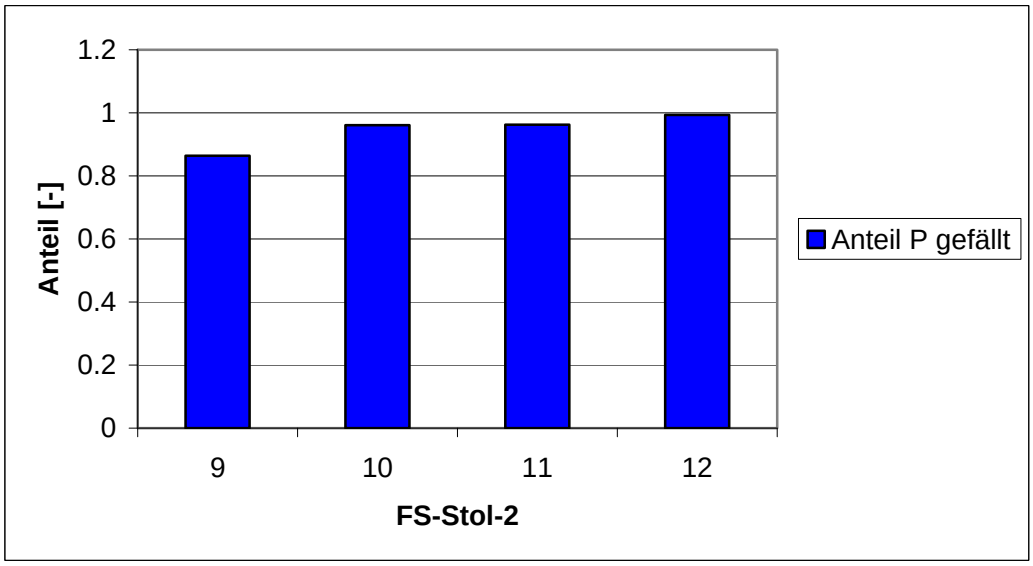


Abb. 12: Verhältnis aus gefälltem Phosphor und in der Ausgangslösung vorhandenem Phosphor für Fällexperimente mit dem durch die Loprox vorbehandelten Klärschlamm FS-Stol-2 als Basis

5.6 Massenbilanzen für die PHOXNAN-Verfahren (BTS)

Für beide Prozesse (ursprüngliches und alternatives PHOXNAN-Verfahren) wurden Massenbilanzen für eine Beispielanlage mit 100 000 EW aufgestellt. Der spezifische TS-Anfall wurde hierbei mit 50 g/(E*d) angenommen, woraus sich eine TS-Fracht von 208 kg/h ergab.

Die Phosphor-Zulauffracht wurde mit 24 mg/g(TS) bzw. 5 kg/h angesetzt.

Für das PHOXNAN-Verfahren ergab sich eine Rückgewinnungsrate von 51 %, wobei der Verbleib der Phosphorfracht wie folgt war:

2,67 kg/h im Produkt (z. B. in gefälltem Struvit)
1,23 kg/h im NF-Retentat (Ausfällung mit den Schwermetallen bzw. Rückführung in den Faulturm)
1,22 kg/h im Filterkuchen des Rest-Feststoffs der LOPROX

Für das alternative PHOXNAN-Verfahren ergab sich eine Rückgewinnungsrate von 54 %, wobei der Verbleib der Phosphorfracht wie folgt war:

2,72 kg/h im Produkt (z. B. in gefälltem Struvit)
1,26 kg/h im NF-Retentat (Ausfällung mit den Schwermetallen bzw. Rückführung in den Faulturm)
1,07 kg/h im Filterkuchen des Rest-Feststoffs der LOPROX

Bedingt durch die nicht vollständige Phosphorrücklösung in der LOPROX und den gegenüber den ursprünglichen Erwartungen relativ hohen Phosphorrückhalt in der Nanofiltrationsstufe ergeben sich für die für PHOXNAN-Verfahren somit niedrigere Rückgewinnungspotenziale als erwartet. Sie bewegen sich aber durchaus im Rahmen konkurrierender Verfahren. Vor dem Hintergrund, dass mit dem PHOXNAN-Verfahren eine Optimierung auch der anderen Aspekte der Klärschlammentsorgung erreicht wird, erscheinen die PHOXNAN-Verfahren damit immer noch äußerst vorteilhaft.

5.7 Kostenschätzungen (BTS, IVT)

Für die beiden PHOXNAN-Verfahren wurde auf Basis der Beispielanlage mit 100 000 EW eine Grobkostenschätzung +/- 30 % erstellt. Sie basierte für die LOPROX- und Hydrolyseverfahren auf den technologischen Standards der chemischen Industrie. Mit Unterstützung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA) wurde die Kostenschätzung für das Gesamtverfahren dann an die Rahmenbedingungen und Standards der kommunalen Abwasserreinigung angepasst.

In Bezug auf die die Anlagengröße (100 000 EW) wurde der „worst case“ betrachtet, da der Markt für das Verfahren zunächst für größere Kläranlagen gesehen wird, mit entsprechend niedrigeren spezifischen Kosten.

Hinsichtlich Entsorgung des Rest-Feststoffs nach LOPROX wurde der best case angenommen (Deponierung).

Da Daten zum Fällprozess des P-Produkts nicht zur Verfügung standen, wurde der Erlös für den P-Dünger zu Null angesetzt und angenommen, dass er die Fällmittelkosten aufwiegt. Dies ist insbesondere gerechtfertigt, da dieser Prozessschritt nicht Kosten-bestimmend ist.

„Battery limit“ der Kostenschätzung war der Ablauf des Nacheindickers.

Für das PHOXNAN-Verfahren ergaben sich Invest-Kosten von 3 Mio €, für das alternative PHOXNAN-Verfahren solche von 3,5 Mio €.

Die spezifischen Schlammentsorgungskosten ab Ablauf Nacheindicker inkl. Transport liegen bei 357 bzw. 375 €/t(TS). Demgegenüber stehen Kosten der konventionellen

Schlammentsorgung von 365 €/t(TS), basierend auf 150 €/t(TS) Entwässerung[6], 35 €/t(TS) Transport[6] und 180 €/t(TS) Mitverbrennung in Kohlekraftwerken[7].

Die spezif. Kosten für das PHOXNAN-Verfahren und das alternative PHOXNAN-Verfahren liegen damit im Bereich von denen einer konventionellen Klärschlammentsorgung. Zu beachten ist allerdings, dass

- die in der Literatur angegeben Kosten für die konventionelle Schlammentsorgung erheblich schwanken (i. d. R. > 100 %), so dass ein Vergleich erschwert wird,
- eine gewisse Sensitivität der Kostenschätzung für die Nutzung der Abwärme bzw. des zusätzlich erzeugten Biogases gegeben ist, so dass die Kosten stark von den jeweiligen Rahmenbedingungen der Kläranlage abhängen.

Mit den dargestellten Kostendaten ergibt sich noch keine Kapitalrendite (ROI) die eine umfangreiche Umsetzung der PHOXNAN-Verfahren im Klärschlammmarkt erwarten lässt. Insgesamt ist aber vor dem Hintergrund von

- zu erwartenden Steigerungen der Klärschlammentsorgungskosten
- höherer Wirtschaftlichkeit von größeren Anlagen
- zu erwartender politischer Anreize zur Ressourcenrückgewinnung

künftig von einem eindeutigen Markt für die PHOXNAN-Verfahren auszugehen.

Für die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammascheeluaten wurde durch das IVT eine separate Kosteneinschätzung vorgenommen. Es handelt sich dabei um die Elution von Klärschlammaschen mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Wasser, einer Feststoffabtrennung mittels Ultrafiltration und der Einsatz der Nanofiltration als Separationsstufe.

Die Kostenanalyse basiert auf Versuchsdaten, die im Labormaßstab erzielt wurden, und einer Reihe vereinfachender Annahmen und dient daher lediglich einer ersten Abschätzung der Größenordnung zu erwartender Kosten für eine Phosphorrückgewinnung.

Als Kostenfaktoren werden die Membranfläche der Ultrafiltration bzw. Nanofiltration, die Pumpenenergie für beide Membranstufen und die Kosten für die Schwefelsäure miteinbezogen. Außerdem werden die Anlagenkosten mit Hilfe eines Langefaktors von 5 mit den Membrankosten als Basis berücksichtigt. Für die Membrankosten wurde ein Wert von 55 €/m^2 für die Nanofiltrationsmembranen bei einer Lebensdauer von 2 a angenommen[8] sowie 700 €/m^2 für keramische Ultrafiltrationsmembranen bei einer Lebensdauer von 15 a[9]. Für die Berechnung der Energiekosten wurde ein Energiepreis von 0,15 €/kWh angenommen.

---

[6] J. Pinnekamp, S. Beier: "Kostenstruktur verschiedener Entsorgungsverfahren". Tagungsband zum Symposium "Klärschlammentsorgung: Eine Bestandsaufnahme." Aachen, 2006, S. 363

[7] trendresearch: "Klärschlammentsorgungspreise steigen bis 2020 auf 50 bis 64 €". EUWID 36/2006, S. 23

[8] J. Meier. Interner Bericht (vertraulich) zur Untersuchung der Eignung von Nanofiltrationsmembranen zur Separation von Metallionen aus Phosphorsäure. 2005

[9] Dr. Uwe Müller: "Einsatzmöglichkeiten keramischer Membranen bei der Wasseraufbereitung" Nov 2008 in: Forum Wasseraufbereitung 2008, Karlsruhe, Germany

Für den Zeitraum 2006-2009 wurden relativ große Schwankungen des Schwefelsäurepreises im Bereich 52-293 €/t ermittelt. Ein relativ aktueller Wert für 30.4.2009 beträgt 216 €/t.[10]

Aufgrund der großen Schwankung des Schwefelsäurepreises und entscheidenden Rolle wurde die gesamte Kostenanalyse in Abhängigkeit vom Schwefelsäurepreis durchgeführt (Abb. 13). Der gelb markierte Bereich stellt den für 2009 zu erwartenden Bereich da, der etwa 216 €/$t_{Schwefelsäure}$ entspricht. Demnach liegen die Kosten zwischen 6 und 58 €/kg_P, die kosteneffektivste der getesteten Varianten war das Stoffsystem A2-2.

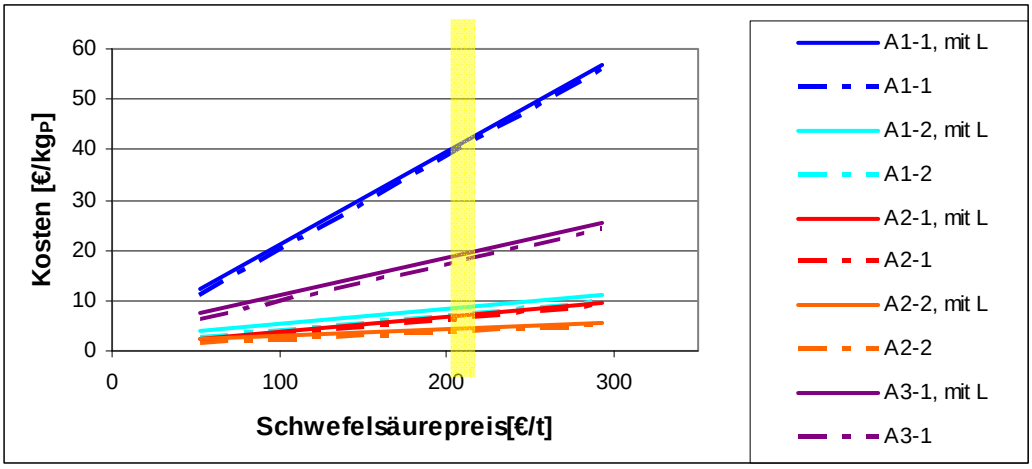


Abb. 13: Ergebnis der Kostenanalyse für die Gewinnung von Phosphor mittels Ultrafiltration und Nanofiltration nach Elution von Klärschlammaschen für die Stoffsysteme A1-1 (45 bar), A2-1 (50 bar), A3-1 (50 bar), A1-2 und A2-2 abhängig vom Schwefelsäurenpreis. Der gelbe Balken zeigt den Bereich des momentanen Schwefelsäurepreises von 216€/t an.

6 Fazit und Ausblick

Ziel des Forschungsprojektes war es, nachzuweisen, dass ein Hybridverfahren aus LOPROX und P-Separation durch Nanofiltration im Sauren in der Lage ist, die Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen aus Klärschlamm technisch und im Zuge schwindender geogener P-Vorräte zukünftig auch ökonomisch zu realisieren.

Grundlegender Ansatz hierbei war, dass eine ökonomisch und ökologisch tragfähige P-Rückgewinnung nicht durch ein additives Verfahren möglich ist, sondern nur durch ein integriertes Verfahren, welches Synergismen mit den anderen Zielen der Klärschlamm-behandlung und –entsorgung nutzt.

Es wurde gezeigt, dass dieses Ziel mit dem PHOXNAN oder dem alternativen PHOXNAN-Verfahren erreicht werden kann. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass das PHOXNAN-Verfahren nicht universell auf alle Klärschlämme anwendbar ist, sondern die Verfahrens-

[10] www.purchasing.com, 2009

führung auf die jeweiligen Kläranlagen- oder Klärschlammcharakteristika angepasst werden muss.

Für Klärschlämme, die in Monoverbrennungsanlagen entsorgt werden, kann eine Phosphorrückgewinnung mittels Nanofiltration der Asche-Eluate erfolgen.

7 Anhang

7.1 Abschlussbericht der BTS GmbH

7.2 Abschlussbericht des IVT der RWTH Aachen

7.3 Abschlussbericht des ISA der RWTH Aachen

Bayer Technology Services

Abschlussbericht

ZE:	Bayer Technology Services GmbH	**FKZ:**	02WA0798
Vorhabensbezeichnung:	Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration (Verbundprojekt **PHOXNAN**)		
Laufzeit des Vorhabens:	**01.10.2006 – 30.09.2008**		

Datum: 30.03.2009 (überarbeitet 30.06.2009)

Autoren: Dr. C. Blöcher (Bayer Technology Services GmbH)

Verteiler:

BMBF	M. Berggötz-Karich, Dr. R. Rudek
RWTH	Prof. T. Melin, C. Niewersch, Prof. H.-F. Schröder
BTS	U. Esser, T. Goergen

Inhalt

1 AUFGABENSTELLUNG UND VORAUSSETZUNGEN FÜR DAS VORHABEN 3

2 FORSCHUNGSVORHABEN 4

2.1 PROJEKTVERBUND 4
2.2 ARBEITSPLAN 5

3 MATERIAL UND METHODIK 6

3.1 KLÄRSCHLÄMME 6
3.2 BATCH-VERSUCHE IN DER LOPROX-LABORANLAGE 6
3.3 VERSUCHSANLAGE MIT DIREKTER KOPPLUNG VON LOPROX, FESTSTOFFABTRENNUNG UND NF 7

4 WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE 8

4.1 RÜCKLÖSUNG DES PHOSPHORS IN DER LOPROX (SEQUENZIELLE EXPERIMENTE) 8
4.2 RÜCKLÖSUNG DES PHOSPHORS IN DER LOPROX (EXPERIMENTE MIT DIREKTER KOPPLUNG VON LOPROX, FESTSTOFFABTRENNUNG UND NF) 10
4.3 ALTERNATIVES VERFAHRENSKONZEPT FÜR KLÄRSCHLÄMME MIT HOHEM EISENGEHALT 14
4.4 EIGENSCHAFTEN DES REST-FESTSTOFFS NACH LOPROX 18
4.5 SPURENSTOFFELIMINATION IN DER LOPROX-STUFE 21
4.6 MASSENBILANZEN FÜR DIE PHOXNAN-VERFAHREN 22
4.7 KOSTENSCHÄTZUNG 22

5 FAZIT UND AUSBLICK 24

6 VERÖFFENTLICHUNGEN 25

1 Aufgabenstellung und Voraussetzungen für das Vorhaben

Die Schließung von Stoffkreisläufen für Pflanzennährstoffe und insbesondere Phosphor ist nicht nur im Sinne einer nachhaltigen Ressourcennutzung von Bedeutung, sondern auch im Hinblick auf schwindende geogene Phosphorvorräte. Zwar variieren die Zeiträume, in denen noch ausreichende Reserven zur Verfügung stehen sollen, je nach Szenario und akzeptiertem Aufbereitungsaufwand (z. B. aufgrund hoher Cd-Gehalte) in einem weiten Bereich, z. B. zwischen 100 und 370 Jahren[1], die Endlichkeit der Vorräte ist jedoch unbestritten.

Eine Quelle für Pflanzennährstoffe verschiedenster Art stellt Klärschlamm dar, der als Überschussschlamm bei der biologischen Abwasserreinigung anfällt. Klärschlamm enthält nach der DWA-Klärschlammerhebung 2003[2] im Mittel 2,4 gew-% P, bezogen auf die Trockenmasse. Bei ca. 2,2 Mio t (TS) Klärschlamm, die jährlich in Deutschland anfallen, ergibt sich ein Gesamt-Potenzial von ca. 53.000 t P, entsprechend etwa 120.000 t P_2O_5. Damit ließen sich immerhin über zehn Prozent des P-Bedarfs der deutschen Landwirtschaft (um 1 Mio t P_2O_5/a[1]) decken.

Die direkte Nutzung von stabilisiertem Klärschlamm, die seit langem als Methode des Nährstoffrecyclings praktiziert wurde, ist problematisch im Hinblick auf sowohl Nahrungsmittelsicherheit wie auch Bodenqualität[3]. Zwar verliert die in den 80er und 90er Jahren relevante Schwermetallproblematik aufgrund sinkender Schwermetallgehalte im Klärschlamm an Bedeutung, dafür treten persistente Organika, endokrine Wirkstoffe, Pharmazeutika und mikrobiologische Parameter in den Fokus der sowohl politischen wie auch wissenschaftlichen Diskussion.[4,5] Um dennoch die Nährstoffkreisläufe zu schließen, sind daher Verfahren erforderlich, welche ein Recycling der im Klärschlamm enthaltenen Pflanzennährstoffe ohne Beeinträchtigung von menschlicher Gesundheit und Bodenqualität ermöglichen.

Hierzu werden derzeit zwar verschiedenste Ansätze diskutiert und untersucht, mögliche Synergien bei der Erreichung der vier von der EWA auf ihrem Workshop in Wien 2001 aufgestellten Ziele werden jedoch bislang kaum berücksichtigt:

1) Hygienisierung
2) Bodenschutz
3) Phosphor-Recycling
4) Nutzung der übrigen Klärschlamm-Inhaltsstoffe (einschließl. des Brennwertes)

An diesem Punkt setzt das PHOXNAN-Verfahren an. Kernpunkt dieses ist die Rückgewinnung des P als Phosphorsäure im Sauren mittels Nanofiltrationsverfahren. Als Vorstufe dient die Niederdruck-Nassoxidation (LOPROX), die sich ebenfalls saure Reaktionsbedingungen zu Nutze macht und daher mit der Nanofiltration zu einem Hybridsystem verbunden werden kann. Eine zwischengeschaltete Feststoffabtrennung sowie die anschließende P-Aufarbeitung sind weitere integrale Verfahrensstufen (Abb. 1).

---

[1] ATV-Arbeitsbericht „Phosphorrückgewinnung“, KA 50 (6), S. 805-814 (2003)
[2] DWA: „Stand der Klärschlammbehandlung und –entsorgung in Deutschland. Ergebnisse der DWA-Klärschlammerhebung 2003.“ (2005)
[3] z. B. Klärschlammverordnung (1992)
[4] T. A. Ternes, Water Research 32 (11), S. 3245-3260 (1998)
[5] ATV-Arbeitsbericht „Endokrin wirksame Substanzen“, KA 49 (11), S. 1572-1577 (2002)

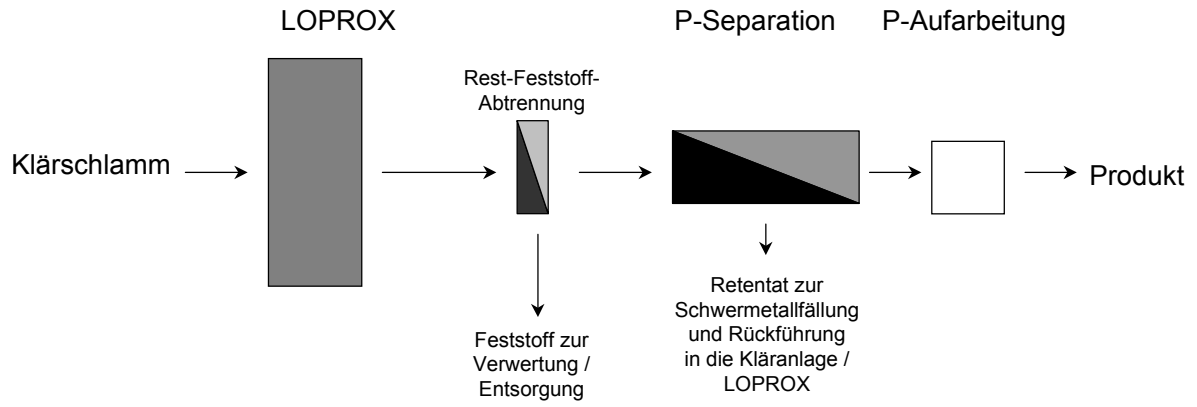


Abb. 1: Schema des zu entwickelnden Hybridverfahrens zur P-Rückgewinnung

Ansatzpunkt für die Nutzung der LOPROX als Vorstufe waren Erfahrungen aus der Behandlung von Abwässern, wo eine vollständige Lösung des Phosphors erreicht wurde (Tab. 1).

Tab. 1: Verhalten der Phosphor-Fraktion bei der LOPROX-Behandlung verschiedener Abwässer (Zusammenstellung verschiedener Ergebnisse von BTS)

	Rohabwasser P_{gesamt} mgl	nach LOPROX P_{gesamt} mg/l	nach LOPROX PO_4^{3-}-P mg/l
Abwasser 1, batch			
300 mg/l Fe-Zugabe, 2 h	485	402	425
Abwasser 2, batch			
300 mg/l Fe-Zugabe, 2 h	66,7	59,8	49,0
Abwasser 3, konti			
Prozesskonfiguration A, 25 mg/l Fe-Zugabe, 2 h		499	506
Prozesskonfiguration A, 50 mg/l Fe-Zugabe, 4 h	486	431	432
Prozesskonfiguration B, 50 mg/l Fe-Zugabe, 4 h		467	468

Bei der Nanofiltrationsstufe konnte an Erfahrungen der RWTH Aachen aus der Aufbereitung von Phosphorsäure mittels Nanofiltration angeknüpft werden.

2 Forschungsvorhaben

2.1 Projektverbund

Das PHOXNAN-Projekt wurde als Verbundvorhaben von folgenden Partnern umgesetzt:

Bayer Technology Services GmbH (BTS): LOPROX, Kostenschätzungen
Institut für Verfahrenstechnik (IVT) der RWTH Aachen: Ultrafiltration, Nanofiltration, Fällung
Umweltanalytisches Laboratorium des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen: Analytik

Die Arbeitsteilung ergibt sich aus Abb. 2.

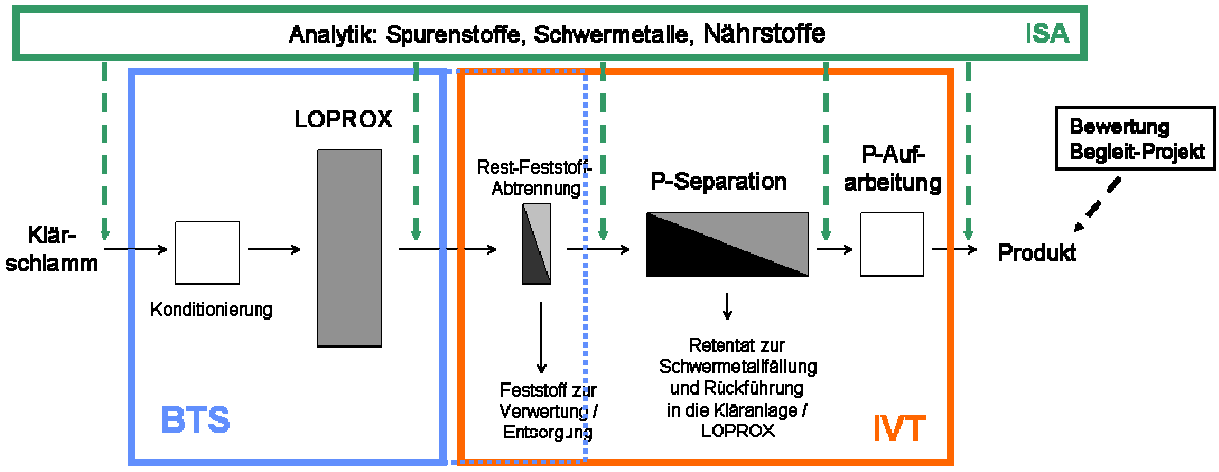


Abb. 2: Aufgaben der Verbundpartner innerhalb des PHOXNAN-Projektes

2.2 Arbeitsplan

Folgender Arbeitsplan war zu Projektbeginn vorgesehen:

1. Auswahl geeigneter Klärschlammtypen unter Berücksichtigung von Relevanz im Hinblick auf die derzeitige und prognostizierte künftige Klärschlammsituation in Deutschland und Europa, und im Hinblick auf die Eignung für das zu entwickelnde Hybridverfahren
2. Untersuchung und Optimierung des LOPROX-Prozesses im Hinblick auf
   a) P-Rücklösung
   b) Eigenschaften des Rest-Feststoffs
   c) Elimination persistenter organischer Spurenstoffe.
3. Aufbau, Untersuchung und Optimierung einer Mikro-/Ultrafiltrationsstufe zur Feststofftrennung
4. Untersuchung der Nanofiltration zur Phosphor-Trennung, insbesondere Membranscreening und Optimierung der Betriebsparameter
5. Phosphor-Aufbereitung (Fällung der gereinigten Phosphor-Lösung)
6. Untersuchung und Optimierung des Gesamtprozesses
7. Toxikologische und quantitative Begleitanalytik zur Bewertung und Steuerung der Aktivitäten
8. Bilanzierung des Verfahrens
9. Kostenschätzung

3 Material und Methodik

3.1 Klärschlämme

Folgende Klärschlämme wurden im Rahmen des Projektes eingesetzt:

FS-Sta Faulschlamm (Ablauf Nacheindicker) der Kläranlage Stammheim (GK5)
P-Elimination durch Eisensalze

FS-Burg Faulschlamm der Kläranlage Burg (Ablauf Nacheindicker)
P-Elimination überwiegend durch Aluminate

FS-Bhof Faulschlamm (Ablauf Faulturm) der Kläranlage Buchenhofen
teilweise Bio-P-Elimination

ÜS-Bhof Überschussschlamm (Ablauf Eindickzentrifuge) der Kläranlage Buchenhofen

VKS-Bhof Vorklärschlamm (Ablauf Eindicker) der Kläranlage Buchenhofen

FS-Stol Faulschlamm (Ablauf Nacheindicker) der Kläranlage Stolberg
P-Elimination durch Aluminiumsalze

KS-Düren Klärschlamm der Kläranlage Düren (Ablauf Eindicker)
reine Bio-P-Elimination (keinerlei Eisenzugabe)

FS-Ra Faulschlamm (Kreislauf Faulbehälter) der Kläranlage Rahmedetal
Ausbaugröße 55 000, Anschlussgröße 31 000 EW
keinerlei Einsatz von Eisensalzen für P-Fällung oder Schlammkonditionierung

FS-MG Faulschlamm (Ablauf Faulbehälter) der Kläranlage Mönchengladbach-Neuwerk
Anschlussgröße 550 000 EW
Bio-P-Elimination, Fe-Zugabe bei hydraulischen Spitzen

Die Schlämme wurden i. d. R. durch Absetzen über Nacht eingedickt. Zur Untersuchung des Einflusses des Feststoffgehaltes wurden sie durch Zentrifugation aufkonzentriert oder durch Zugabe von Wasser verdünnt.

3.2 Batch-Versuche in der LOPROX-Laboranlage

Die Versuche wurden in mit Titan ausgekleideten 10-Liter-Reaktoren durchgeführt. Betriebs–bedingungen waren T = 160 - 200 °C für die Oxidationsversuche bzw. 100 – 160 °C für die Hydrolyseversuche, pH-Wert ca. 1,5, Verweilzeit bis zu 3 h.

Die Versuche wurden als batch durchgeführt. Nach Konditionierung durch Schwefelsäurezugabe wurde der Klärschlamm in den Reaktor eingesaugt und aufgeheizt. Die Sauerstoffzugabe bzw. Nachführung erfolgte in Abhängigkeit vom Organikaabbau, Zwischenproben konnten entnommen werden.

Für die meisten Versuchsreihen wurden die LOPROX-Versuche durchgeführt und die Proben anschließend gesammelt zur RWTH Aachen gebracht, wo dann die Membranfiltrationsuntersuchungen durchgeführt wurden („sequentielle Untersuchungen“).

3.3 Versuchsanlage mit direkter Kopplung von LOPROX, Feststoffabtrennung und NF

Eine zentrale Frage des PHOXNAN-Verfahrens ist der erreichbare P-Rücklösegrad in der LOPROX. Da hierbei sowohl Temperatur als auch Kinetik einer eventuellen Wiederausfällung eine Rolle spielen, musste auch schon bei den Laboruntersuchungen die Verfahrenskette LOPROX – Feststoffabtrennung – NF direkt gekoppelt und bei höherem Temperaturniveau durchgeführt werden.

Hierfür wurde der in Abb. 3 dargestellte Versuchsaubau erstellt.

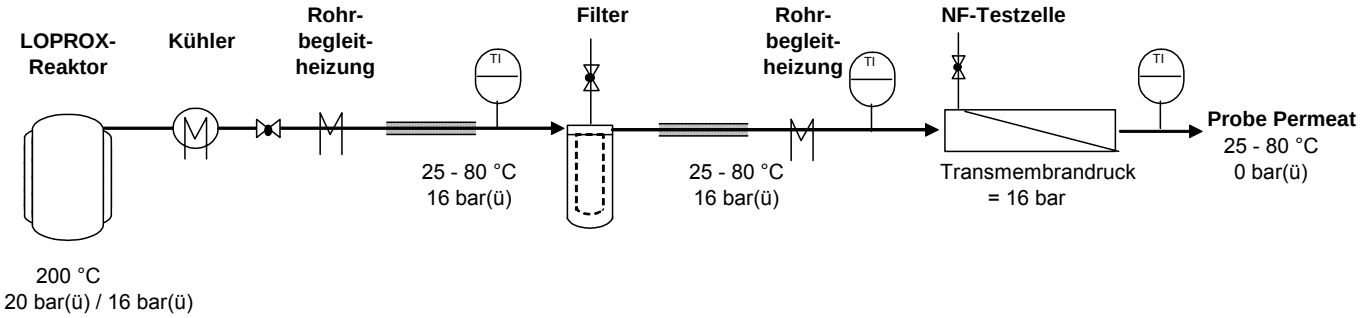


Abb. 3: Versuchsaufbau für die Versuche mit direkter Kopplung von LOPROX, Feststoffabtrennung und NF

Als LOPROX-Reaktionsbehälter dienten die Labor-Rührwerksbehälter, mit denen auch die sequenziellen Versuche durchgeführt wurden. Da eine geeignete Ultrafiltrationsanlage / Testzelle (zulässiger Druck mind. 15 bar, zulässige Temperatur mind. 80 °C) nicht zur Verfügung stand, wurde die Feststoffabtrennung mit Filterkerzen (gewickelt bzw. plissiert) in PALL-Filtergehäuse (PN16) durchgeführt. Nach Durchführung der Oxidation im LOPROX-Reaktor bei 200 °C und 20 bar wurde der Druck auf 16 bar reduziert, um den Ablauf dann über die Feststoffabtrennung in die Nanofiltration zu geben. Das Permeat wurde in freiem Ablauf aufgefangen. Der Transmembrandruck wurde daher mit 16 bar vorgegeben, entsprechend stellte sich der Durchsatz durch die NF ein. Mittels Kühler oder Begleitheizung konnte dann die entsprechende Temperatur im System eingestellt werden.

Zwar konnte die Temperatur nicht durchgehend auf der Zieltemperatur von 80 °C gehalten werden (i. d. R. lag sie zwischen 60 und 70 °C), das Temperaturniveau war aber in jedem Fall ausreichend, um die Frage des Einflusses höherer Temperatur auf das PHOXNAN-Verfahren zu untersuchen.

4 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

4.1 Rücklösung des Phosphors in der LOPROX (sequenzielle Experimente)

Die Auswertung der ersten LOPROX-Versuche ergab, dass die Phosphatfraktion nach der LOPROX zum überwiegenden Teil im Rest-Feststoff vorlag. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Phosphatfraktion zunächst durch die Sauerstellung nahezu vollständig rückgelöst wird (Fe liegt dann als Fe^{2+} vor). Durch die oxidativen Bedingungen in der eigentlichen Nassoxidation wird der Phosphor dann aber durch das Eisen in der höheren Oxidationsstufe (Fe^{3+}) wieder als Feststoff festgelegt (Tab. 2). Selbst ein pH-Wert von 1 ändert nichts an diesem Verhalten.

Durch Druckhydrolyse bei erhöhter Temperatur mit 1 h Verweilzeit lässt sich die Phosphatfraktion nahezu quantitativ rücklösen (Druckhydrolyse-Versuche).

Tab. 2: Einfluss der Prozessführung (reduktiv / Druckhydrolyse bzw. oxidativ / Nassoxidation) auf die P-Rücklösung

Faulschlamm KA Stammheim		AFS g/l	GR %	P_{gesamt} mg/l	o-PO_4^{3-}-P mg/l	o-PO_4^{3-}-P / P_{gesamt} %
Originalprobe		24,9	44	1.092	51	**4,7**
160 °C, pH 1,5, τ = 2 h, Druckhydrolyse	nach Konditionierung					
	t = 1 h					
	Endprobe			936	920	**98,3**
160 °C, pH 1,5, τ = 2 h, Oxidation	nach Konditionierung	20,3	33	1.320	980	**74,2**
	t = 1 h	7,8	67	696	93	**13,4**
	Endprobe	5,0	65	516	87	**16,9**
160 °C, pH 1, τ = 1 h, Druckhydrolyse	nach Konditionierung					
	Endprobe			1.176	1.160	**98,6**
160 °C, pH 1, τ = 2 h, Oxidation	nach Konditionierung					
	Endprobe	7,5	78	972	172	**17,7**

Abb. 4 zeigt in einer Zusammenstellung von Ergebnissen aus der LOPROX-Behandlung verschiedener Klärschlämme die Abhängigkeit der P-Rücklösung (ausgedrückt als Verhältnis von o-PO_4^{3-}-P zu Gesamt-P im LOPROX-behandelten Klärschlamm) vom Eisengehalt.

Die groß dargestellten Ergebnisse sind die von Klärschlämmen aus Kläranlagen, die zumindest in einer Straße Bio-P-Elimination (Buchenhofen, Düren) bzw. Aluminat-Fällung (Burg, Stolberg) einsetzen. Die Eisenkonzentrationen liegen deutlich niedriger als in einer Kläranlage mit alleiniger P-Elimination durch Eisensalze (Stammheim, > 1.500 mg/l Fe, siehe kleines Diagramm in Abb. 4 mit um Faktor 10 kleinerer Skalierung der x-Achse).

Für Kläranlagen mit „Misch-P-Elimination“ (bzw. für Kläranlagen, deren P-Elimination entsprechend umgestellt werden kann) kann unter den gewählten Parametern also eine P-Rücklösung von > 80 % erreicht werden. Zu beachten ist allerdings, dass die eingesetzten Klärschlämme eine TS-Konzentration von lediglich 2-3 % hatten. Diese Feststoffkonzentration entsprach der jeweiligen Beschaffenheit des Klärschlamms an der Anfallstelle (i. d. R. Ablauf Nacheindicker). Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des

PHOXNAN-Verfahrens sollte aber, ggf. mit mechanischer Vorentwässerung, Schlamm mit höheren TS-Gehalten eingesetzt werden (siehe Kap. 4.2).

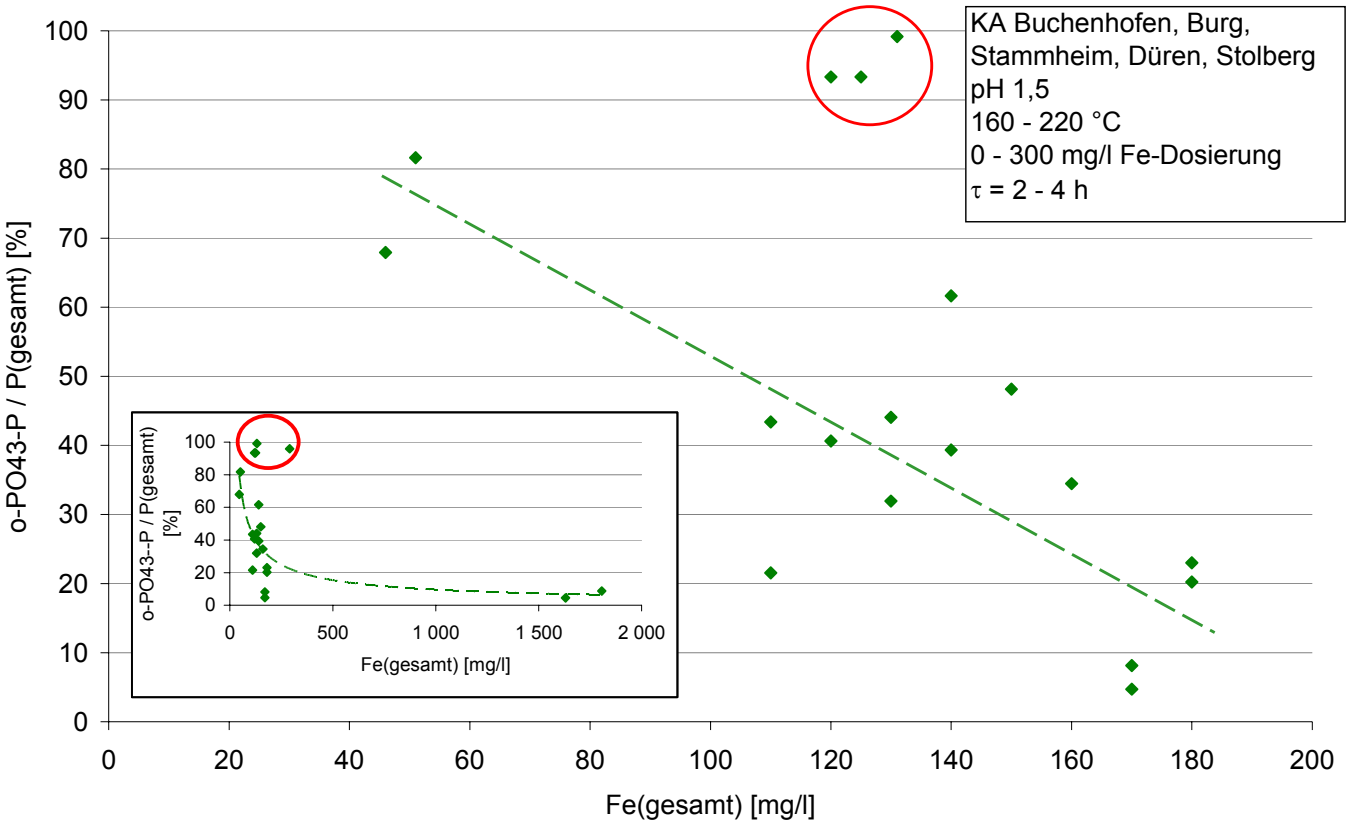


Abb. 4: Abhängigkeit der P-Rücklösung vom Eisengehalt, rot eingekreist sind Daten für die Kläranlagen Düren und Stolberg, die aus dem gestrichelt dargestellten Zusammenhang rausfallen

Nach der DWA-Klärschlammerhebung 2003[2] beträgt der Eisengehalt im Klärschlamm im Mittel 50 g/kg. Die unteren 20 % der Summenhäufigkeitsverteilung (bezogen auf die erfasste TR-Menge), die die Kläranlagen beinhalten dürften, die Bio-P oder Aluminiumsalze einsetzen, weisen im Mittel einen Eisengehalt von 20 g/kg auf. Ausgehend von einem Ziel-TR im Zulauf zur LOPROX von 10 % ergäbe sich somit eine Eisenkonzentration von 200 mg/l. Diese Konzentration liegt nicht weit entfernt von den 120 – 130 mg/l, bei denen bereits Rücklöseraten von bis zu 95 % nachgewiesen wurden. Diese Tatsache war Anlass, das Verfahren weiter im Hinblick auf Temperaturverlauf und Kinetik zu untersuchen und zu optimieren (siehe Kap. 4.2).

Als Fazit aus den Versuchen war festzustellen:

1) Das PHOXNAN-Verfahren wird sich nur für Klärschlämme aus Kläranlagen einsetzen lassen, deren Phosphorelimination mittels Aluminat-Fällung oder Bio-P erfolgt (bzw. bei denen die P-Elimination entsprechend umgestellt werden kann).

2) Neben der Fe-Konzentration spielen noch weitere, bislang nicht erkannte Einfluss-parameter eine wesentliche Rolle bei der P-Rücklösung.

Neben der P-Rücklösung wurde bei den Untersuchungen auch nachgewiesen, dass die Reaktion im Klärschlamm durch den Verzicht auf die Eisen-Katalysator-Dosierung nicht negativ beeinträchtigt wird (Abb. 5). Der eingekreiste Wert zeigt z. B. einen Versuch, bei dem 83 – 94 % P-Rücklösung erreicht wurden.

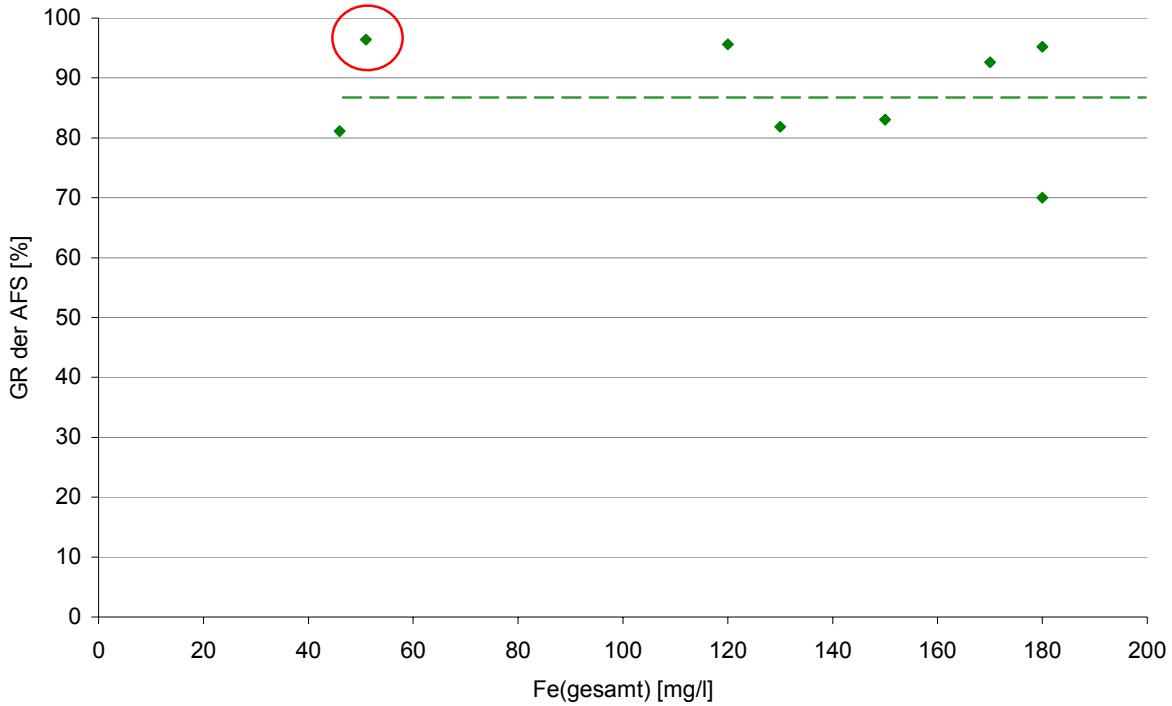


Abb. 5: (Un)abhängigkeit der Effizienz der LOPROX-Behandlung, ausgedrückt als Glührückstand des behandelten Klärschlamms, vom Eisengehalt

4.2 Rücklösung des Phosphors in der LOPROX (Experimente mit direkter Kopplung von LOPROX, Feststoffabtrennung und NF)

Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen der Ablauf der LOPROX bis zu NF bei Raumtemperatur (25 – 30 °C) gehalten wurde und solche, bei denen die Temperatur bei 60 – 80 °C lag.

Es wurden jeweils 3 Nanofiltration (NF) -Retentatproben genommen: Die erste sofort bei Beginn der Nanofiltration (0 % Ausbeute), die zweite nach ca. 2-3 h (ca. 40 – 60 % Ausbeute) und die dritte zu Versuchsende (4-6 h, ca. 70 – 80 % Ausbeute).

Bei der Auswertung der Versuche ist zunächst festzustellen, dass die Phosphor-Analytik und insbesondere die des ortho-Phosphats häufig nicht plausibel war. So lag die Gesamt-P-Konzentration im Ablauf der LOPROX z. T. unter der des 1. NF-Retentats, obwohl letzteres eigentlich nur die gelöste P-Fraktion des LOPROX-Ablaufs beinhalten sollte. Die ortho-Phosphatkonzentration war zumeist extrem gering und lag im LOPROX-Ablauf und im Retentat der NF häufig um ein Vielfaches unter der Gesamt-P-Konzentration im Permeat der NF. Auch im Permeat selbst lag die o-PO_4^{3-}-Konzentration sehr oft erheblich unter der Gesamt-P-Konzentration. Zu erwarten war eigentlich (und in den sequenziellen Versuchen

wurde dies auch so bestimmt), dass der gesamte Phosphor im Permeat als ortho-Phosphat vorliegt.

Leider konnte keine befriedigende Erklärung für diese analytischen Diskrepanzen gefunden werden. Einflussgrößen sind möglicherweise:

- bislang nicht bekannte gelöste P-Verbindungen, die nicht als o-Phosphat erfasst werden, aber dennoch die NF-Membran passieren können (Polyphosphate),
- nicht repräsentative Erfassung der Feststoffe bei Probenahme und –verarbeitung,
- Fehler in der Analytik aufgrund der Probenmatrix.

Die problematische Analytik führt aber dazu, dass z. B. der Anteil des als o-PO_4^{3-} rückgelösten Phosphors im Ablauf der LOPROX (in Bezug auf die Gesamt-P-Konzentration im Schlamm nach Konditionierung) bei zwei Versuchen mit demselben Klärschlamm einmal 18 % und einmal 74 % betrug. Und dies, obwohl Feststoff- und Gesamt-Eisen-Konzentration bei dem Versuch mit höherer P-Rücklösung sogar höher waren (AFS 27 g/l zu 45 g/l bzw. Fe_{gesamt} 368 mg/l zu 579 mg/l).

Dennoch lassen die Versuche wichtige Schlussfolgerungen für das PHOXNAN-Verfahren zu:

Die Auswertung der P-Rücklösung durch die LOPROX erfolgte (wegen der fraglichen o-PO_4^3-Bestimmung) durch Bezug der Gesamt-P-Konzentration im 1. Retentat der NF (diese sollte nahezu der Gelöst-P-Konzentration nach LOPROX entsprechen) auf die Gesamt-P-Konzentration in der Nullprobe nach Konditionierung (Ansäuerung auf pH 1,5).

Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit des so definierten P-Rücklösegrades von der Fe-Konzentration in der konditionierten Nullprobe für die durchgeführten Versuche (rote Werte). Im Diagramm ebenfalls dargestellt sind die Ergebnisse der sequenziellen Versuche (grüne Werte).

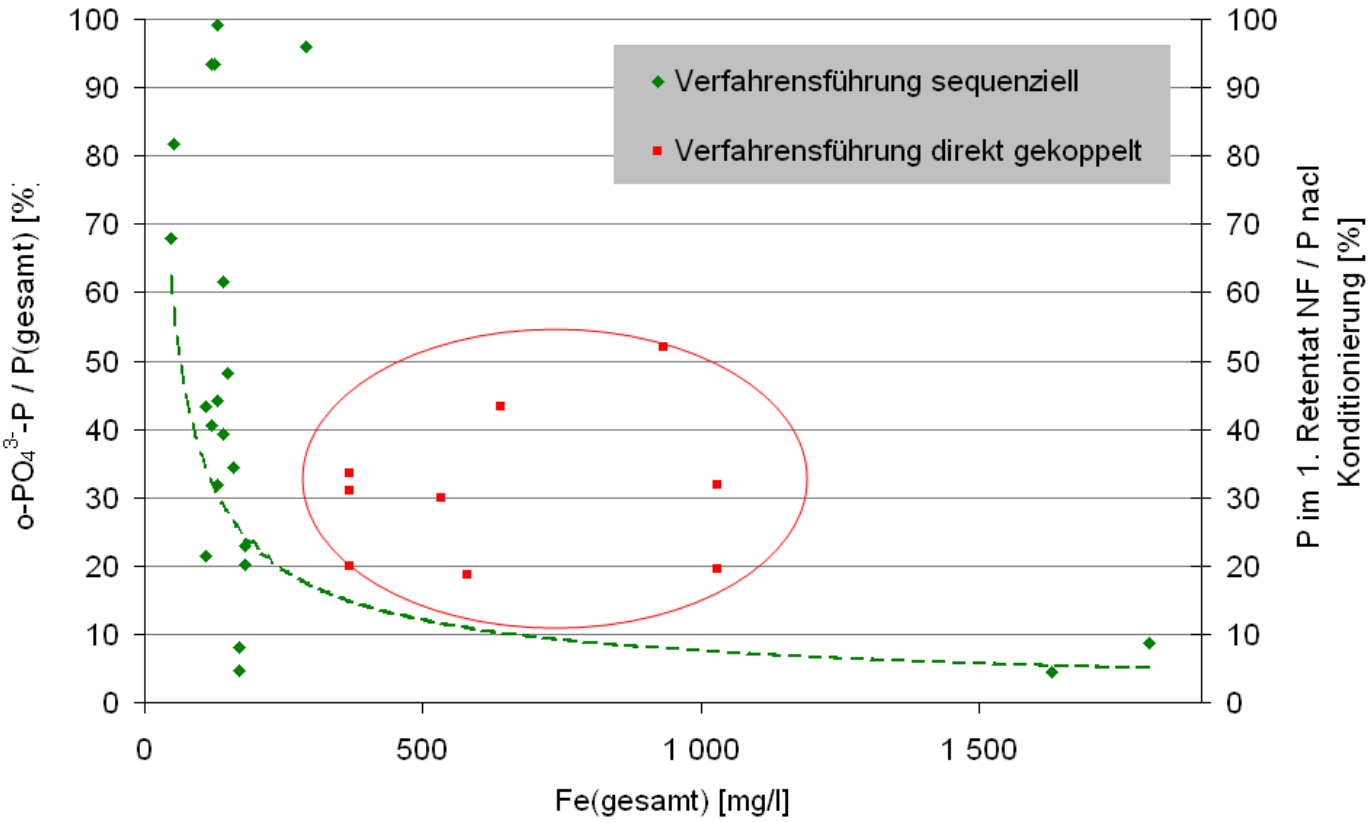


Abb. 6: Abhängigkeit der P-Rücklösung vom Eisengehalt

Für die Versuche im direkt gekoppelten Betrieb (rot) ist keine Abhängigkeit des P-Rücklösegrades von der Eisenkonzentration festzustellen. Es werden maximal 50 % Rücklösung erreicht. Die Eisenkonzentrationen allerdings liegen dabei deutlich über denen, bei denen bislang eine signifikante Rücklösung erreicht wurde (grüne Werte). Die Temperatur spielt dabei, wie unten gezeigt werden wird, keine Rolle. Es scheint aber, dass durch die direkte Kopplung der Verfahrensschritte eine höhere Rücklösung erreicht wird als bei separater Untersuchung der Teilprozesse in zeitlicher Abfolge. Insofern wird die Vermutung bestätigt, dass der Kinetik der P-Festlegung in den Verfahrensstufen nach der LOPROX eine entscheidende Rolle zukommt.

Was den Temperatureinfluss angeht, so konnte dieser nur in einem Versuch festgestellt werden. Abb. 7 zeigt für drei Vergleichsversuche bei Raumtemperatur bzw. 50 – 80 °C die jeweils erreichten P-Rücklöseraten, die wiederum berechnet wurden als Anteil des P im 1. Retentat der NF bezogen auf die Konzentration in der konditionierten Nullprobe.

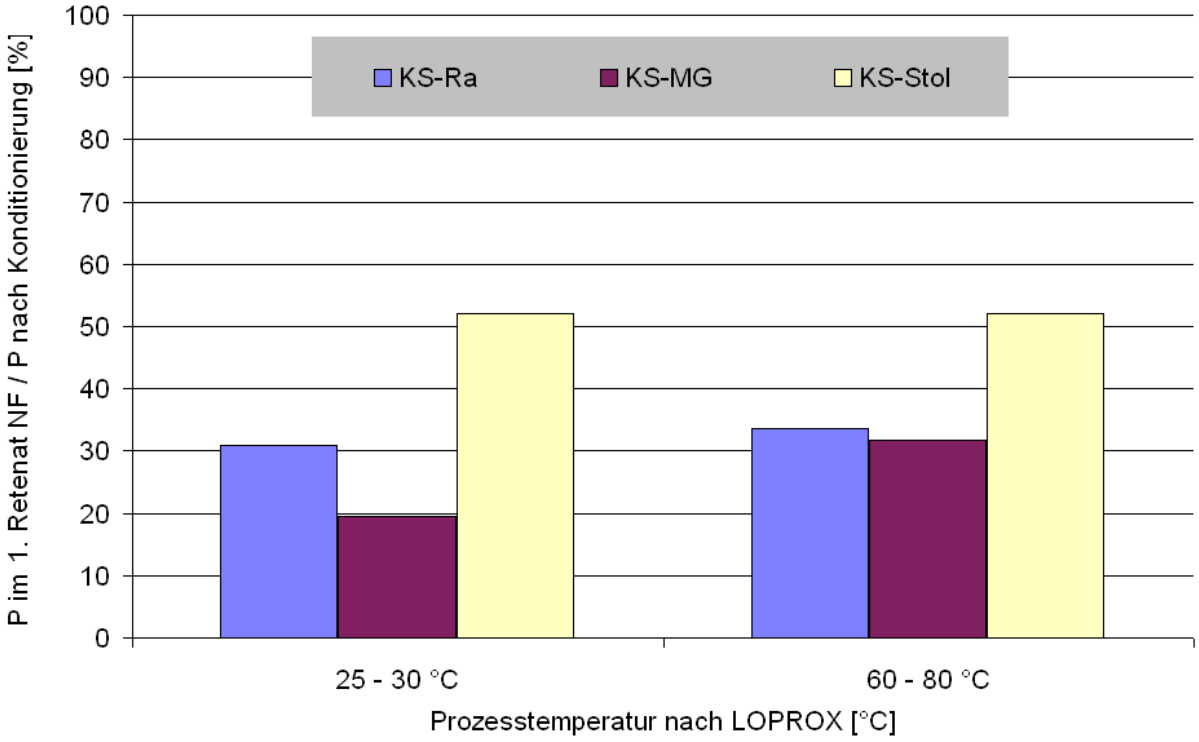


Abb. 7: P-Rücklöseraten in Abhängigkeit von der Temperatur für drei unterschiedliche Klärschlämme

Beim Klärschlamm aus Mönchengladbach zeigt sich eine geringere Rücklöserate bei der niedrigen Temperatur. Bei den anderen beiden Schlämmen ist dies nicht zu erkennen. In jedem Fall bleibt festzustellen, dass der Einfluss der Temperatur eher gering ist gegenüber anderen Einflussparametern. Die Temperatur, bei der UF und NF betrieben werden, kann daher unter Kostengesichtspunkten optimiert werden (Permeatflüsse, Investkosten in Abhängigkeit von Temperaturbeständigkeit der Membranen, …) und wird nicht durch die P-Rücklösung bestimmt.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration (Tab. 3). In Abb. 3 wurde bereits gezeigt, dass die Eisenkonzentration keinen sichtbaren Einfluss auf die P-Rücklöseraten hat. Dies zeigt sich auch darin, dass der Einfluss der Feststoffkonzentration nur in einem Fall beobachtet werden konnte (mit Klärschlamm aus Rahmedetal), während ein solcher bei dem anderen Vergleichsversuch nicht feststellbar war.

Tab. 3: P-Rücklöseraten in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration für zwei unterschiedliche Klärschlämme

Klär-schlamm		Versuch Nr.	Proben-Nr.	Temperatur UF / NF °C	Proben-Bezeichnung h	AFS g/l	P_{gesamt} mg/l	P_{gesamt} (Ret. 1 / Perm. 1) / P_{gesamt} (nach Kond.) %
KS-Ra	A		S9-02		Nullprobe nach Konditionierung	26.5	844	
		2	S9-08	70-60	LOPROX Ablauf	7.7		
			S9-12		NF Ret. 1		284	33.6
			S9-09		NF Perm. 1		132	15.6
KS-Ra	B		S9-25		Nullprobe nach Konditionierung	45.1	1 220	
		4	S9-26	50 - 60	LOPROX Ablauf			
			S9-30		NF Ret. 1		229	18.8
			S9-27		NF Perm. 1		105	8.6
KS-Stol	A		S11-02		Nullprobe nach Konditionierung	34.3	1 130	
		8	S11-03	50 - 70	LOPROX Ablauf	17.4		
			S11-07		NF Ret. 1		490	43.4
			S11-04		NF Perm. 1		175	15.5
KS-Stol	B		S11-13		Nullprobe nach Konditionierung	67.6	2 250	
		9	S11-14	50 - 80	LOPROX Ablauf	16.2	934	
			S11-18		NF Ret. 1		1 170	52.0
			S11-15		NF Perm. 1		366	16.3

Insgesamt bleibt als Fazit der Versuche im direkt gekoppelten Betrieb festzustellen, dass zwar eine höhere P-Rücklösung erreicht wird, dass aber das Verhalten der P-Spezies im System LOPROX – Feststoffabtrennung – NF leider noch nicht vollständig verstanden ist. Hier sind wohl noch grundlegendere Untersuchungen erforderlich als sie in einem Umsetzungs-orientierten Projekt geleistet werden können.

4.3 Alternatives Verfahrenskonzept für Klärschlämme mit hohem Eisengehalt

Wie dargestellt wurde, können nur Klärschlämme, in denen Phosphor teilweise oder vollständig mittels Bio-P oder Aluminaten eliminiert wird, nach dem ursprünglichen PHOXNAN-Verfahrenskonzept behandelt werden.

Um eine P-Rückgewinnung mittels LOPROX und Nanofiltration auch für solche Kläranlagen zu ermöglichen, die auf einen Einsatz von Eisensalzen nicht verzichten wollen, wurde ein neues Verfahrenskonzept ausgearbeitet (Abb. 8).

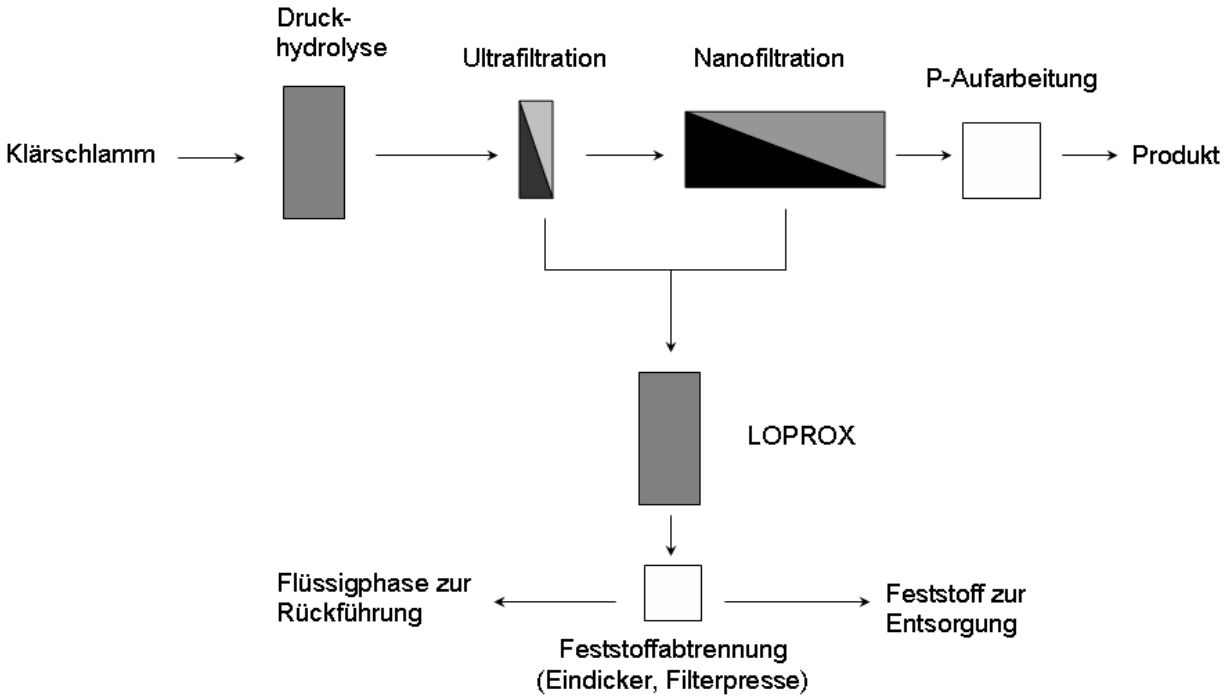


Abb. 8: Alternatives PHOXNAN-Verfahrenskonzept zur Behandlung von Klärschlämmen mit hohem Eisengehalt

Das Konzept basiert darauf, dass der Phosphor in einer Druckhydrolyse bei etwa 150 – 160 °C zunächst reduktiv rückgelöst wird. Wie aus Tab. 2 (S. 8) zu erkennen ist, geschieht das mit bis zu fast 100 %iger Ausbeute.

Die Phosphorfraktion aus dem so behandelten Klärschlamm wird dann über Ultra- und Nanofiltration in reiner Form rückgewonnen. Gegenüber dem ursprünglichen Verfahrenskonzept kommt hier der Ultrafiltration besondere Bedeutung zu, da nicht zu erwarten ist, dass die Filtrierbarkeit des Druckhydrolysats ebenso hervorragend ist wie die des LOPROX-Ablaufs.

Der Vorteil der LOPROX zur Behandlung der Retentatströme leitet sich ab aus:
- Beibehaltung der Klärschlammentsorgung als Senke für organische Schadstoffe (die in der Druckhydrolyse ebenfalls z. T. rückgelöst werden und sich ansonsten im Schlammkreislauf anreichern können)
- Nutzung der Reaktionswärme aus der LOPROX zur Aufheizung des Klärschlamms vor der Druckhydrolyse (Rekuperation mit LOPROX-Ablauf)
- Gewährleistung der Wirtschaftlichkeit des Gesamtkonzepts durch Reduktion der Entsorgungskosten für den Feststoff

Die Synergie zwischen Nanofiltration und Druckhydrolyse / LOPROX durch Betrieb beider im niedrigen pH-Bereich wird dabei weiterhin genutzt.

Die P-Rücklösung durch Säure unter reduktiven Bedingungen bei Normaltemperatur ist aus der Literatur[6,7] oder auch großtechnischen Anlagen (modif. Seaborne-Verfahren der KA Gifhorn) bekannt. Die Ergebnisse eigener Versuche zur Phosphor-Rücklösung bei der Druckhydrolyse verschiedener Klärschlämme sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die zeigen, dass bei 150 °C eine Phosphor-Rücklösung um 90 % erreicht werden kann. Die höhere Temperatur wurde dabei nicht nur wegen der zu erwartenden höheren Prozessstabilität in Bezug auf die Phosphorrücklösung gewählt, sondern auch im Hinblick auf den Aufschluss des organischen Anteils des Klärschlamms. Die Optimierung der Betriebstemperaturen über die gesamte Prozesskette muss mit dem Ziel der Kostenminimierung letztendlich für jeden Anwendungsfall spezifisch erfolgen.

Tab. 4: Phosphor-Rücklösung bei der Druckhydrolyse verschiedener Klärschlämme

Klär-schlamm	Reaktions-zeit	T	P_{ges}	o-PO_4^{3-}-P	o-PO_4^{3-}-P / P_{gesamt}
	h	°C	mg/l	mg/l	%
FS-Sta	1	25	1 320	980	**74.2**
FS-Sta	1	150	1 000	895	**89.5**
FS-Sta	1	160	1 176	1 160	**98.6**
FS-Sta	1	160	868	793	**91.4**
FS-Sta	1	160	482	430	**89.1**
FS-Sta	2	160	936	920	**98.3**
FS-Ra	1	160	548	465	**84.9**
FS-Bhof	1	150	1 120	1 050	**93.8**

Abb. 9 zeigt die Reduktion des Feststoffgehaltes in der sauren Hydrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur. Organischer und anorganischer Feststoff wurden dabei zu etwa gleichen Anteilen reduziert (gelöst).

Korrespondierend zur Reduktion des oTS fand ein Anstieg des gelösten CSB statt (Abb. 10). Der Aufschlussgrad, d. h. die CSB-Rücklösung bezogen auf den Gesamt-CSB der Nullprobe (einschließlich oTS) betrug dabei 40 – 60 %.

Bei der LOPROX-Behandlung des UF-Retentats (200 °C, pH 1,5, τ = 3 h) wurde das bekannte Verhalten in Bezug auf AFS-Reduktion (65 bis 80 %) sowie Glührückstand des Rest-Feststoffs festgestellt (80 bis > 95 %) [siehe Kap. 4.4].

[6] Weideler et al. (2008): Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Wasser+Abfall 1-2/2008, 23-26

[7] WO96/20894: Method for treating waste water sludge. Kemira Chemicals

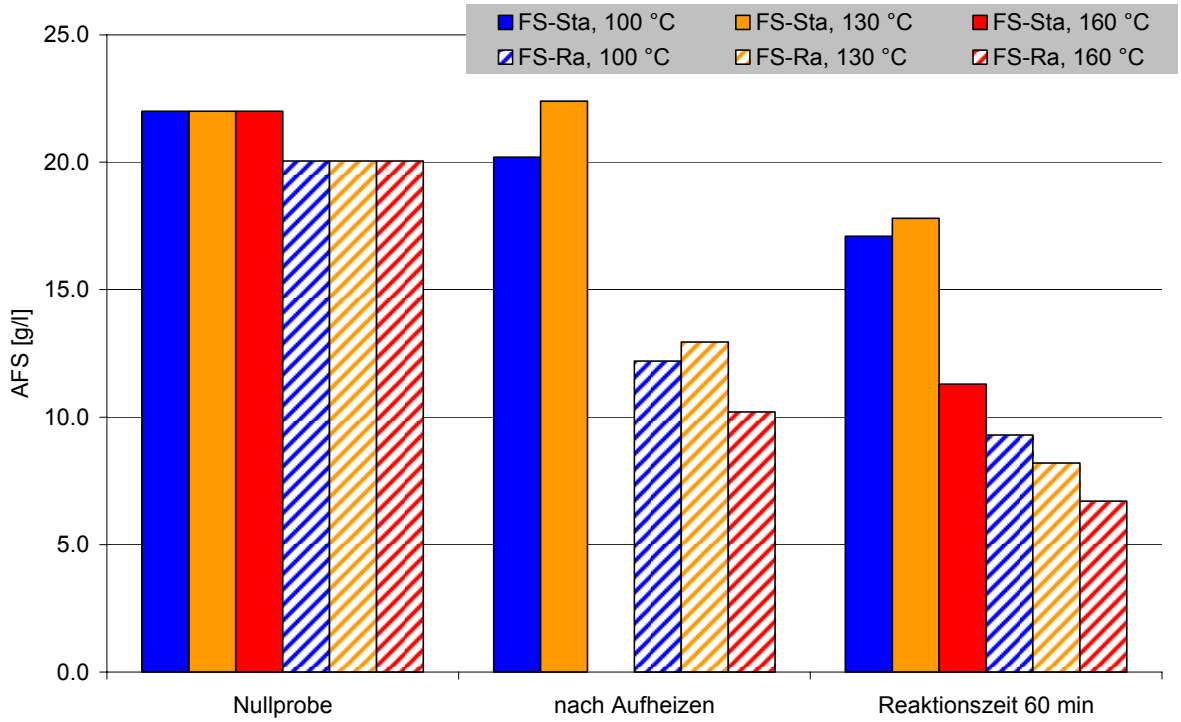


Abb. 9: Feststoffreduktion während der sauren Hydrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur (Faulschlämme aus Stammheim (Sta) und Rahmedetal (Ra))

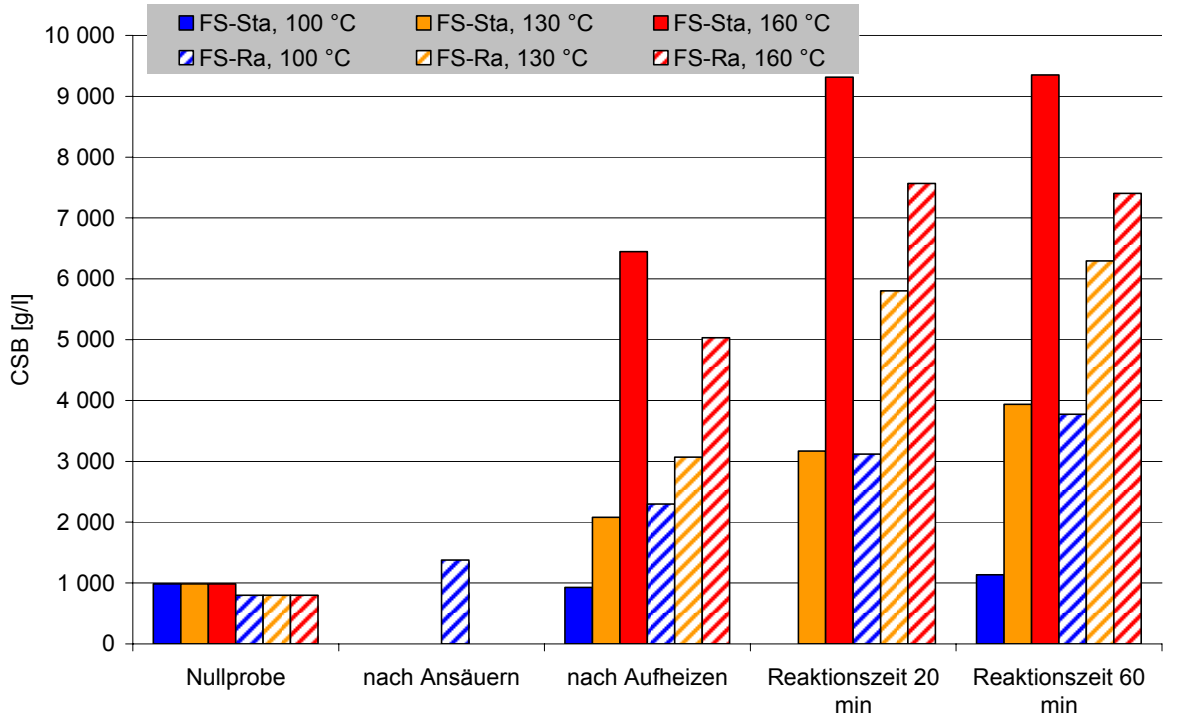


Abb. 10: Konzentration gelösten CSB während der sauren Hydrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur (Faulschlämme aus Stammheim (Sta) und Rahmedetal (Ra))

4.4 Eigenschaften des Rest-Feststoffs nach LOPROX

Neben der Untersuchung der P-Rücklösung waren für das PHOXNAN-Verfahren die Eigenschaften des Rest-Feststoffs nach LOPROX-Behandlung zu charakterisieren. Methodisch wurde dabei wie folgt vorgegangen:

- Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) ohne Waschen des Filterkuchens von der Probe bei pH 1,5.
- Bestimmung des Glührückstands (GR) der AFS.

Die Bestimmung des Trockenrückstands (TR) und Glührückstands des TR hätte das Ergebnis durch das Einbeziehen der gelösten Salze zu höheren Feststoffgehalten und Glührückständen hin verfälscht. Auch auf die Neutralisation der Proben mit Kalk (wie es in der technischen Umsetzung erfolgen wird) wurde verzichtet, um eine übermäßige Erhöhung des Glührückstands durch Kalk in jedem Fall auszuschließen. Eine Neutralisation der Proben mit NaOH führte zu nur wenig geänderten Werten hinsichtlich AFS und Glührückstand.

Abb. 11 zeigt Beispielhaft typische Verläufe von abfiltrierbaren Stoffen und Glührückstand während der LOPROX-Behandlung von Klärschlamm.

Die abfiltrierbaren Stoffe werden durch die LOPROX zumeist um 60 – 80 % reduziert, wobei der Einfluss der Temperatur vergleichsweise gering ausgeprägt ist. Der Glührückstand der AFS liegt in vielen Fällen > 95 %, wobei hierfür eine hohe Reaktionstemperatur erforderlich ist.

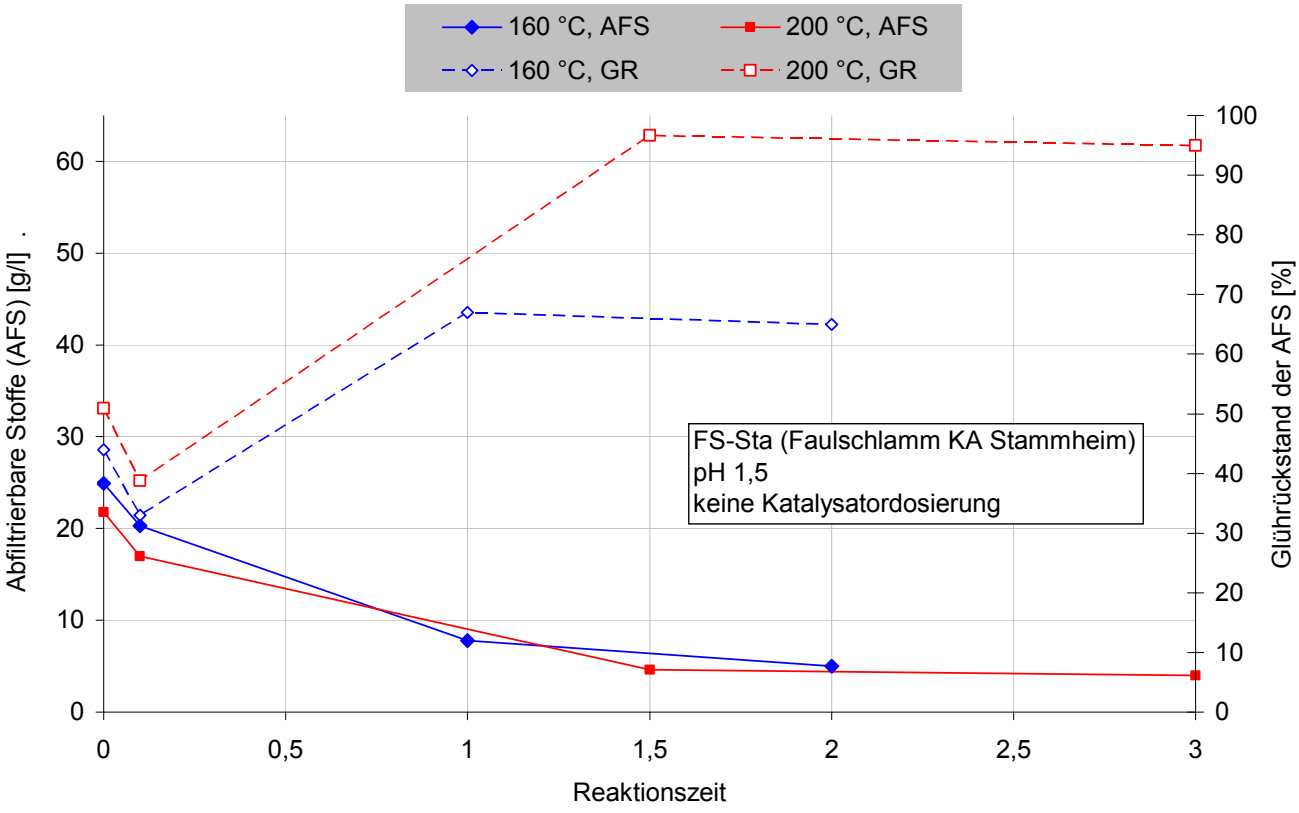


Abb. 11: Verlauf von AFS und GR während der LOPROX-Behandlung von Klärschlamm

Häufig ist die Reaktion nach einer Verweilzeit von 2 h bereits abgeschlossen, in einigen Fällen sind jedoch auch 3 oder 4 h erforderlich, um die Aufbereitungsziele zu erreichen.

Die exakte Festlegung von erforderlicher Verweilzeit und (damit korrespondierend) zu erzielendem Glührückstand wird sich später spezifisch für den jeweiligen Klärschlamm ergeben. Ein allgemeiner und für die praktische Umsetzung wichtiger Zusammenhang wurde aber dennoch gefunden:

In Abb. 12 sind die Verläufe von AFS und GR für drei verschiedene Klärschlämme aus verschiedenen Prozessstufen einer Kläranlage dargestellt: Vorklärschlamm, Überschussschlamm und Faulschlamm. Der Verlauf der AFS-Reduktion für die Schlämme ist ähnlich, beim Glührückstand wird dagegen nur für den Faulschlamm ein Wert von > 95 % erreicht.

Dies deckt sich mit weiteren Ergebnissen, dass i. d. R. die Erreichung des Zieles von > 95 % GR nur für ausgefaulten Schlamm gelingt.

In Stichproben wurde für drei Proben (FS-Sta, FS-Bhof), bei denen der Glührückstand ≥ 95 % bestimmt wurde, der organische Kohlenstoff (OC) des Rest-Feststoffs bestimmt (LECO-Verfahren). In zwei Proben betrug er 2,4 %, in einer Probe war der elementare (EC) analytisch nicht vom organischen Kohlenstoff zu trennen (Summe 4,6 %, „überwiegend“ OC“).

Somit wird es möglich sein, den Rest-Feststoff nach LOPROX-Behandlung in bestimmten Anwendungen sogar auf eine Deponie zu geben (Anforderungen GR > 95 % bzw. Feststoff-TOC < 3 %) und ihn nicht zu verbrennen.

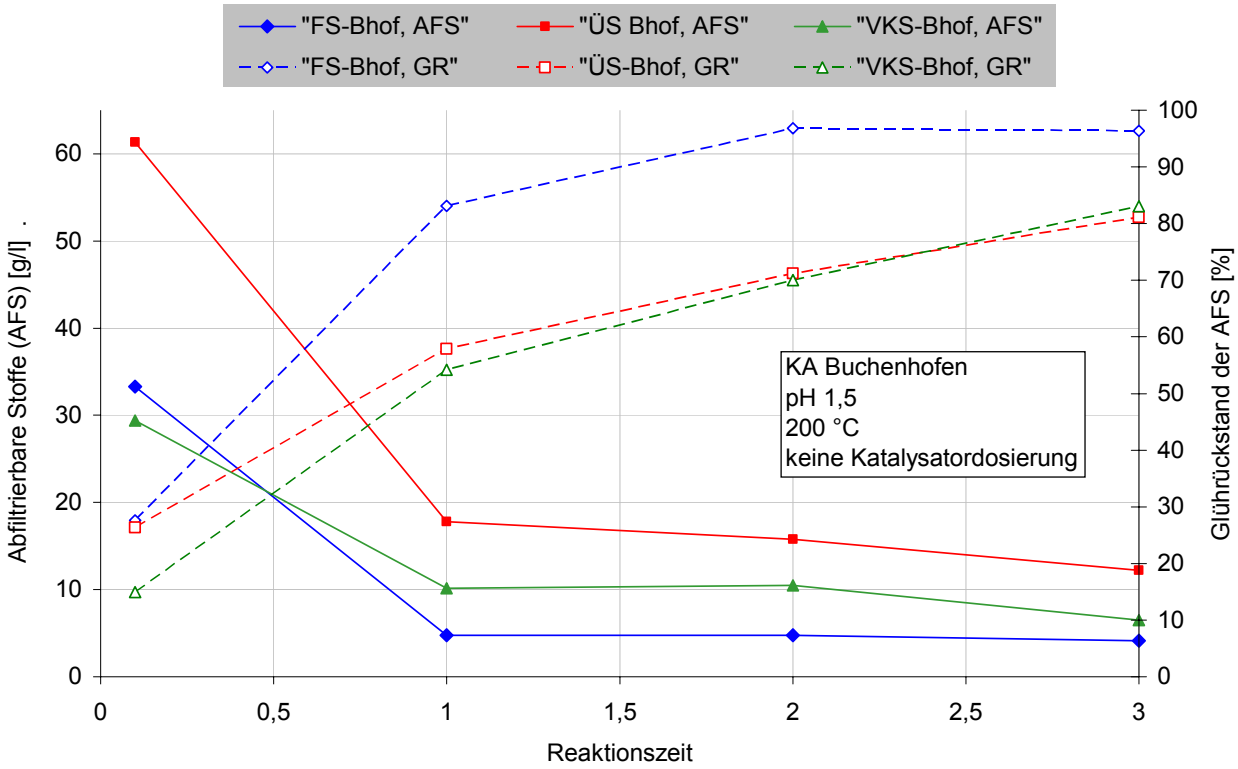


Abb. 12: Verlauf von AFS und GR bei der LOPROX-Behandlung von Schlämmen aus verschiedenen Stufen der Kläranlage

Neben dem Entsorgungsweg ist die Entwässerbarkeit Kosten-bestimmend für die Entsorgung des Rest-Feststoffs. Diese wurde für LOPROX-behandelte Klärschlämme aus Stammheim und Buchenhofen bestimmt (jeweils 200 °C, τ = 3 h). Laboraufbauten entsprechend der für Klärschlamm gebräuchlichen Systeme (Zentrifuge, Filterpresse) wurden eingesetzt. Tab. 5 stellt die Ergebnisse gegenüber.

Tab. 5: Entwässerbarkeit von LOPROX-behandelten Klärschlämmen im Vergleich zum Ursprungs-Faulschlamm

	Faulschlamm Stammheim		**Faulschlamm Buchenhofen**	
	Ursprungs-schlamm	LOPROX-behan-delt (200 °C, 3 h, pH 1,5)	Ursprungs-schlamm	LOPROX-behan-delt (200 °C, 3 h, pH 1,5)
Statische Eindickung	-	gut sedimentierbar	-	gut sedimentierbar
Trockensubstanzgehalt nach Filtration	nicht filtrierbar	47,2 %	nicht filtrierbar	50,2 %
Trockensubstanzgehalt nach Pressen		68,3 %		67,3 %
Trockensubstanzgehalt nach Zentrifugation	8,1	-	6,1	-

Im Vergleich zu den Ursprungs-Faulschlämmen zeigen die behandelten Klärschlämme eine extrem gute Sedimentier- und Entwässerbarkeit. Dies stimmt mit den visuellen Beobachtungen überein (siehe Abb. 13).

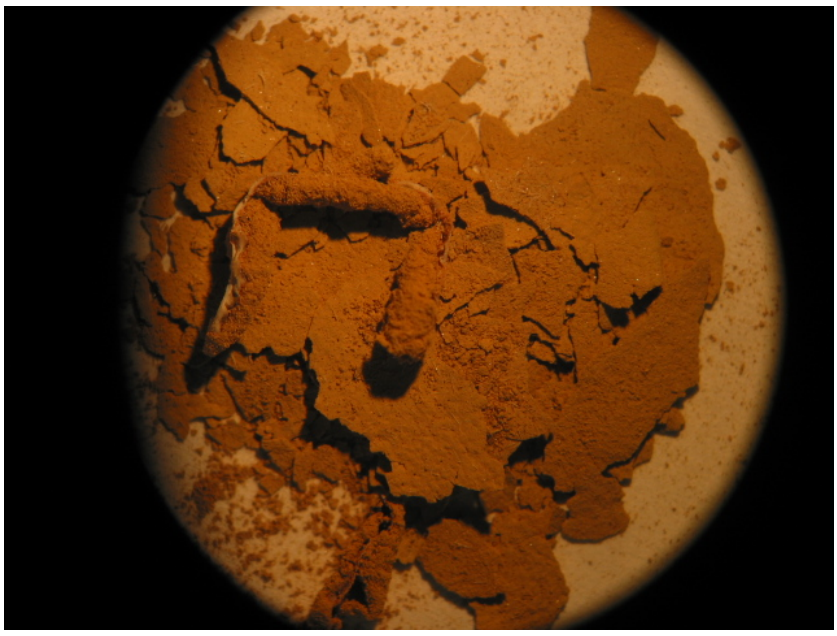


Abb. 13: Rest-Feststoff nach der LOPROX-Behandlung von Klärschlamm

4.5 Spurenstoffelimination in der LOPROX-Stufe

Organische Spurenstoffe im Klärschlamm stehen derzeit im Fokus der wissenschaftlichen und öffentlichen Diskussion. Ein Verfahren, welches die Klärschlammbehandlung grundlegend neu gestaltet, muss auch hierfür Antworten haben.

Daher wurde auch die Elimination von Spurenstoffen in der LOPROX untersucht. Wesentlich ist hierbei die Flüssigphase, da diese aufgrund der hohen Organika-Elimination durch die LOPROX und dadurch potenzielle Rücklösung der adsorbierten Spurenstoffe kritisch sein könnte. Tab. 6 zeigt, dass in der LOPROX alle Spurenstoffe bis auf LAS bei geringen Ausgangskonzentrationen und einem Wert für Ibuprofen bis unter die Nachweisgrenze eliminiert werden.

Tab. 6: Elimination ausgewählter Spurenstoffe in der LOPROX für zwei verschiedene Klärschlämme

		Leitsubstanz				
		Diclofenac µg/l	Carbamazepin µg/l	Ibuprofen µg/l	Triclosan µg/l	LAS µg/l
FS-Burg	0-Probe	3	6	8,0	0,13	244
	200 °C, pH 1,5	n.d.	n.d.	0,9	n.d.	1
	200 °C, 300 mg/l Fe, pH 1,5	n.d.	n.d.	0,5	0,09	1
	160 °C, 100 mg/l Fe, pH 1,5	n.d.	n.d.	1,0	n.d.	11
FS-/ ÜS-Bhof	0-Probe	n.d.	10	3,0	0,23	3
	200 °C, pH 2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
	n.d. nicht detektiert					

Für zwei Klärschlämme wurde die Spurenstoffelimination unter Einbeziehung der Feststoffphase durchgeführt. Tab. 7 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 7: Spurenstoffelimination durch das PHOXNAN-Verfahren

	Probe-Nr		Nonyl-phenol	Bisphenol A	Carba-mazepin	Diclo-fenac	Ibuprofen	Triclosan	LAS
KS-Ra (B), Versuch 4							**AFS** 42.5		**g/l**
Nullprobe (Flüssigphase)	S9-23	µg/l	5.3	1.0	142.0	3.6	45.0	4.4	39.0
Nullprobe (Feststoff)	S9-24	µg/kg	595.0	153.0	123.0	34.0	41.0	236.0	377 000.0
(umgerechnet)		µg/l	25.3	6.5	5.2	1.4	1.7	10.0	16 022.5
Nullprobe gesamt		**µg/l**	**30.6**	**7.5**	**147.2**	**5.0**	**46.7**	**14.4**	**16 061.5**
NF-Retentat 3	S9-29	µg/l	0.1	0.7	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ
NF-Permeat 3	**S9-32**	**µg/l**	**<LOQ**	**0.6**	**<LOQ**	**<LOQ**	**0.5**	**<LOQ**	**<LOQ**
FS-MG (B), Versuch 7							**AFS** 30.3		**g/l**
Nullprobe (Flüssigphase)	S10-18	µg/l	0.3	0.3	3.7	6.7	51.0	1.7	7.8
Nullprobe (Feststoff)	S10-19	µg/kg	1647.0	158.0	305.0	80.0	56.0	183.0	326 000.0
(umgerechnet)		µg/l	49.9	4.8	9.2	2.4	1.7	5.5	9 877.8
Nullprobe gesamt		**µg/l**	**50.2**	**5.1**	**12.9**	**9.1**	**52.7**	**7.2**	**9 885.6**
NF-Retentat 3	S10-27	µg/l	0.3	2.1	<LOQ	<LOQ	2.4	<LOQ	<LOQ
NF-Permeat 3	**S10-24**	**µg/l**	**0.1**	**1.6**	**<LOQ**	**<LOQ**	**0.7**	**<LOQ**	**<LOQ**

In den meisten Fällen konnte auch hier eine fast vollständige Elimination der Spurenstoffe erreicht werden. Eine Rücklösung der Spurenstoffe aus dem Feststoff in der LOPROX, wie sie auch hätte erwartet werden können, fand nur im Fall von Bisphenol A in geringem Maße statt. Die LOPROX erfüllt daher die Funktion als Schadstoffsenke für organische Schadstoffe innerhalb des PHOXNAN-Verfahrens. Der gewonnene Phosphordünger wir daher eine hohe Qualität in Bezug auf organische Schadstoffe aufweisen. Auch eine Rückführung des Retentats in die Kläranlage (Faulturm oder Belebung) ist nicht durch organische Schadstoffe eingeschränkt.

4.6 Massenbilanzen für die PHOXNAN-Verfahren

Für beide Prozesse (ursprüngliches und alternatives PHOXNAN-Verfahren) wurden Massenbilanzen für eine Beispielanlage mit 100 000 EW aufgestellt. Der spezifische TS-Anfall wurde hierbei mit 50 g/(E*d) angenommen, woraus sich eine TS-Fracht von 208 kg/h ergab.

Die Phosphor-Zulauffracht wurde mit 24 mg/g(TS) bzw. 5 kg/h angesetzt.

Für das PHOXNAN-Verfahren ergab sich eine Rückgewinnungsrate von 51 %, wobei der Verbleib der Phosphorfracht wie folgt war:

2,67 kg/h im Produkt (z. B. in gefälltem Struvit)
1,23 kg/h im NF-Retentat (Ausfällung mit den Schwermetallen bzw. Rückführung in den Faulturm)
1,22 kg/h im Filterkuchen des Rest-Feststoffs der LOPROX

Für das alternative PHOXNAN-Verfahren ergab sich eine Rückgewinnungsrate von 54 %, wobei der Verbleib der Phosphorfracht wie folgt war:

2,72 kg/h im Produkt (z. B. in gefälltem Struvit)
1,26 kg/h im NF-Retentat (Ausfällung mit den Schwermetallen bzw. Rückführung in den Faulturm)
1,07 kg/h im Filterkuchen des Rest-Feststoffs der LOPROX

Bedingt durch die nicht vollständige Phosphorrücklösung in der LOPROX und den gegenüber den ursprünglichen Erwartungen relativ hohen Phosphorrückhalt in der Nanofiltrationsstufe ergeben sich für die für PHOXNAN-Verfahren somit niedrigere Rückgewinnungspotenziale als erwartet. Sie bewegen sich aber durchaus im Rahmen konkurrierender Verfahren[6]. Vor dem Hintergrund, dass mit dem PHOXNAN-Verfahren eine Optimierung auch der anderen Aspekte der Klärschlammentsorgung erreicht wird, erscheinen die PHOXNAN-Verfahren damit immer noch äußerst vorteilhaft.

4.7 Kostenschätzung

Für beide Verfahren wurde auf Basis der Beispielanlage mit 100 000 EW eine Grobkostenschätzung +/- 30 % erstellt. Sie basierte für die LOPROX- und Hydrolyseverfahren auf den technologischen Standards der chemischen Industrie. Mit Unterstützung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA) wurde die Kostenschätzung für das

Gesamtverfahren dann an die Rahmenbedingungen und Standards der kommunalen Abwasserreinigung angepasst.

In Bezug auf die die Anlagengröße (100 000 EW) wurde der „worst case“ betrachtet, da der Markt für das Verfahren zunächst für größere Kläranlagen gesehen wird, mit entsprechend niedrigeren spezifischen Kosten.

Hinsichtlich Entsorgung des Rest-Feststoffs nach LOPROX wurde der best case angenommen (Deponierung).

Da Daten zum Fällprozess des P-Produkts nicht zur Verfügung standen, wurde der Erlös für den P-Dünger zu Null angesetzt und angenommen, dass er die Fällmittelkosten aufwiegt. Dies ist insbesondere gerechtfertigt, da dieser Prozessschritt nicht Kosten-bestimmend ist.

„Battery limit“ der Kostenschätzung war der Ablauf des Nacheindickers.

Für das PHOXNAN-Verfahren ergaben sich Invest-Kosten von 3 Mio €, für das alternative PHOXNAN-Verfahren solche von 3,5 Mio €.

Die spezifischen Schlammentsorgungskosten ab Ablauf Nacheindicker inkl. Transport liegen bei 357 bzw. 375 €/t(TS). Demgegenüber stehen Kosten der konventionellen Schlammentsorgung von 365 €/t(TS), basierend auf 150 €/t(TS) Entwässerung[8], 35 €/t(TS) Transport[8] und 180 €/t(TS) Mitverbrennung in Kohlekraftwerken[9].

Die spezif. Kosten für das PHOXNAN-Verfahren und das alternative PHOXNAN-Verfahren liegen damit im Bereich von denen einer konventionellen Klärschlammentsorgung. Zu beachten ist allerdings, dass

- die in der Literatur angegeben Kosten für die konventionelle Schlammentsorgung erheblich schwanken (i. d. R. > 100 %), so dass ein Vergleich erschwert wird,
- eine gewisse Sensitivität der Kostenschätzung für die Nutzung der Abwärme bzw. des zusätzlich erzeugten Biogases gegeben ist, so dass die Kosten stark von den jeweiligen Rahmenbedingungen der Kläranlage abhängen.

Mit den dargestellten Kostendaten ergibt sich noch keine Kapitalrendite (ROI) die eine umfangreiche Umsetzung der PHOXNAN-Verfahren im Klärschlammmarkt erwarten lässt. Insgesamt ist aber vor dem Hintergrund von

- zu erwartenden Steigerungen der Klärschlammentsorgungskosten
- höherer Wirtschaftlichkeit von größeren Anlagen
- zu erwartender politischer Anreize zur Ressourcenrückgewinnung

künftig von einem eindeutigen Markt für die PHOXNAN-Verfahren auszugehen.

[8] J. Pinnekamp, S. Beier: "Kostenstruktur verschiedener Entsorgungsverfahren". Tagungsband zum Symposium "Klärschlammentsorgung: Eine Bestandsaufnahme." Aachen, 2006, S. 363

[9] trendresearch: "Klärschlammentsorgungspreise steigen bis 2020 auf 50 bis 64 €". EUWID 36/2006, S. 23

5 Fazit und Ausblick

Ziel des Forschungsprojektes war es, nachzuweisen, dass ein Hybridverfahren aus LOPROX und P-Separation durch Nanofiltration im Sauren in der Lage ist, die Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen aus Klärschlamm technisch und im Zuge schwindender geogener P-Vorräte zukünftig auch ökonomisch zu realisieren.

Grundlegender Ansatz hierbei war, dass eine ökonomisch und ökologisch tragfähige P-Rückgewinnung nicht durch ein additives Verfahren möglich ist, sondern nur durch ein integriertes Verfahren, welches Synergismen mit den anderen Zielen der Klärschlamm-behandlung und –entsorgung nutzt.

Es wurde gezeigt, dass dieses Ziel mit dem PHOXNAN oder dem alternativen PHOXNAN-Verfahren erreicht werden kann. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass das PHOXNAN-Verfahren nicht universell auf alle Klärschlämme anwendbar ist, sondern die Verfahrens-führung auf die jeweiligen Kläranlagen- oder Klärschlammcharakteristika angepasst werden muss.

Für Klärschlämme aus Kläranlagen mit Bio-P-Elimination oder P-Fällung mit Aluminaten lässt sich das ursprüngliche PHOXNAN-Verfahren einsetzen. Für Klärschlämme mit höherem Eisengehalt wurde ein Verfahrenskonzept erarbeitet (alternatives PHOXNAN-Verfahren), welches die übergeordneten Projektziele (wirtschaftliche P-Rückgewinnung durch ein integriertes Gesamtkonzept zur Klärschlamm–behandlung) ebenfalls erreichen kann. Die Rückgewinnungsraten für Phosphor liegen mit 50-60 % allerdings unter den eigentlich angestrebten Werten.

Spurenschadstoffe werden durch die Verfahren weitgehend eliminiert, und der Rest-Feststoff nach LOPROX lässt sich aufgrund seiner Eigenschaften günstig entsorgen.

Langfristig wird der Markt für das Verfahren daher unverändert als hoch eingeschätzt. Selbst für das ursprüngliche Verfahrenskonzept ist davon auszugehen, dass viele Kläranlagen im Rahmen der Umsetzung eines integrierten Gesamtkonzepts zur Klärschlammbehandlung und P-Rückgewinnung die P-Elimination von Eisensalzen auf Aluminate umstellen können.

Auch wenn die z. Zt. noch geringen Marktpreise der Klärschlammentsorgung einer umfassenden Umsetzung der PHOXNAN-Verfahrens entgegen stehen, werden Zeit und politische Rahmenbedingungen die PHOXNAN-Verfahren zunehmend interessanter machen.

Die Bedeutung der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm nimmt insgesamt rapide zu, sowohl in wissenschaftlich-technischer Hinsicht als auch in gesellschaftlich-politischer. Dabei zeigt sich, dass Verfahren der direkten Struvit-Fällung (ohne vorherige Trennung der Schwermetall- von der Phosphorfraktion) technisch umsetzbar sind und bereits in verschiedenen Anlagen betrieben werden. Das vergleichweise aufwändige PHOXNAN-Verfahren hat demgegenüber den Vorteil des von Anfang an verfolgten Ansatzes der integrierten Betrachtung von Klärschlammbehandlung und –verwertung.

6 Veröffentlichungen

C. Blöcher, C. N. Koh, J. Meier, T. Melin (2005) *Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm über Nassoxidation und Nanofiltration.* Vortrag auf dem 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik – Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, 12.-13.12.2005 (Schriftenreihe WAR 167, S. 199-208)

- siehe auch Abschlussbericht der RWTH Aachen zum Forschungsvorhaben 02WA0797 -

AACHENER VERFAHRENSTECHNIK

Abschlussbericht

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WA0797 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

ZE:	IVT der RWTH-Aachen	**FKZ:**	02WA0797

Vorhabensbezeichnung:	Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration (Verbundprojekt **PHOXNAN**)
Laufzeit des Vorhabens:	**01.10.2006 – 31.12.2008**
Berichtszeitraum:	**01.10.2006 – 31.12.2008**

Datum: 29.06.2009

Autoren: C. Niewersch (RWTH-Aachen)

Verteiler:	BMBF	Dr. Rudek, K. Köhler, Dr. Huber
	RWTH	C. Niewersch, C. N. Koh, Dr. Wintgens, Prof. Melin, Prof. Schröder
	BTS	Dr. Blöcher

Inhalt

1	**Aufgabenstellung**	**3**
2	**Voraussetzungen und wissenschaftlich-technischer Stand**	**4**
3	**Zusammenarbeit mit anderen Stellen**	**4**
4	**Planung und Ablauf des Vorhabens**	**5**
5	**Material und Methoden**	**6**
	5.1 Versuchsvorbereitungen	**6**
	5.2 Feststoffabtrennung	**8**
	5.3 Nanofiltration	**12**
	5.4 Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung	**14**
6	**Wissenschaftlich-technische Ergebnisse**	**15**
	6.1 Feststoffabtrennung	**15**
	6.2 Nanofiltration	**31**
	6.3 Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung	**68**
7	**Fazit, Ausblick und voraussichtlicher Nutzen**	**70**
8	**Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen**	**71**
9	**Veröffentlichungen**	**72**
10	**Literaturverzeichnis**	**73**
Anhang		**75**

1 Aufgabenstellung

Gegenstand des Phoxnan Projektes war die Untersuchung von Verfahrenskombinationen mehrerer Einzelprozesse zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. Eine Filtration mit Nanofiltrationsmembranen war jeweils Bestandteil der Hybridverfahren und die Untersuchung der Separationseffektivität der Nanofiltration stellte den Schwerpunkt des Teilprojektes des Instituts für Verfahrenstechnik der RWTH dar.

Weitere zu untersuchende Verfahrensschritte waren die Feststoffabtrennung, im Wesentlichen realisiert mit Ultrafiltrationsmembranen, und eine Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung zur Gewinnung eines phosphorhaltigen Produktes.

Die unterschiedlichen Verfahrenskombinationen unterscheiden sich im Wesentlichen in der Wahl des Ausgangsstoffes und der ersten Prozessschritte. Wie in Abbildung 1.1 dargestellt sieht das Verfahrenskonzept 1, das dem Teilprojekt ursprünglich als einziges Konzept zugrunde lag, eine Behandlung des Klärschlammes mit dem Niederdruck-Nassoxidationsverfahren Loprox vor. Das Produkt der Loprox sollte nach der Feststoffseparation der Nanofiltrationsstufe und schließlich der Fällung zugeführt werden. Im Laufe des Projektes wurden zwei alternative Verfahrenskonzepte entwickelt und flossen in die Untersuchungen mit ein. Bei der Alternative 2 wird im Unterschied zum Konzept 1 die Loprox durch eine saure Hydrolyse ersetzt und das Retentat der Feststoffabtrennung mit der Nassoxidation behandelt um die Entsorgungsoptionen dieses Stoffstroms zu verbessern. Das alternative Konzept 3 dagegen sieht Klärschlammasche als Ausgangsstoff vor. Wird das Konzept ausgehend vom Klärschlamm betrachtet, gehört die Klärschlammverbrennung daher zum ersten Verfahrensschritt vor einer Behandlung der Asche mit Säure, um einen Aufschluss und die Lösung des Phosphors zu erreichen. Die Feststoffabtrennung ist in Form einer Vor-Dekantierung und Ultrafiltration vorgesehen und analog zu den anderen beiden Konzepten die Nanofiltration als zweite Separationsstufe und eine Fällung zur Produktgewinnung.

Die Rolle der Nanofiltration ist in allen drei Fällen analog aber mit unterschiedlichen Prozessbedingungen, da die Zusammensetzung und die Eigenschaften der zu separierenden Lösung je nach Verfahrenskombination Unterschiede aufweist. Daher sind die Untersuchungen zur Nanofiltration in vier Blöcken durchgeführt worden. Die prinzipielle Untersuchung der Separationseigenschaften der Nanofiltration wurde mit Modelllösungen durchgeführt, während in drei weiteren Blöcken Filtrationsversuche mit den drei realen Stoffströme der drei Verfahrenskonzepte durchgeführt wurden.

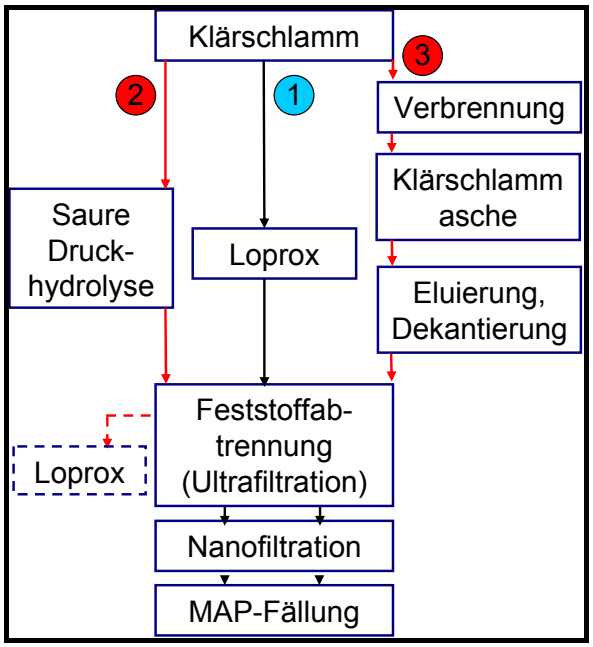


Abbildung 1.1: Im Teilprojekt betrachtete Verfahrenskombinationen

2 Voraussetzungen und wissenschaftlich-technischer Stand

Untersuchungen zur Trennung Säuren - Metallionen mittels Nanofiltration sind relativ ausführlich in der Literatur dokumentiert und dienen der Reinigung von Säuren im Produktionsprozess von hauptsächlich Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure [Soldenhoff 2005; Skidmore 1999; González 2002; Tanninen 2003; Tanninen 2002; Manis 2007]. Damit gibt es zu dem Grundprinzip, das dem hier verwendeten Nanofiltrationsverfahren zugrunde liegt, bereits zahlreiche Untersuchungsergebnisse, die auch die Machbarkeit und Effizienz bestätigen, sowie Anhaltspunkte für mögliche Membrantypen geben.

Da der Anwendungsbereich allerdings von dem hier untersuchten abweicht, sind vor allem die Zusammensetzungen der untersuchten Feedsysteme signifikant unterschiedlich zu denen, die für eine Betrachtung vorbehandelter Klärschlämme und Klärschlammaschen relevant sind. Vor allem ist die Konzentration der Säuren bedeutend höher.

Die Anwendung der Nanofiltration auf Stoffsysteme, die vergleichbar sind zu den hier getesteten, sind in der Literatur nicht bekannt.

3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In dem Verbundprojekt Phoxnan waren Bayer Technology Services GmbH (BTS), das Institut für Verfahrenstechnik (IVT) und das Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH als durchführende Institution jeweils eines Teilprojekts beteiligt. Die Zuständigkeiten der drei Projektpartner und damit die Inhalte der Teilprojekte sind in der Abbildung 3.1 dargestellt.

Eine zusätzlich Zusammenarbeit erfolgte mit dem Institut WAR Fachgebiet Abwassertechnik der TU Darmstadt. In dieser Kooperation erfolgte die Auswahl und Bereitstellung der verwendeten Klärschlammaschen und der Aufschluss dieser sowie eine Veröffentlichung der Ergebnisse.

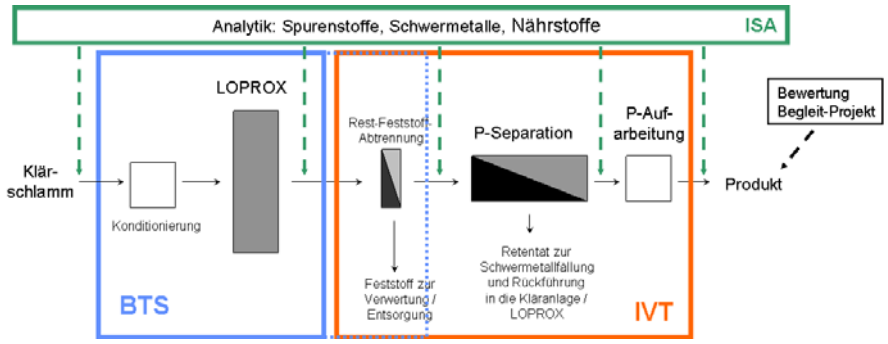


Abbildung 3.1: Aufgabenverteilung innerhalb des Verbundprojektes Phoxnan

4 Planung und Ablauf des Vorhabens

Zu Projektbeginn waren folgende Arbeitsschritte vorgesehen:

1. Auswahl geeigneter Klärschlammtypen unter Berücksichtigung von Relevanz im Hinblick auf die derzeitige und prognostizierte künftige Klärschlammsituation in Deutschland und Europa, und im Hinblick auf die Eignung für das zu entwickelnde Hybridverfahren
2. Untersuchung und Optimierung des LOPROX-Prozesses im Hinblick auf
   a) P-Rücklösung
   b) Eigenschaften des Rest-Feststoffs
   c) Elimination persistenter organischer Spurenstoffe.
3. Aufbau, Untersuchung und Optimierung einer Mikro-/Ultrafiltrationsstufe zur Feststofftrennung
4. Untersuchung der Nanofiltration zur Phosphor-Trennung, insbesondere Membranscreening und Optimierung der Betriebsparameter
5. Phosphor-Aufbereitung (Fällung der gereinigten Phosphor-Lösung)
6. Untersuchung und Optimierung des Gesamtprozesses
7. Toxikologische und quantitative Begleitanalytik zur Bewertung und Steuerung der Aktivitäten
8. Bilanzierung des Verfahrens
9. Kostenschätzung

Eine Änderung des Arbeitsplans im März 2008 wurde insofern vorgenommen, als dass eine zusätzliche Betrachtung der Verfahrenskominationen Hydrolyse - Ultrafiltration - Nanofiltration - Fällung sowie Klärschlammascheeulation - Ultrafiltration - Nanofiltration aufgenommen wurden.

Die Aktivitäten des Instituts für Verfahrenstechnik und damit auch der Inhalt dieses Berichtes umfassten die Punkte 3, 4 und 5 sowie zum Teil 6, 8 und 9.

5 Material und Methoden

5.1 Versuchsvorbereitungen

Die untersuchten Modellsysteme wurden synthetisch hergestellt, indem die in der Tabelle 5.1 erfassten Salze in entsprechenden Konzentrationen in VE-Wasser gelöst wurden, sowie die entsprechenden Mengen der jeweiligen Säuren zugegeben wurden.

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien zur Herstellung der verwendeten Modellsysteme bzw. zur Herstellung der Klärschlammascheeluate

Chemikalie	Zusammensetzung	Hersteller	Reinheit
Phosphorsäure (85%)	H_3PO_4	VWR BDH	> 99%
Schwefelsäure (96%)	H_2SO_4	MERCK	> 99,5%
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$+7 H_2O	MERCK	> 99%
Kupfersulfat	$CuSO_4$+5 H_2O	MERCK	> 99%
Zinksulfat	$ZnSO_4$+7 H_2O	KMF	> 99,5%
Eisensulfat	$FeSO_4$+7 H_2O	MERCK	> 99,5%
Natriumsulfat	$NaSO_4$	KMF	> 99%
Aluminiumsulfat	$Al_2(SO_4)_3$+16 H_2O	Fluka	> 95%
Calciumsulfat	$CaSO_4$+0,5 H_2O	Riedel-de Haen	> 97%
Natronlauge (32%)	NaOH	MERCK	> 99,5%

Neben der Untersuchung der synthetischen Lösungen wurden unterschiedliche reale Stoffsysteme untersucht. Diese waren zum Teil das Produkt der beiden bei BTS durchgeführten Prozessen mit Klärschlammproben unterschiedlicher kommunaler Kläranlagen. Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die Eigenschaften dieser Ausgangsmaterialen. Die Vorbehandlungsmethoden sind zum einen die Niederdrucknassoxidation LOPROX und zum anderen die Anwendung einer sauren Hydrolyse.

Tabelle 5.2: Verwendete reale Stoffsysteme auf der Basis von Klärschlamm (Verwendete Abkürzungen: GS = Grünsalz; AFS = Abfiltrierbare Stoffe)

Probe	Kläranlage	Probenahme	Probenahmeort	Vorbehandlung	AFS [g/L]
FS-Sta-1	Stammheim	Februar 2007	Faulschlamm	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS)	2.5
FS-Sta-2	Stammheim	Februar 2007	Faulschlamm	LOPROX(20 bar, 200°C, 1.5 g/l GS)	2.7
FS-Sta-3	Stammheim	Juni 2007	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS)	4.0
FS-Sta-4	Stammheim	April 2007	Faulschlamm	Saure Hydrolyse (7bar, 150°C, pH 1.5, 1h)	20.7
FS-Sta-5	Stammheim	August 2008	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	Saure Hydrolyse (160°C, pH 1.5, 1h)	
FS-Sta-6	Stammheim	August 2008	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker, verdünnt	Saure Hydrolyse (160°C, pH 1.5, 1h)	
FS-Burg-1	Burg	April 2007	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (12 bar, 160°C, 0.5 g/l GS)	0.9
FS-Burg-2	Burg	April 2007	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (16 bar, 180°C, 0.5 g/l GS)	1.0
FS-Burg-3	Burg	April 2007	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (20 bar, 200°C, 0.5 g/l GS)	0.8
FS-Burg-4	Burg	April 2007	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (28 bar, 280°C, 0.5 g/l GS)	0.8
FS-Bhof-1	Buchenhofen	Mai 2007	Faulschlamm Ablauf Faulturm	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS)	4.1
FS-Bhof-2	Buchenhofen	Juni 2007	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS)	8.8
FS-Bhof-3	Buchenhofen	Mai 2007	Faulschlamm Ablauf Faulturm	Saure Hydrolyse (7bar, 150°C, pH 1.3, 1h)	12.2
ÜS-Bhof	Buchenhofen	Mai 2007	Überschussschlamm Ablauf Eindickzentrifuge	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS)	12.2
VKS-Bhof	Buchenhofen	Mai 2007	Vorklärschlamm Ablauf Eindicker	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS)	6.5
KS-Düren	Düren	Juli 2007	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS)	7.5
FS-Stol-1	Stolberg	Juli 2007	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS)	12.5
FS-Stol-2	Stolberg	Mai 2008	Faulschlamm Ablauf Nacheindicker	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS, direkte Kopplung)	
FS-Ra-1	Rahmedetal	Mai 2008	Kreislauf Faulbehälter	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS, direkte Kopplung)	
FS-Ra-2	Rahmedetal	August 2008	Kreislauf Faulbehälter	Saure Hydrolyse (160°C, pH 1.5, 1h)	
FS-MG	Mönchen-gladbach	Mai 2008	Ablauf Faulbehälter	LOPROX (20 bar, 200°C, kein GS, direkte Kopplung)	

Eine weitere Reihe an Ausgangsmaterialien basierten auf einer Eluation von Klärschlammaschen mit Schwefelsäuren. Drei Klärschlammaschen unterschiedlicher Herkunft wurden mit VE-Wasser gemischt und mit 96%-iger Schwefelsäure (siehe Tabelle 5.1 - verwendete Chemikalien) auf einen pH-Wert von 1,5 gebracht. Die Schwefelsäuretitration wurde jeweils für einen Zeitraum von 3 h durchgeführt. Es wurden drei

unterschiedliche Verdünnungen angewendet: 100 g_{Asche}/L; 10 g_{Asche}/L und 5 g_{Asche}/L. Die jeweils benötigte Menge an Schwefelsäure für die pH-Einstellung ist in Tabelle 5.3 dargestellt. Die hergestellten und untersuchten realen Stoffsysteme auf Basis von Klärschlammasche sind im Überblick in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Benötigte Schwefelsäuremenge zur Einstellung des pH-Werts von 1,5 bezogen auf 1 kg Asche

[ml/kg_{Asche}]	Aschekonzentration 100 g_{Asche}/L	Aschekonzentration 10 g_{Asche}/L	Aschekonzentration 5 g_{Asche}/L
A1	369	393	---
A2	222	246	697
A3	86	---	---

Tabelle 5.4: Verwendete reale Stoffsysteme auf der Basis von Klärschlammasche

Probe	Herkunft	Probenahmeort	Vorbehandlung
A1-1	Al-Asche	Asche nach Verbrennung	Eluation Schwefelsäure (pH 1.5, 100 g_{Asche}/l)
A2-1	Fe-Asche	Asche nach Verbrennung	Eluation Schwefelsäure (pH 1.5, 100 g_{Asche}/l)
A3-1	Ca-Asche	Asche nach Verbrennung	Eluation Schwefelsäure (pH 1.5, 100 g_{Asche}/l)
A1-2	Al-Asche	Asche nach Verbrennung	Eluation Schwefelsäure (pH 1.5, 10 g_{Asche}/l)
A2-2	Fe-Asche	Asche nach Verbrennung	Eluation Schwefelsäure (pH 1.5, 10 g_{Asche}/l)
A2-3	Fe-Asche	Asche nach Verbrennung	Eluation Schwefelsäure (pH 1.5, 5 g_{Asche}/l)

5.2 Feststoffabtrennung

Im Rahmen der Untersuchung zur Feststoffabtrennung im Labormaßstab wurden die beiden Polymermembranentypen UH050 und UP150 der Firma Microdyn Nadir verwendet. Einige Eigenschaften sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Verwendete Ultrafiltrationsmembranen mit den wichtigsten Eigenschaften

Verwendete Membran	MWCO [kDa]	Membranmaterial aktive Schicht	Verträglicher pH-Bereich
UH050	50	hydrophilisiertes Polyethersulfon	0-14
UP150	150	Polyethersulfon	0-14

Die Ultrafiltrationsversuche wurden in zwei Membranrührzellen durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau der Zellen beinhaltet den Einbau einer kreisförmigen Flachmembran auf einer porösen Platten, durch die das Permeat frei abfließen kann und die Installation eines

Magnetrührers unmittelbar über der Membran, aber berührungsfrei mit der aktiven Schicht der Membran.

Zum einen wurde eine Zelle aus Kunststoff und Plexiglas für Membranen einer Fläche von 38,48 cm^2 verwendet. Die hiermit durchgeführten Filtrationen wurden bei einer Rührerdrehzahl von 350 U/min und einem Druck von 1 bar durchgeführt.

Zum anderen wurde eine Edelstahltestzelle verwendet (Abbildung 5.1), die die Verwendung von Flachmembranen mit einer aktiven Fläche von 121 cm^2 erlaubt. In diesem Fall liegt die Stützschicht der Membran auf einer Sintermetallplatte aus Chrom-Nickel-Stahl (1.4404) auf. Ein Feedvolumen von bis zu 1,7 l wird in der zylindrischen Zelle mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt und mit N_2-Gas auf einen definierten Druck gebracht. Das Permeat wird unter der Sintermetallplatte zentral gesammelt. Die Apparatur ermöglicht eine Feed-Probenahme über ein Ventil, so dass mit jeweils einer Feed- und Permeatprobe Rückhalte zu bestimmten Zeitpunkten bestimmt werden.

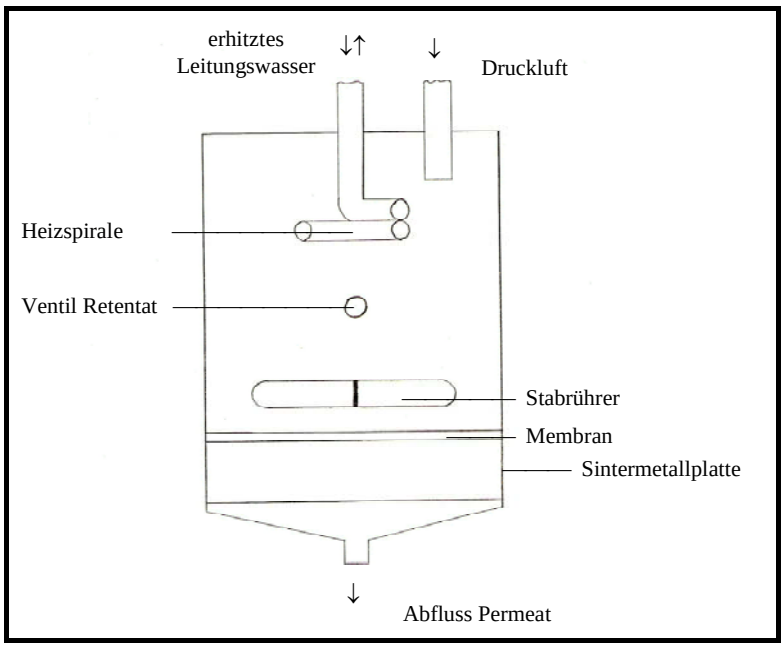


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der Rührzelle zur Untersuchung von Ultrafiltrations- und Nanofiltrations-Flachmembranen

Als Vorbereitung der Ultrafiltrationsexperimente wurden die Membranen 24 h in VE-Wasser eingelegt, und bei Beaufschlagung eines Druckes von 1 bar wurden in der Kunststoff- bzw. Edelstahlzelle jeweils 30 ml bzw. 200 ml 2%iges Methanol und 100 ml bzw. 1000 ml VE-Wasser filtriert.

Zusätzlich zu den Versuchen mit Polymerflachmembranen wurde ein Ein-Kanal-Modul der Firma Atech getestet. Darin wurde eine keramische Ultrafiltrationsmembran des Typs UF50n verwendet, die aus TiO_2 besteht und einen mittleren Probendurchmesser von 50 nm aufweist. Der Innendurchmesser des Membranrohrs beträgt 6 mm und die Länge 500 mm.

Zur Untersuchung dieses Membranmoduls wurde die in Abbildung 5.2 dargestellte Anlage verwendet, die von der Firma Simatec geplant und gebaut wurde. Der Vorlagebehälter fasst

60 l und erlaubte als Doppelwandbehälter in Kombination mit einem Temperiergerät des Typs BW140-6 der Firma E. Braun die Einstellung einer konstanten Temperatur. Mit Hilfe einer frequenzgesteuerten Kreiselpumpe und einem Druckhalteventil in der Retentatleitung können Druck und Volumenstrom unabhängig voneinander im Bereich 0-5 bar sowie 0,4-3 m^3/h geregelt werden. Flüssigkeitsberührende Teile der Anlage sind aus PP, PVDF und Edelstahl der Gruppe V4a gefertigt, so dass die Anlage säurebeständig für pH>1 und Temperaturbeständig bis 80°C bei < 2 bar und bis 60°C bei < 5 bar ist. Die Anlagenkonfiguration erlaubt die Verwendung eines Rezirkulations-betriebs, bei dem Retentat und Permeat in den Vorlagebehälter zurückgeführt werden. Dadurch kann über eine längere Filtrationsdauer die Zusammensetzung des Feed konstant gehalten werden. Eine Aufkonzentrierung und damit die Untersuchung steigender Permeatausbeuten können realisiert werden, indem das Permeat kontinuierlich ausgeschleust wird.

Zur Versuchsauswertung können während der Filtration Feed, Retentat und Permeatproben entnommen werden, sowie die Leitfähigkeit, der pH-Wert, die Volumenströme von Feed, Permeat und Retentat, die Drücke vor der Zelle, im Permeat und im Retentat unmittelbar nach der Zelle, der Füllstand im Vorlagebehälter sowie die Temperaturen in Feed und Permeat erfasst werden. Die Anlage umfasst außerdem eine Einrichtung zur Rückspülung mit Permeat. Dazu wird der Permeatstrom in einem separaten Behälter gesammelt und durch Einsatz von Druckluft in programmierbarem Abstand und Dauer von der Permeatseite durch die Membran rückgespült.

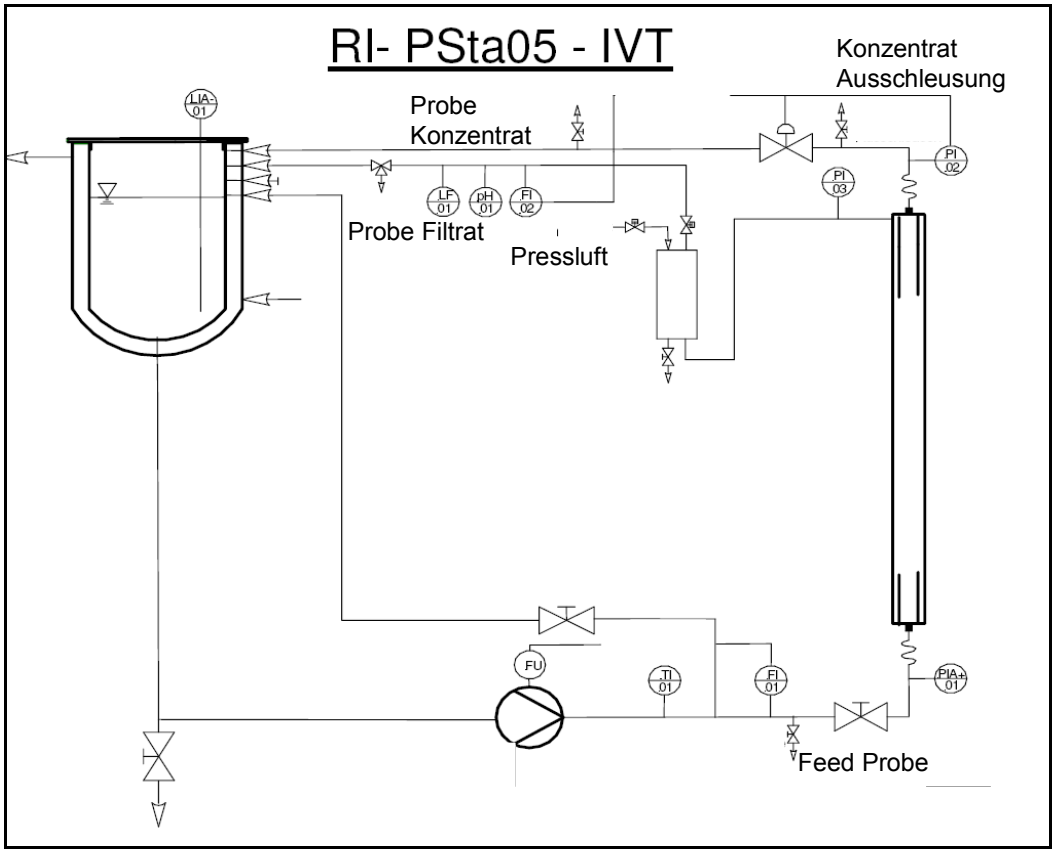


Abbildung 5.2: Aufbau der Pilotanlage zur Ultrafiltration mit keramischen Rohrmodulen.

Es wurden unterschiedliche Stoffsysteme hinsichtlich der Filtrierbarkeit mit Ultrafiltrationsmembranen untersucht, so dass sich die in Tabelle 5.6 dargestellten Versuchsreihen ergaben.

Tabelle 5.6: Überblick über Versuchsreihen zur Untersuchung der Ultrafiltration als Feststoffabtrennung

	Versuchsreihe	**Stoffsysteme**	**Eingesetzte Membranen**
Polymerflachmembranen	1 (nach Loprox)	FS-Burg-1 bis -4 FS-Bhof-1 ÜS-Bhof VKS-Bhof FS-Sta-3 FS-Bhof-2 KS-Düren FS-Stol-1	UP150, UH050
	2 (nach Druckhydrolyse)	FS-Sta-4 FS-Bhof-3	UP150
	3 (Ascheeluate)	A1-1 A1-2 A2-1 A2-2 A3-1	UP150
Keramisches Rohrmodul	1 (nach Loprox)	FS-Ra-1, verdünnt	UF50n
	2 (nach Druckhydrolyse)	FS-Ra-2 FS-Sta-5 FS-Sta-6	UF50n
	3 (Ascheeluate)	A2-2 A2-3	UF50n

5.3 Nanofiltration

Für die Filtrationsversuche zur Nanofiltration wurden die in Tabelle 5.7 aufgeführten Membrantypen verwendet.

Tabelle 5.7: Verwendetet Nanofiltrationsmembranen mit einigen Eingenschaften

Membran-typ	Firma	Material aktive Schicht	Rückhalt	MWCO [Da]	Max P [bar]	Max T [°C]	pH [-]
DK	GE Osmonics	Polyamid	96% ($MgSO_4$)	150-300	40	90	1-11
DL	GE Osmonics	Polyamid	98% ($MgSO_4$)	k.A.	40	90	1-11
G5	GE Osmonics	k.A.	k.A.	500	k.A.	k.A.	k.A.
G10	GE Osmonics	k.A.	k.A.	2650	k.A.	k.A.	k.A.
MPF34	Koch Membrane Systems	k.A.	k.A.	300	k.A.	70	0-14
MPF36	Koch Membrane Systems	k.A.	k.A.	1000	35	70	1-13
NF270	Film Tec Corp. DOW	Polyamid	50% ($CaCl_2$)	k.A.	41	45	2-11
NF90	Film Tec Corp. DOW	Polyamid	>97% ($MgSO_4$)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
NF	Film Tec Corp. DOW	Polypiperazin-amid	>99% ($MgSO_4$)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
NP030*	Microdyn Nadir	Polyethersulfon	80-95% ($NaSO_4$)	k.A.	k.A.	95	0-14

*Die Membranen vom Typ NP030 wurden zum Teil mit einer Elektrolytdoppelschicht (PEI und PSS) beschichtet

Der größte Teil der Nanofiltrationen wurden mit der in Kapitel 5.2 beschriebenen Edelstahlrührzelle durchgeführt. Für einige Versuche zur Variation des Druckes wurde jedoch eine Cross-Flow-Testanlage im Labormaßstab verwendet. In dieser Anlage werden Membranen mit einer Fläche von 55 cm^2 in einer Testzelle radial von außen nach innen überströmt. Das Konzentrat verlässt die Zelle im Mittelpunkt der Membran. Des weiteren wurde für einige Versuche mit einem Spiralwickelmodul des Membrantyps DL die in Abbildung 5.3 dargestellte Anlage verwendet. Der Versuchsaufbau zu den Versuchen mit der direkten Verschaltung von Loprox, Feststoffabtrennung und Nanofiltration ist ausführlich im Abschlussbericht des Teilprojekts der BTS dargestellt. Abbildung 5.4 zeigt noch einmal das Flussschema der direkten Kopplung. Die Nanofiltration ist hier in Form der Edelstahlrührzelle realisiert.

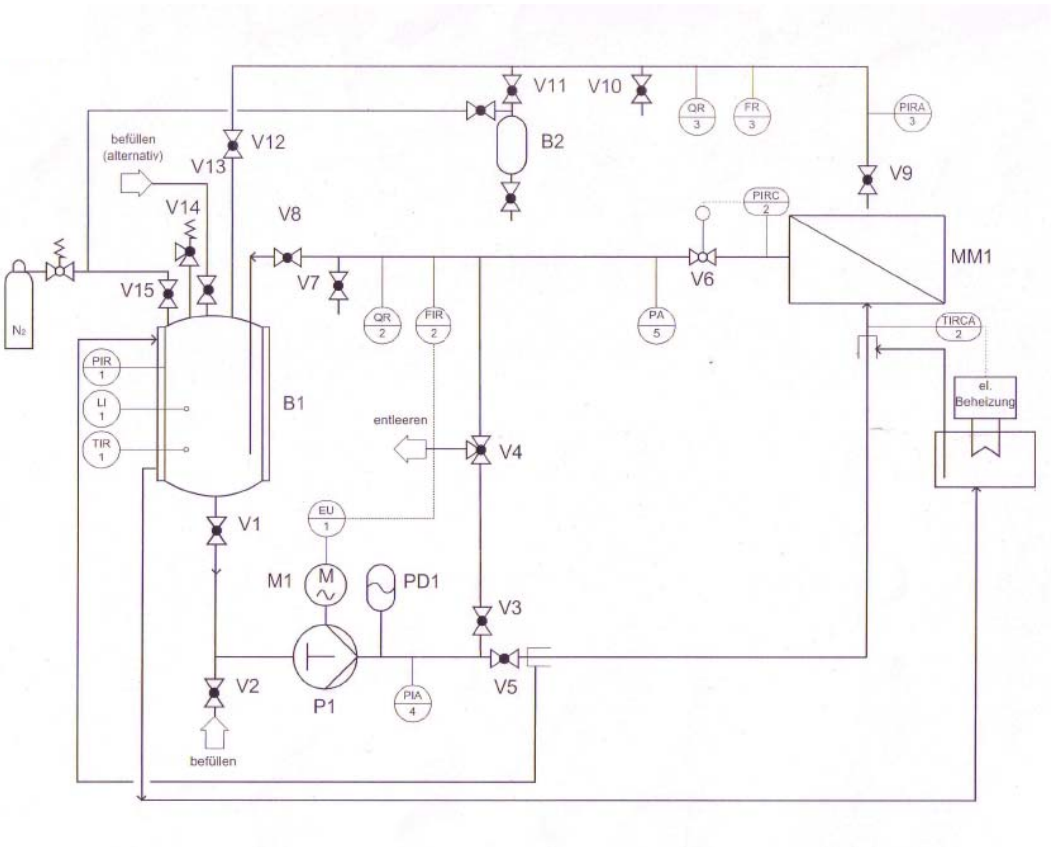


Abbildung 5.3: Fließschema der Cross-Flow-Filtrationsanlage zur Untersuchung des Spiralwickelmodus vom Typ DL

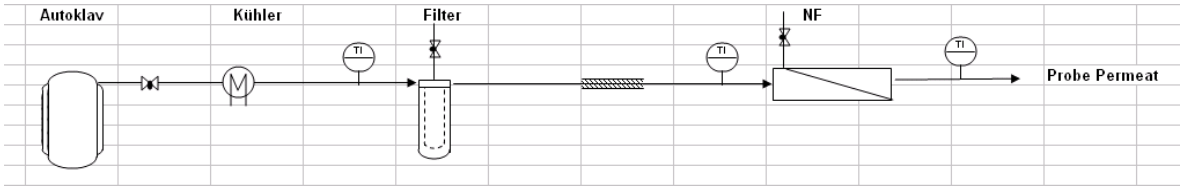


Abbildung 5.4: Schema der direkten Verschaltung der Loprox, Feststoffabtrennung und Nanofiltration

Vor den Versuchen zur Nanofiltration wurden die eingesetzten Membranen zunächst für 24 Stunden in VE-Wasser eingelegt. Des weiteren wurden mit allen eingesetzten Membranen vor den Experimenten Filtrationen von VE-Wasser mit einer stufenweisen Erhöhung des Druckes bis zu einem Druck von 45 bar und von einer $MgSO_4$-Lösung (mit einer Konzentration von 2 g/L) bei einem Druck von 25 bar durchgeführt. Diese dienten zum einen der Konditionierung zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit der eigentlichen Versuchen [Mänttäri 2002] und zum anderen der Charakterisierung der Membranen. Dieselbe Charakterisierung wurde nach Durchführung der Versuche wiederholt, um Einflüsse durch den Versuch auf die Membraneigenschaften abschätzen zu können.

Für die Herstellung der in den Versuchen verwendeten Modellsystemen wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Chemikalien verwendet. Die Herstellung der Modelllösungen

erfolgte auf Basis von VE-Wasser. Alle in den Modellllösungen verwendeten Kationen wurden als Sulfatsalze abgewogen und zugegeben.

5.4 Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung

Es wurden Versuche zur Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) Fällung mit Permeaten der Nanofiltration durchgeführt, und zwar zum einen aus Versuchen mit den auf Klärschlammascheeluaten basierenden Stoffsystemen A1-1 und A2-1 und zum anderen aus Versuchen mit dem Stoffsystem FS-Stol-2. Bei letzterem handelte es sich um ein mit der direkten Kopplung von Loprox und Membranfiltration erzeugtes Permeat.

Die Fällversuche wurden nach folgendem Schema durchgeführt:

- Probenahme der Ausgangslösung zur Konzentrationsbestimmung
- Bereitstellung einer definierten Menge von 250 ml der Ausgangslösung
- Zugabe einer definierten Menge an NH_4Cl (die Menge wurde für die Systeme A1-1 und A2-1 anhand dem je nach Versuch variierenden N:P-Verhältnis bestimmt, für das System FS-Stol-2 wurde kein Ammonium zugegeben, da bereits ein N:P-Verhältnis >6:1 in dem Permeat vorlag)
- pH-Wert-Einstellung durch Zugabe von NaOH
- Zugabe einer definierten Menge an $MgCl_2$ (die Menge wurde anhand dem je nach Versuch variierenden Mg:P-Verhältnis bestimmt)
- Betreiben des Magnetrührers für 5 Minuten bei hoher Frequenz (500 U/min)
- Rührern für eine definierte aber zwischen den Versuchen variierende Dauer bei niedrigen Frequenz (200 U/min)
- Filtration (Filter: Falterfilter Papier, 1575 1/2 langsam, Schleich & Schuell) zur Abtrennung des Fällprodukts
- Probenahme des Permeats
- Trocknung von Filter und Pulver trocknen, Gewichtsbestimmung des Pulvers
- Rücklösung des Pulvers mit Schwefelsäure und Probenahme

6 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse werden in drei Abschnitte unterteilt dargestellt. Zunächst wird die Untersuchung der Ultrafiltration als Verfahren zur Abtrennung der Feststoffe nach einer Vorbehandlung erläutert. Im zweiten Teil folgt eine Darstellung der Ergebnisse zu Versuchen mit der Nanofiltration zur Reinigung des Phosphors und schließlich Versuchsresultate zur Untersuchung der Rückgewinnung des Phosphors als Fällprodukt.

6.1 Feststoffabtrennung

Die Untersuchung der Filtrierbarkeit der unterschiedlichen Stoffsysteme umfasste zwei Versuchsphasen. Im ersten Zeitraum wurden Batchversuche im Labormaßstab mit Hilfe einer Rührzelle durchgeführt. Die zweite Versuchsphase beinhaltete die Inbetriebnahme einer Pilotanlage und die Durchführung von Experimenten mit Membranmodulen.

Untersuchungen im Labormaßstab mit Flachmembranen

Im Labormaßstab wurden zwei unterschiedliche Polymerflachmembranen vergleichend untersucht. Die 90%-Trenngrenze dieser Membranen liegt bei 50kD (UH050) bzw. 150kD (UP150), so dass auch Mikropartikel vollständig zurückgehalten werden. Entscheidender Parameter für die Beurteilung der Filtrierbarkeit der vorbehandelten Klärschlamm- bzw. Kläschlammaschesuspensionen ist die Permeatleistung der Ultrafiltrationsmembranen, die definiert ist als der Permeatvolumenfluss bezogen auf den Druck und die Membranfläche.

Entsprechend den Herstellerangaben ist eine Konditionierung der Ultrafiltrationsmembranen bestehend aus dem Einlegen in VE-Wasser, der Filtration von Methanol und der Filtration von VE-Wasser erforderlich, um eine Quellung und damit Leistungssteigerung zu erreichen und um die Entfernung von herstellungs- sowie konservierungsbedingten Rückständen auf der Membran zu gewährleisten.

Während der Konditionierungsversuche wurde der Permeatfluss für Methanol bzw. Wasser erfasst und damit eine Charakterisierung der einzelnen verwendeten Membranen durchgeführt. Darauf aufbauend ist eine Abschätzung der Variabilität zwischen Membranen des jeweiligen Typen möglich. Abbildung 6.1 bzw. 6.2 zeigt die Permeatleistungen für alle untersuchten Membranen des Typs UP150 bzw. UH050 bei der Filtration von VE-Wasser abhängig von der Permeatausbeute (definiert als das Verhältnis Permeatvolmen, Anfangsfeedvolumen). Die Kurvenverläufe zeigen stark instationäre Phasen zu Beginn und zum Ende der Filtrationen, also in der Nähe einer Ausbeute von 0 bzw. 1. Die näherungsweise stationären Phasen weisen zwischen den unterschiedlichen Membranen zum Teil starke Abweichungen auf und liegen zwischen etwa 100 l/m^{2}hbar und etwa 650 l/m^{2}hbar für die UP150 und zwischen etwa 200 l/m^{2}hbar und etwa 600 l/m^{2}hbar. Analoge Abbildungen zur Filtration von Methanol finden sich im Anhang (Abbildungen A1 und A2).

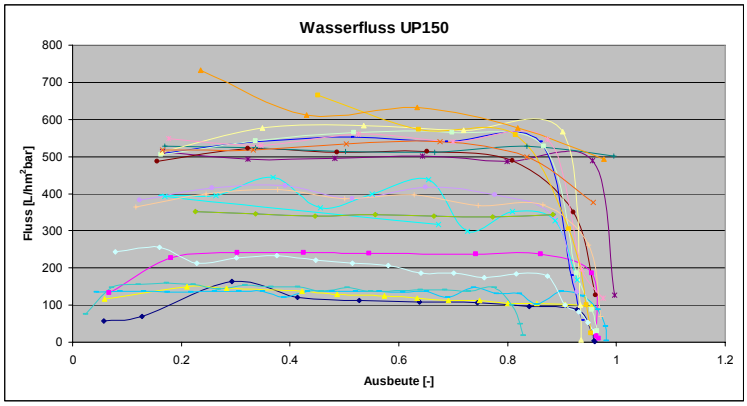


Abbildung 6.1: Permeabilität für die Filtration von VE-Wasser mit 22 unterschiedlichen Membranen des Typs UP150 abhängig von der Permeatausbeute

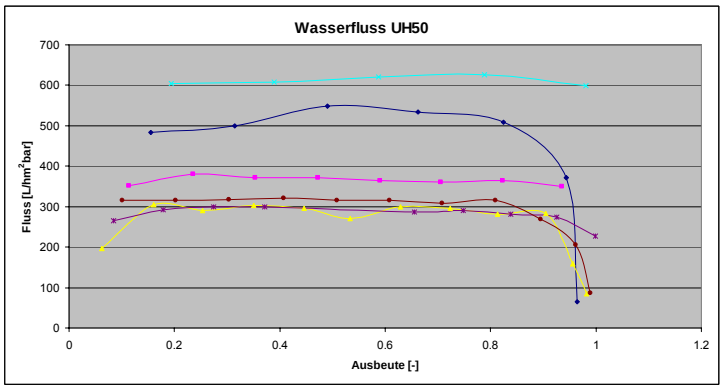


Abbildung 6.2: Permeabilität für die Filtration von VE-Wasser mit 6 unterschiedlichen Membranen des Typs UH50 abhängig von der Permeatausbeute

Die Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen die Variabilität zwischen den Membranproben, indem die Mittelwerte der Permeatleistung für jede Membran sowie für VE-Wasser und Methanol dargestellt werden im Vergleich zum Mittelwert und dem 95%-Konfidenzintervall der Mittelwerte. Dazu wurde für jeden Versuch ein stationärer Bereich ermittelt, aus dem der Mittelwert berechnet wurde, um die Schwankungen zu Versuchsbeginn durch den Druckaufbau sowie am Versuchsende durch eine Limitierung des Flusses aufgrund des geringen Feedvolumens nicht in die Mittelwertbildung einfließen zu lassen. Die stationäre Phase wurde ermittelt als das größte Messintervall bezüglich der Permeatausbeute, für das sich bei einer Erweiterung der Intervallgrenzen weder nach oben noch nach unten eine Erhöhung der Standardabweichung von größer oder gleich 50% ergab (schrittweise Erweiterung des Intervalls um 0,05).

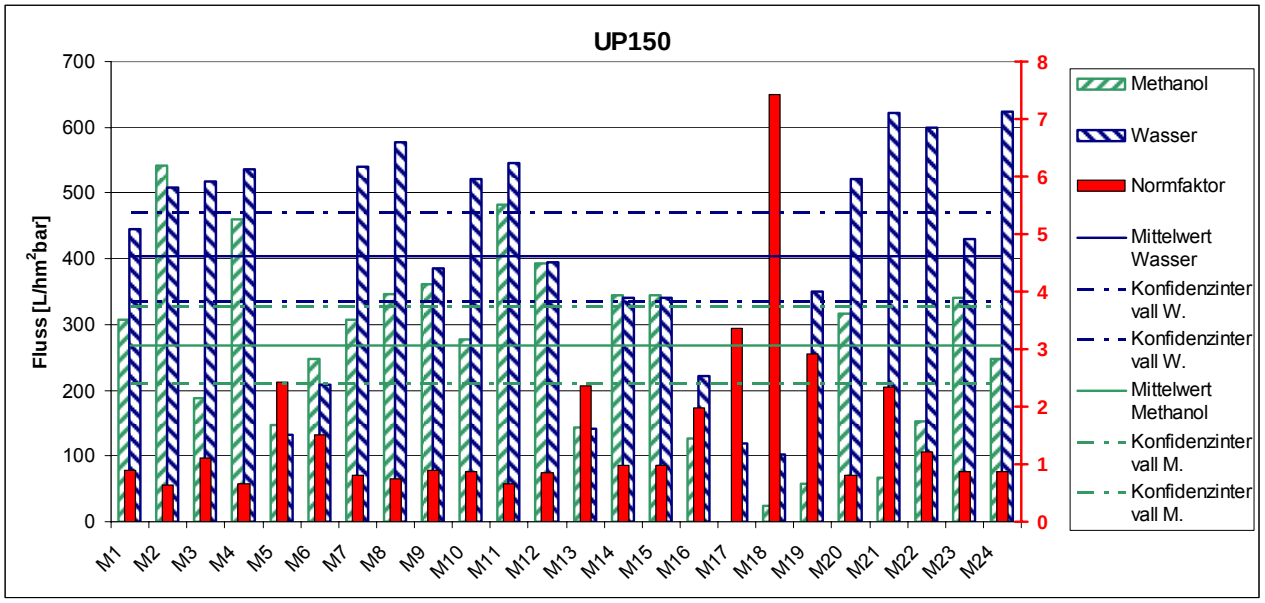


Abbildung 6.3: Mittelwerte des stationären Bereichs von Wasser- und Methanolpermeabilität für die 22 eingesetzten Membranen des Typs UP150 und im Vergleich dazu der Gesamtmittelwert für alle Membranen für den stationären Bereich mit dem 95%-Konfidenzintervall und den Normierungsfaktoren für alle Membranen

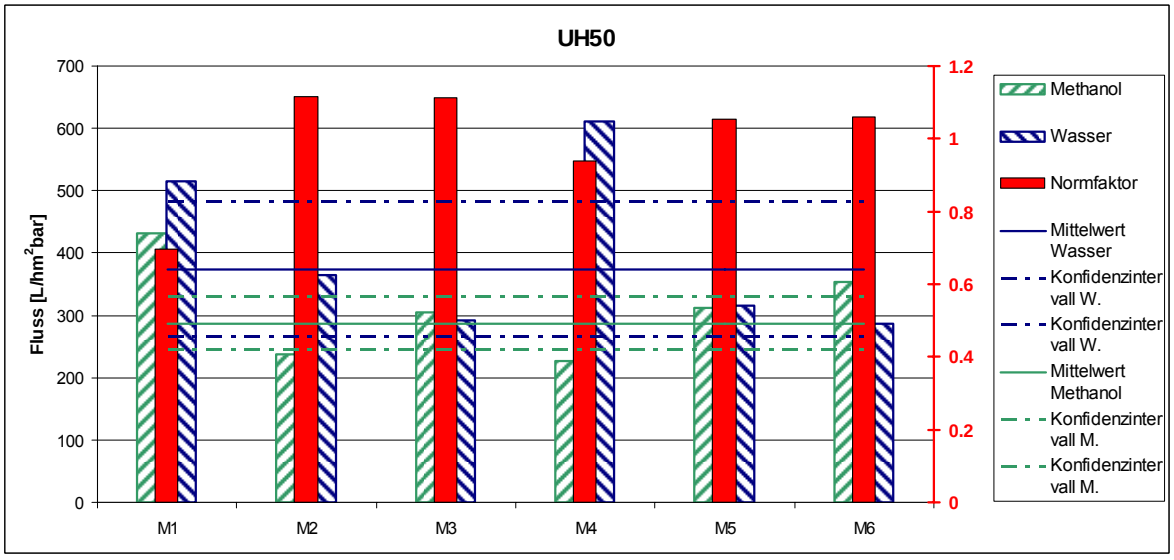


Abbildung 6.4: Mittelwerte des stationären Bereichs von Wasser- und Methanolpermeabilität für die 6 eingesetzten Membranen des Typs UH050 und im Vergleich dazu der Gesamtmittelwert für alle Membranen für den stationären Bereich mit dem 95%-Konfidenzintervall und den Normierungsfaktoren für alle Membranen

Die Abbildungen zeigen eine leichte und nicht eindeutige Tendenz zu einer höheren VE-Wasser-Permeabilität des Membrantyps UP150. Nach den Herstellerangaben liegt die Trenngrenze (MWCO = Molekülgröße, bei der für ungeladene Moleküle ein Rückhalt von 95% bei einem standardisierten Test gemessen wurde in kD=kg/mol) für die Membran UP150 mit 150 kD signifikant höher als für die Membran UH50 (50 kD). Die höhere

Trenngrenze lässt auf eine höhere durchschnittliche Porengröße der Membran schließen und damit eine tendenziell höhere Wasserpermeabilität. Auf der anderen Seite handelt es sich bei dem Membranmaterial der Membran UP150 um Polyethersulfon, während die aktive Schicht der Membran UH50 aus speziell hydrophiliertem Polyethersulfon besteht. Die Hydrophilierung führt zu einer besseren Benetzbarkeit der Membran und damit tendenziell zu einem höheren Wasserfluss. Es ist anzunehmen, dass diese gegensätzlichen Kombinationen der Eigenschaften Hydrophilität und Porengröße (bzw. Trenngrenze) zu den sehr ähnlichen Leistungsfähigkeiten der Membranen führten.

Um aus den durchgeführten Experimenten mit Flachmembranproben eine repräsentative Aussage über die Filtrierbarkeit des jeweiligen Stoffsystems mit dem jeweiligen Membrantyp treffen zu können wurden aufgrund der hohen Variabilität der Membraneigenschaften Normierungsfaktoren für jede Membranprobe berechnet. Der jeweilige Normierungsfaktor wurde berechnet als der Quotient aus dem Mittelwert der Permeatleistungen im stationären Bereich für alle Membranen und dem Mittelwert der Permeatleistungen im stationären Bereich für die jeweilige Membran. Für die durchgeführten Versuche wurde daraufhin die normierte Permeatleistung ermittelt, indem die gemessenen Werte mit dem entsprechenden Normierungsfaktor multipliziert wurden.

Die Anwendung dieses Normierungsfaktors erlaubt eine reproduzierbarere Beurteilung der Filtrierbarkeit der untersuchten Stoffsysteme (zum Vergleich sind im Anhang in Abbildungen A3 bis A10 die entsprechenden Messungen ohne Normierung dargestellt). Abbildung 6.5 zeigt die gemessenen Permeabilitäten für die Faulschlämme der Kläranlage Burg und der Membran UH050, die bei unterschiedlichen Parametereinstellungen mit der LOPROX vorbehandelt wurden. Es zeigt sich hier wie bei den weiteren untersuchten nassoxidierten Klärschlämmen (Abbildungen 6.6 bis 6.10), dass zu Beginn eine starke Reduzierung des Flusses stattfindet, die dann nach relativ kurzer Zeit in einen nahezu konstanten Bereich übergeht. Für die Parametervariation anhand der Faulschlämme der Kläranlage Burg ist kein deutlicher Einfluss auf die Filtrierbarkeit zu erkennen. Die Permeabilitäten für die bei 28 bar und 280°C (FS-Burg-4) nassoxidierten Faulschlämme sind für die Membran UP150 in allen Messwerten niedriger als für die Parametereinstellungen 1 und 2 (12 bar/160°C bzw. 16 bar/180°C). Aufgrund der insgesamt trotz Normierung noch relativ hohen Schwankungen ist keine eindeutige Abhängigkeit feststellbar. Bei den Messungen mit der Membran UH050 sind die Permeabilitäten auch für unterschiedliche Parametereinstellungen in einem relativ engen Bereich. Es wären bei höheren Drücken und höheren Temperaturen aufgrund des erhöhten Aufschlusses organischer Komponenten bessere Filtrierbarkeiten und damit höhere Permeabilitäten zu erwarten. Es scheint aber nach den Messungen, dass dieser Einfluss so gering ist, dass die Variabilität zwischen unterschiedlichen Membranproben stärkere Auswirkungen hatte.

Für mit der LOPROX vorbehandelte Klärschlämme konnten die höchsten Permeatleistungen für den Messbereich mit nahezu konstantem Fluss für Schlämme der Kläranlage Burg und der Membran UP150 gemessen werden und betrugen zwischen 400 und 500 L/m^2hbar (Abbildung 6.5). Für die Klärschlämme der Kläranlage Stammheim, Burg und einem Faul- sowie Vorklärschlamm der Kläranlage Buchenhofen wurden Permeabilitäten von über 200

L/m^{2}hbar gemessen. Für den Überschuss- und Faulschlamm aus Buchenhofen sowie Vorklärschlamm und den Schlämmen aus Düren und Stolberg wurden Filtrationen mit dem Membrantyp UH050 Permeabilitäten von über 50 L/m^{2}hbar gemessen.

Ein signifikanter Leistungsunterschied zwischen den beiden Membrantypen konnte nicht festgestellt werden. Als untere Grenze und damit Annahme im schlechtesten Fall für die Permeabilität ergibt sich damit auch für hohe Konzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen und hohen Permeatausbeuten ein Wert von 50L/m^{2}hbar.

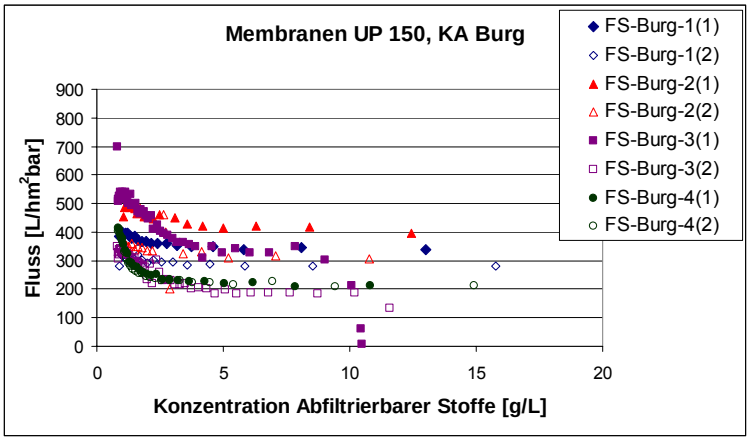


Abbildung 6.5: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlage Burg mit unterschiedlicher Parametereinstellung der LOPROX als Vorbehandlung gemessen mit der Membran UP150

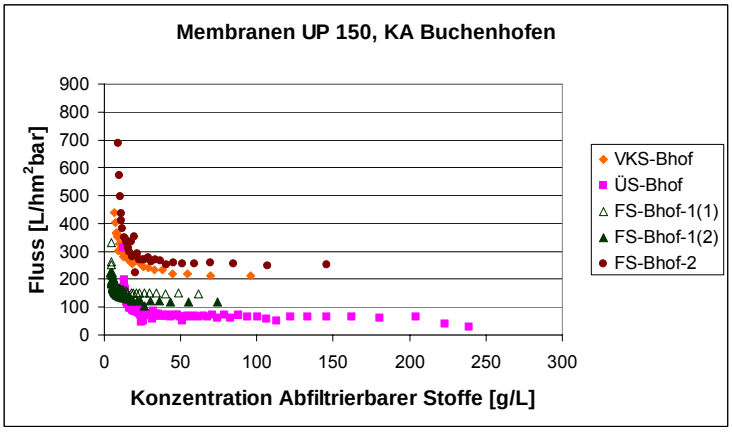


Abbildung 6.6: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Vorklär-, Überschuss und Faulschlamm der Kläranlage Buchenhofen nach Vorbehandlung durch die LOPROX gemessen mit der Membran UP150

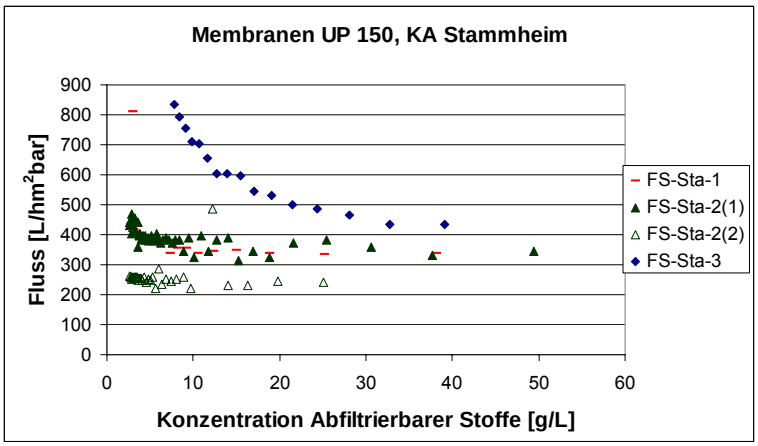


Abbildung 6.7: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlage Stammheim nach Vorbehandlung durch die LOPROX gemessen mit der Membran UP150

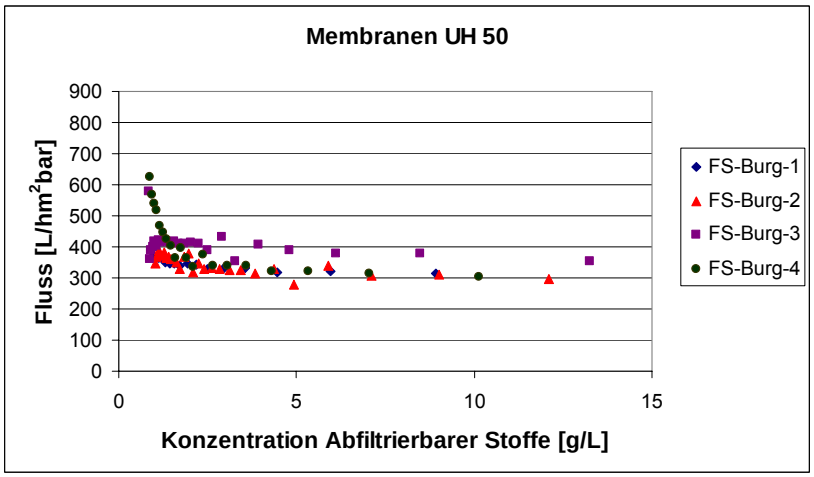


Abbildung 6.8: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlage Burg mit unterschiedlicher Parametereinstellung der LOPROX als Vorbehandlung gemessen mit der Membran UH050

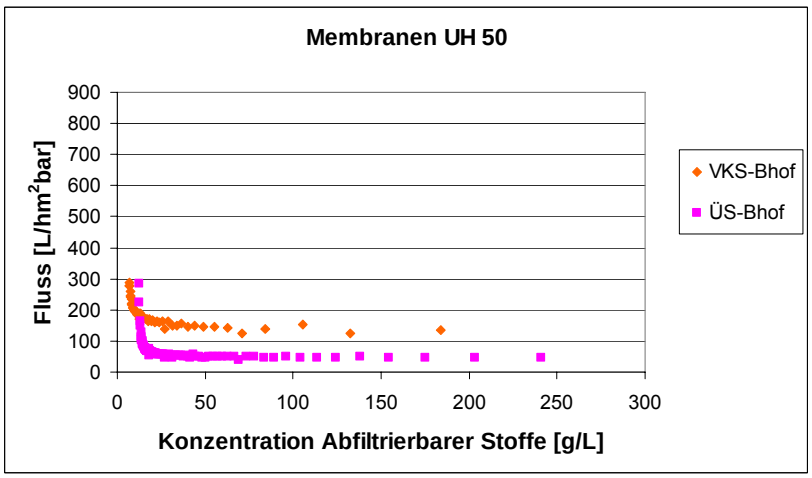


Abbildung 6.9: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Vorklär- und Überschussschlamm der Kläranlage Buchenhofen nach Vorbehandlung durch die LOPROX gemessen mit der Membran UH050

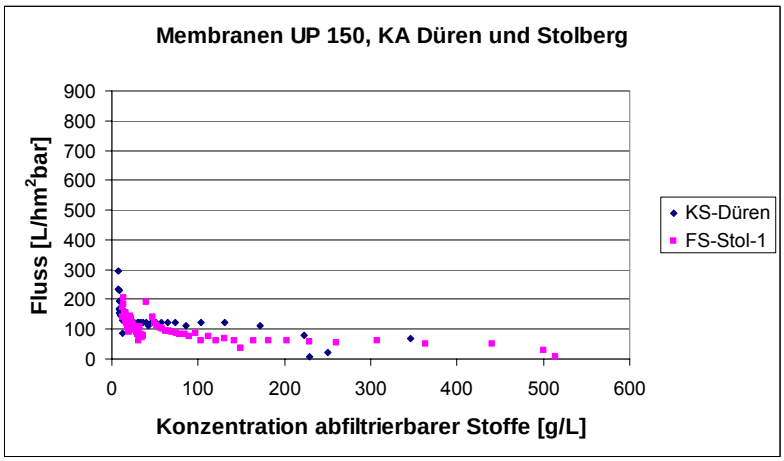


Abbildung 6.10: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlagen Düren und Stolberg nach Vorbehandlung durch die LOPROX gemessen mit der Membran UP150

Der Einfluss der Nassoxidation als Vorbehandlung auf die Eigenschaften der Klärschlamms und vor allem die Filtrierbarkeit zeigt sich deutlich im Vergleich der bisher dargestellten Messungen für mit LOPROX vorbehandelte Schlämme und den in Abbildung 6.11 dargestellten Permeabilitäten für die Membran UP150 und Klärschlämme, die nach dem alternativen Verfahrenskonzept mit einer sauren Hydrolyse behandelt wurden. Hier liegt die Permeabilität deutlich niedriger, und zwar zwischen 5 und 110 L/m^{2}hbar mit einer sehr starken Reduzierung für den Faulschlamm aus der Kläranlage Stammheim zu Beginn des Versuchs.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der hohe Abbau organischer Komponenten durch die LOPROX die Filtrierbarkeit wesentlich steigern kann im Vergleich zu einer Druckhydrolyse. Der Permeabilitätsverlust zu Beginn der Versuche lässt auf Verblockungen der Membran schließen, was im Fall der Druckhydrolyse als Vorbehandlung deutlich stärker ausgeprägt ist. Dennoch ließ sich auch für die mit der sauren Hydrolyse vorbehandelten Schlämme eine stabile Filtration bis zu einer relativ hohen Konzentration an abfiltrierbaren Stoffen (größer als 150g/L) erreichen, wenn auch bei relativ niedrigen Flüssen.

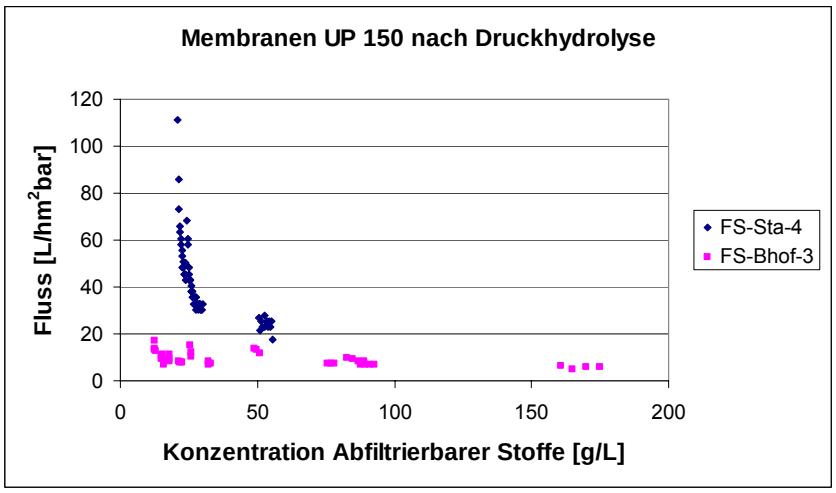


Abbildung 6.11: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlagen Stammheim und Buchenhofen nach Vorbehandlung durch eine saure Druckhydrolyse gemessen mit der Membran UP150

Die Ergebnisse der Filtration der Klärschlammascheeluate, die jeweils nach einer Vordekantierung mit einer Sedimentationszeit von 10 min, durchgeführt wurde, ist in den Abbildungen 6.12 und 6.13 dargestellt. Es handelt sich dabei um zwei unterschiedlich stark verdünnte Klärschlammascheeluate, im Fall A1-1 bis A3-1 wurde 100g/L Klärschlammasche aufgeschlossen, im Fall A1-2 und A2-2 10g/L. Für die höhere Konzentration, also niedrigere Verdünnung, wurden aufgrund der höheren Feststoffgehalten wesentlich geringere Permeabilitäten abhängig von der Permeatausbeute gemessen als für die niedrigere Verdünnung. In beiden Fällen war eine Filtration bis zu einer Ausbeute von mindestens 85% möglich.

Die Permeatleistung lag nach einer starken Permeabilitätsabnahme zu Beginn der Filtrationen zwischen 1 und 50 L/m^{2}hbar für 100g/L mit Ausnahme einiger Messpunkte für das Eluat A1-1, die kleiner als 1 L/m^{2}hbar waren. Für die höhere Verdünnung wurden Permeatleistungen zwischen 50 und 600 L/m2hbar gemessen.

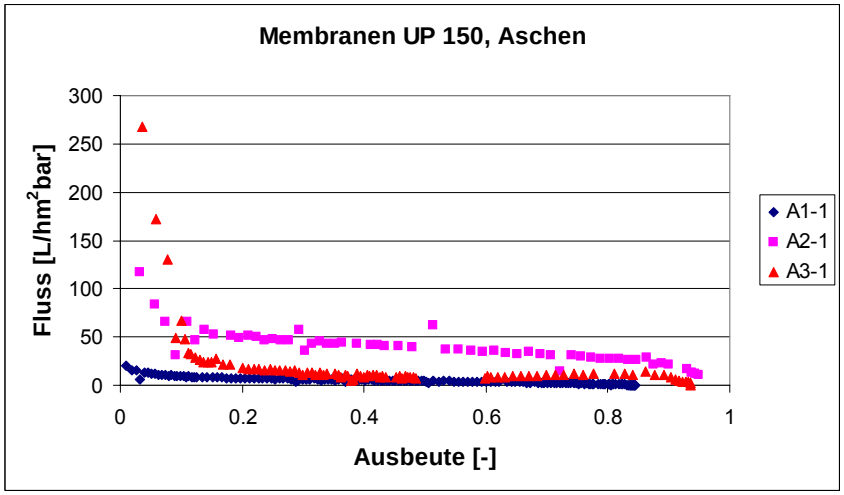


Abbildung 6.12: Permeabilität in Abhängigkeit der Permeatausbeute für Klärschlammascheeluate der Konzentration 100g/L gemessen mit der Membran UP150

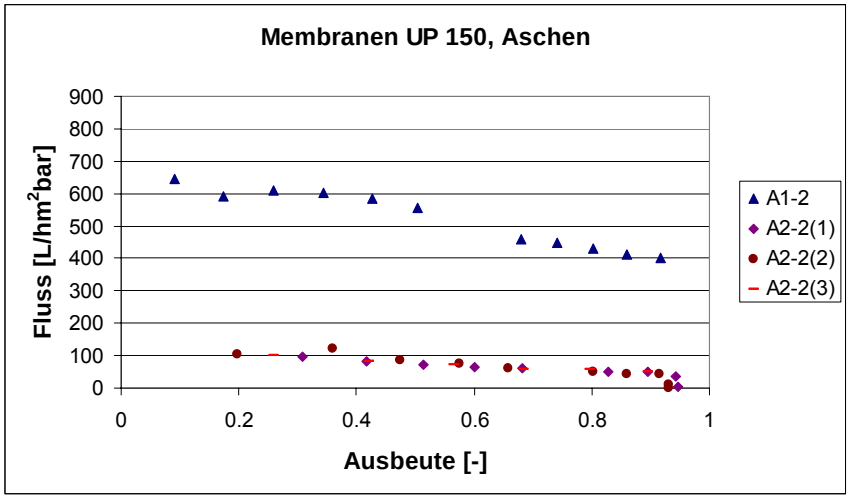


Abbildung 6.13: Permeabilität in Abhängigkeit der Permeatausbeute für Klärschlammascheeluate der Konzentration 10g/L gemessen mit der Membran UP150

Insgesamt zeigte diese Versuchsreihe zur Untersuchung der Filtrierbarkeit der realen Stoffsysteme, dass für alle drei möglichen Verfahrenskonzepte eine stabile Filtration mit Ultrafiltrationsmembranen bis hin zu einer Ausbeute von mindestens 85% möglich ist. Die Permeatleistung unterschied sich allerdings stark zwischen den unterschiedlichen Systemen und weist auch für Membranen desselben Typs Variationen auf. Untere Grenzen und nach den vorliegenden Versuchen sicher erreichbare Permeatleistungen sind für mit der LOPROX vorbehandelte Schlämme 50 L/m^{2}hbar, für Schlämme nach der sauren Druckhydrolyse 5 L/m^{2}hbar, für Klärschlammascheeluate mit einer Aschekonzentration von 100 g/L 1 L/m^{2}hbar und für Klärschlammaschen mit einer Aschekonzentration von 10 g/L 50 L/m^{2}hbar.

Untersuchungen mit keramischen Ultrafiltrationsmembranen als Rohrmodul

In der zweiten Versuchsphase wurden weitere Stoffsysteme in einem größeren Maßstab untersucht unter Einsatz eines keramischen Rohrmoduls.

Im Rahmen des Projektes wurde zur Durchführung dieser Versuchsreihen eine Pilotanlage Inbetrieb genommen. Die Pilotanlage wurde entsprechend der Anforderungen für die Durchführung der Untersuchungen des Phoxnan-Projekts geplant. Entscheidende Punkte waren hierbei die Realisierung von pH- und Temperaturbeständigkeit. Der pH-Wert liegt aufgrund der Anforderungen der Nanofiltration und der Vorbehandlungsmethoden Loprox, saure Hydrolyse bzw. Klärschlammascheeluation im Bereich 1-2, so dass die fluidberührenden Komponenten aus Materialien gewählt wurden, die ab einem pH-Wert von 1 stabil sind.

Die Durchführung der Ultrafiltration bei erhöhter Temperatur ist aufgrund der hohen Temperaturen im Falle der Loprox und saurer Hydrolyse eine Optimierungsmöglichkeit der

Filtrierbarkeit, so dass die Werkstoffauswahl unter Berücksichtigung einer Temperaturbeständigkeit bis 80°C durchgeführt wurde.

Außerdem wurde bei der Auslegung der Versuchsanlage auf eine hohe Flexibilität hinsichtlich der realisierbaren Volumenströme, Drücke und einzusetzenden Mindest-feedmenge geachtet. Mit den möglichen Volumenströmen von 0,4 - 3 m^3/h können unterschiedliche Modultypen untersucht werden. Das geringe Totraumvolumen der Anlage erlaubt es, die Anlage auch mit kleinen Mengen von 10 L zu betreiben, so dass die Vorbehandlungsuntersuchungen auch mit Anlagen im Labormaßstab durchgeführt werden können. Andererseits erlaubt der Vorlagebehälter mit 60 L, die Möglichkeit zur Feed-und-Bleed-Regelung und der Einsatz von Membranmodulen die Durchführungen von Versuchen im Pilotmaßstab.

Zur Durchführung der Versuchsreihen mit den drei unterschiedlichen Ausgangsmaterialien - Produkt der Loprox, Produkt der sauren Hydrolyse und Klärschlammascheeluat - wurde das Membranmaterial vom Typ UF50n gewählt, das einen mittleren Porendurchmesser von 50 nm aufweist. Diese Porengröße entspricht einem Molekulargewicht in der Größenordnung von etwa 100 kDa.

Diese relativ kleine Porengröße erlaubt eine sehr weitgehende Elimination von Partikeln, so dass die Anforderungen an die Vorbehandlung vor der Nanofiltration eingehalten werden können.

Es wurden Untersuchungen zu allen drei Typen an realen Medium durchgeführt, also vorbehandelte Klärschlämme (Loprox: das Stoffsystem FS-Ra-1, Druckhydrolyse: die drei Stoffsysteme FS-Ra-2, FS-Sta-5 und FS-Sta-6) und Klärschlammascheeluate (A2-2, A2-3).

Anhand des Stoffsystems Klärschlammasche wurde der Betriebspunkt untersucht, bei dem Untersuchungen mit allen drei Medien, für längere Zeitintervalle und bei steigender Aufkonzentrierung durchgeführt wurden. Dazu wurde das Klärschlammascheeluat ausgewählt, da dieses Stoffsystem am besten verfügbar war und in den Vorversuchen im Labormaßstab gezeigt wurde, dass die Filtrierbarkeit für dieses Stoffsystem am schlechtesten war. Somit wurde vom problematischsten Fall ausgegangen, um zu verhindern, dass die Membranleistung überschätzt wurde.

Abbildung 6.14 zeigt die gemessenen Permeatflüsse abhängig vom Druck und dem Volumenstrom. Es zeigte sich bei Steigerung des Druck ein zunächst linearer Anstieg des Flusses für die Filtration des Klärschlammascheeluats A2-2 (blaue Rauten), der relativ gut übereinstimmte mit der Druckabhängigkeit des Permeatflusses von VE-Wasser (violette Linie). Für einen Druck der etwa in dem Intervall 2,5 bis 3 bar liegt, nimmt die Steigung des Permeatflusses abhängig vom Druck jedoch ab. Der Fluss, ab dem kein linearer Zusammenhang mehr zwischen Druck und Permeatfluss besteht, wird in der Literatur als "Critical Flux" beschrieben und wird auf Verblockungsphänomene zurückgeführt. Es wurde beobachtet, dass die Leistungsfähigkeit der Membran über der Zeit bei einem Betrieb oberhalb dieses Betriebspunktes signifikant herabgesetzt ist [Mänttäri 2000].

Die Versuche zur Ermittlung der in Abbildung 6.14 dargestellten Versuchsergebnisse wurden mit einem Rückspülintervall von 8 Minuten ermittelt. Es zeigte sich, dass der instationäre Bereich des Permeatflusses nach der Rückspülung mit höherem transmembranen Druck kleiner wurde. Um diesen Effekt auszugleichen, wurden bei der Auswertung der in der Abbildung 6.14 (und im Anhang Abbildungen A11 bis A20) gezeigten Ergebnisse die arithmetischen Mittel des Flusses der letzten 60 Sekunden vor den jeweiligen Rückspülungen verwendet. Diese arithmetischen Mittel wurden wiederum für etwa 5 Zyklen gemittelt.

Aufbauend auf den Ergebnissen wurden die weiteren Versuche bei einem Druck nach der Membranzelle von 2 bar durchgeführt, was einem transmembranen Druck von etwa 2,1 bar entspricht und damit unter dem minimalen kritischen Wert von 2,5 liegt.

Der Einfluss des Volumenstroms ist nach den ermittelten Ergebnissen nicht signifikant. Daraufhin wurde für die Durchführung der Versuchsreihen die von der Firma Atech empfohlene Überströmgeschwindigkeit über der Membran von 4 m/s eingestellt, was bei dem verwendeten Modul einem Volumenstrom von 400 L/h entspricht. Bei allen durchgeführten Versuchen wurde eine Temperatur von 30°C eingestellt.

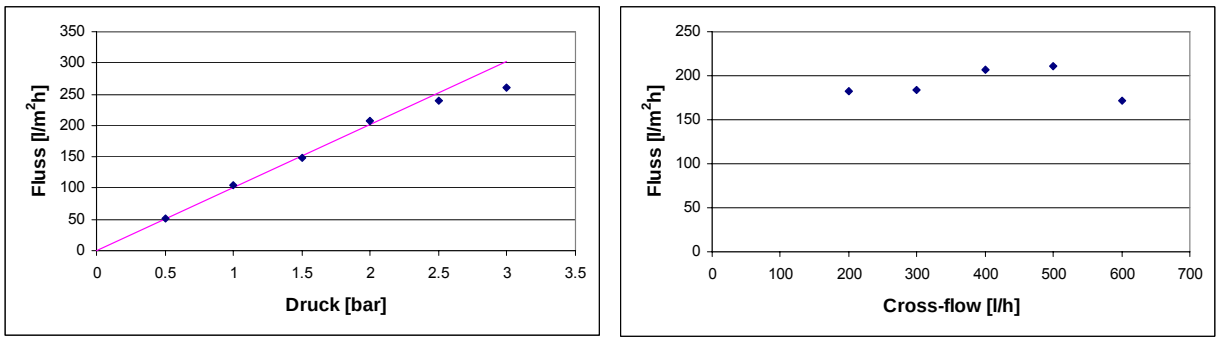


Abbildung 6.14: Permeatfluss abhängig vom transmembranen Druck (Abbildung links) für VE-Wasser (violette Linie) und für das Klärschlammascheeluat A2-2 (blaue Rauten) sowie Permeatfluss abhängig vom Volumenstrom (Abbildung rechts) für das Klärschlamm-ascheeluat A2-2

Die Filtrationsergebnisse der fünf unterschiedlichen Stoffsysteme unter Anwendung der Betriebseinstellungen 2,1 bar transmembraner Druck und 400 L/h Volumenstrom sind in den Abbildungen 6.15 bis 6.21 dargestellt.

Bei den Versuchen wurde jeweils zunächst über ein längeres Zeitintervall die Konzentration des Feed konstant gehalten, indem der Rezirkulationsmodus der Anlage eingesetzt wurde. Dabei wird das Permeat und Retentat in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Es erlaubt die Untersuchung des Einflusses einer gleichbleibenden Feed-Zusammensetzung auf die Filtrationseffizienz und die Simulation eines kontinuierlichen Prozesses über eine längere Zeit.

Anschließend wurde eine Aufkonzentrierung erreicht, indem das Permeat kontinuierlich aus dem System entfernt wurde. Damit wurde der Einfluss der Permeatausbeute auf die

Filtrierbarkeit untersucht. Teilweise wurde die Aufkonzentrierungsphase durch ein weiteres Zeitintervall mit Rezirkulationsmodus unterbrochen, um wiederum das Langzeitverhalten der Filtration bei der jeweiligen Permeatausbeute abzubilden. Die Aufkonzentrierung diente außerdem zur Gewinnung des Permeats, die erforderlich war, um die Bereitsstellung von Ausgangsmaterial für die Nanofiltrationsexperimente zu gewährleisten.

Hier wurde analog zu dem oben dargestellten Versuch der stationäre Bereich des Permeatflusses jeweils 60 Sekunden vor einer Rückspülung zugrunde gelegt, aber für alle durchgeführten Intervalle über der Zeit aufgetragen. Die Aufkonzentrierung wurde wie folgt berechnet:

$$Aufkonzentrierung = 1 - \frac{c_{Feststoff,\alpha}}{c_{Feststoff,t}},$$

wobei $c_{Feststoff,\alpha}$ definiert ist als die Feststoffkonzentration zu Beginn der Filtration und $c_{Feststoff,t}$ als die Feststoffkonzentration zum Zeitpunkt t.

In den Filtrationsversuchen für das Klärschlammascheeluat A2-3 und das Loproxprodukt FS-Ra-1 wurde ein Rückspülintervall von 16 min gewählt und eine Spüldauer von 12 s (davon 10 s Rückspülung, jeweils 1 s Haltezeit vor und nach der Rückspülung).

Der flächen- und druckbezogene Permeatfluss lag für die Filtration des Klärschlammascheeluats A2-3 für die gesamte Filtrationsdauer oberhalb von 100 l/m^{2}hbar. Es wurden bei einer Aufkonzentrierung von 0 bzw. 0,5 jeweils längere Filtrationsintervalle von etwa 24 h durchgeführt. Insgesamt konnte keine signifikant sinkende Tendenz festgestellt werden.

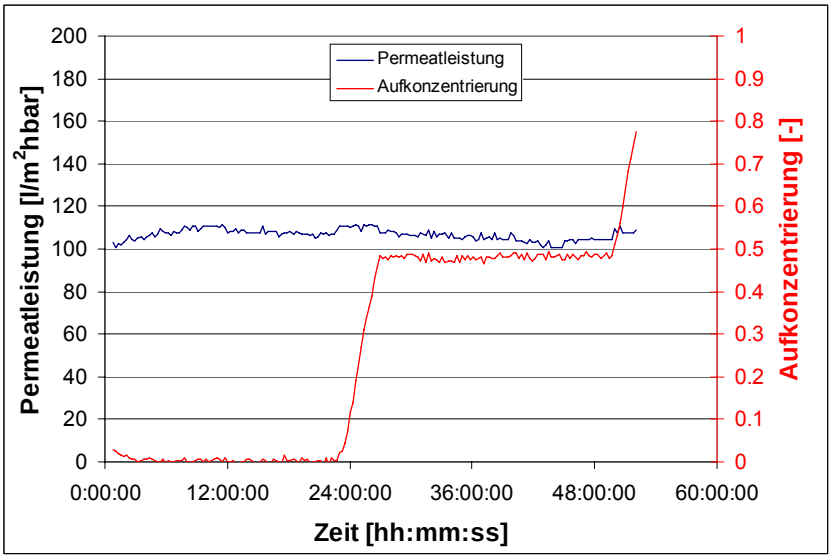


Abbildung 6.15: Filtration des Klärschlammsscheeluats A2-3 bei einem transmembranen Druck von 2,1 bar, einem Volumenstrom von 400 L/h sowie einem Rückspülintervall von 16 min.

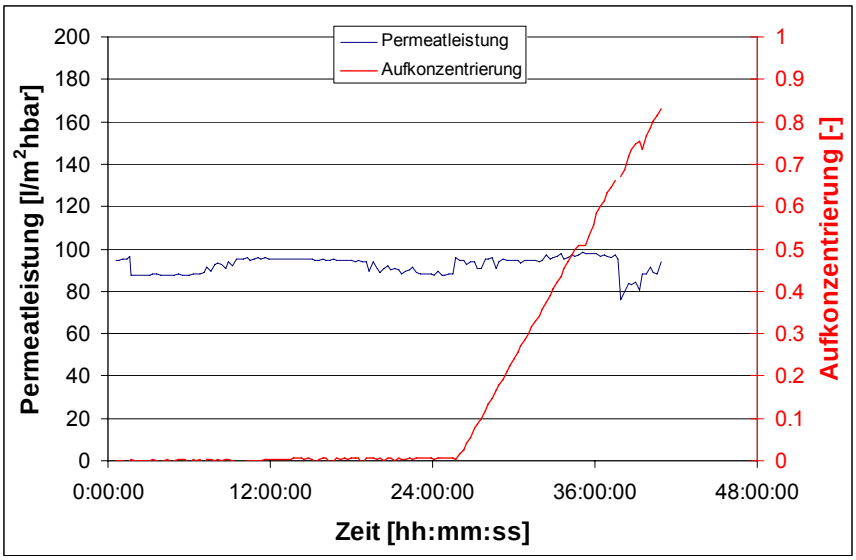


Abbildung 6.16: Filtration des mit Loprox vorbehandelten Klärschlamms FS-Ra-1 bei einem transmembranen Druck von 2,1 bar, einem Volumenstrom von 400 L/h sowie einem Rückspülintervall von 16 min.

Für die Filtration des mit der Loprox vorbehandelten Klärschlamm FS-Ra-1 wurde eine Permeatleistung zwischen 80-100 l/m^{2}hbar gemessen. Nach 36 h bei einer Aufkonzentrierung von 0,75 wurde ein deutlicher Leistungsabfall festgestellt, der jedoch nur kurz andauerte. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Versuch aus anlagentechnischen Gründen für einige Stunden unterbrochen. Aufgrund der Tatsache, dass trotz weiter steigender Aufkonzentrierung die Permeatleistung wieder anstieg, kann davon ausgegangen werden, dass der Leistungsabfall keine Limitierung durch die Aufkonzentrierung darstellt, sondern dass sich durch den Stillstand der Filtration ein Belag auf der Membran gebildet hat, der bei erneutem Start der Filtration durch die wieder aufgebaute Überströmung und die periodisch durchgeführte Rückspülung abgebaut wurde.

Im Gegensatz zu dem stabilen Betrieb, der für die exemplarischen Proben der Stoffsysteme Loprox-Produkt und Klärschlammascheeluat erreicht werden konnte, wurde für den mit einer sauren Hydrolyse bei 160°C vorbehandelten Klärschlamm FS-Ra-2 eine signifikant sinkende Tendenz für die Permeatleistung festgestellt (Abbildung 6.17). Hierbei wurden dieselben Bedingungen wie bei den vorigen Versuchen angewendet (2,1 bar Druck, 400 L/h Volumenstrom und Rückspülintervall von 16 min). Somit fiel die anfangs auftretende Permeatleistung von etwa 150 l/m^{2}hbar auf etwa 45 l/m^{2}hbar nach einer Filtrationszeit von 101 h. Dieser deutliche Abfall des Permeatflusses lässt auf eine Belagbildung auf der Membran schließen, die durch die Überströmung und die Rückspülung nach jeweils 16 Minuten nicht ausreichend reduziert werden konnte. Nach einer chemischen Reinigung mit dem enzymatischen Reinigungsmittel Asiral UF106 der Firma Atech konnte eine vollständige Wiederherstellung der Filtrierbarkeit erreicht werden (Abbildung 6.18).

Insgesamt kann anhand der gemessenen Permeatflüsse für mit einer sauren Hydrolyse vorbehandelten Klärschlamme geschlossen werden, dass bis zu einer Aufkonzentrierung

von 0,5 ein stabiler Betrieb bei einem Permeatfluss von über 100 l/m^{2}hbar ausgegangen werden kann. Insgesamt zeigte sich jedoch eine leicht sinkende Tendenz der Leistung mit höherer Aufkonzentrierung, die jedoch auch bei deutlich erhöhter Aufkonzentrierung nur im Falle des Stoffsystems FS-Sta-5 unter den Wert von 100 l/m^{2}hbar fiel (6.18 bis 6.20).

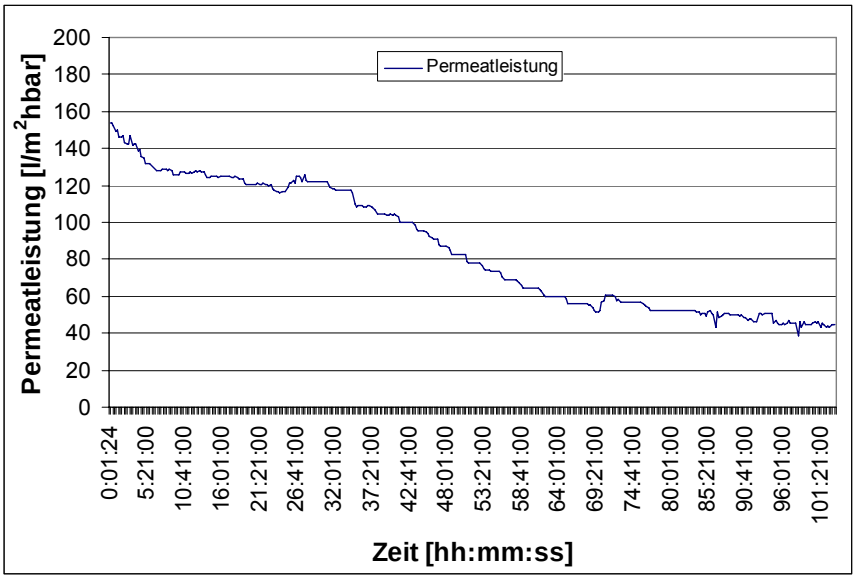


Abbildung 6.17: Filtration des Stoffsystems FS-Ra-2 (mit saurer Hydrolyse vorbehandelter Klärschlamm) bei einem transmembranen Druck von 2,1 bar, einem Volumenstrom von 400 L/h sowie einem Rückspülintervall von 16 min, ohne Aufkonzentrierung.

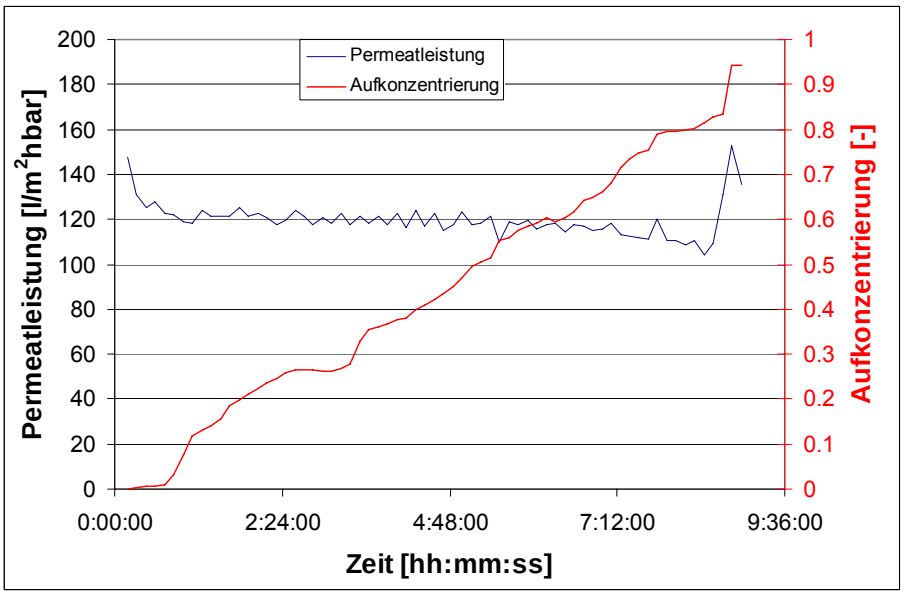


Abbildung 6.18: Filtration des Stoffsystems FS-Ra-2 (mit saurer Hydrolyse vorbehandelter Klärschlamm) bei einem transmembranen Druck von 2,1 bar, einem Volumenstrom von 400 L/h, nach chemischer Reinigung und bei einem Rückspülintervall von 8 Minuten

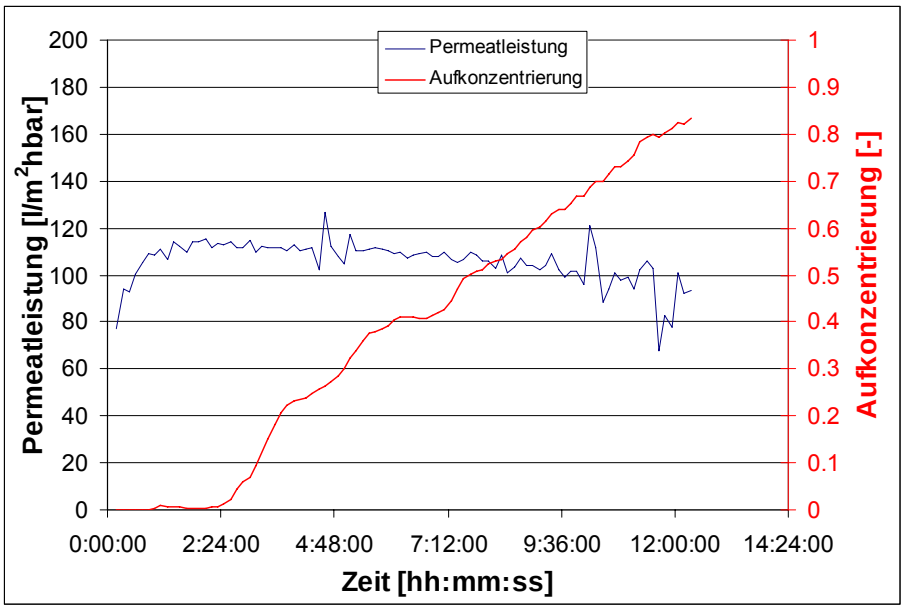


Abbildung 6.19: Filtration des Stoffsystems FS-Sta-5 (mit saurer Hydrolyse vorbehandelter Klärschlamm) bei einem transmembranen Druck von 2,1 bar, einem Volumenstrom von 400 L/h, nach chemischer Reinigung und bei einem Rückspülintervall von 8 Minuten

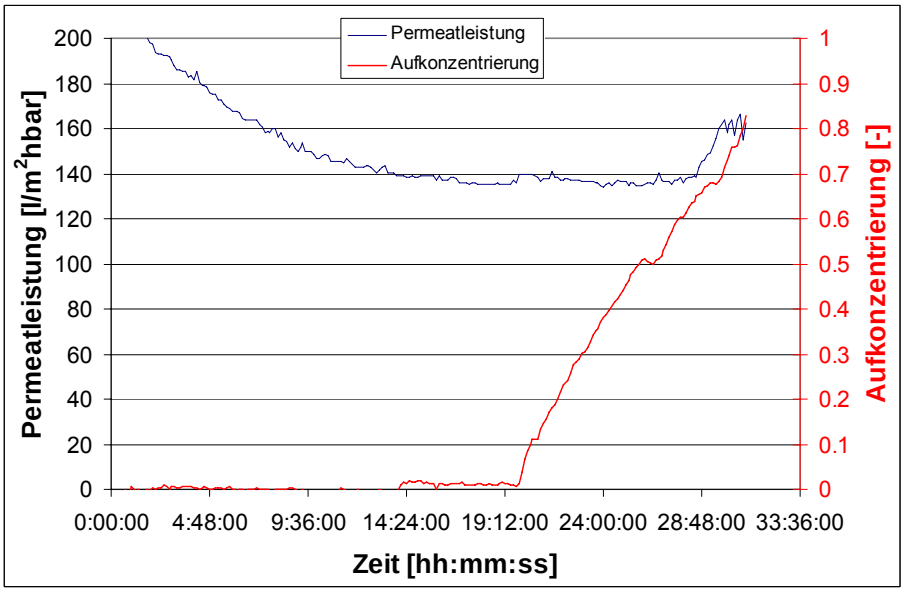


Abbildung 6.20: Filtration des Stoffsystems FS-Sta-6 (mit saurer Hydrolyse vorbehandelter Klärschlamm) bei einem transmembranen Druck von 2,1 bar, einem Volumenstrom von 400 L/h, nach chemischer Reinigung und bei einem Rückspülintervall von 8 Minuten

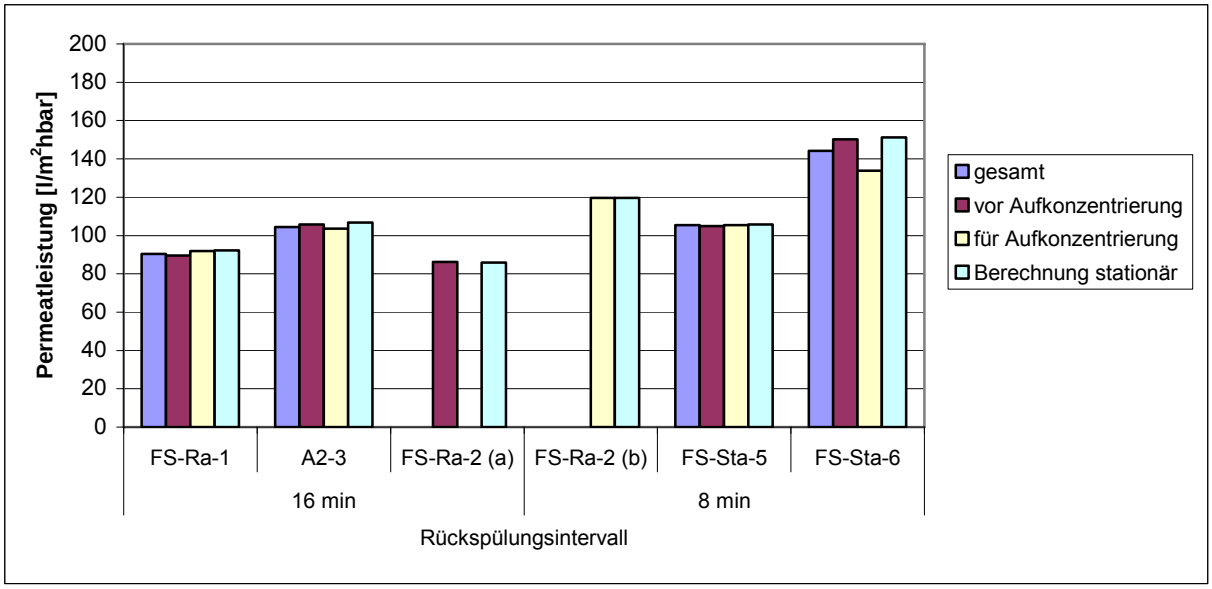


Abbildung 6.21: Nettopermeatleistungen für die untersuchten Stoffsysteme und Versuchsphasen im Vergleich zu den auf Basis der stationären Filtrationsintervalle berechneten Durchschnittspermeatleistungen (hellblaue Balken)

Während in den Abbildungen 6.16 bis 6.20 Filtrationsleistungen aus den stationären Bereichen der Rückspülzyklen dargestellt wurden, zeigt die Abbildung 6.21 die gesamte Permeatleistung, gemittelt über die gesamte Filtrationszeit. Damit wird auch die Rückspülzeit miteinbezogen. Im Vergleich dazu zeigen die hellblauen Balken die berechneten Gesamtleistungen, die auf Basis der stationären Filtrationsintervallen ermittelt wurden.

Die erreichbaren Leistungen liegen bei etwa 90 L/m^{2}hbar für das mit der Loprox vorbehandelte Stoffsystem und bei 100 L/m^{2}hbar für das getestete Klärschlammascheeluat. Die mit der sauren Hydrolyse vorbehandelten Klärschlämme erwiesen sich bei höheren Feststoffkonzentrationen als schlechter filtrierbar, so dass ein höheres Rückspülintervall gewählt wurde, um einen stabilen Betrieb gewährleisten zu können.

6.2 Nanofiltration

Die Nanofiltration stellt in allen drei möglichen Verfahrenskonzepten (Vorbehandlung mit LOPROX, Vorbehandlung mit saurer Druckhydrolyse und Retentatbehandlung mit LOPROX und Verwendung von Klärschlammascheelauten) eine Prozessstufe zur Aufreinigung des gelösten Phosphors dar. Es wurde eine Abschätzung der erreichbaren Effizienz für alle drei Fälle vorgenommen. Dabei wurden zum einen Modelllösungen verwendet, zum anderen eine Auswahl an realen Stoffsystemen, die zuvor entsprechend des jeweiligen Konzeptes vorbehandelt und ultrafiltriert wurden.

Membranauswahl und -charakterisierung:

Zunächst wurde eine Versuchsreihe durchgeführt zur Ermittlung der effizientesten Membran für diese Anwendung. Kriterien für die Eignung sind die Selektivität der Membran für Phosphor im Vergleich zu Metallionen sowie ein hoher Permeatfluss. Die Selektivität wurde wie in allen Versuchsreihen durch die Bestimmung des momentanen Rückhaltes bestimmt. Der momentane Rückhalt ist definiert als:

$$R = 1 - \frac{c_P(t)}{c_F(t)},$$

wobei $c_P(t)$ definiert ist als die Permeatkonzentration zum Zeitpunkt t und $c_F(t)$ als die Feedkonzentration zum Zeitpunkt t. Eine große Differenz zwischen dem Rückhalt für im Produkt unerwünschte Komponenten und dem Rückhalt für Phosphor entspricht einer hohen Selektivität für Phosphor.

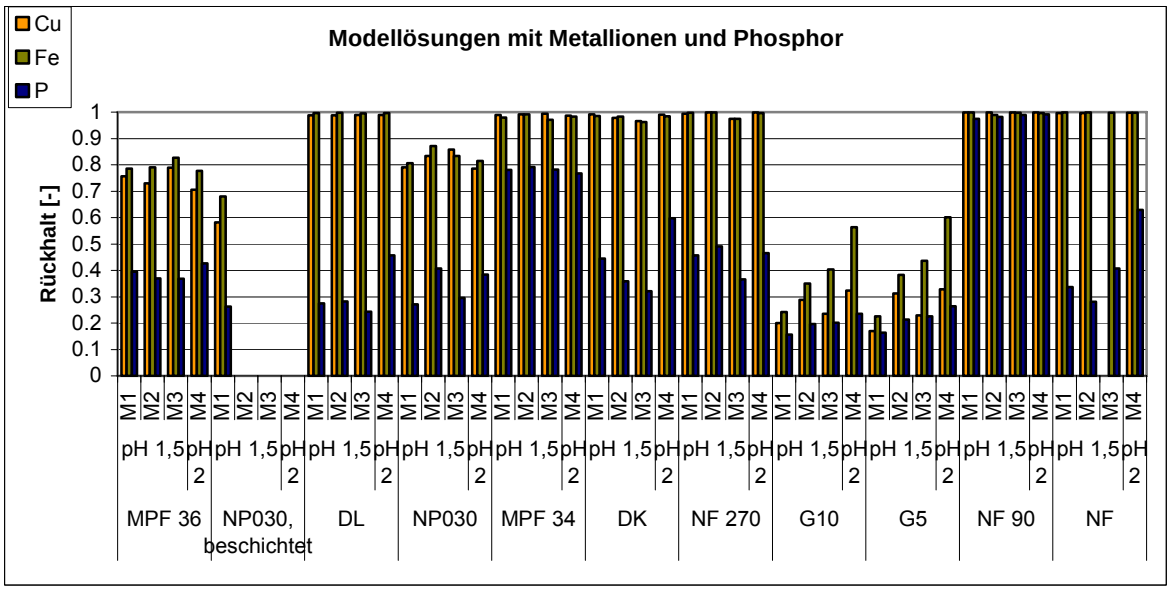


Abbildung 6.22: Gemessene Rückhalte für Kupfer, Eisen und Phosphor für die vergleichende Untersuchung von unterschiedlichen Membranen mit den in Tabelle 6.1 aufgeführten Modelllösungen

Für die in Tabelle 5.7 dargestellten Membrantypen wurde die Eignung zur Phosphorreinigung anhand von Filtrationsversuchen mit Modelllösungen untersucht. Es wurden hier vier synthetische Lösungen M1-4 mit der in Tabelle 6.1 aufgeführten Zusammensetzung verwendet, um reproduzierbare Bedingungen gewährleisten zu können. Die verwendeten Konzentrationen für die Modelllösungen entsprechen der Größenordnung, die für die realen Stoffsysteme zu erwarten waren.

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der in dem vergleichenden Membranscreening verwendeten Modelllösungen

Nr.	pH [-]	P [g/l]	Fe [g/l]	Cu [g/l]	S [g/l]	Essigsäure [g/l]
M1	1,5	5	1	0,05	0,6	10
M2	1,5	3	1	0,05	0,6	10
M3	1,5	5	0,4	0,05	0,3	10
M4	2	5	1	0,05	0,6	10
M5	1	5	1	0,05	0,6	10

Bei der Durchführung der Membranauswahl wurden zusätzlich zu den vergleichenden Filtrationsversuchen Informationen aus der Literatur und Angaben der Membranhersteller einbezogen.

Entsprechend der in der Literatur dokumentierten Ergebnissen weisen die Membranen DL, Duracid und DK eine relativ hohe Selektivität für unterschiedliche Stoffsysteme des Typs Säure-Kationen auf (13,8; 20; 28; 80% Phosphorsäure mit mehreren Metallionen, 2%; 8% bzw. 0,2-20% Schwefelsäure und Kupferionen, Salpetersäure mit Na^+ und Mg^{2+} Ionen) [González 2002; Meier 2005; Tanninen 2004; Tanninen 2002; Tanninen 2003; Manis 2007]. Dabei zeigte es sich mehrfach, dass die Membran Duracid die höchste chemische Stabilität im Vergleich zu DK und DL sowie weiteren Membranen aufwies, allerdings auch relativ niedrige Permeatflüsse und Permeabilitäten für die Säuremoleküle [Meier 2005; Tanninen 2004].

Die Membran NF270 der Firma DOW zeichnete sich bei 8% Schwefelsäure und Kupferionen ebenfalls als sehr selektiv heraus (selektiver als Duracid) und zusätzlich durch einen ungewöhnlich hohen Permeatfluss [Tanninen 2003; Tanninen 2004].

Daraufhin wurden in die hier durchgeführte vergleichende Untersuchung unterschiedlicher Membrantypen eine Auswahl der als relativ positiv bekannten Membranen miteinbezogen: DL, DK, NF270, NF45, MPF34.

Darüber hinaus wurden einige zusätzliche Membranen, die von den jeweiligen Herstellern als möglicherweise vorteilhaft beurteilt wurden, in die Bewertung hinzugenommen: G5, G10, NP030, MPF36.

Die Bedingungen, unter denen die Filtrationen bei der Versuchsreihe durchgeführt wurden, zeichneten sich im Vergleich zu den genannten Studien aus der Literatur durch relativ niedrige Säurekonzentrationen aus (zwischen 0,9 und 1,5% Phosphorsäure), wodurch die teilweise abweichenden Ergebnisse erklärt werden können.

Wie aus Abbildung 6.22 ersichtlich wird, weisen die Membranen DL, DK, NF270 und NF die höchsten Selektivitäten für Phosphor im Vergleich zu den mehrwertigen Metallkationen Fe^{2+}

und Cu^{2+} auf. Dabei wiesen die Membranen NF und NF270 einen leicht höheren Rückhalt sowohl für die Metallkationen als auch für die Phosphorsäure auf, wobei in den durchgeführten Versuchen die Erhöhung der pH-Werts auf pH 2 (Lösung M4) bei der Membran NF einen stärkeren Einfluss hatte als bei der Membran NF270. Die Membranen DK und DL hielten die Metallionen ähnlich stark zurück, die Versuche mit der Membran DK ergaben jedoch einen leicht höheren Rückhalt für Phosphor als die mit der Membran DL. Insgesamt wurde daher die Membran DL aufgrund dieser Untersuchungen als die Membran mit der voraussichtlich höchsten Effektivität beurteilt.
Für die Membranen MPF36, NP030, NP030 beschichtet und MPF34 waren zwar noch signifikant höhere Rückhalte für Kupfer und Eisen zu erkennen, aber mit einem deutlich geringeren Unterschied als für die vier oben beschriebenen Membrantypen. Die Membranen G10, G5 und NF90 kommen aufgrund dieser Versuchsreihe für die angestrebte Anwendung nicht in Frage, da kein signifikanter Unterschied zwischen den Rückhalten für Phosphor und die getesteten mehrwertigen Kationen gemessen werden konnte bzw. der Rückhalt für die Phosphorsäure sogar über der für Eisen und Kupfer lag.

Diese Ergebnisse entsprechen zum Teil den in der Literatur dokumentierten Beobachtungen, die für Säuresysteme, zum Teil aber sehr unterschiedliche Konzentrationsbereiche gemessen wurden. Die Einstufung hinsichtlich der Effektivität von MPF34, DL und DK ist sehr ähnlich zu den Ergebnissen von [González 2002]. Der Vergleich und die absoluten Effektivitäten der Membranen MPF34 und NF wurden in ähnlicher Weise zu den hier vorgestellten Ergebnissen von [Tanninen 2002] beurteilt.
Im Gegensatz zu den Literaturdaten stehen dagegen die Ergebnisse für die Membranen G5 und G10 der Firma Osmonics. Sie haben mit 500 und 2650 Da einen wesentlich höheren MWCO als DK und DL, so dass ein niedrigerer Phosphorrückhalt und damit eine höhere Rückgewinnungsrate erwartet wurde. Die von [Afonso 2001] beschriebenen Ergebnisse sprechen auch grundsätzlich für eine Eignung dieser Membranen. In der erfolgten experimentellen Untersuchung (Abbildung 6.22) stellte sich jedoch heraus, dass die Selektivität unter den relevanten Bedingungen sehr gering ist.

In mehreren Studien [Meier 2005, Tanninen 2004, Tanninen 2003] wurde die Membran Duracid der Firma Osmonics verwendet. Diese Membran wurde von der Firma Osmonics speziell für Säureanwendungen entwickelt, so dass sie auch bei sehr hohen Säurekonzentrationen und über einen längeren Zeitraum chemisch stabil ist sowie ein zuverlässiges und hohes Rückhaltevermögen für Säureverunreinigungen in Form von Metallionen aufweist. Die Ergebnisse aus der Literatur zeigten jedoch, dass die Permeabilität der Säuren im Vergleich zu den Membranen NF270, DL und DK niedriger war. Daraufhin ist nicht zu erwarten, dass die Membran Duracid eine höhere Selektivität in der vorgesehenen Anwendung aufweist, so dass keine Erweiterung des Membranscreenings um die Membran Duracid vorgenommen wurde.
Die Membran BPT-NF-2 der Firma BioPure wurde von [Tanninen 2004] im Vergleich zu BPT-NF-1 (BioPure), Duracid, DK und NF270 als die Membran mit der höchsten Selektivität für Schwefelsäure und Kupferionen ermittelt. Diese Membran weist demnach voraussichtlich

sehr gute Eigenschaften für die hier angestrebte Anwendung auf, ist aber leider zur Zeit vom Hersteller nicht verfügbar.
Die Membranen MPF34, Duracid und BPT-NF-2 erwiesen sich bei hohen Säurekonzentrationen (13,8-28% Säuregemisch Schwefel- und Phosphorsäure [Meier 2005], 8% Schwefelsäure [Tanninen 2004], 20% Schwefelsäure [Manis 2007]) als die Membranen mit der höchsten chemischen Stabilität. Da in der hier untersuchten Anwendung die Säurekonzentrationen deutlich niedriger liegen, die pH-Werte deutlich höher und bei den Filtrationen von Salzlösungen vor und nach den Versuchen keine Schädigung der aktiven Schicht festgestellt wurde, wurden diese in der Literatur dokumentierten Ergebnisse nicht als entscheidend beurteilt.

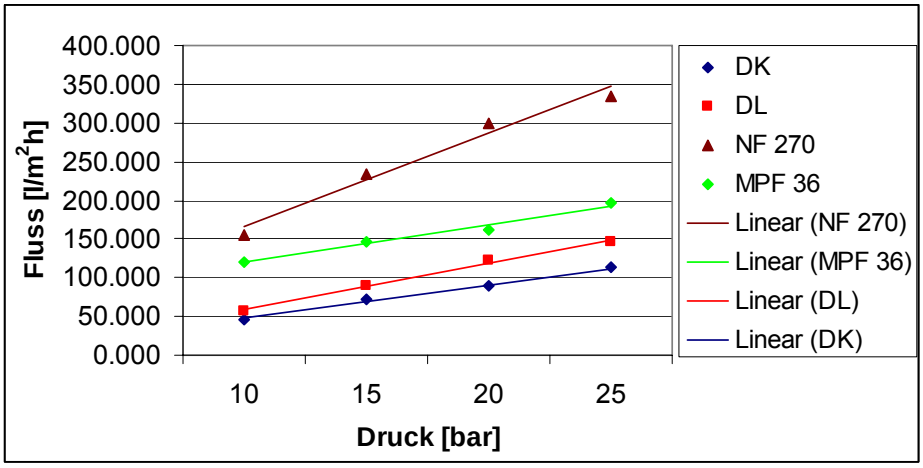


Abbildung 6.23: Permeatfluss für die Filtration von VE-Wasser abhängig vom transmembranen Druck für die Membrantypen DK, DL, NF270 und MPF36

Bei den oben erläuterten Versuchen wurden Versuchsbedingungen mit Hilfe von Modelllösungen eingestellt, die die Bedingungen für eine Filtration der realen Feedströme der drei Hybridverfahrensmöglichkeiten näherungsweise abbilden. Damit sollten relativ zuverlässige und aussagekräftige Bewertungen der Eignung der getesteten Membranen ermöglicht werden, um bereits in der ersten Projektphase einen Membrantyp auszuwählen, mit dem die weiteren Experimente durchgeführt werden.

In Abbildung 6.23 und 6.24 sind außerdem als ergänzende Charakterisierung der Permeatfluss für die Filtration von VE-Wasser und die Rückhalte für ein binäres Ionensystem (Mg^{2+}, SO_4^{2-}) für die Membranen DK, DL, NF270 und MPF36 abhängig vom transmembranen Druck dargestellt. Es zeigte sich anhand dieser Versuchsergebnisse, dass die Membran NF270 ein mit den Membranen DK und DL vergleichbares Rückhaltevermögen für mehrwertige Ionen aufweist, aber gleichzeitig für Wasser deutlich besser permeabel ist, was für die Vorteilhaftigkeit dieses Membrantyps spricht. Für die Membran MPF36 spiegeln auch diese Charakterisierungsexperimente eine geringere Eignung für die angestrebte Anwendung wider. Der VE-Wasser-Fluss liegt zwar zwischen denen für die Membranen

NF270 bzw. DK und DL, aber der Rückhalt für die mehrwertigen Ionen lag bei allen Druck- und Überströmungseinstellungen unter 0,3.

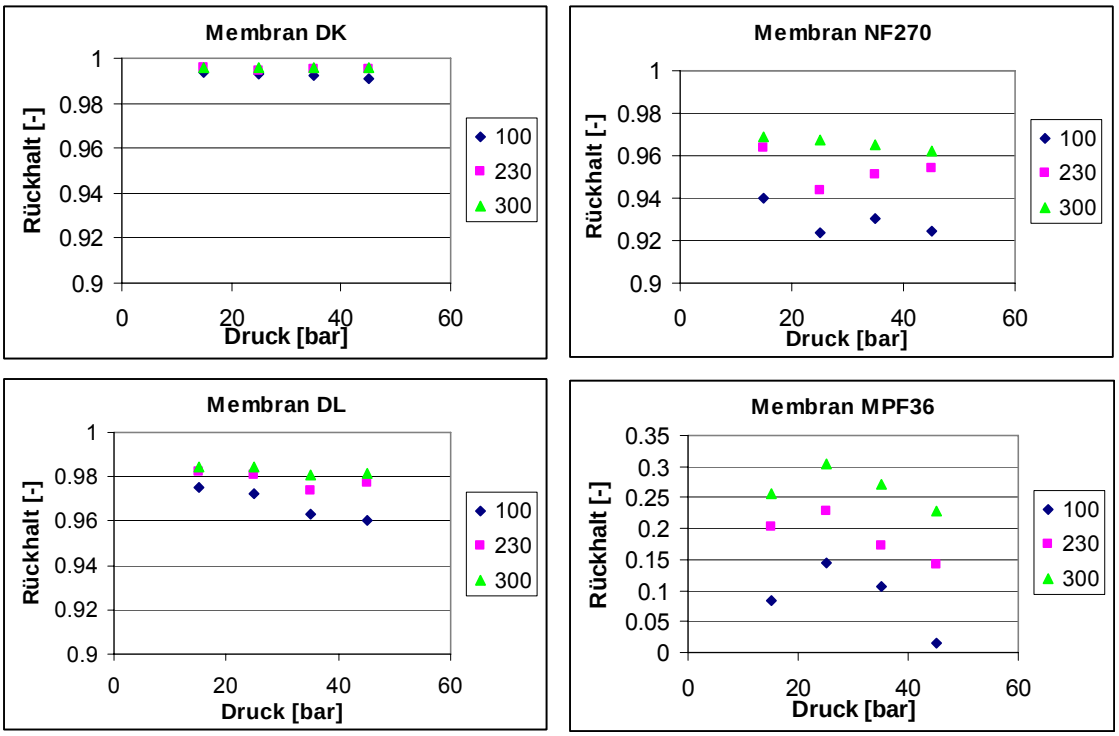


Abbildung 6.24: Rückhalte für $MgSO_4$ für die Membranen DK, DL, NF270 und MPF36 gemessen in einem Druckbereich zwischen 15 und 45 bar sowie einer Rührerfrequenz zwischen 100 und 300 U/min

Aufgrund der Versuchsreihe wurde die Membran DL der Firma Osmonics für die Durchführung der weiteren Versuche ausgewählt, da sie in dem vergleichenden Membranscreening die höchsten Selektivitäten für Phosphorsäure aufwies. Für diesen Membrantyp wurde zusätzlich zu den vergleichenden Experimenten eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Variabilität der Filtrationseigenschaften von Flachmembranproben desselben Typs abgeschätzt wurde. Dazu wurden unter reproduzierbaren Bedingungen die VE-Wasserpermeabilität bei unterschiedlichen Drücken, der Rückhalt für Magnesiumsulfat und der Permeatfluss während der Filtration der Magnesiumsulfatlösungen gemessen.

Zur Ermittung der in Abbildung 30 dargestellten Konfidenzintervalle für die VE-Wasser-Permeabilitäten wurde für jede Membran und jede Druckstufe der Mittelwert der gemessenen Permeabilitäten berechnet. Für die Stichprobe dieser Mittelwerte wiederum wurden der Mittelwert und das 95%-Konfidenzintervall berechnet. Analog wurde zur Bestimmung der Konfidenzintervalle für den Rückhalt und den Fluss bei der Filtration von Magnesiumsulfat vorgegangen (Abbildung 31 und 32).

Die Breite der Konfidenzintervallen ist mit Ausnahme einiger Mittelwerte für den Fluss während der Filtration der Magnesiumsulfatlösung kleiner als 10% des Mittelwerts, in allen

Fällen aber größer als 6% des Mittelwerts. Dieses Ergebnis lässt auf eine relativ gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit Membranen dieses Typs schließen. Da aber eine nicht zu vernachlässigende Variabilität zwischen unterschiedlichen Membranproben vorliegt, scheint es vorteilhaft, die Membranen vor den Experimenten mit Hilfe entsprechender standardisierter Versuche zu charakterisieren und - falls eine hohe Genauigkeit der Ergebnisse gefordert ist und es der Aufwand zulässt - Experimente mit mehreren Membranen zu wiederholen.

Dementsprechend wurden die Membranen in allen für das Projekt durchgeführten Versuchen jeweils vor und nach dem eigentlichen Filtrationsversuch über die Permeabilität für VE-Wasser und das Rückhaltevermögen für $MgSO_4$ charakterisiert.

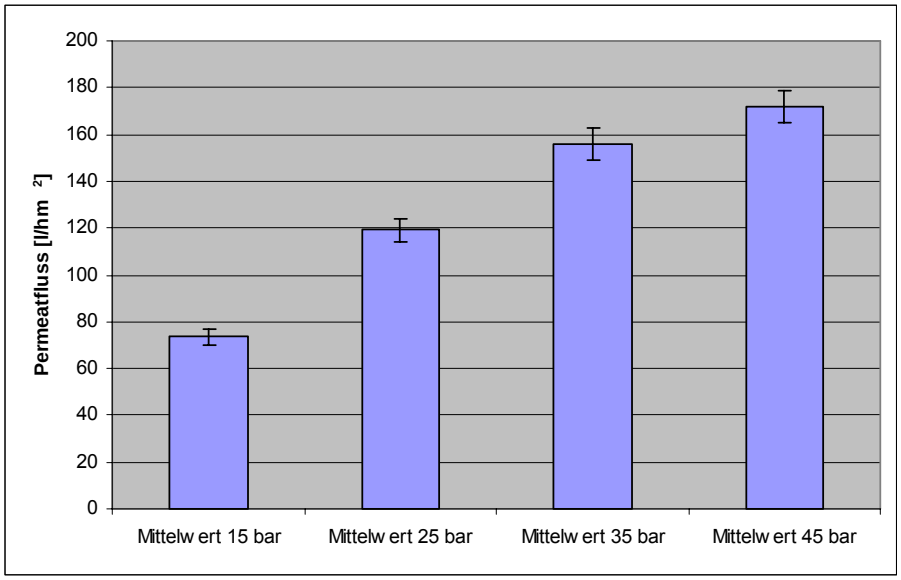


Abbildung 6.25: Mittelwert der gemessenen Permeabilitäten für die Filtration von VE-Wasser bei 15, 25, 35 und 45 bar, sowie die 95-%-Konfidenzintervalle. Die Anzahl an gemessenen Membranen sind 18.

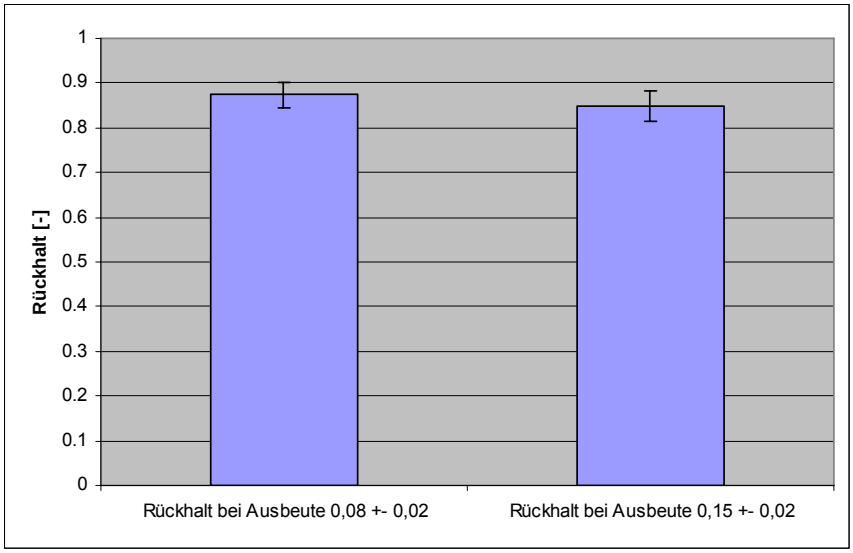


Abbildung 6.26: Mittelwert der gemessenen Magnesiumsulfatrückhalte bei 25 bar, 0,08 bzw. 0,15 Ausbeute sowie die 95-%-Konfidenzintervalle. Die Anzahl an gemessenen Membranen sind 16 bzw. 11.

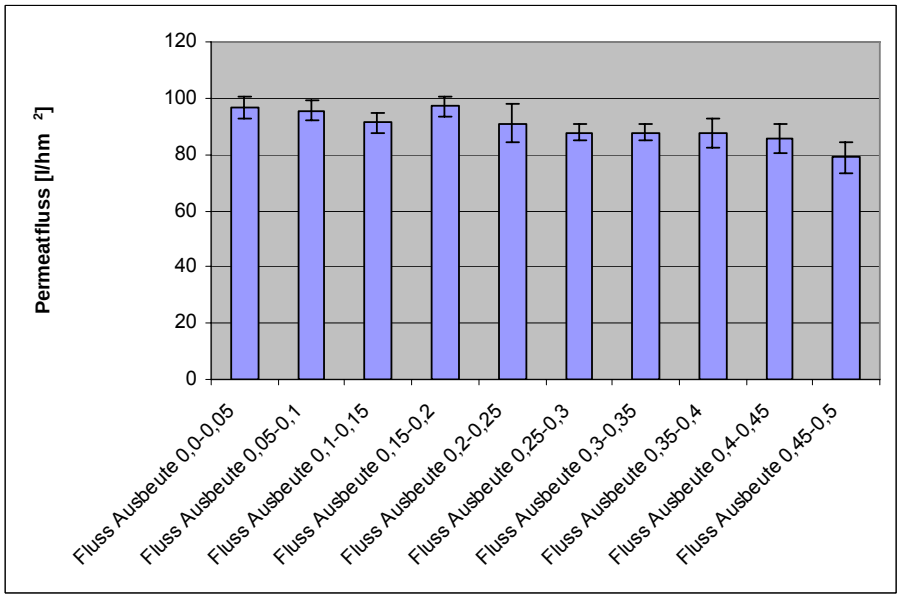


Abbildung 6.27: Mittelwert der gemessenen Permeatflüsse für die Filtration von Magnesiumsulfat bei 25 bar unterschiedelichen Ausbeute sowie die 95-%-Konfidenzintervalle. Die Anzahl an gemessenen Membranen liegen zwischen 4 und 15.

Einfluss pH

Der pH-Wert spielt bei der Effektivität des untersuchten Verfahrens eine entscheidende Rolle. Das ist der Fall zum einen aufgrund des pH-abhängigen Dissoziationsgrad der Phosphor- und Schwefelsäure, der festlegt, in welcher Konzentration Phosphor und Schwefel in mehrwertigen oder einwertigen Ionen bzw. in neutralen Säuremolekülen enthalten sind. Zum anderen hat der pH-Wert einen Einfluss auf die Membraneigenschaften. In der Literatur wird häufig die Theorie vertreten, dass Nanofiltrationsmembranen Festladungen enthalten, deren Konzentration und Vorzeichen pH-abhängig ist [Hagmeyer 1998]. Zusätzlich stellt das H^+-Ion das Kation mit der höchsten Mobilität dar und hat daher und aufgrund der Elektroneutralität einen entscheidenden Einfluss auf die Permeabilität von Anionen.

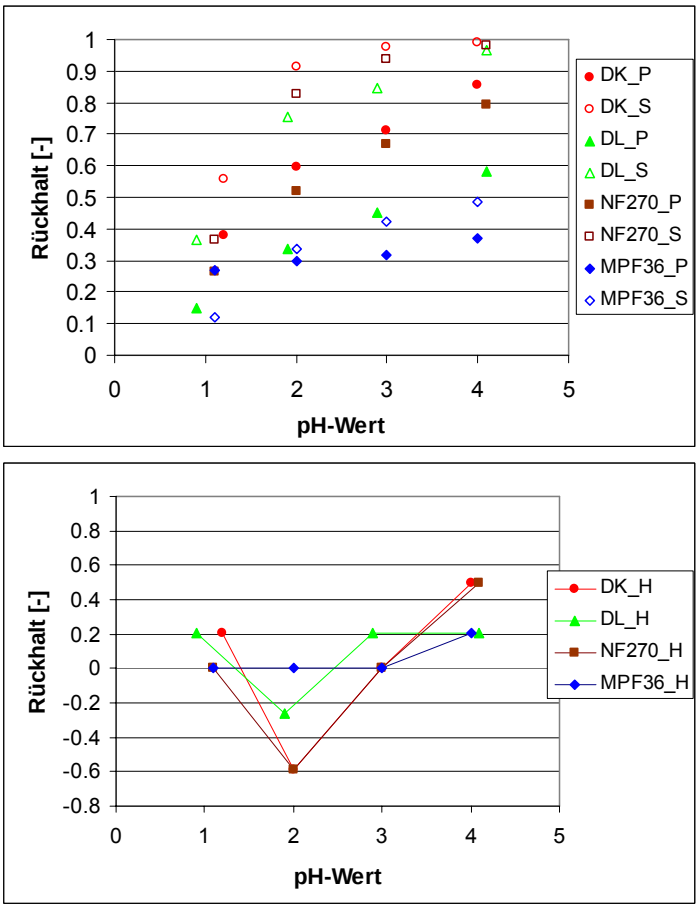


Abbildung 6.28: Vergleich der pH-Abhängigkeit der Rückhalte der Membranen DK, DL, NF270 und MPF36 für Schwefelsäure, Phosphorsäure und H+-Ionen für einfache Modelllösungen (nur die Komponenten S-,P-Säure und Natronlauge; bei einem Druck von 25 bar)

In Abbildung 6.28 wird der Mechanismus der pH-Abhängigkeit für ein sehr stark vereinfachtes Stoffsystem untersucht. In den hier verwendeten Lösungen wurden für vier unterschiedliche Membranen Modelllösungen aus Phosphor- und Schwefelsäure sowie Natronlauge bei pH-Werten zwischen 1 und 4 verwendet. Es zeigte sich eine steigende

Permeabilität mit sinkendem pH-Wert für alle vier Membranen, allerdings ein deutlich geringerer Effekt für die Membran MPF36. Außer für die Membran MPF36 lagen die Rückhalte für Schwefelsäure in jedem Messpunkt höher als für Phosphorsäure. Bei der Membran MPF36 sank der Schwefelsäurerückhalt stärker, so dass für einen pH Wert von 1 ein höherer Rückhalt für Phosphorsäure gemessen wurde.

Die Messungen für den Rückhalt der H^+-Ionen zeigte ein Minimum für den pH-Wert 2. Das deutet darauf hin, dass bei sinkendem pH-Wert die Permeabilität der negativ geladenen Anionen steigt - vermutlich aufgrund einer sich verändernden Membranladungsdichte - und damit die mobilen H^+-Ionen ebenfalls zu einem steigenden Anteil die Membran passieren. Die Abnahme der Permeabilität kann durch die geringere Dissoziation der Phosphorsäuremoleküle bei einem noch niedrigeren pH-Wert erklärt werden und damit zwar einer steigenden Permeation der Säuremoleküle aber in Form von vermehrt neutralen Molekülen.

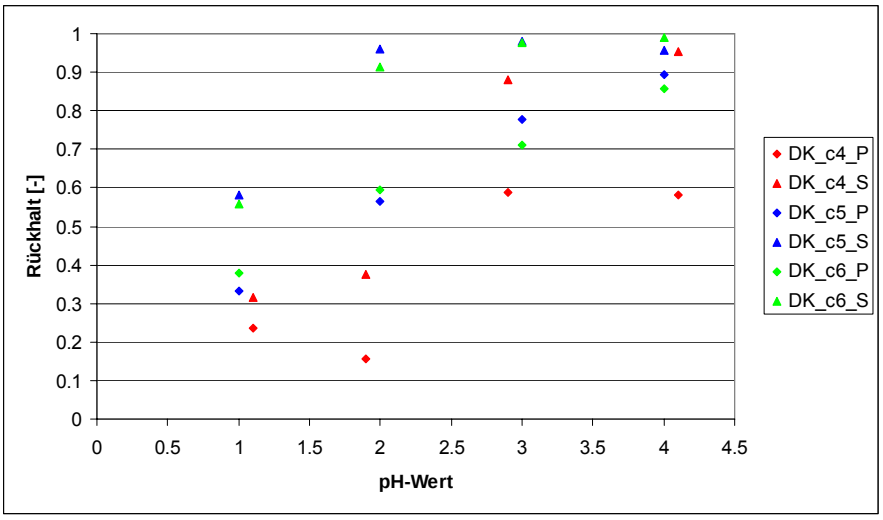


Abbildung 6.29: Abhängigkeit des Rückhalts vom pH-Wert für die Membran DK für einfache Modelllösungen (nur S-/P-Säure und Natronlauge) mit unterschiedlichen Konzentrationen (c4: 15 g/l P, 5 g/l S; c5: 6g/l P, 5 g/l S; c6: 11 g/l P, 8 g/l S; bei einem Druck von 25 bar)

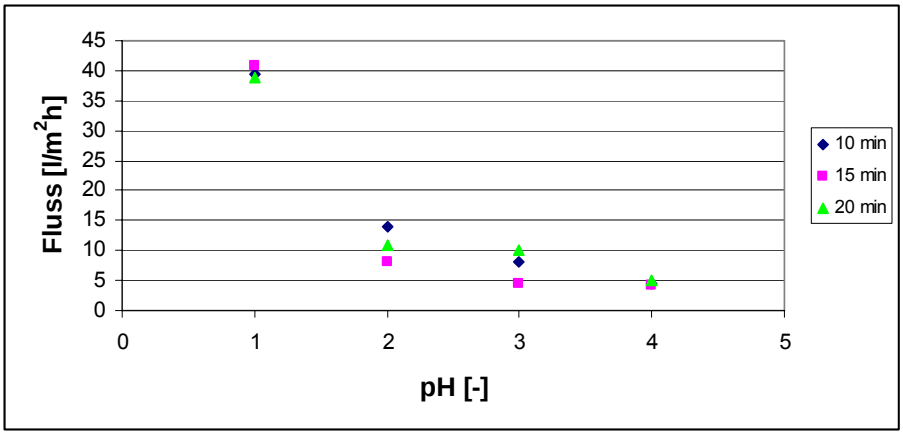


Abbildung 6.30: Abhängigkeit des Permeatflusses vom pH-Wert für die Membran DK und eine einfache Modelllösung (15g/l P, 5 g/l S, Natronlauge zur pH-Einstellung; bei einem Druck von 25 bar)

Die pH-Abhängigkeit wurde unter Einsatz unterschiedlicher Konzentrationen der Komponenten Phosphorsäure und Schwefelsäure für die Membran DK bestätigt (Abbildung 6.29). Es konnte darüber hinaus ein Effekt des pH-Wertes auf den Permeatfluss festgestellt werden. Wie in Abbildung 6.30 ersichtlich ist, steigt der Fluss mit steigender H^+ Konzentration signifikant und exponentiell an. Dieser Effekt tritt vermutlich aufgrund der Beeinflussung der Festionen auf, die einen Einfluss auf die Hydrophilie des Membranmaterials haben.

Anhand der Filtration der komplexeren in Tabelle 6.1 aufgeführten Modelllösungen kann ein pH-Effekt beobachtet werden, indem die Rückhaltevermögen für die unterschiedlichen Ionen der Modelllösungen M1 (pH 1,5) und M4 (pH 2) verglichen werden (Abbildung 6.31). Dabei zeigte sich ein sehr deutlicher Einfluss dieses pH-Unterschiedes auf das Verhalten der Membranen DL, NP030, DK und NF, während die übrigen Membranen weniger sensitiv auf die Änderung der H^+-Ionen Konzentration reagierten.

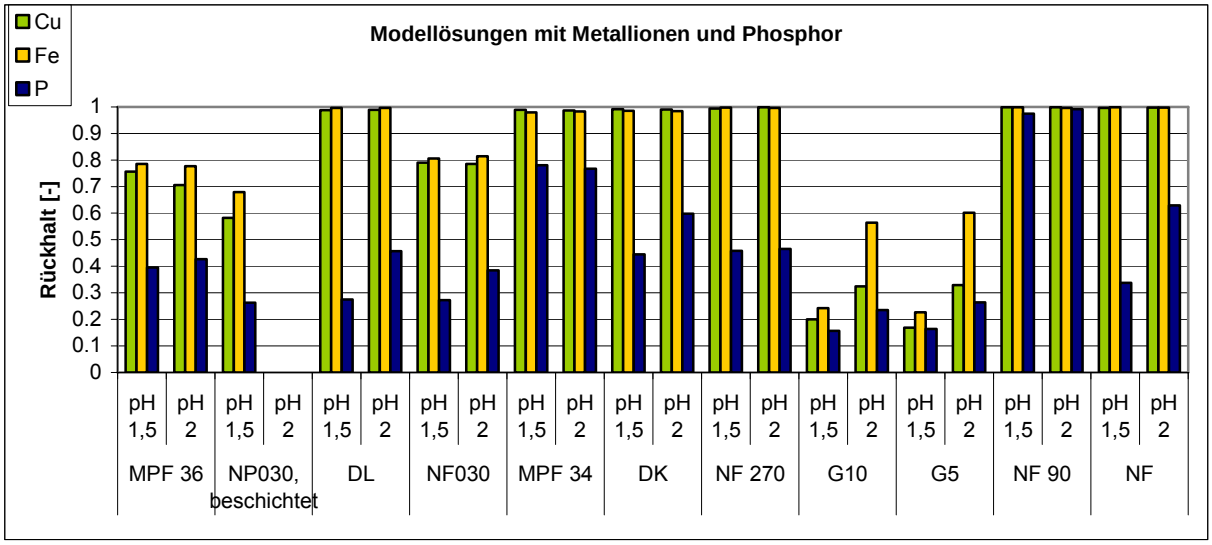
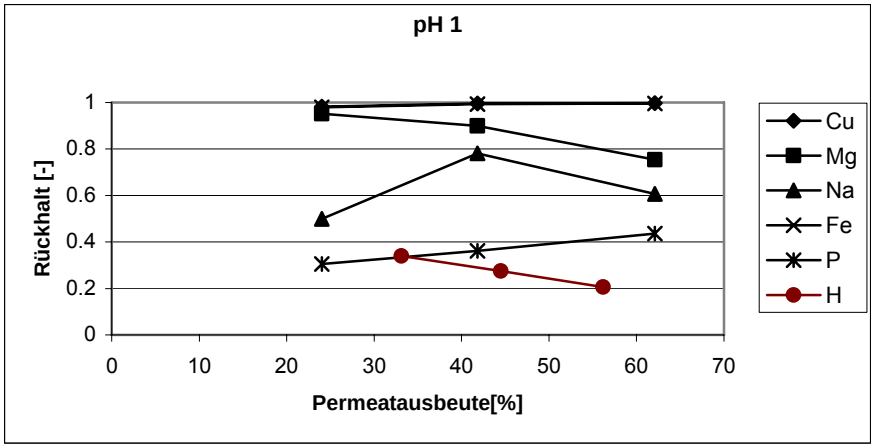


Abbildung 6.31: Gemessene Rückhalte für die Modelllösungen M1 und M4 (Tabelle 6.1)

Als weitere Evaluierung des pH-Einflusses wurden Rückhalte für die Membran DK abhängig von der Permeatausbeute gemessen in einem Bereich zwischen 25 und 65% für die Modelllösungen 1 (pH 1,5) und 5 (pH 1). Die Ergebnisse bestätigen die Tendenz der gesamten Untersuchung: Der Phosphorsäurerückhalt liegt für den niedrigeren pH Wert von 1 signifikant niedriger als für den pH-Wert von 1,5. Auch hier ist analog zu den Ergebnissen aus Abbildung 6.28 erkennbar, dass die Permeabilität für H^+-Ionen für einen pH-Wert unterhalb von 1,5 wieder sinkt. Dieser Effekt konnte bei diesen Versuchen jedoch nicht generell für einwertige Kationen beobachtet werden, da das Na^+-Ion bei einem pH-Wert von 1,5 einen höheren Rückhalt aufwies als bei einem pH-Wert von 1.



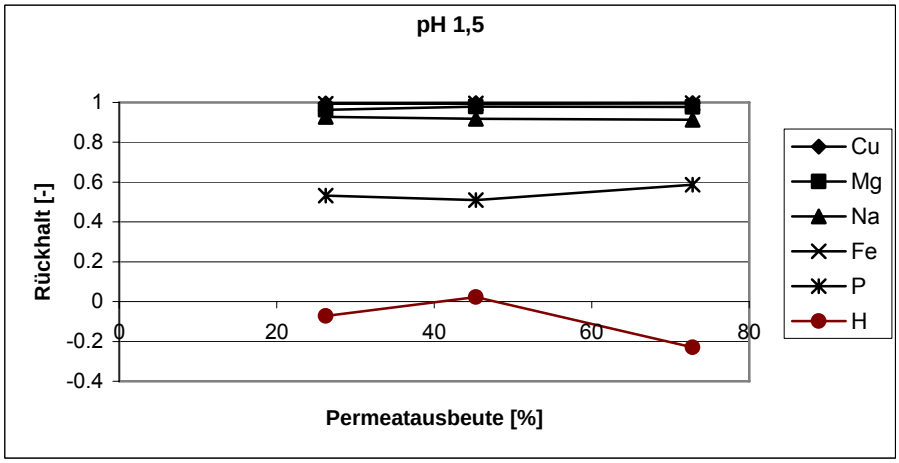


Abbildung 6.32: Abhängigkeit des Rückhalts vom pH-Wert und der Permeatausbeute anhand von Filtrationen der Modelllösungen M1 (pH 1,5) und 5 (pH 1) (Tabelle 6.1) für die Membran DK, für einen Druck von 25 bar

Einfluss Druck

In einigen Versuchsreihen wurde der Einfluss des Betriebsparameters Druck auf die Effektivität der Nanofiltration untersucht. Ein steigender Druck impliziert bei der Nanofiltration eine Steigerung der Triebkraft und damit einen erhöhten Wassertransport durch die Membran. Diese Tatsache führt theoretisch zu einem erhöhten Rückhalt für gelöste Komponenten, da ihr Transport durch die Membran zumindest zum Teil diffusiv erfolgt. Während der Wasserfluss bis zu einem gewissen Punkt proportional zum Druck steigt, ist die Diffusion durch die Membran ausschließlich durch den Konzentrationsgradienten bestimmt. Je nach Modellansatz wird der Transport durch Nanofiltrationsmembranen als rein diffusiver, aber elektrostatisch beeinflusster Transport angesehen oder als Kombination aus diffusivem und konvektivem Transport, der durch elektrische Festladungen beeinflusst wird. Im letzteren Fall ist der Druckeinfluss geringer, da der konvektive Anteil des Ionentransports durch die Membran mit steigendem Druck entsprechend zum Flussanstieg wächst. Dieser theoretische Zusammenhang ist in Abbildung 6.33 dargestellt [Melin 2007].

Der Steigerung des Rückhalts mit steigendem Druck aufgrund des diffusiven Transports wirken allerdings zwei Phänomene entgegen. Zum einen führt ein höherer Fluss zu einer erhöhten Konzentrationspolarisation, so dass die Konzentration bevorzugt zurückgehaltener Komponenten unmittelbar vor der Membran ansteigt. Der tatsächliche Rückhalt durch die Membran (also bezogen auf die Konzentration unmittelbar vor der Membran) unterliegt zwar weiterhin den theoretisch begründeten Druckeinflüssen, der beobachtete und für die Anwendung entscheidende Rückhalt bezogen auf die Konzentration im durchmischten Feed sinkt aber und wirkt damit dem Effekt des steigenden Drucks entgegen.

Des weiteren steigt der Fluss nur bis zu einem gewissen Punkt (kritischer Fluss) linear an und erreicht dann einen Sättigungswert, woraufhin der Druckeinfluss abnimmt.

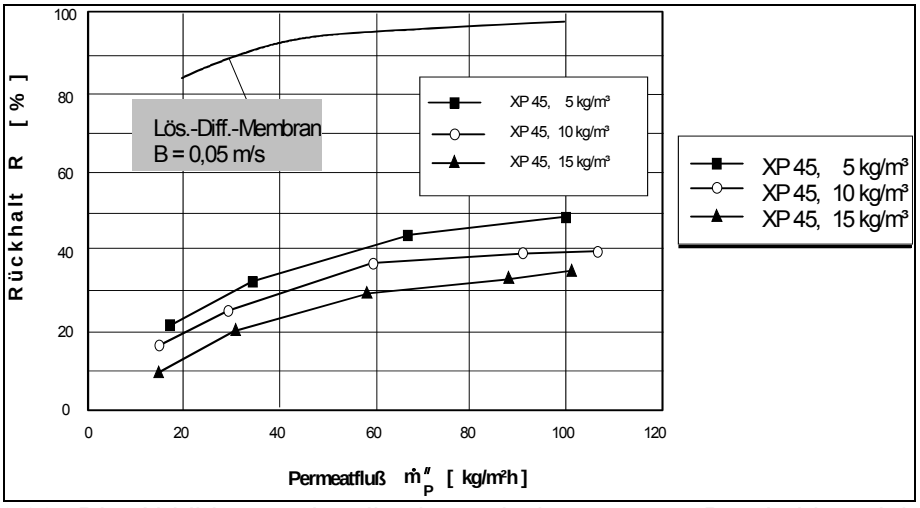


Abbildung 6.33: Die Abbildung zeigt die theoretisch erwartete Druckabhängigkeit für eine Nanofiltrationsmembran [Melin 2007] gemessen anhand einer einfachen Modellösung als Feed. Der Rückhalt steigt mit wachsendem Fluss und damit Druck und erreicht einen Sättigungswert.

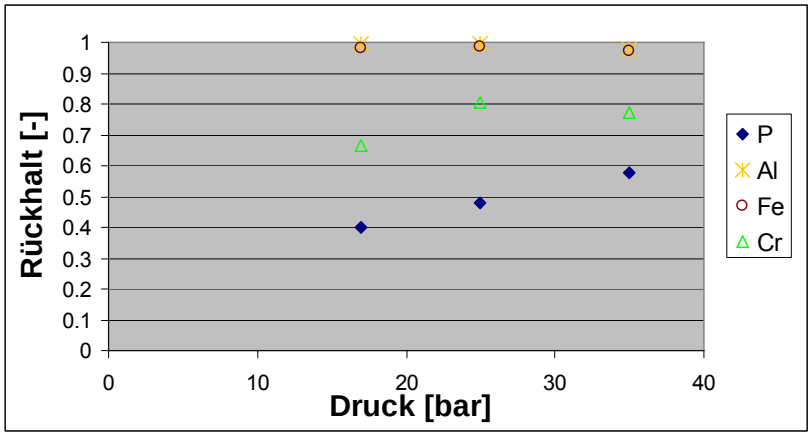


Abbildung 6.34: Abhängigkeit des Phosphorrückhalts vom transmembranen Druck (TMP), gemessen anhand von mit Loprox vorbehandelten Klärschlämmen (Stoffsystem KS-Düren).

Eine Übertragung des theoretisch erwarteten Einfluss des Druckes wurde mit zwei realen Systemen und einem Modellsystem durchgeführt. Für die Klärschlämme des Stoffsystems KS-Düren, wobei es sich um einen mit Loprox vorbehandelten Klärschlamm handelt, konnte der Zusammenhang für den Phosphorrückhalt nachgewiesen werden. Der Rückhalt stieg mit zunehmendem Druck, erreichte aber in dem Druckintervall 15-35 bar keinen Sättigungswert, Für die Al- und Fe-Rückhalte konnte kein signifikanter Druckeinfluss gemessen werden. Die letzteren Komponenten wurden in allen Filtrationen sehr stark zurückgehalten, so dass davon auszugehen ist, dass für diese Komponenten der Sättigungswert bereits erreicht ist. Die relativ hohen Konzentrationen an Chrom im Permeat wurde durch die Versuchsanordnung erklärt, da die Sintermetallplatte unter der Membran aus Chrom-Nickel-Stahl besteht. Würde von einem relativ niedrigen Rückhalt für Chrom ausgegangen, wäre die starke Aufkonzentrierung im Feed (siehe Tabelle 6.2) nicht zu erklären.

Tabelle 6.2: Gemessene und in Abhängigkeit des Rückhalts berechnete Aufkonzentrierung des Chromgehaltes im Feed

Cr-Konzentration im Feed [mg/l]				
gemessen	zu erwarten bei 90%-Ausbeute und:			gemessen
20% Ausbeute	Rückhalt = 0.7	Rückhalt = 0.8	Rückhalt = 0.9	90% Ausbeute
0.36	1.53	1.89	2.33	2.6
0.36	1.53	1.89	2.33	2.7
0.35	1.49	1.84	2.27	2
0.23	0.98	1.21	1.49	1.9

Eine entscheidende Rolle beim Einfluss des Druckes auf die Membranleistung spielt die osmotische Druckdifferenz. Ein Fluss durch die Nanofiltration ist nur erreichbar, wenn die transmembrane Druckdifferenz größer ist als die osmotische Druckdifferenz, die über das van't Hoffsche Gesetz näherungsweise gegeben ist durch:

$$\Delta\pi = RT\Delta c\,,$$

wobei Δc die Konzentrationsdifferenz der Salze im Feed und Permeat darstellt. Die Differenz aus osmotischer und transmembraner Druckdifferenz ist entscheidend für den Druckeinfluss auf die Rückhalte. Abbildung 6.35 zeigt eine näherungsweise experimentelle Bestimmung des osmotischen Druckes für das verwendete Stoffsystem KS-Düren, wobei eine osmotische Druckdifferenz von etwa 6 bar ermittelt wurde.

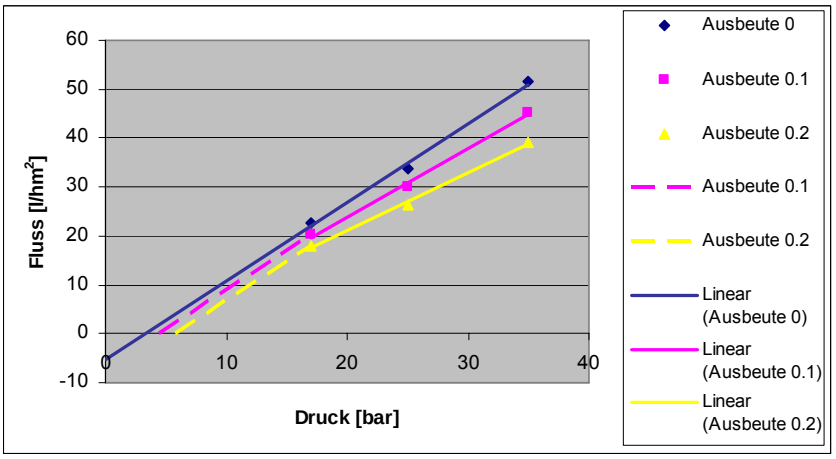


Abbildung 6.35: Näherungsweise Bestimmung des osmotischen Drucks anhand des gemessenen Permeatflusses in den Versuchen mit den vorbehandelten Schlämmen der Kläranlage Düren.

Die Filtration der Stoffsysteme A1-1, A2-1 und A3-1 konnte kein signifikanter Einfluss des Drucks auf den Permeatfluss gemessen werden. Daraufhin und entsprechend der theoretischen Erklärung des Effektes der Druckänderung auf den Membranrückhalt war in diesem Fall keine Änderung des Rückhaltes mit dem Druck nachweisbar (Abbildung 6.36). Die Druckunabhängigkeit des Flusses in diesem Fall lässt darauf schließen, dass bei den verwendeten Betriebseinstellungen und in dem Stoffsystem vorhandenen Konzentration bereits der kritische Fluss erreicht wurde, ab dem keine lineare Steigerung des Flusses mit dem Druck mehr vorliegt und bereits ein Sättigungswert erreicht ist. Das Auftreten eines kritischen Flusses wird in der Literatur auf Verblockungs- und Konzentrations-polarisationseffekte zurückgeführt [Mänttäri 2000], so dass hier die Konzentrationen und Zusammensetzungen der Stoffsysteme eine entscheidende Rolle spielen.

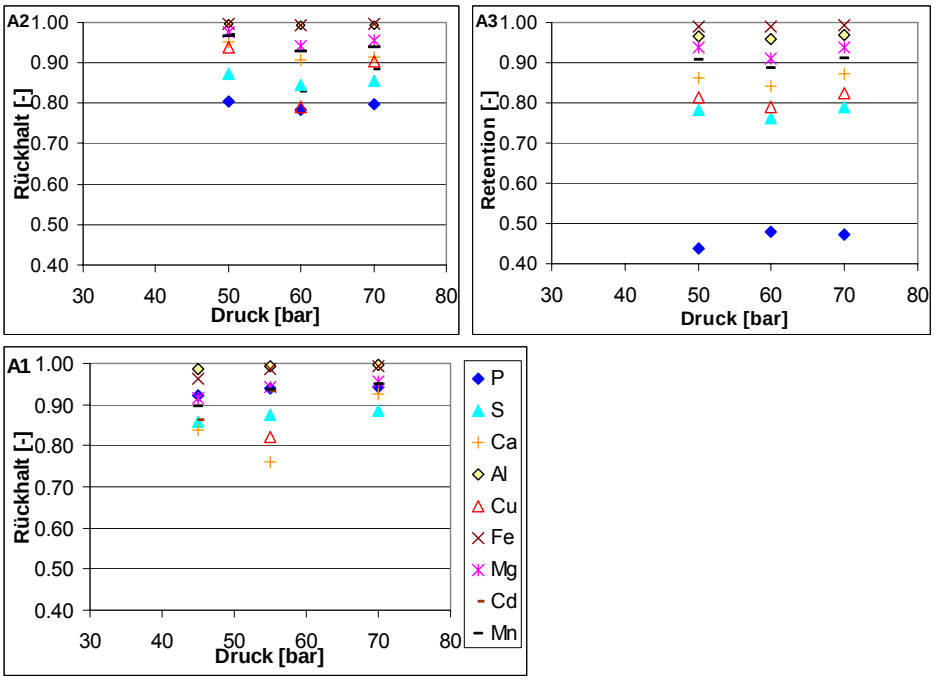
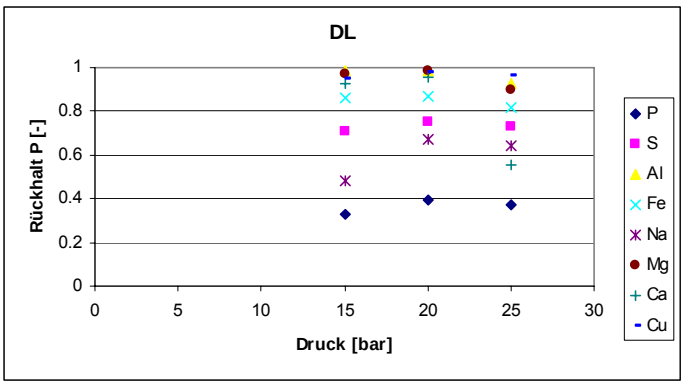


Abbildung 6.36: Phosphorrückhalte der Nanofiltration für drei verschiedene Klärschlammascheeluate

Der beobachtete Zusammenhang zwischen Druck und Rückhalt wurde in einer weiteren Versuchsreihe mit einer komplexen Modelllösung (Modelllösung 9 aus der Tabelle 6.3) bestätigt und für die Membrantypen DL und NF270 unter Verwendung der Radialtestzellen und der Cross-Flow-Anlage sowie ein Spiralwickelmodul für die Membran DL verglichen (Abbildungen 3.37 und 3.39). Der Rückhalt stieg für die Membran NF270 weniger stark an im Vergleich zu der Membran DL. Insgesamt wurde die Beobachtung der höheren Selektivität für Phosphor der Membran DL bestätigt. Der Versuch mit dem Spiralwickelmodul ergab einen niedrigeren Rückhalt sowohl für Phosphor als auch für die Metallionen. Dieser Effekt wird auf einen stärkeren Einfluss der Konzentrationspolarisation vor der Membran zurückgeführt. Die Überströmungs-geschwindigkeit in dem verwendeten Spiralwickelmodul lag mit 0,21 m/s niedriger als die Überströmungen in den verwendeten Radialtestzellen (0,38 m/s) und in der Rührzelle. In Abbildung 6.38 konnte gezeigt werden, dass in dem Bereich der Druckvariation der Permeatfluss näherungsweise linear mit dem Druck stieg, so dass der Zusammenhang Druck-Rückhalt auf die Änderung des Permeatflusses zurückgeführt werden kann.



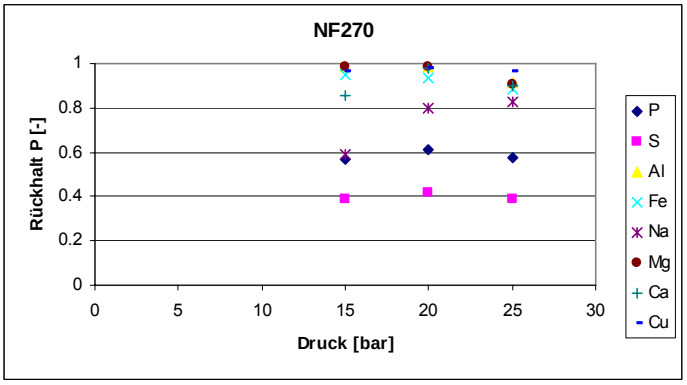


Abbildung 6.37: Filtration der Modelllösung 9 (Tabelle 6.3) bei unterschiedlichen Drücken parallel mit den beiden Membranen NF 270 und DL (mit Radialtestzellen, Cross-Flow-Anlage bei einer Überströmung von 0,38 m/s))

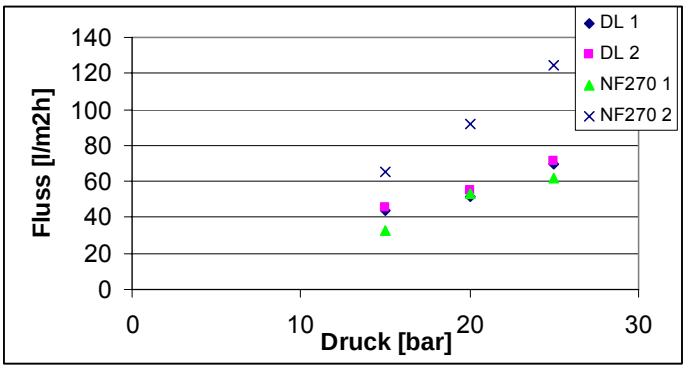


Abbildung 6.38: Permeatfluss abhängig vom Druck für die Filtration der Modelllösung 9 (Tabelle 6.3) bei unterschiedlichen Drücken parallel mit den beiden Membranen NF 270 und DL ((mit Radialtestzellen, Cross-Flow-Anlage bei einer Überströmung von 0,38 m/s)

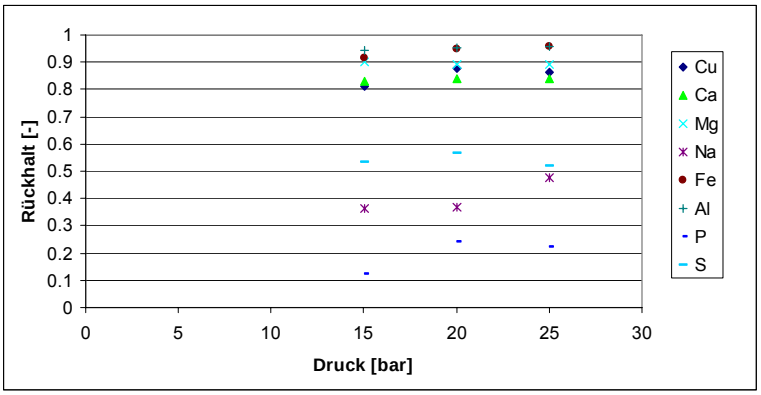


Abbildung 6.39: Filtration der Modelllösung M9 (Tabelle 6.3) mit einem Spiralwickelmodul des Typs DL bei einer Überströmung von 0,21 m/s

Die Ergebnisse zeigten demnach, dass für die Selektivität ein niedriger Druck im Bereich von 15-18 bar transmembraner Druckdifferenz (im Fall von KS-Düren entspricht das einem effektiven Druck von etwa 11 bar) am vorteilhaftesten war, da bei dieser Druckeinstellung ein geringerer Rückhalt für Phosphor gemessen werden konnte, also im Produktstrom - dem Permeat - eine höhere Phosphorkonzentration vorlag als bei höheren Drücken. Bei der Beurteilung der vorteilhaftesten Betriebseinstellung ist jedoch auch zu berücksichtigen, dass ein niedrigerer Druck und damit Permeatfluss eine größere Membranfläche für dieselbe Menge zu gewinnenden Permeats impliziert. Die Vorteilhaftigkeit muss daher auch vor dem Hintergrund der Membrankosten abgewogen werden.

Einfluss Zusammensetzung

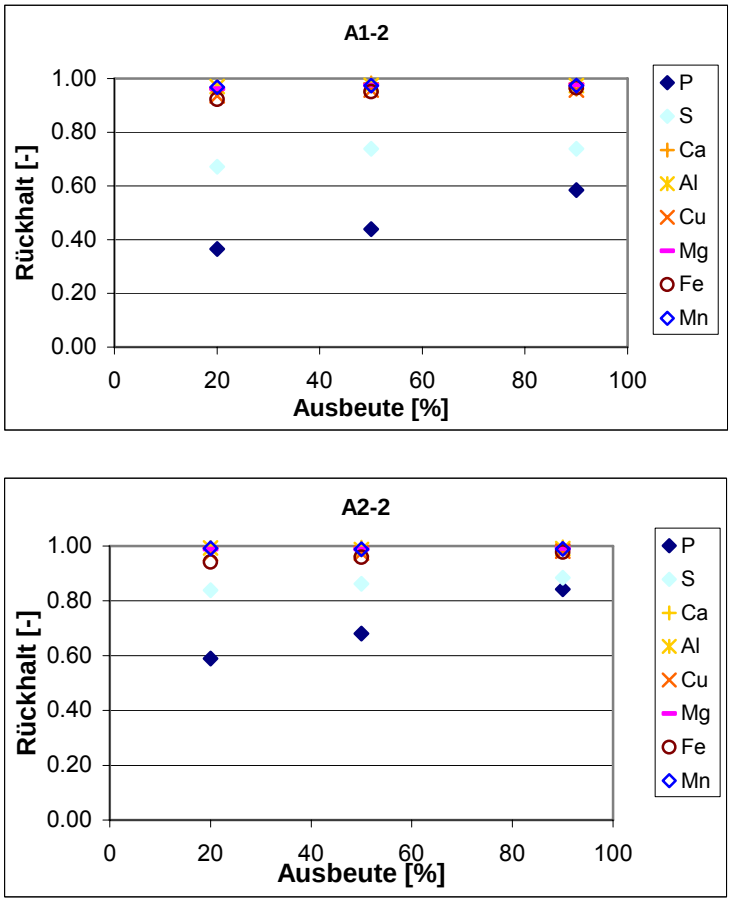
Die Zusammensetzung des Feed hat einen signifikanten Einfluss auf das Rückhaltevermögen der Nanofiltrationsmembranen und damit auf die Effektivität des Trennprozesses. Zum einen sind die Transportphänomene in der Membran und an der Phasengrenze Feed - Membranmaterial bzw. Feed - Membranpore von der Konzentration und Art der Ionen abhängig zum anderen bedingt sich der Transport unterschiedlichen Ionen untereinander aufgrund der Eletroneutralitätsbedingung.

Die Bedeutung des Einflusses der Zusammensetzung konnte anhand der Experimente mit den realen Stoffsystemen Klärschlammascheeluate (A1-1, A1-2, A2-1, A2-2, A3-1) beobachtet werden. Die Rückhalte für die gemessenen Komponenten und für die Systeme A1-1, A2-1 und A3-1 sind in der Abbildung 6.36 für eine Permeatausbeute von 0,2 dargestellt. Es handelte sich bei den drei Ausgangslösungen um Eluate von drei unterschiedlichen Aschen (A1, A2, A3), die in einer Konzentration von 100g Asche pro 1L Eluat durch Zugabe von Wasser und Schwefelsäure hergestellt wurden. Die Menge an zugegebener Schwefelsäure definierte sich durch den eingestellten pH-Wert von 1,5.

Es zeigte sich damit bereits, dass die Rückhalte signifikant von dem Typ der Asche abhingen. Für die Asche A3 wurden relativ hohe Selektivitäten gemessen, da der Rückhalt für Phosphor deutlich niedriger lag als für die gemessenen mehrwertigen Kationen. In dem

Experiment mit der Asche A1 wurde kein messbar geringerer Rückhalt für Phosphor im Vergleich zu den Metallen festgestellt, während die Ergebnisse für die Asche A2 zwischen denen für A1 und A3 lagen.

Im Vergleich zu diesen Ergebnissen sind in Abbildung 6.40 die Ergebnisse für die Stoffsysteme A1-2 und A2-2 dargestellt. Dabei handelt es sich um Eluate derselben Aschen, die auch in der Versuchsreihe, die Abbildung 6.36 zugrunde liegt, verwendet wurden. Es wurde lediglich eine geringere Asche-Konzentration für die Eluation verwendet - 10g Asche pro L Eluat. Vergleicht man die Abbildungen 6.40 und 6.36 wird deutlich, dass aufgrund der Zusammensetzung für beide Aschetypen deutlich unterschiedliche Selektivitäten bestimmt werden konnten, die auch signifikant von der Permeatausbeute abhängen. Die Permeatausbeute entspricht dem Quotient aus Permeatvolumen zu einem Zeitpunkt und dem anfänglich eingesetzten Feedvolumen. Damit verändert sich mit der Permeatausbeute auch die Zusammensetzung des zu einem Zeitpunkt vorhandenen Feed, da Komponenten mit einem Rückhalt >0 in größer werdenden Konzentration vorliegen. Die Steigung der zeitlichen Konzentrationsänderung hängt vom Rückhalt ab. Komponenten, die durch die Membran nicht zurückgehalten werden, ändern ihre Konzentration über die Zeit im Feed nicht, während ein negativer Rückhalt zu einer Verringerung der Konzentration im Feed führt.



6.40: Rückhalte für Phosphor, Schwefel und Metallionen für die Filtration der Stoffsysteme A1-2 und A2-2 mit Membranen des Typs DL abhängig von der Ausbeute, für einen Druck von 25 bar

Nach der Beobachtung des Einflusses der Zusammensetzung erschien es sinnvoll, diesen Zusammenhang systematischer zu untersuchen, woraufhin eine Versuchsreihe mit den in Tabelle 6.3 dargestellten Modelllösungen durchgeführt wurde. Bei der Erstellung der Modelllösungen wurden systematisch die Konzentrationen für Al, P, Ca, Fe und S variiert. Dazu wurden für Al, Fe, Ca und S jeweils eine niedrige, eine hohe und eine Hintergrund-Konzentration in der Größenordnung der Klärschlammascheeluate untersucht. Die hohen und die niedrigen Konzentrationen wurden jeweils mit einer hohen und einer niedrigen Konzentration an Phosphorsäure kombiniert. In den übrigen Versuchen wurde von dem Element, das gerade nicht variiert wurde, die Hintergrundkonzentration eingestellt. Im Fall von Ca war die Hintergrundkonzentration gleich der niedrigen Konzentration, so dass die Modelllösung M19 zugleich eine Modelllösung mit Hintergrundkonzentration für alle Komponenten darstellt.

Tabelle 6.3: Zusammensetzung der verwendeten Modellösungen zur Untersuchung des Einflusses auf die Rückhalte

[g/L]	M1	M3	M7	M9	M10	M12	M16	M18	M19	M21	M25	M27	M28	M30	M34	M36
Al	3	0.1	3	0.1	0.02											
P	0.1	0.1	8	8	0.1	0.1	8	8	0.1	0.1	8	8	0.1	0.1	8	8
Fe	0.02				0.1	1.2	0.1	1.2	0.02							
Ca	0.02								0.02	0.5	0.02	0.5	0.02			
Cu	0.004															
Mg	0.02															
S(acid)	1.15	1.44	0	0	1.73	2.88	0	0	1.44	1.44	0	0	1.7	10	1.7	10
S(salts)	5.4	0.23	5.4	0.23	0.14	0.77	0.14	0.77	0.09	0.48	0.09	0.48	0.09	0.09	0.09	0.09
S(sum)	6.56	1.68	5.4	0.23	1.87	3.65	0.14	0.77	1.53	1.92	0.09	0.48	1.79	10.09	1.79	10.09
Na	0												869	11178	2782	18505

Die Untersuchung dieser Modellsysteme bestätigte eine signifikante Abhängigkeit zwischen Konzentrationszusammensetzung und Rückhaltevermögen für die einzelnen Stoffe. Besonders auffällig war, dass bei hohen Konzentrationen an Aluminium ein sehr hoher Rückhalt für Phosphor gemessen wurde.

Eine Darstellung der Rückhalte dieser Versuchsreihe und der Filtrationsexperimente mit Klärschlammascheeluaten über der Konzentration an Ladungen mehrwertiger Kationen im Feed zeigt, dass hier tendenziell eine Abhängigkeit vorliegt (Abbildungen 6.41 bis 6.43).

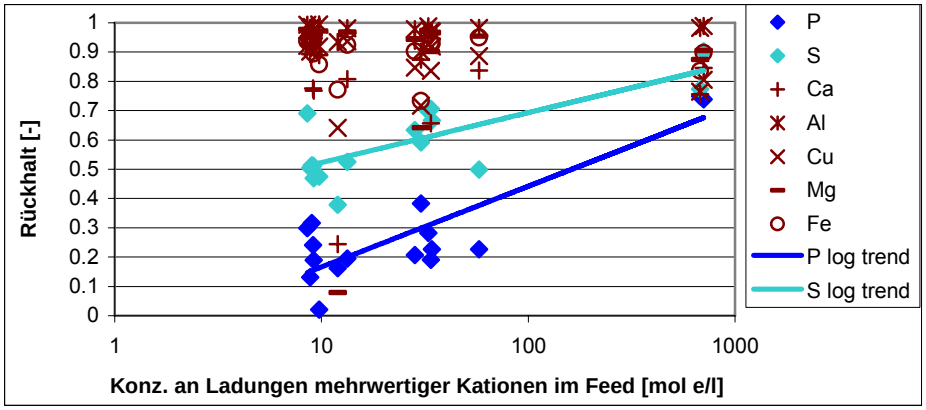


Abbildung 6.41: Rückhalte für Phosphor, Schwefel und Metallionen für die Filtration der in Tabelle 6.3 dargestellten Modelllösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Ladungen von mehrwertigen Kationen im Feed

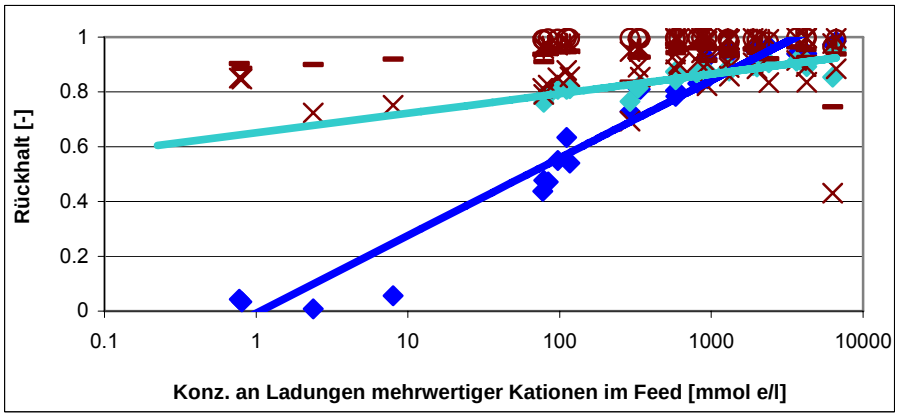


Abbildung 6.42: Rückhalte für Phosphor, Schwefel und Metallionen für die Filtration der Stoffsysteme A1-1, A2-1 und A3-1 in Abhängigkeit von der Konzentration der Ladungen von mehrwertigen Kationen im Feed

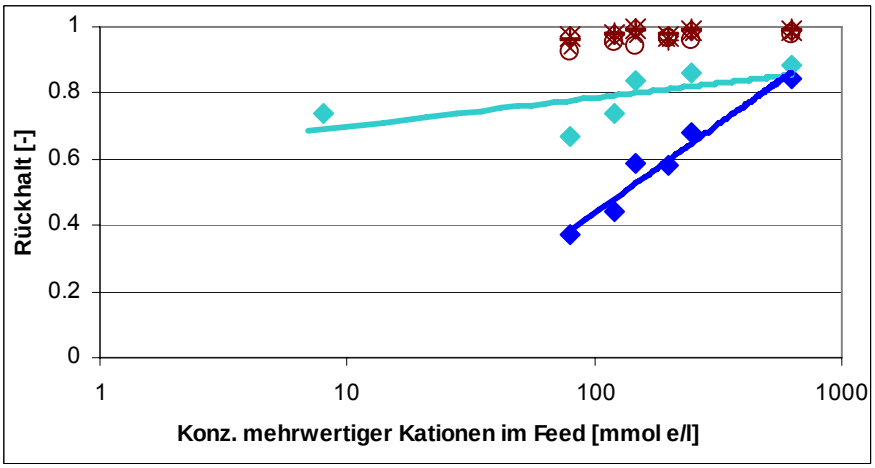


Abbildung 6.43: Rückhalte für Phosphor, Schwefel und Metallionen für die Filtration der Stoffsysteme A1-2 und A2-2 in Abhängigkeit von der Konzentration der Ladungen von mehrwertigen Kationen im Feed

Eine solche Abhängigkeit entspricht prinzipiell der Elektroneutralitätsbedingung. Eine höhere Konzentration an Kationen im Feed bedeutet immer auch eine höhere Konzentration an Anionen, da im Feed die Ladungen ausgeglichen sein müssen. Im Fall der Modelllösungen und Ascheeluate kommen an Anionen hauptsächlich Sulfat und Chlorid in das System aber auch andere Anionen sind denkbar. Es wurde in den ersten Versuchsreihen mit einfacheren Modelllösungen sowie in der Literatur gezeigt, dass die Membranen bei einem pH-Wert von 1,5 ein hohes Rückhaltevermögen für mehrwertige Kationen aufweist. Dementsprechend permeieren diese Kationen nur zu einem sehr geringen Anteil durch die Membran und stehen für Anionen, die die Membran passieren nur zu einem sehr geringen Anteil für einen Ladungsausgleich im Permeat zur Verfügung. Anionen wie einwertige Phosphor- oder Schwefelsäureionen sowie Chlorid benötigen daher die Permeation mobiler Kationen wie H^+, um durch die Membran permeieren zu können. Da die mobilen Kationen nur in einer begrenzten Anzahl zur Verfügung stehen, wird die Permeation der Anionen ab einer bestimmten Anzahl nicht hauptsächlich aufgrund des gehinderten Transport durch die Membran limitiert sondern aufgrund des starken Rückhalts der Kationen. Im Falle höherer Konzentrationen an mehrwertigen Kationen stehen kaum zusätzliche permeierende Kationen zur Verfügung aber eine höhere Anzahl an Anionen. Vermutlich wird aufgrund dieser Konkurrenz der dissoziierten Phosphorsäure und weiteren Anionen die Permeation der Phosphorsäure bei steigender Konzentration an zusätzlichen Anionen herabgesetzt.

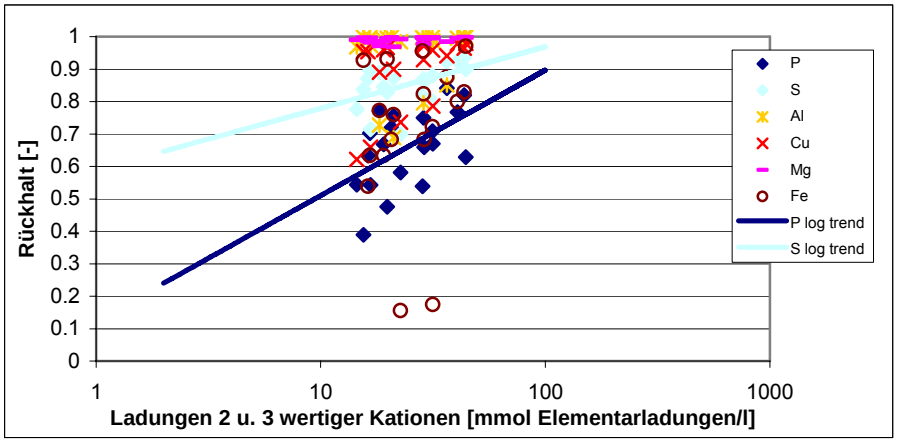


Abbildung 6.44: Rückhalte für Phosphor, Schwefel und Metallionen für die Filtration des Stoffsystems FS-Sta-1 in Abhängigkeit von der Konzentration der Ladungen von mehrwertigen Kationen im Feed

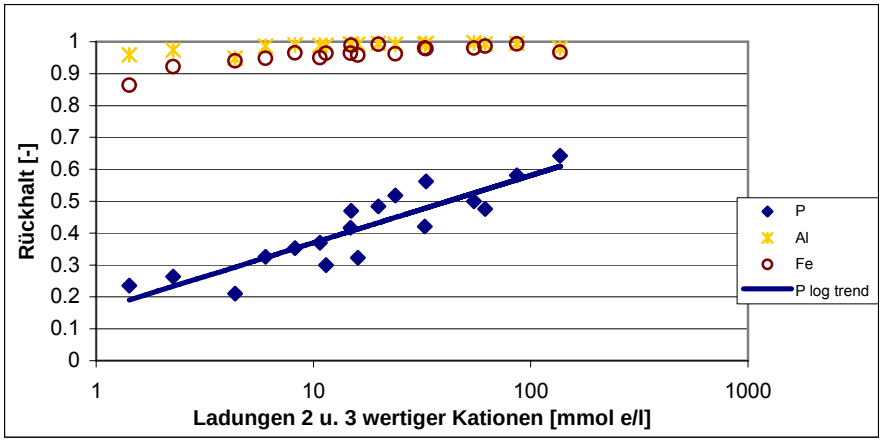


Abbildung 6.45: Rückhalte für Phosphor, Schwefel und Metallionen für die Filtration der Stoffsysteme FS-Burg-1 bis -4 in Abhängigkeit von der Konzentration der Ladungen von mehrwertigen Kationen im Feed

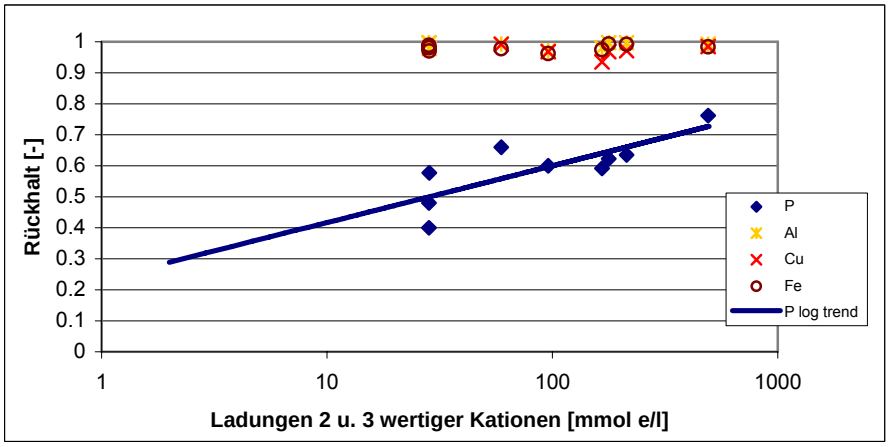


Abbildung 6.46: Rückhalte für Phosphor, Schwefel und Metallionen für die Filtration der Stoffsysteme FS-Stol-1 und KS-Düren in Abhängigkeit von der Konzentration der Ladungen von mehrwertigen Kationen im Feed

Neben der oben erläuterten Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung und Rückhalt wurde eine weitere Untersuchung durchgeführt, die zum einen dazu dienen sollte, die theoretischen Überlegungen zu bestätigen, und mit der zum anderen eine Möglichkeit zur Effektivitätssteigerung untersucht werden sollte.

Dazu wurde eine Reihe von Modelllösungen (siehe Tabelle 6.4) mit steigender Konzentration an Na^+-Ionen hergestellt, wobei der pH-Wert konstant gehalten wurde. Daraufhin musste eine leicht variierte Menge an Schwefelsäure verwendet werden bzw. Sulfat zugegeben werden, da die pH-Einstellung durch Zugabe von Schwefelsäure erfolgte und das Na+ als Natriumsulfat zugegeben wurde.

Tabelle 6.4: Zusammensetzung der verwendeten Modelllösungen zur Untersuchung des Einflusses einer steigenden Na^+-Konzentration

[mg/l]	P	Mg	Cu	Zn	Fe	Na	pH
1	1000	80	2	20	200	690	1,5
2	1000	80	2	20	200	2300	1,5
3	1000	80	2	20	200	6900	1,5

Die Abbildung 6.47 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe in Form der gemessenen Rückhalte abhängig von der gemessenen Natriumkonzentration im Feed. Es zeigte sich entsprechend der theoretischen Überlegung eine Abnahme des Rückhalts der Phosphor- und Schwefelsäure mit steigender Konzentration der einwertigen und mobileren Kationen. Die Abnahme allerdings der Aluminiumkonzentration konnte keiner eindeutigen Ursache zugeordnet werden, da für dieses mehrwertige Kation ein gleichbleibend hoher Rückhalt erwartet wurde.

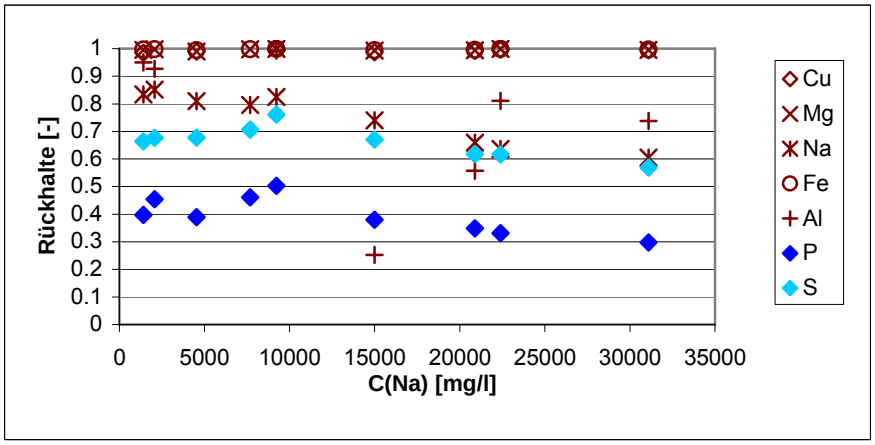


Abbildung 6.47: Rückhalte aufgetragen über der Na+-Konzentration bei der Filtration der in Tabelle 6.4 dargestellten Modelllösungen

Einfluss Überströmung

Unter Verwendung von Radialtestzellen und der Cross-Flow-Anlage im Labormaßstab sowie einem Spiralwickelmodul vom Membrantyp DL und der halbtechnischen Cross-Flow-Anlage wurde der Einfluss der Überströmung über der Nanofiltration auf den Rückhalt der unterschiedlichen Komponenten untersucht. Diese Untersuchung wurde für die Modelllösung M9 (aus Tabelle 6.3), das Stoffsystem FS-RA-2 (Klärschlamm nach einer Vorbehandlung mit saurer Hydrolyse) und das Klärschlammascheeluat A2-3 vorgenommen.

Es zeigte sich in allen Fällen ein Anstieg der Rückhalte mit höherer Überströmungsgeschwindigkeit. Dieser Effekt ist auf die Reduzierung der Konzentrationspolarisation vor der Membran zurückzuführen. Die Konzentrationspolarisation ist ein Phänomen, das in der nicht vollständig durchmischten Zone unmittelbar vor der

Membran für Komponenten auftritt, die von der Membran mit einem Rückhalt >0 zurückgehalten werden. Für diese Stoffe nimmt die Konzentration in der Grenzschicht vor der Membran exponentiell zu. Eine höhere Überströmgeschwindigkeit führt zur einer Reduzierung der Schichtdicke und damit zu einem geringeren Konzentrationsanstieg vor der Membran. Da der tatsächliche Rückhalt der aktiven Schicht an sich gleich bleibt, steigt der gemessene Rückhalt an, da der Unterschied der messbaren Konzentration im Feed zu der Konzentration unmittelbar vor der Membran abnimmt.

Daraufhin erscheint es zum Ziel einer möglichst hohen Permeabilität für Phosphors durch die Membran vorteilhaft, eine niedrige Überströmung einzustellen, damit der Rückhalt reduziert wird. Nachteilhaft ist die gleichzeitige Reduzierung des Rückhalts für mehrwertige Kationen. Außerdem wächst im Falle eine niedrigen Überströmung die Gefahr des Scalings auf der Membran.

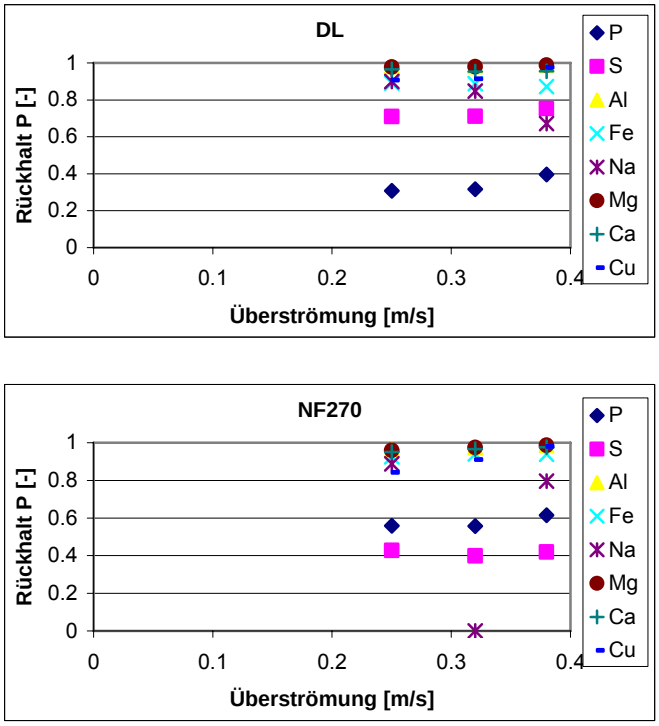


Abbildung 6.48: Rückhalt abhängig von der Überströmung für die Filtration der Modelllösung 9 (Tabelle 6.3) parallel mit den beiden Membranen NF 270 und DL ((mit Radialtestzellen, Cross-Flow-Anlage bei einem Druck von 20 bar)

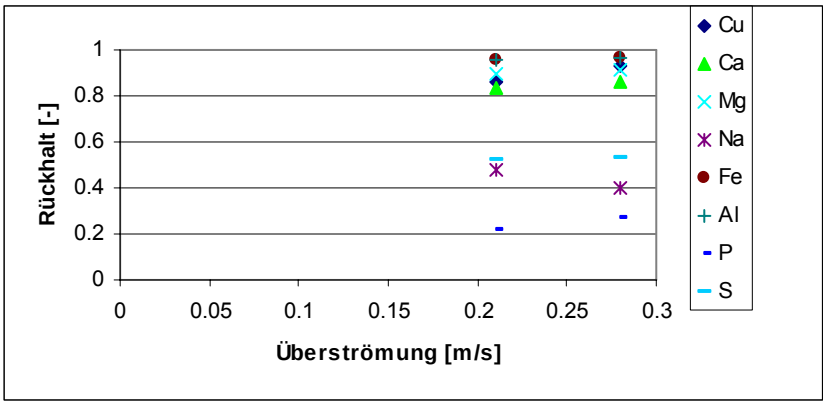


Abbildung 6.49: Rückhalt abhängig von der Überströmung für die Filtration der Modelllösung M9 (Tabelle 6.3) mit einem Spiralwickelmodul des Typs DL bei einem Druck von 25 bar

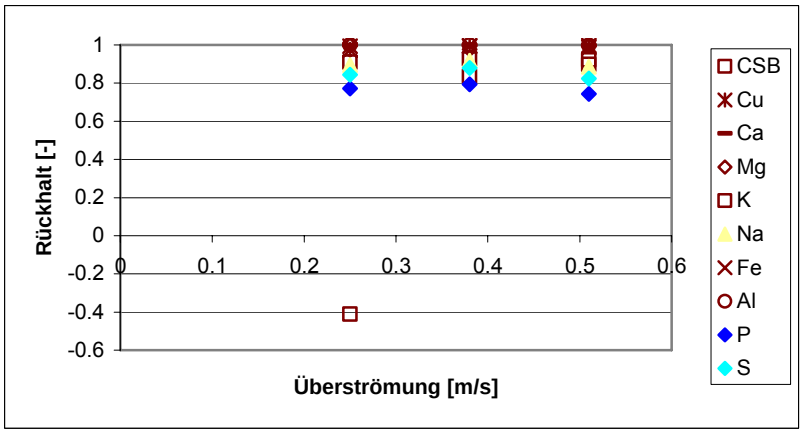


Abbildung 6.50: Abhängigkeit des Rückhalts von der Membranüberströmung für die Filtration des Stoffsystems FS-Ra-2 (mit Radialtestzellen, Cross-Flow-Anlage bei einem Druck von 25 bar, Membran DL)

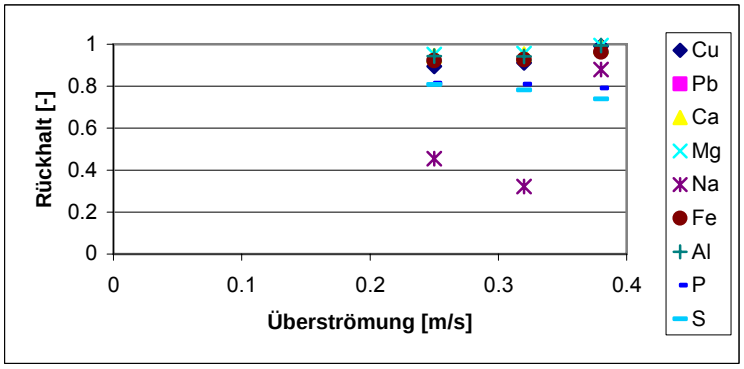


Abbildung 6.51: Abhängigkeit des Rückhalts von der Membranüberströmung für die Filtration des Stoffsystems A2-3 (mit Radialtestzellen, Cross-Flow-Anlage bei einem Druck von 25 bar, Membran NF270)

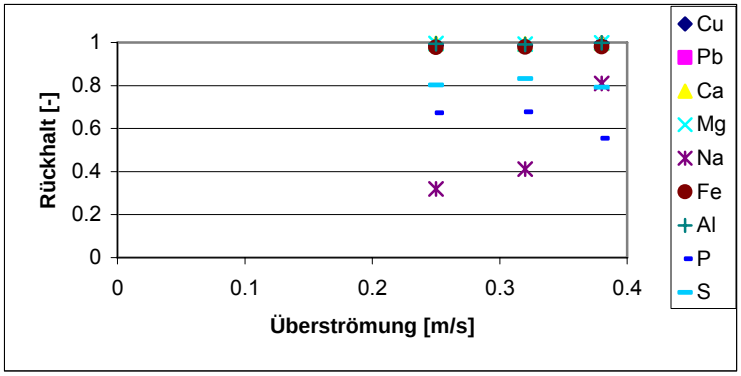


Abbildung 6.52:Abhängigkeit des Rückhalts von der Membranüberströmung für die Filtration des Stoffsystems A2-3 (mit Radialtestzellen, Cross-Flow-Anlage bei einem Druck von 25 bar, Membran DL)

NF - Effektivität für unterschiedliche Ausgangsstoffströme

Die Effektivität der Nanofiltration wurde anhand einer Reihe von realen Stoffsystemen untersucht, die in der Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Entscheidende Parameter zur Beurteilung des Potentials der Nanofiltration als Separationsstufe innerhalb eines Prozesses zur Rückgewinnung von Phosphor sind die Rückgewinnungsrate und die Phosphormasse, die pro Zeiteinheit gewonnen werden kann.

Die erste Größe ist definiert als das Verhältnis rückgewonnene Masse an Phosphor und Phosphormasse im Ausgangsmaterial. Diese Größe ist von Bedeutung, da der Umfang an Ressourcenschonung von der Menge an Phosphor abhängt, die aus sekundären Quellen gewonnen werden kann und damit nicht aus mineralischen Phosphorressourcen abgebaut wird. Die gewonnene Phosphormasse pro Zeiteinheit ist eine entscheidende Größe zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

In den Filtrationsexperimenten mit Klärschlamm, der mit der Loprox vorbehandelt wurden, wurden die in Abbildung 6.53 und 6.54 dargestellten Rückgewinnungsraten gemessen. Es ist offensichtlich, dass ein entscheidender Zusammenhang zwischen Permeatausbeute und Rückgewinnungsquote besteht, da bei einer höheren Permeatausbeute eine geringere Menge an Retentat als Abfallstrom mit dem noch in ihm befindlichen Phosphor aus dem System entfernt wird. Die Abbildung 6.53 zeigt die Rückgewinnungsraten für unterschiedliche Meßpunkte für die Permeatausbeute. Für die Systeme KS-Düren und FS-Stol-1 wurden damit Steigerungen von einer anfänglichen Quote von kleiner als 0,1 bei einer Permeatausbeute von etwa 0,2 bis zu größer als 90% gemessen. In den Versuchen mit der direkten Verschaltung von Loprox und Nanofiltration (FS-Stol-2, FS-Ra-1, FS-MG) wurden signifikant geringere Rückgewinnungsquoten gemessen, wobei hier berücksichtigt werden muss, dass aufgrund des experimentellen Aufbaus in diesem Fall keine höhere Permeatausbeute erreicht werden konnte. Der theoretische Zusammenhang zwischen Rückhalt, Permeatausbeute und Rückgewinnungsrate wird in Abbildung 6.55 dargestellt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass unter den zuletzt genannten Bedingungen und mit den so getesten Stoffsystemen eine deutliche Steigerung durch eine höhere

Permeatausbeute möglich ist. Die relativ hohen Phosphorrückhalte (siehe Abbildung 6.72), die zwischen 0,5 und 0,8 lagen führen allerdings zu einer Limitierung der erreichbaren Rückgewinnungsquote, die vermutlich bei einer Permeatausbeute von 90% einen Wert von 0,7 nicht überschreiten wird. Für die Stoffsysteme FS-Burg-1 bis -4, FS-Bhof-1, ÜS-Bhof und VKS-Bhof wurden Rückgewinnungsraten zwischen 0,7 und 0,9 gemessen, wobei hier relativ hohe Permeatausbeuten von zwischen 0,79 und 0,91 vorlagen.

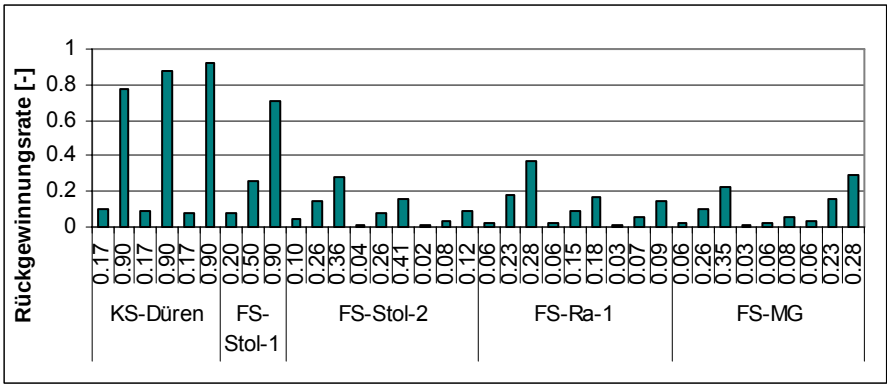


Abbildung 6.53: Rückgewinnungsrate für mit Loprox vorbehandelte Stoffsysteme abhängig von der Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse). Die Filtration der Stoffsysteme FS-Stol-2, FS-Ra-1 und FS-MG erfolgte in einer direkten Verschaltung des Loprox-Reaktor mit der Membrantestzelle

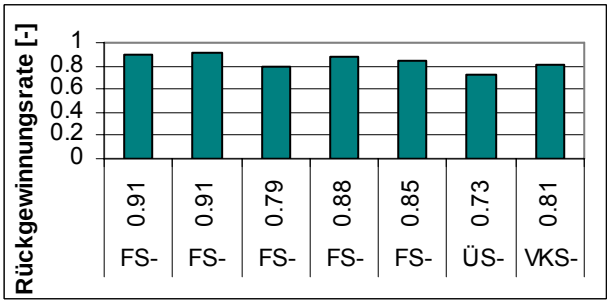


Abbildung 6.54: Rückgewinnungsrate für die mit Loprox vorbehandelte Stoffsysteme FS-Burg-1 bis -4, FS-Bhof, ÜS-Bhof und VKS-Bhofabhängig unter Angabe der erreichten Permeat-ausbeute (Zahlen auf der x-Achse).

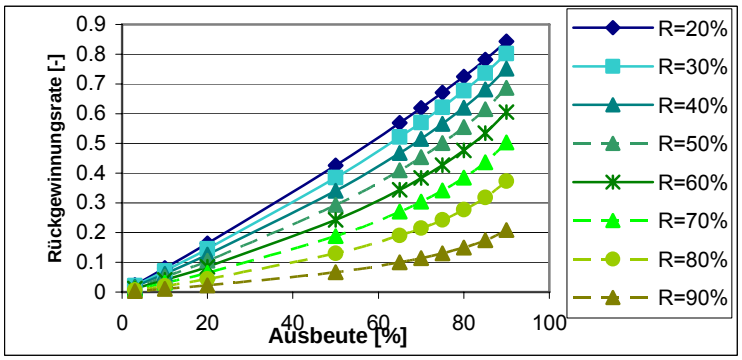


Abbildung 6.55: Theoretischer Zusammenhang zwischen den Größen Rückhalt, Permeatausbeute und Rückgewinnungsrate

Die Ergebnisse der Filtration von Klärschlämmen, die mit einer sauren Druckhydrolyse vorbehandelt wurden, zeigen deutlich geringere Rückgewinnungsraten auch bei höheren Permeatausbeuten (siehe Abbildung 6.56), was auf den höheren Rückhalt der Membran für Phosphor bei der Filtration für diese Stoffsysteme zurückzuführen ist.

Der im obigen Abschnitt zum Einfluss der Feedzusammensetzung auf die Selektivität der Membranen erläuterte signifikante Einfluss des Klärschlammaschetyps und der Verdünnung auf das Filtrationsergebnis spiegelt sich in den Ergebnissen für die Systeme A1-1, A2-1, A3-1, A1-2, A2-1 wider. Die höchsten Rückgewinnungsraten wurden für die Systeme A3-1, A1-2 und A2-2 erreicht und lagen zwischen 0,5 und 0,6, während für die weniger stark verdünnten Aschen A1 und A2 auch bei hohen Permeatausbeuten von 0,8 lediglich Rückgewinnungsraten von unter 0,3 erreicht wurden.

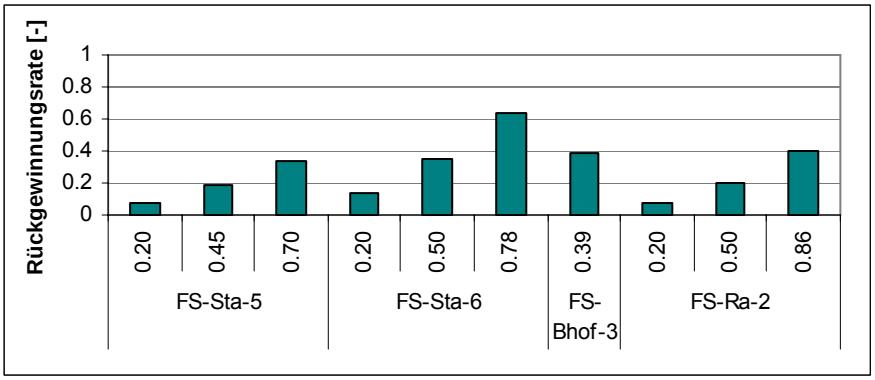


Abbildung 6.56: Rückgewinnungsraten für Klärschlämme, die mit einer sauren Hydrolyse vorbehandelt wurden

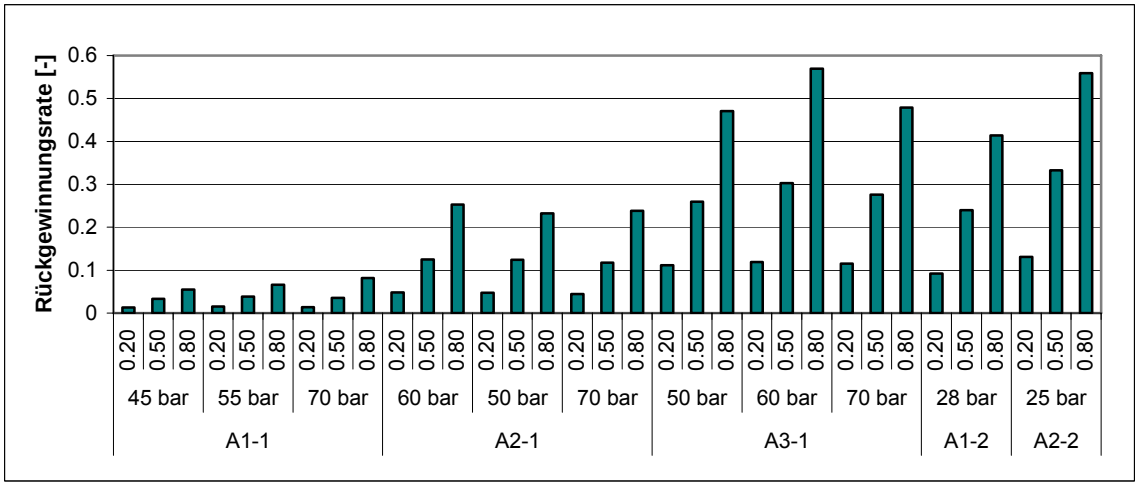


Abbildung 6.57: Rückgewinnungsrate für Klärschlammascheeluate abhängig vom Druck und von der Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse)

Bezüglich der erzielbaren Phosphormassenströmen wurden ebenfalls signifikante Abhängigkeiten vom Stoffsystem und von der Permeatausbeute gemessen. Die Massenströme lassen sich als das Produkt aus der Phosphorkonzentration im Permeat und dem Permeatfluss berechnen. Während die Phosphorkonzentration bei einem Phosphorrückhalt größer 0 mit steigender Permeatausbeute zunimmt, sinkt der Permeatfluss aufgrund der höheren Gesamtkonzentration. Wie in den Abbildungen 6.58 und 6.59 deutlich wird, überwiegt der Effekt des abnehmenden Permeatflusses, so dass der Massenstrom stets mit der Ausbeute abnimmt. Für die Beuteilung des Filtrationsprozesses ist es entscheidend, den gemittelten Massenstrom an Phosphor zu betrachten, da sich der eigentliche Produktstrom aus dem Integral über die gesamte Ausbeute zusammensetzt. Das Ergebnis der Mittelung über die gesamte erreichte Ausbeute ist in den Abbildungen 6.60 bis 6.63 dargestellt.

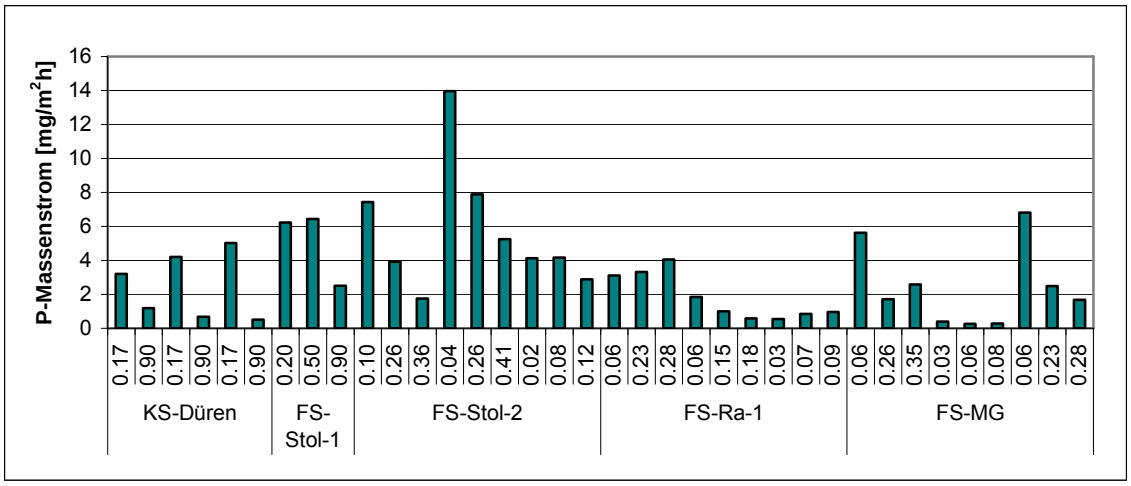


Abbildung 6.58: Phosphormassenströme für mit Loprox vorbehandelte Stoffsysteme abhängig von der Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse). Die Filtration der Stoffsysteme FS-Stol-2, FS-Ra-1 und FS-MG erfolgte in einer direkten Verschaltung des Loprox-Reaktor mit der Membrantestzelle

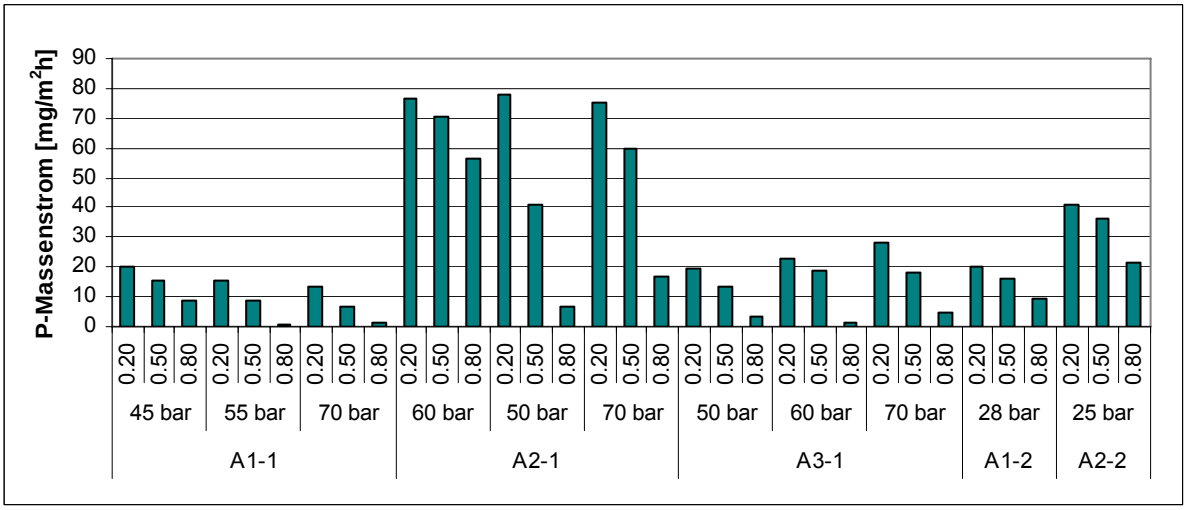


Abbildung 6.59: P-Massenströme für Klärschlammascheeluate abhängig vom Druck und von der Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse)

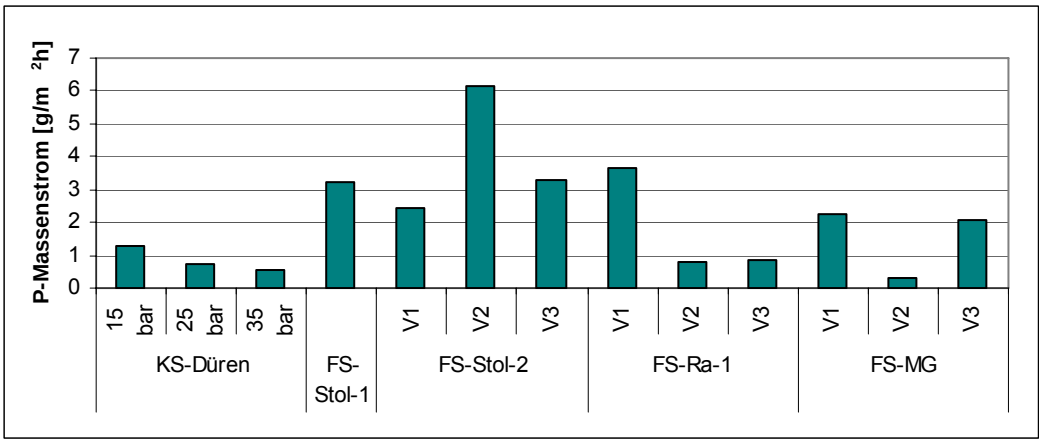


Abbildung 6.60: Gemittelte Phosphormassenströme für mit Loprox vorbehandelte Stoffsysteme. Die Filtration der Stoffsysteme FS-Stol-2, FS-Ra-1 und FS-MG erfolgte in einer direkten Verschaltung des Loprox-Reaktor mit der Membrantestzelle

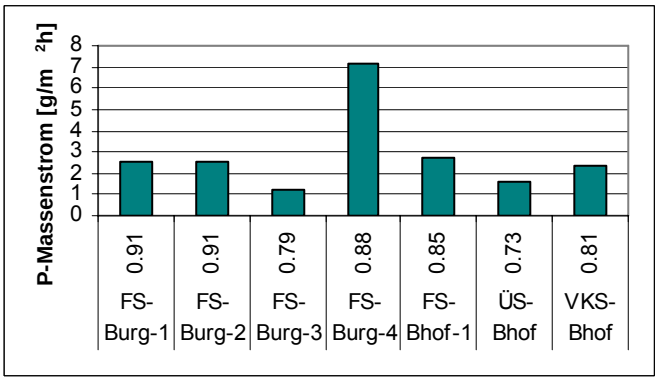


Abbildung 6.61: Gemittelte Massenströme für die mit Loprox vorbehandelten Stoffsysteme FS-Burg-1 bis -4, FS-Bhof, ÜS-Bhof und VKS-Bhofabhängig unter Angabe der erreichten Permeat-ausbeute (Zahlen auf der x-Achse).

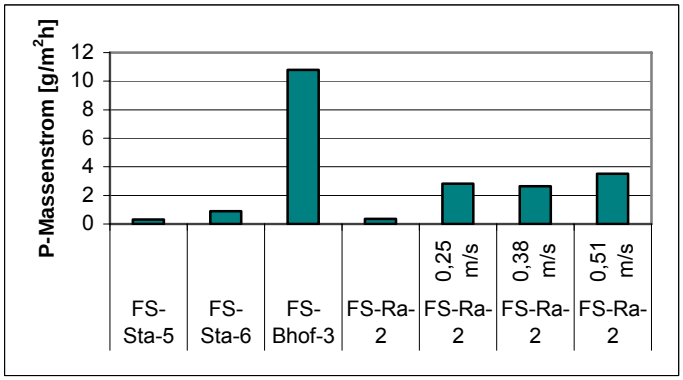


Abbildung 6.62: Gemittelte Massenströme für Klärschlämme, die mit einer sauren Druckhydrolyse vorbehandelt wurden, für FS-Ra-2 auch abhängig von der Überströmung über der Membran

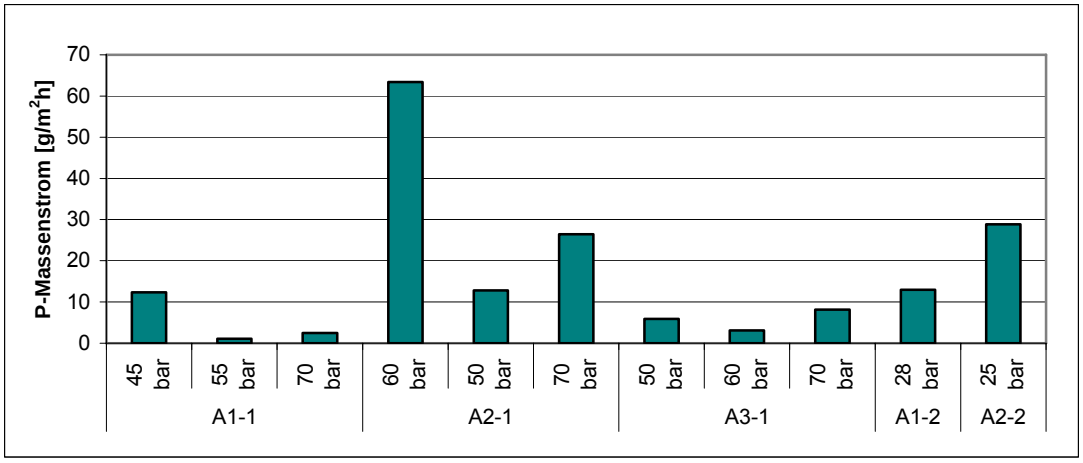


Abbildung 6.63: Gemittelte P-Massenströme für die Ascheeluate

Die höchsten Massenströme an Phosphor wurden für das Klärschlammascheeluat A2-1 erreicht. Das ist auf die relativ hohen Permeatflüsse in Kombination mit relativ hohen Konzentrationen an Phosphor im Permeat zurückzuführen. Diese wurden trotz hoher Phosphorrückhalte der Membran aufgrund der hohen Phosphorkonzentrationen im Feed erreicht.

Aufgrund der niedrigeren Flüssen, relativ niedrigen Phosphorkonzentrationen im Feed und relativ hohen Phosphorrückhalten wurden in den Experimenten mit den Stoffsystemen FS-Sta-5, FS-Sta-6, FS-Bhof-3 und FS-Ra-2, die mit einer sauren Hydrolyse vorbehandelt wurden, deutlich niedrigere Phosphormassenströme erreicht. Mit Ausnahme des Stoffsystems FS-Bhof-3 lagen alle mittleren Phosphormassenströme unterhalb von 4 g/m^{2}h. Die gemittelten Produktmassenströme für mit der Loprox vorbehandelte Stoffsysteme lagen zwischen 7 und 0,2 g/m^{2}h.

Insgesamt führt eine höhere Permeatausbeute zwar zu einer höheren Rückgewinnungsrate, aber auf der anderen Seite zu einem niedrigeren Permeatmassenstrom. Gleichzeitig bestimmt die Permeatausbeute die Menge zu entsorgendes Retentat der Nanofiltration. die Auswahl der optimalen Permeatausbeute wird bestimmt durch die Kosten für die Retentatentsorgung, die Membrankosten sowie den erzielbaren Phosphorpreis.

Eine Kostenanalyse für die Verfahrenskonzepte 1 und 2 aus Abbildung 1.1, also eine Klärschlammbehandlung mittels Loprox bzw. saurer Hydrolyse vor der Ultra- und Nanofiltration wird im Abschlussbericht des Teilprojektes der BTS vorgestellt. Für das Verfahrenskonzept 3 aus Abbildung 1.1 wird in diesem Kapitel eine kurze Kosteneinschätzung vorgenommen. Es handelt sich dabei um die Eluation von Klärschlammaschen mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Wasser, einer Feststoffabtrennung mittels Ultrafiltration und der Einsatz der Nanofiltration als Separationsstufe.

Die Kostenanalyse basiert auf Versuchsdaten die im Labormaßstab erzielt wurden und eine Reihe vereinfachender Annahmen und dient daher lediglich einer ersten Abschätzung der Größenordnung zu erwartender Kosten für eine Phosphorrückgewinnung.

Als Kostenfaktoren werden die Membranfläche der Ultrafiltration bzw. Nanofiltration, die Pumpenenergie für beide Membranstufen und die Kosten für die Schwefelsäure miteinbezogen. Außerdem werden die Anlagenkosten mit Hilfe eines Langefaktors von 5 mit den Membrankosten als Basis berücksichtigt. Es wurde damit ein relativ hoher Langefaktor angenommen, üblich ist ein Faktor von 3,63 für Chemieanlagen sowie 4,74 für komplexe Chemieanlagen. Für die Membrankosten wurde ein Wert von 55 €/m^2 für die Nanofiltrationsmembranen bei einer Lebensdauer von 2 a angenommen [Meier 2005] sowie 700 €/m^2 für keramische Ultrafiltrationsmembranen bei einer Lebensdauer von 15 a (siehe Abbildung 6.64 und [Müller 2008]). Die Umrechnung der Preise auf den momentanen Wert wurde mit Hilfe des CE Index durchgeführt.

Für die Berechnung der Energiekosten wurde ein Energiepreis von 0,15 €/kWh angenommen und der Energiebedarf nach der folgenden Formel berechnet:

$$W = \frac{V \cdot \Delta p}{\eta_P \cdot \eta_M}$$

mit einem Pumpenwirkungsgrad η_P von 0.5, sowie einem Motorwirkungsgrad η_M von 0.9.

Für den Zeitraum 2006-2009 wurden relativ große Schwankungen des Schwefelsäurepreises im Bereich 52-293 €/t ermittelt. Ein relativ aktueller Wert für 30.4.2009 beträgt 216 €/t [www.purchasing.com 2009].

Es zeigte sich bei der Bestimmung der Kostenanteile der unterschiedlichen Faktoren für die verwendeten Stoffsysteme (Abbildung 6.65), dass die Kosten für die Schwefelsäure dominierten. In der Abbildung wird für jedes verwendete Stoffsystem eine Kostenabschätzung für den minimalen (52 €/t) und maximalen (293 €/t) Schwefelsäurepreis gezeigt.

Aufgrund der großen Schwankung des Schwefelsäurepreises und entscheidenden Rolle wurde die gesamte Kostenanalyse in Abhängigkeit vom Schwefelsäurepreis durchgeführt (Abbildung 6.66). Der gelb markierte Bereich stellt den für 2009 zu erwartenden Bereich da, der etwa 216 €/$t_{Schwefelsäure}$ entspricht. Demnach liegen die Kosten zwischen 6 und 58 €/kg_P, die kosteneffektivste der getesteten Varianten war das Stoffsystem A2-2.

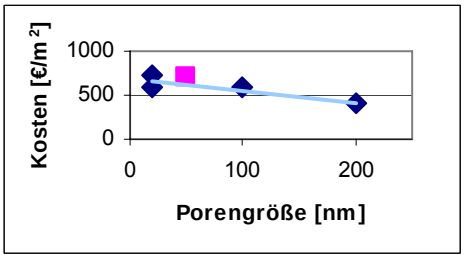


Abbildung 6.64: Preise für Membranfläche der keramischen Ultrafiltration abhängig von der Porengröße [Müller 2008]. In den durchgeführten Experimenten kam eine Membran mit einer Porengröße von 50nm zum Einsatz, so dass die Kosten von 700 €/m^2 angenommen wurden

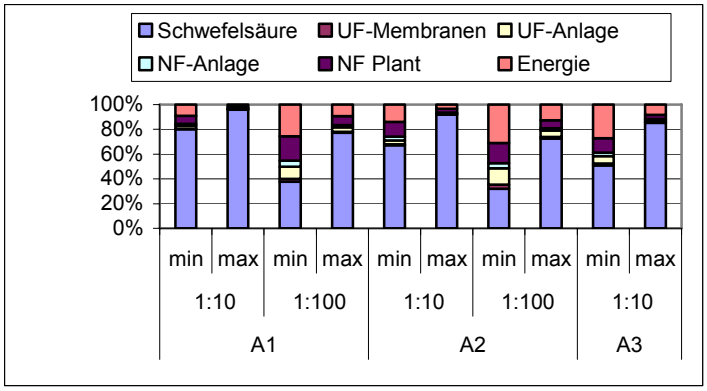


Abbildung 6.65: Ergebnis der Kostenanalyse für die Gewinnung von P mittels Ultrafiltration und Nanofiltration nach Eluation von Klärschlammaschen für die Stoffsysteme A1-1 (45 bar), A2-1 (50 bar), A3-1 (50 bar), A1-2 und A2-2: Analyse der Kostenverteilung auf die unterschiedlichen Faktoren, jeweils für den maximal und minimal angegebenen Schwefelsäurepreise (52 bzw. 293 €/t)

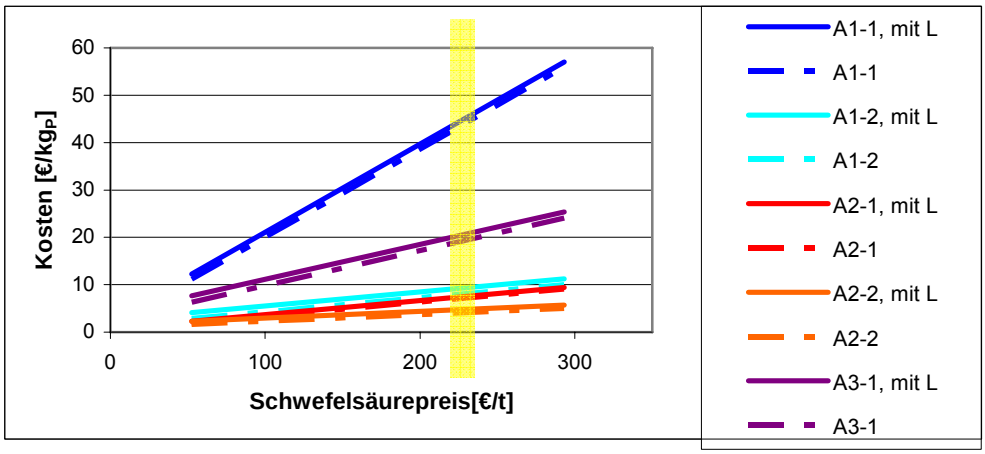


Abbildung 6.66: Ergebnis der Kostenanalyse für die Gewinnung von Phosphor mittels Ultrafiltration und Nanofiltration nach Eluation von Klärschlammaschen für die Stoffsysteme A1-1 (45 bar), A2-1 (50 bar), A3-1 (50 bar), A1-2 und A2-2 abhängig vom Schwefelsäurenpreis

Neben dem Anteil rückgewinnbaren Phosphors und dem Massenstrom ist weiterhin zur Beurteilung der Effektivität der Nanofiltration die Elimination der Metallionen von Interesse. Hier wurden überwiegend sehr hohe Rückhaltevermögen der Nanofiltrationsmembranen für unterschiedliche Permeatausbeuten gemessen. In den Abbildungen 6.67, 6.34 und 6.68 wurde für die Filtration der Stoffsysteme FS-Burg-1 bis -4, KS-Düren sowie FS-Bhof-1, ÜS-Bhof und VKS-Bhof anhand der Ionen Fe, Al und Cu stellvertretend für mehrwertige Kationen gezeigt, dass deren Rückhalte auch bis zu Ausbeuten von über 0,9 über 0,9 lagen. Für die Systeme FS-Stol-2, FS-Ra-1 und FS-MG wurde ein größeres Spektrum an Metallionenrückhalte gemessen, aber auch hier überwiegend sehr hohe Rückhalte mit vereinzelten geringeren Rückhaltewerten für Fe und Mg (Abbildungen 6.69 und 6.70). Insgesamt kann daher von einer deutlichen Reduzierung der Metallionenkonzentrationen

durch die Nanofiltration für mit Loprox vorbehandelte Klärschlamme ausgegangen werden sowohl für die direkte Verschaltung der Prozessstufen als auch für eine getrennte Durchführung der Verfahrensschritte.

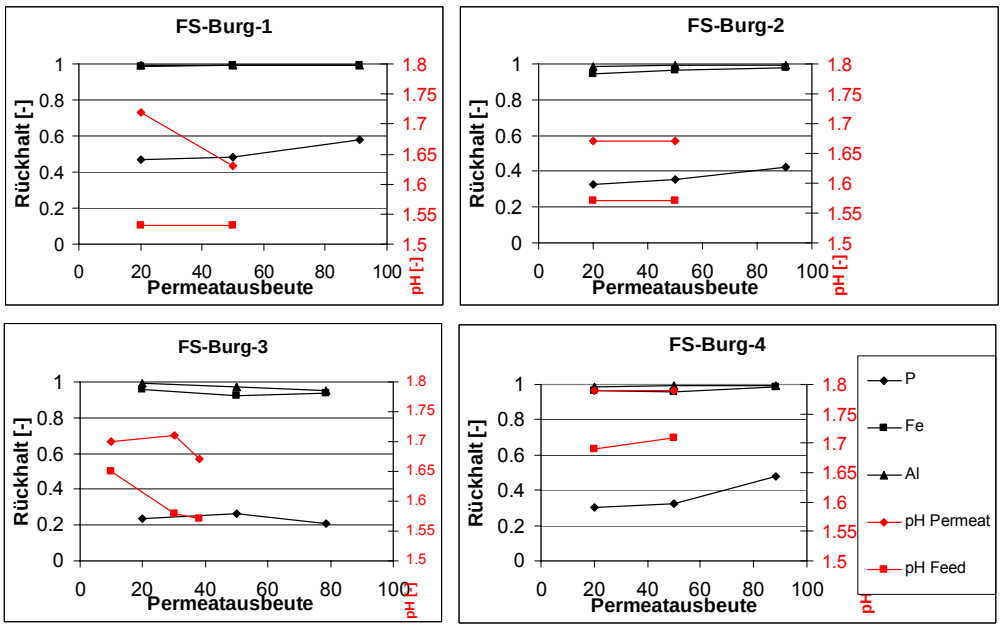


Abbildung 6.67: Rückhalte für P, Fe und Al für die Nanofiltration der Stoffsysteme FS-Burg-1 bis FS-Burg-4

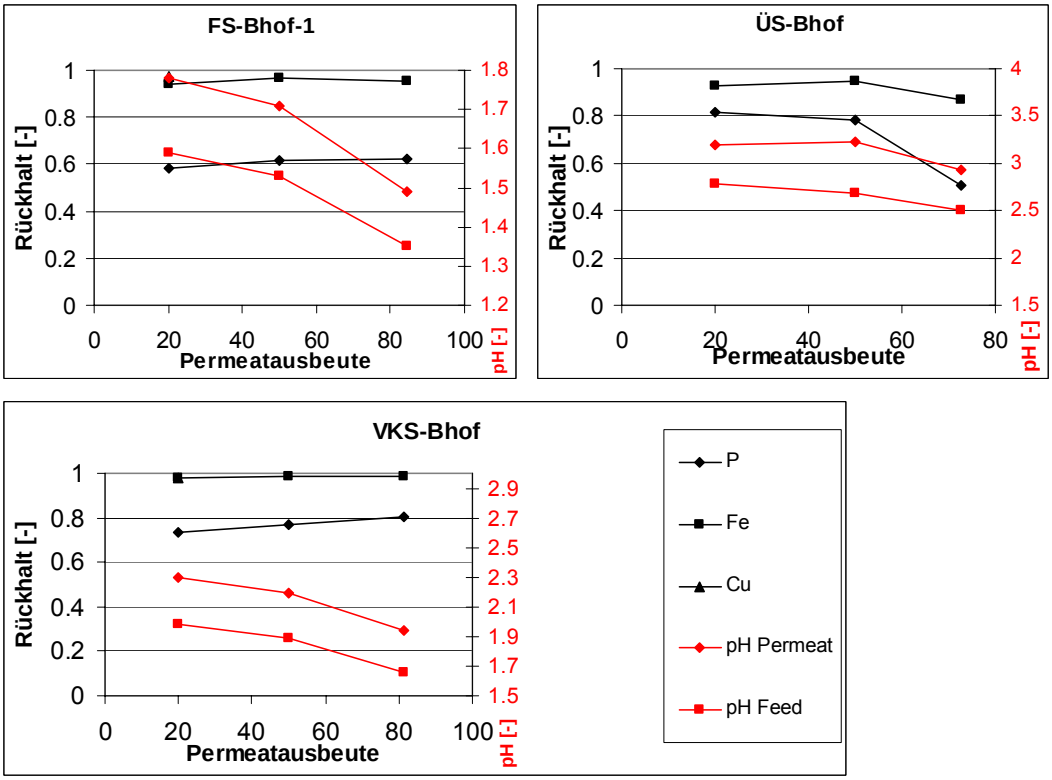


Abbildung 6.68: Rückhalte für P, Fe und Cu für die Nanofiltration der Stoffsysteme FS-Bhof-1, ÜS-Bhof, VKS-Bhof

Für die Filtration von Klärschlammascheeluate zeigen die Abbildungen 6.42 und 6.43 die erreichbaren Rückhalte für mehrwertige Kationen. Demnach konnten für die stärker verdünnten Klärschlammascheeluate (A1-1, A2-1, A3-1) stets Rückhalte von >0,9 für alle erfassten Metallionen gemessen werden. Bei der Filtration der Eluate geringerer Verdünnung wurden in den meisten Fällen Rückhalte >0,8 gemessen, aber auch vereinzelte niedrigere Werte. Demnach wurde auch für diese Stoffsysteme eine signifikante Reduzierung erreicht, allerdings mit unterschiedlicher Qualität abhängig von der Feedzusammensetzung und Vorbehandlung der Klärschlammaschen.

Für die Rückhalte mehrwertiger Kationen unterschiedlicher Stoffsysteme, die mit einer sauren Hydrolyse vorbehandelt wurden, zeigte sich ein ähnliches Ergebnis zu den mit der Loprox vorbehandelten Klärschlämmen: Die Rückhalte lagen überwiegend oberhalb von 0,9 mit wenigen Ausnahmen, so dass eine deutliche Reduzierung der Konzentrationen in dem Produktstrom erreicht werden konnte (Abbildungen 6.70 bis 6.72).

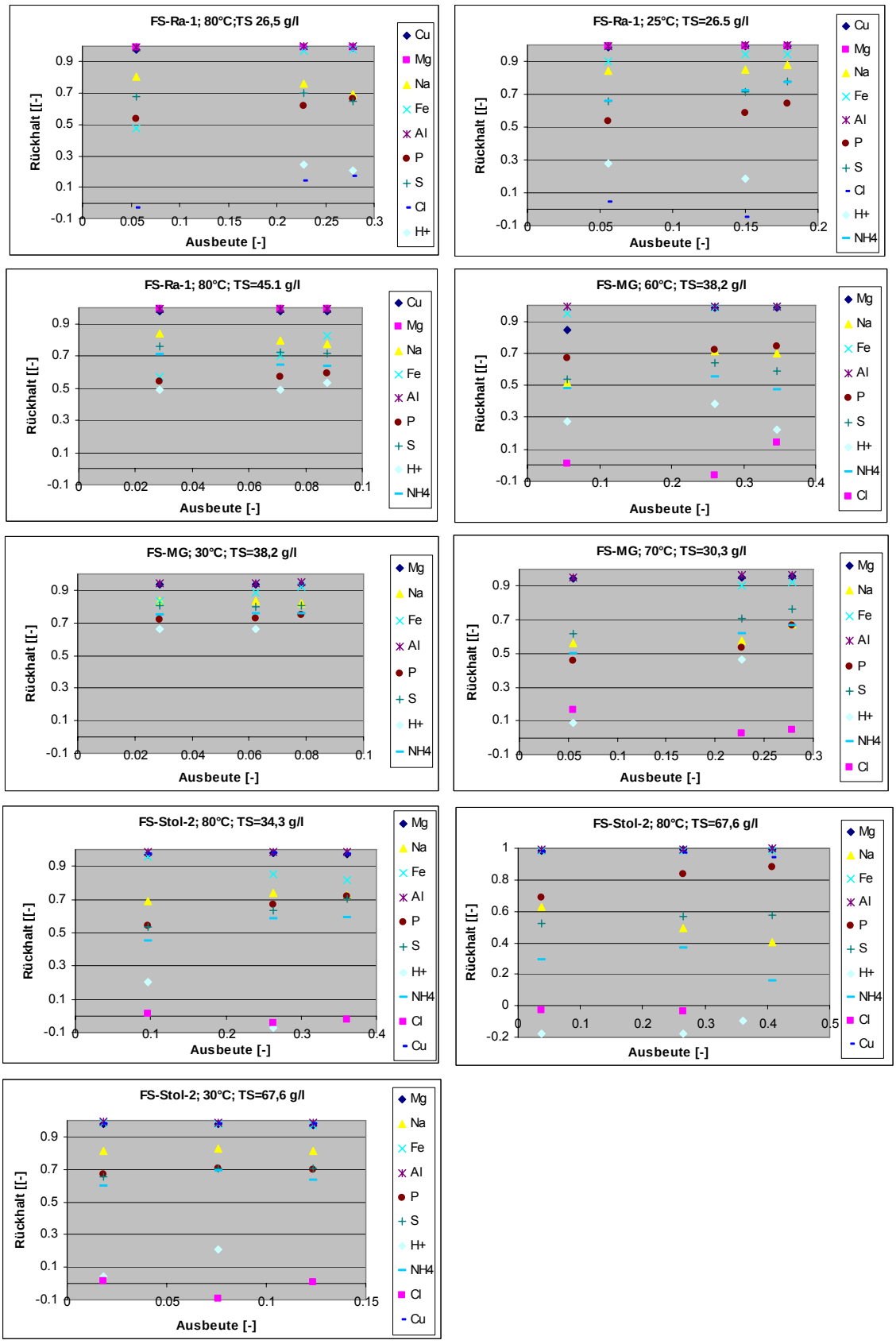


Abbildung 6.69: Rückhalte für die gemessenen Komponenten für die Filtration der Stoffsysteme FS-Stol-2, FS-Ra-1 und FS-MG mit der direkten Kopplung Loprox und Filtration

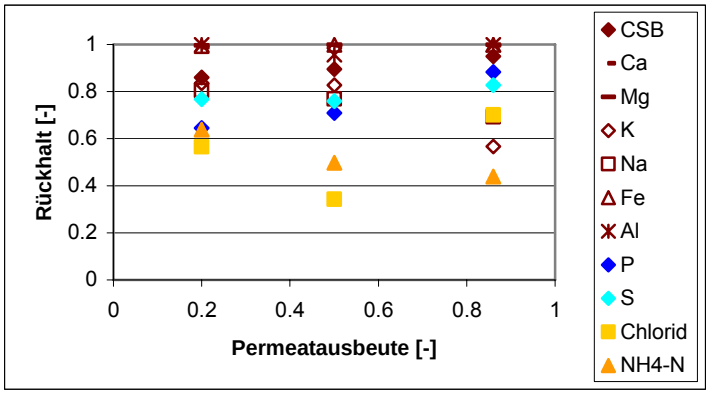


Abbildung 6.70: Rückhalte für die gemessenen Komponenten für die Filtration des Stoffsystems FS-Ra-2 (Vorbehandlung: Hydrolyse)

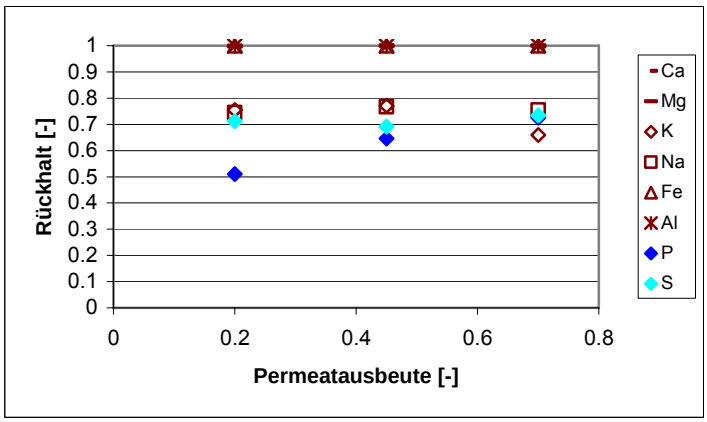


Abbildung 6.71: Rückhalte für die gemessenen Komponenten für die Filtration des Stoffsystems FS-Sta-5 (Vorbehandlung: Hydrolyse)

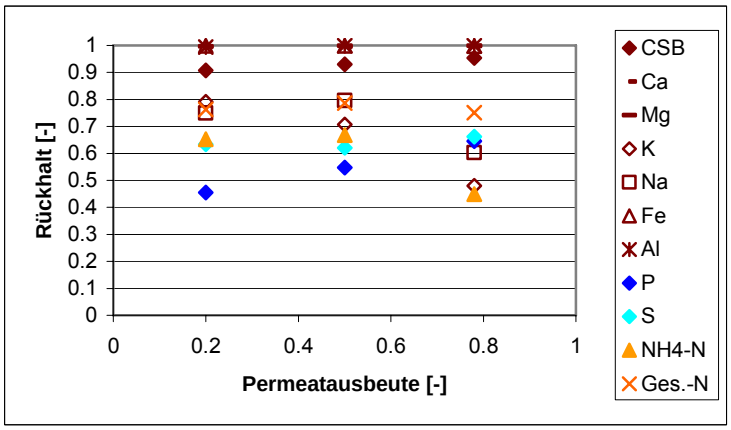


Abbildung 6.72: Rückhalte für die gemessenen Komponenten für die Filtration des Stoffsystems FS-Sta-6 (Vorbehandlung: Hydrolyse)

6.3 Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung

Entsprechend der in der Literatur dokumentierten Ergebnissen wurden Fällungsversuche mit dem Permeat der Nanofiltration bei variierenden Verhältnissen Mg:P und N:P durchgeführt. Es wird in mehreren Quellen ein optimaler pH-Wert für die MAP-Fällung von 8,5-10,5 angegeben [1,2], woraufhin für die Lösungen mit Natronlauge auf einen pH-Wert eingestellt wurde, der zwischen 8,5 und 9,5 variiert wurde. Nach der pH-Einstellung wurde das Fällmittel $MgCl_2$ zugegeben.

Der Einfluss des Massenverhältnisses der Nährstoffe wird in der Literatur unterschiedlich beschrieben. Eine Studie des UBA gibt einen signifikanten Einfluss des N:P Verhältnisses an. So wurden hohe Effektivitäten im Wesentlichen bei N:P Verhältnissen größer 5:1 gemessen. Daraufhin wurde das Verhältnis in der durchgeführten Versuchsreihe zwischen 0,5 und 15 variiert. Weiterhin wurde der Einfluss der Kristallisationszeit untersucht. Es wird davon ausgegangen, dass die Kristallisation im Wesentlichen während der zweiten Rührphase bei niedriger Frequenz stattfindet. Diese Dauer wurde daher zwischen 24 h und 20 Minuten variiert.

Als Ausgangsstoffsysteme wurde Permeate der Nanofiltrationsversuche verwendet, und zwar die Stoffsysteme A1-1 (nach dem Nanofiltrationsversuch bei 60 bzw. 70 bar), A2-1 (nach dem Nanofiltrationsversuch bei 55 bar) und FS-Stol-2.

Durch diese Variationen kamen die in Tabelle 6.5 dargestellten Kombinationen an Versuchsbedingungen zustande.

Um die Effektivität der Fällung in den durchgeführten Versuchen zu beurteilen, wurden die Verhältnisse des im rückgelösten Fällprodukt enthaltenen Phosphors und dem Phosphor in der Ausgangslösung berechnet und in der Abbildung 6.73 für die Klärschlammascheeluate sowie in Abbildung 6.74 für die mit der Loprox vorbehandelten Klärschlämme.

Es wurden demnach Fällraten für Phosphor zwischen 0,1 und 1 gemessen. Die sehr niedrigen Rückgewinnungsraten in den Versuchen 1 und 2 sind vermutlich auf die relativ niedrigen N:P-Verhältnisse zurückzuführen. Bis auf die Versuche 1 und 2 entsprechen die Ergebnisse etwa den in [Pinnekamp 2007] und [Schulze-Rettmer 2002] dokumentierten Ergebnissen.

Für eine Wirtschaftlichkeitsabschätzung von Bedeutung ist außerdem die Menge an Natronlauge, die benötigt wird, um die in Tabelle 6.5 aufgeführten pH-Werte einzustellen. Diese Mengen lagen bei den Versuchen zwischen 20,3 und 51,3 g 32%igen Natronlauge pro Liter Ausgangslösung (Abbildung 6.75).

Tabelle 6.5: Untersuchte Kombinationen an Versuchsparametern bei den Experimenten zur Fällung

Versuchsnr.:	Verwendetes Permeat	Rührzeit	pH	N:P-Verhältnis	Mg:P-Verhältnis
1	A1-1 NF bei 60bar	24 h	8,5	2,0	4,4
2	A1-1 NF bei 60bar	24 h	8,5	2,7	4,4
3	A1-1 NF bei 60bar	20 min	8,5	1,1	1,8
4	A2-1 NF bei 55bar	20 min	8,5	2,4	1,8
5	A2-1 NF bei 55bar	20 min	8,5	5,9	3,6
6	A2-1 NF bei 70bar	20 min	8,5	15,2	6,3
7	A1-1 NF bei 70bar	24 h	8,5	11,2	4,5
8	A1-1 NF bei 70bar	24 h	8,5	8,4	4,5
9	FS-Stol-2	3 h	9,5	6,5	1,5
10	FS-Stol-2	3 h	9	7,1	2,8
11	FS-Stol-2	3 h	9	6,1	2,3
12	FS-Stol-2	3 h	9,2	8,8	3,5

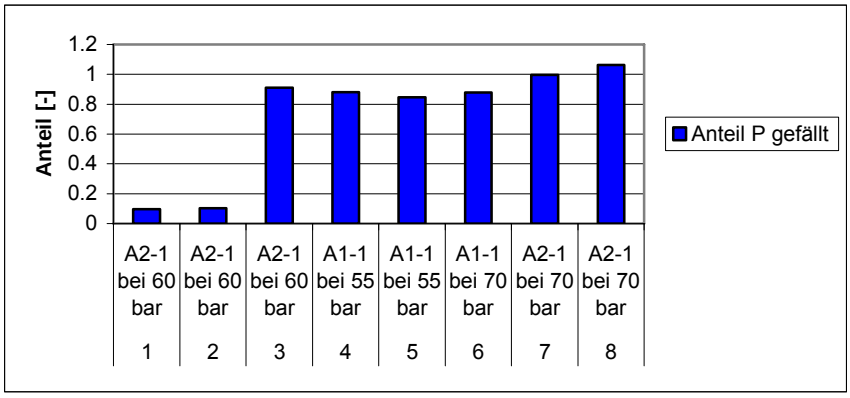


Abbildung 6.73: Verhältnis aus gefälltem Phosphor und in der Ausgangslösung vorhandenem Phosphor für Fällexperimente mit den Klärschlammascheeluaten A1-1 und A2-1 als Basis

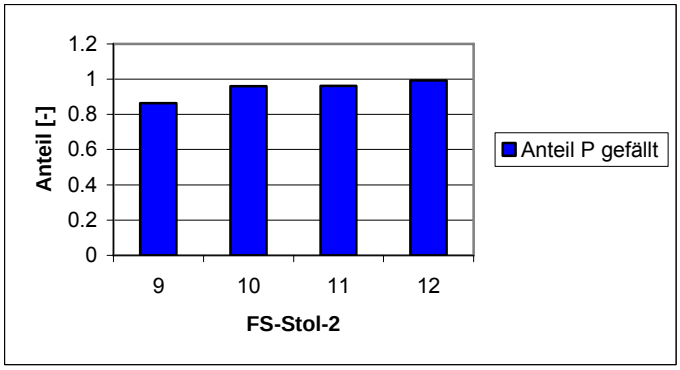


Abbildung 6.74: Verhältnis aus gefälltem Phosphor und in der Ausgangslösung vorhandenem Phosphor für Fällexperimente mit dem durch die Loprox vorbehandelten Klärschlamm FS-Stol-2 als Basis

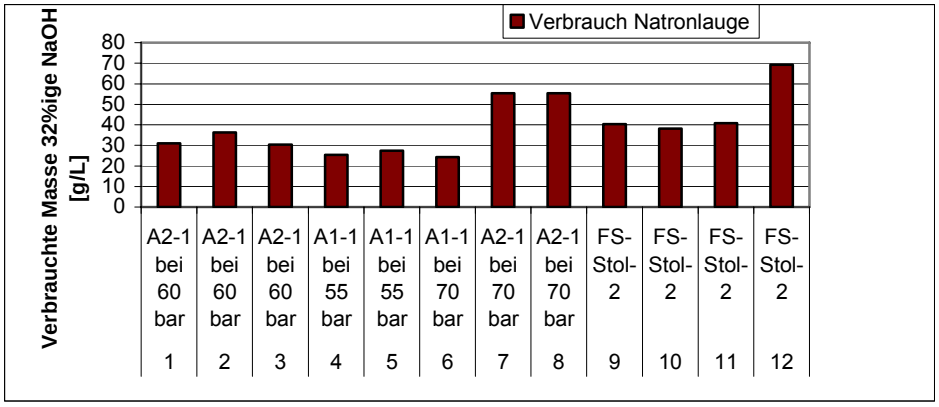


Abbildung 6.75: Benötigte Mengen an Natronlauge für die pH-Wert-Einstellung bei den Versuchen zur MAP-Fällung

7 Fazit, Ausblick und voraussichtlicher Nutzen

Ziel des Teilprojektes war es, das Potential und die Effektivität insbesondere der Nanofiltration, aber auch der Ultrafiltration und MAP-Fällung als Verfahrensstufen innerhalb drei unterschiedlicher Konzepte (siehe Abbildung 1.1) zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm zu untersuchen.

Für alle drei Konzepte und damit abweichende Ausgangsmaterialien konnte sowohl mit Polymer-Ultrafiltrationsmembranen im Labormaßstab als auch für keramische Rohrmodule eine stabile Filtrierbarkeit gezeigt werden. Die Permeatleistungen lagen bei den durchgeführten Versuchen mit Flachmembranen bei 50-500 L/m^{2}hbar für eine Vorbehandlung mit Loprox, bei 5-110 L/m^{2}hbar für eine Vorbehandlung mit einer Hydrolyse und bei 1-50 L/m^{2}hbar bzw. 50-600 L/m^{2}hbar für Klärschlammascheeluate einer Konzentration 100g$_{Asche}$/L bzw. 10 g$_{Asche}$/L. Die Filtrierbarkeit mit dem keramischen Rohrmodul war weniger unterschiedlich zwischen den drei unterschiedlichen Materialien, die Anforderung an die Rückspülung jedoch am höchsten für die Filtration nach einer Vorbehandlung durch Hydrolyse. Daraufhin wurde für das letztere Material eine höhere Rückspülfrequenz eingesetzt. Hier lagen die Permeatleistungen bei 80-100 L/m^{2}hbar für Loprox als Vorbehandlung, bei 100-140 L/m^{2}hbar für die Hydrolyse als Vorbehandlung und bei 100-120 L/m^{2}hbar für ein Klärschlammascheeluat.

Für die Nanofiltration wurden in einer vergleichenden Untersuchung mit 10 unterschiedlichen Nanofiltrationsmembranen einige Membranen ermittelt, die sich grundsätzlich durch eine Selektivität unter den relevanten Bedingungen für Phosphor auszeichneten. Von diesen wurde die Membran DL aufgrund der vorliegenden Ergebnissen als die Membran mit der höchsten Effektivität beurteilt.

Es wurden in weiteren Versuchsreihen Abhängigkeiten der Filtrationseffektivität von den Einflussgrößen Druck, pH, Zusammensetzung des Feeds und Überströmung untersucht. Ein pH-Wert von 1,5 wurde als optimal beurteilt. Grundsätzlich steigerte sich die Selektivität mit sinkendem pH-Wert, der allerdings bei Werten unterhalb von 1,5 zu hohen Chemikalienkosten und Problemen bezüglich der Membranstabilität führt.

Für die Rückgewinnungsrate für Phosphor wurde ein niedriger Druck von etwa 15 bar bis 25 bar als optimal bewertet.

Es zeigte sich, dass die Konzentrationen an mehrwertigen Kationen in einem Feed mit Phosphor-Konzentrationen der Größenordnung 0,1-7 g/L einen starken Einfluss auf die Permeation der Phosphorsäuremoleküle und -ionen durch die Membran hatte. Demnach konnte bei der Verwendung von Klärschlammascheeluate der Rückschluss gezogen werden, dass eine höhere Verdünnung von $10g_{Asche}/L$ zu einer signifikanten Erhöhung der P-Rückgewinnungsrate im Vergleich zu der Verdünnung $100g_{Asche}/L$ führt.

Die Untersuchung einer Reihe von realen Stoffsystemen zeigte, dass bei Anwendung einer hohen Permeatausbeute von 90% Rückgewinnungsraten der Nanofiltration von 65-90% erreicht werden konnten, wurde der Klärschlamm mit der Loprox vorbehandelt. Die Raten für mit einer Hydrolyse vorbehandelte Schlämme lagen für Permeatausbeuten von 70-90% zwischen 25-62%. Die Raten für Klärschlammascheeluate hingen wie bereits erwähnt sehr stark von der Verdünnung ab und lagen zwischen 5 und 55%.

Die Ergebnisse der MAP-Fällung ergaben ein ähnliches Ergebnis zu Daten, die in der Literatur dokumentiert wurden und wiesen eine Fällquote für Phosphor von >80% nach, wenn ein N:P-Verhältnis größer als 3 vorlag.

Insgesamt wurden damit die Potentiale der untersuchten Verfahren aufgezeigt. Diese liegen hinsichtlich der Rückgewinnungsrate vor allem für die mit der Hydrolyse vorbehandelten Klärschlämme unterhalb der anfänglich erwarteten Werte, da aufgrund der in der Literatur dokumentierten Daten niedrigere Werte für den Phosphorsäurerückhalt angenommen wurden.

Für Klärschlammascheeluate als reale Stoffsysteme wurden für eine Annahme von 216 €/kg Schwefelsäure spezifische Kosten von 6 bis 58 $€/kg_P$ als eine erste Abschätzung der Wirtschaftlichkeit ermittelt.

8 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen

Eine Studie [Güney 08] untersucht die Verwendung von Kationenaustauschermembranen für die Entfernung der Metallkationen aus vorbehandeltem Klärschlamm. Es handelt sich demnach hierbei auch um eine Anwendung von Membrantechnik zur Phosphorrückgewinnung aus vorbehandelten Klärschlämmen, allerdings wird eine grundsätzlich unterschiedliche Form der Filtration verwendet.

9 Veröffentlichungen

[1]

C. Niewersch**,** C. N. Koh**,** T. Wintgens**,** T. Melin. Separation of phosphorus from metal ions with nanofiltration - an examination of potentials using model solutions. Proceedings of 11th Aachener Membran Kolloquium March 28/29. p 433-440. 2007

[2]

C. Niewersch, C. N. Koh, T. Wintgens, T. Melin, C. Schaum, P. Cornel. Potentials of using nanofiltration to recover phosphorus from sewage sludge. Proceedings of 4th International Water Association Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May 2007, ISBN 978-1-86194-127-5. Harrogate. 2007

[3]

C. Niewersch, C. N. Koh, T. Wintgens, T. Melin. Experimentelle Untersuchung des Rückgewinnungspotentials von Phosphor mit Nanofiltration. Poster und Proceedings auf der ProcessNet-Jahrestagung 2007, 16. - 18. Oktober 2007, Aachen

[4]

C. Niewersch, Y. Zhao, T. Wintgens, T. Melin. Characterisation of Nanofiltration Membranes according to their ability to recover phosphorus from sewage sludge. Poster auf der 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen 2007, 30.-31. Oktober 2007, Aachen und Proceedings: Membrantechnik 7 in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung

[5]

C. Niewersch, C. N. Koh, T. Wintgens, T. Melin, C. Schaum, P. Cornel. Potentials of using nanofiltration to recover phosphorus from sewage sludge. Water Science and Technology. 57(5) 707-14. 2008

[6]

C. Niewersch, K. Meier, T. Wintgens, T. Melin: Selectivity of polyamid nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid. In: 12th Aachener Membran Kolloquium, Aachen, Aachen, 29-30.10.2008

[7]

C. Niewersch, C. Abels, R. Li, T. Wintgens, T. Melin: Mass transport modelling to estimate the efficiency of nanofiltration application for the recovery of phosphorus from sewage sludge. In: Membranes in Drinking Water Production and Wastewater Treatment , Toulouse, France, 20-22.10.2008 (Dieses Paper ist auch akzeptiert für die Zeitschrift Desalination and Water Treatment)

[8]

C. Niewersch, S. Petzet, J. Henkel, T. Wintgens, T. Melin, P. Cornel: Phosphorus recovery from eluated sewage sludge ashes by nanofiltration. In: International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, Vancouver, Canada, 10-13.05.2009

10 Literaturverzeichnis

M. D. Afonso, G. Hagmeyer, R. Gimbel. Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions. Separation and Purification Technology 22-23 (2001) 529-541

M. P. González, R. Navarro, I. Saucedo, M. Avila, J. Revilla, Ch. Bouchard. Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration. Desalination 147 (2002) 315-320

K. Güney; A. Weidelener; J. Krampe. Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation. Water Research 42. 4692-4698. 2008

G. Hagmeyer, R. Gimbel, Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ionmixtures and for single salts at different pH values, Desalination (1998), 247-256

M. Mänttäri, A. Pihlajamäki; E. Kaipainen; M. Nyström. Effect of temperature and membrane pretreatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes. Desalination 145, 81-86. 2002

M. Mänttäri; M. Nyström. Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry. Journal of Membrane Science 170 (2000) 257–273

A. Manis; K. Soldenhoff; E. Jusuf and F. Lucien. Separation of Copper from sulfuric acid by nanofiltration.
http://www.membrane.unsw.edu.au/imstec03/content/papers/NFRO/imstec055.pdf (2007)

T. Melin, R. Rautenbach. Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung 3., aktualisierte und erweiterte Auflage Springer Verlag (2007)

J. Meier. Interner Bericht (vertraulich) zur Untersuchung der Eignung von Nanofiltrations-membranen zur Separation von Metallionen aus Phosphorsäure. 2005

Dr. Uwe Müller: "Einsatzmöglichkeiten keramischer Membranen bei der Wasseraufbereitung" Nov 2008 in: Forum Wasseraufbereitung 2008, Karlsruhe, Germany

J. Pinnekamp; D. Montag; K. Gethke; S. Goebel; H. Herbst. Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesiumammoniumphosphat – MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm. Forschungsbericht 202 33 308 UBA-FB 001009. ISSN: 1862-4804. Texte 25/07. 2007

R. Schulze-Rettmer; P. Metzen; P. Alfter; B. Simbach. MAP Precipitation for Recovering Nutrients from Manure. 2002 http://www.nhm.ac.uk/research-curation/projects/phosphate-recovery/Nordwijkerhout/Schulze.doc. Stand 2008

H. J. Skidmore, K. J. Hutter. Methods of purifying phosphoric acid. United States Patent Nb. 5,945,000. (1999)

K. Soldenhoff, J. McCulloch, A. Manis, P. Macintosch. Nanofiltration in metal and acid recovery. In: A. I. SChäfer, A.G. Fane, T.D. Waite. Nanofiltration Principles and Applications. Elsevier Advanced Technology, Oxford. (2005)

J. Tanninen and M. Nyström. Separation of ions in acidic conditions using NF. Desalination 147, 295-299. 2002

J. Tanninen, S. Platt, M. Nyström. Nanofiltration of sulphuric acid from metal sulphate solutions. Proceedings Imstec 2003, Sydney

www.purchasing.com (Stand 2009)

Anhang

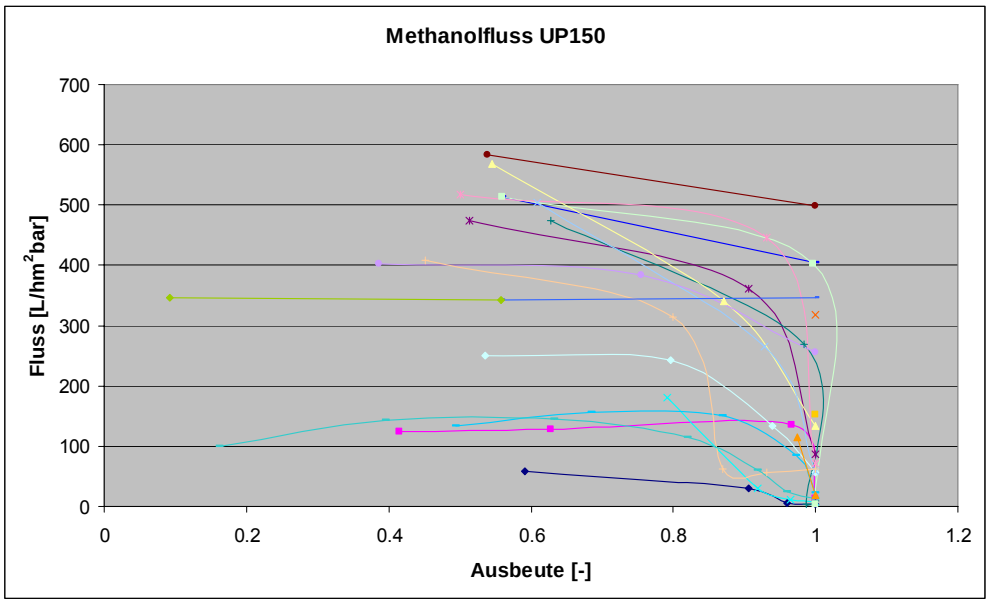


Abbildung A1: Permeabilität für die Filtration von 2%igem Methanol mit 22 unterschiedlichen Membranen des Typs UP150 abhängig von der Permeatausbeute

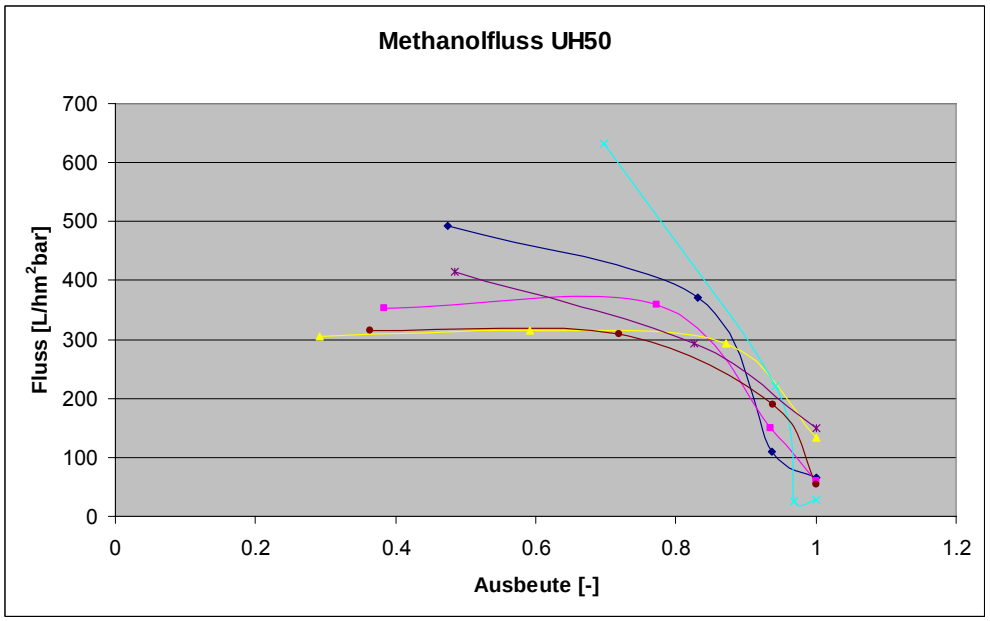


Abbildung A2: Permeabilität für die Filtration von 2%igem Methanol mit 6 unterschiedlichen Membranen des Typs UH50 abhängig von der Permeatausbeute

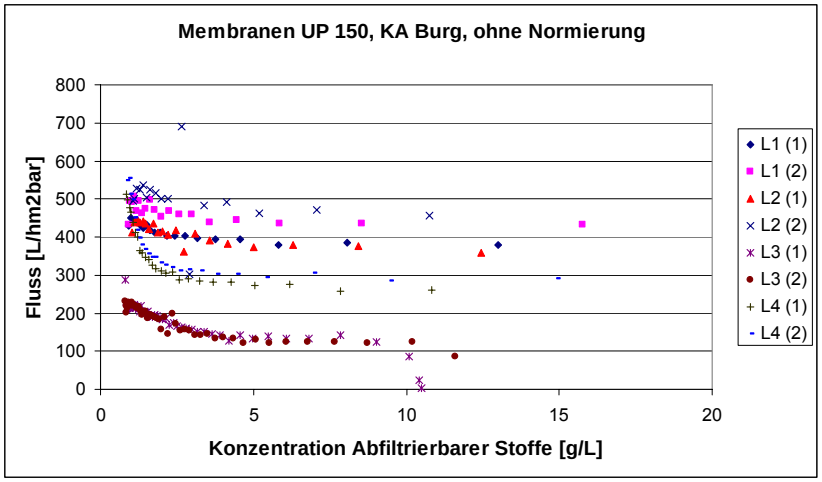


Abbildung A3: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlage Burg mit unterschiedlicher Parametereinstellung der LOPROX als Vorbehandlung gemessen mit der Membran UP150, ohne Normierung

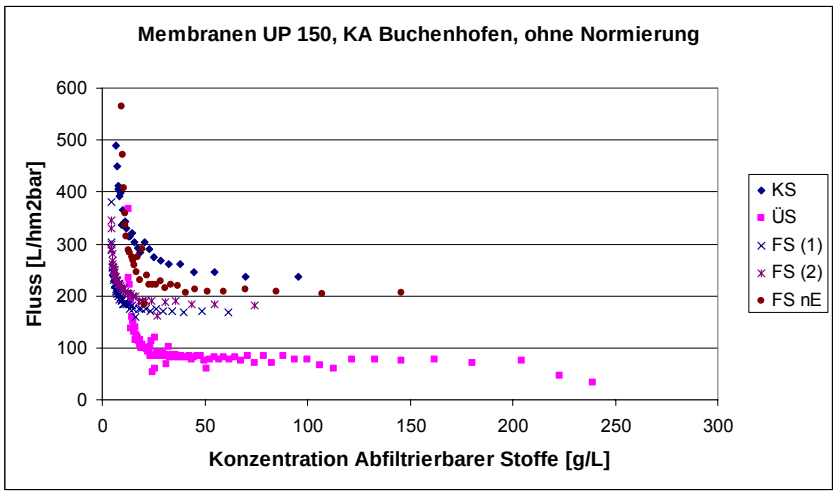


Abbildung A4: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Vorklär-, Überschuss und Faulschlamm der Kläranlage Buchenhofen nach Vorbehandlung durch die LOPROX gemessen mit der Membran UP150, ohne Normierung

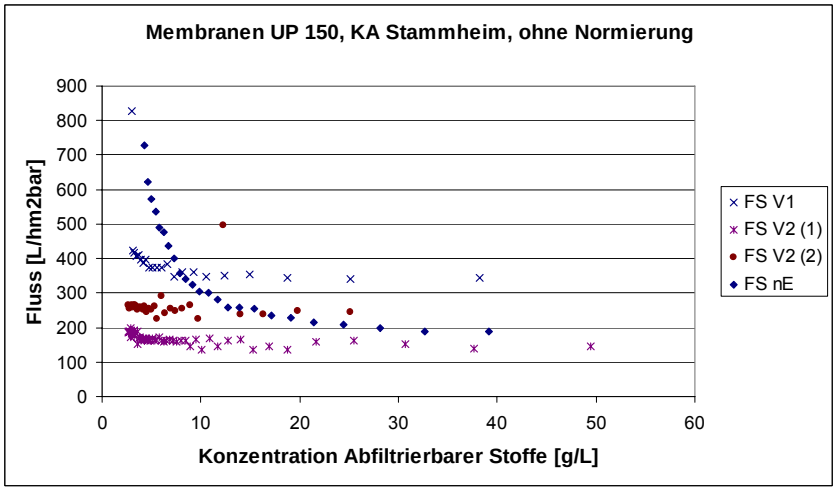


Abbildung A5: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlage Stammheim nach Vorbehandlung durch die LOPROX gemessen mit der Membran UP150, ohne Normierung

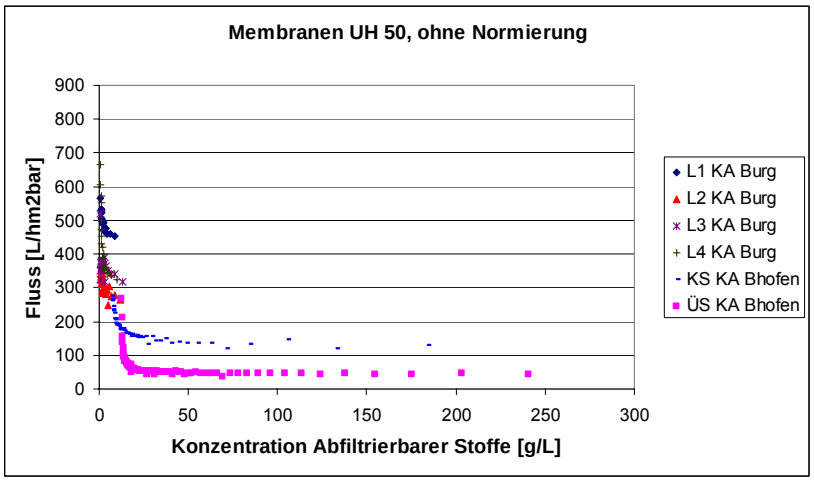


Abbildung A6: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlage Burg mit unterschiedlicher Parametereinstellung der LOPROX als Vorbehandlung gemessen mit der Membran UH050, ohne Normierung

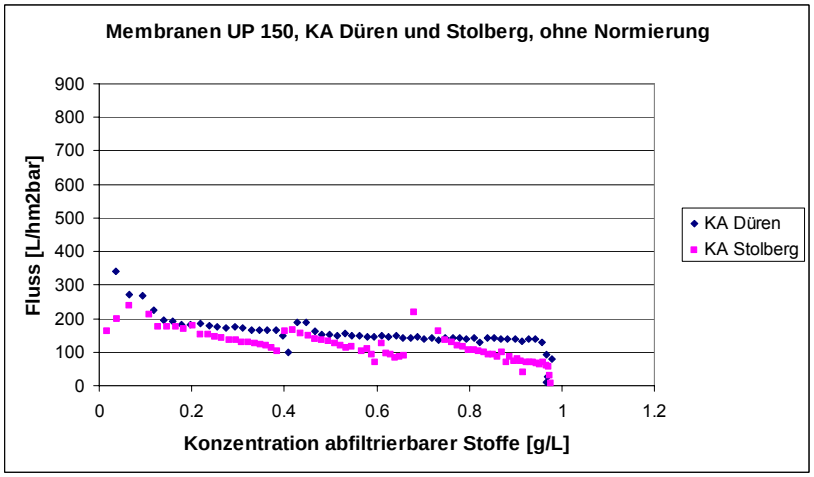


Abbildung A7: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlagen Düren und Stolberg nach Vorbehandlung durch die LOPROX gemessen mit der Membran UP150, ohne Normierung

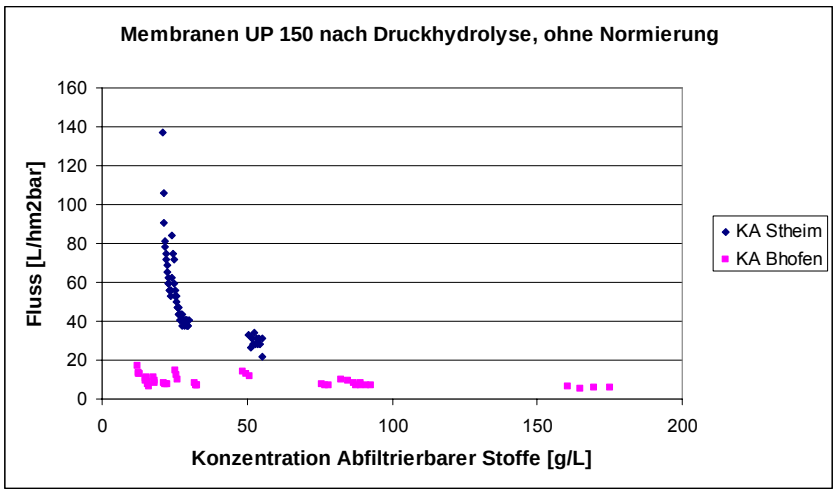


Abbildung A8: Permeabilität in Abhängigkeit von der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe für Faulschlamm der Kläranlagen Stammheim und Buchenhofen nach Vorbehandlung durch eine saure Druckhydrolyse gemessen mit der Membran UP150, ohne Normierung

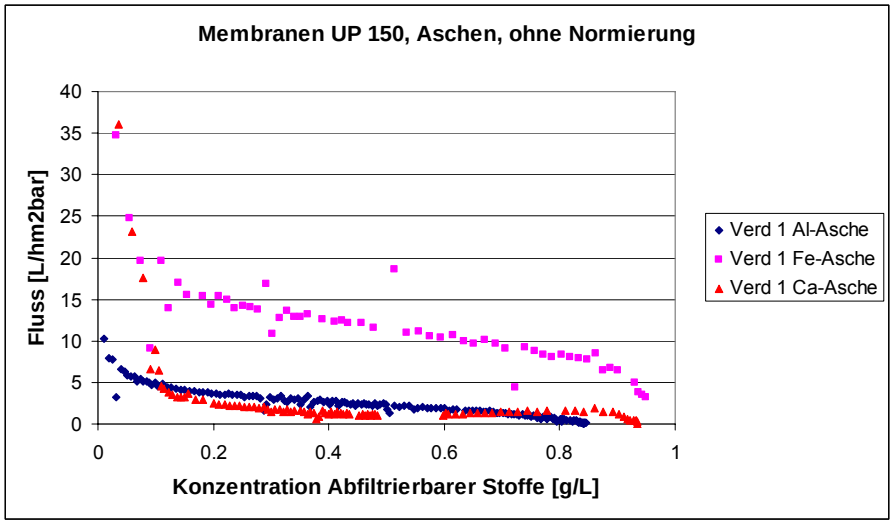


Abbildung A9: Permeabilität in Abhängigkeit der Permeatausbeute für Klärschlammascheeluate der Konzentration 100g/L gemessen mit der Membran UP150, ohne Normierung

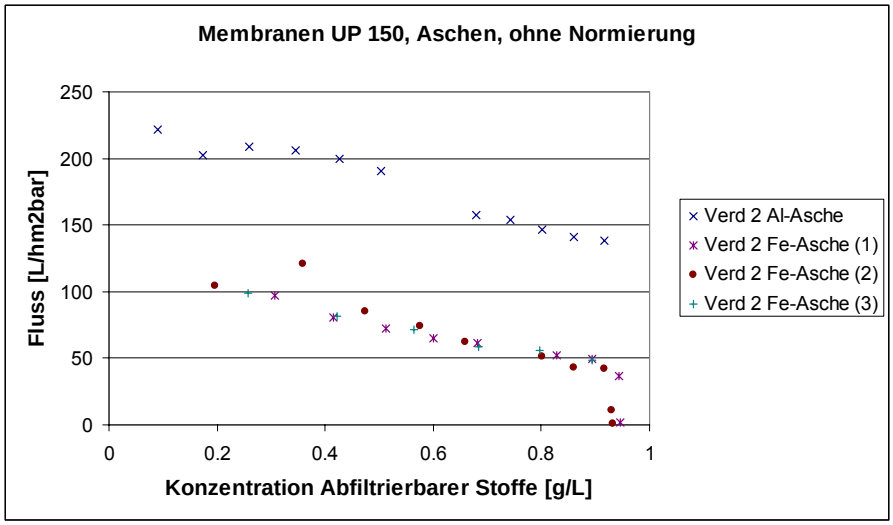


Abbildung A10: Permeabilität in Abhängigkeit der Permeatausbeute für Klärschlammascheeluate der Konzentration 10g/L gemessen mit der Membran UP150, ohne Normierung

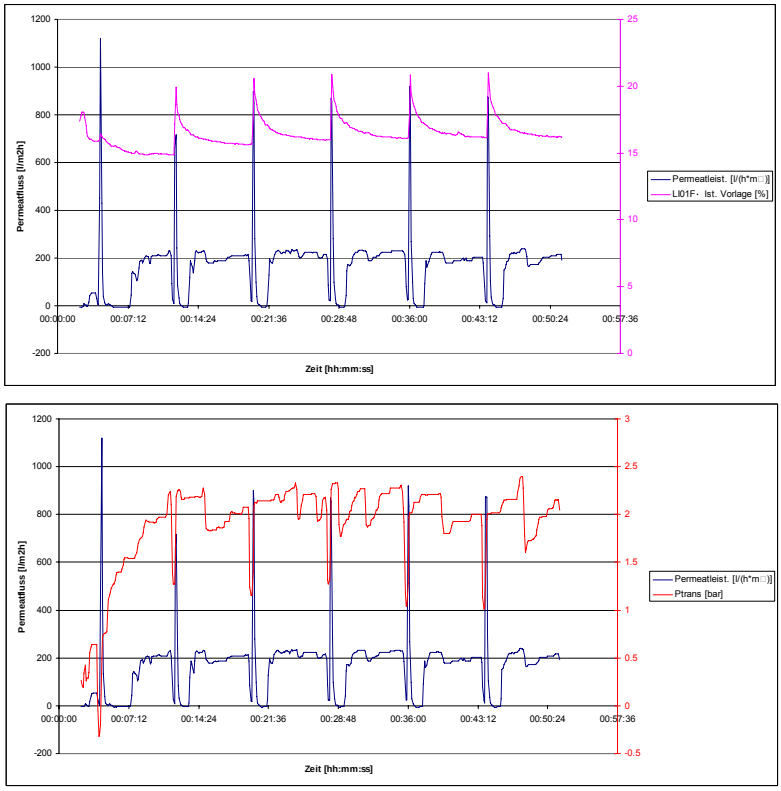
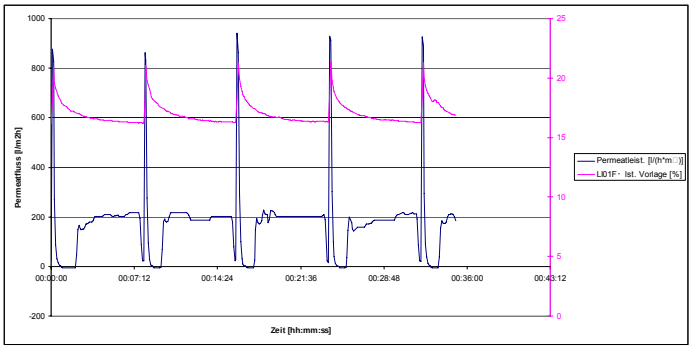


Abbildung A11: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinestellung Volumenstrom 500 l/h; Druck 2 bar



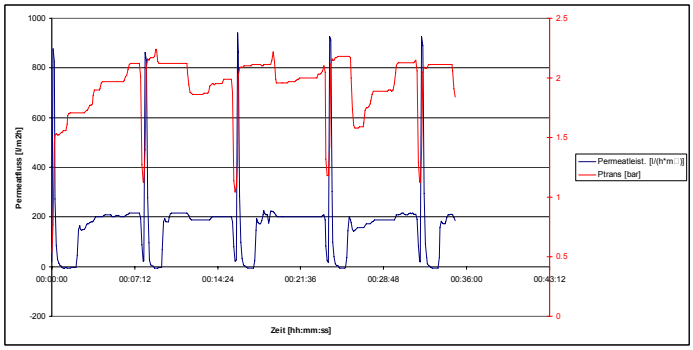
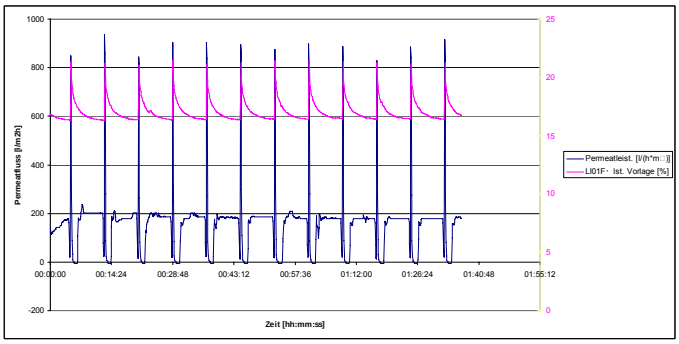


Abbildung A12: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 400 l/h; Druck 2 bar



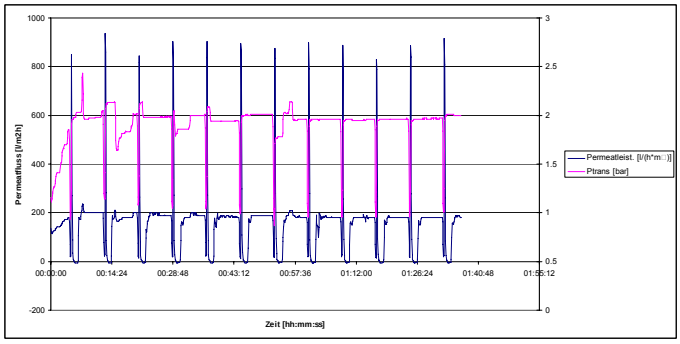


Abbildung A13:Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 300 l/h; Druck 2 bar

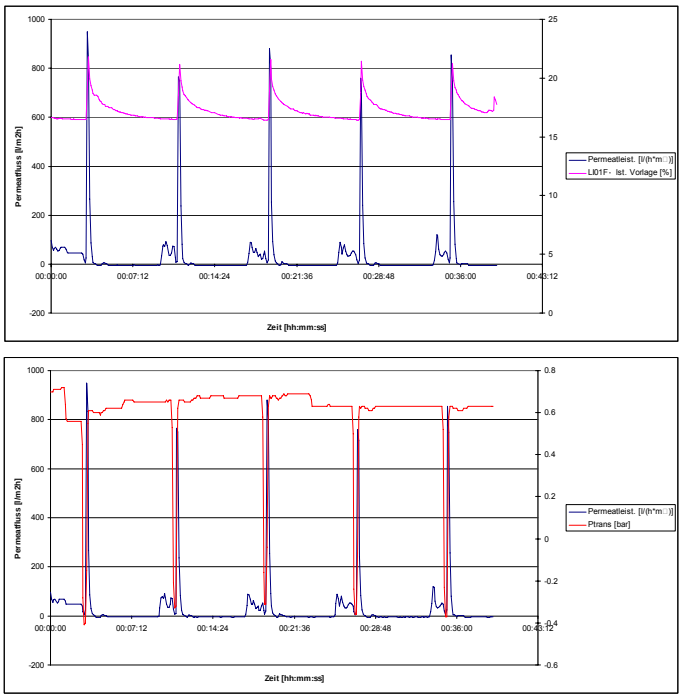


Abbildung A14: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 400 l/h; Druck 0,5 bar

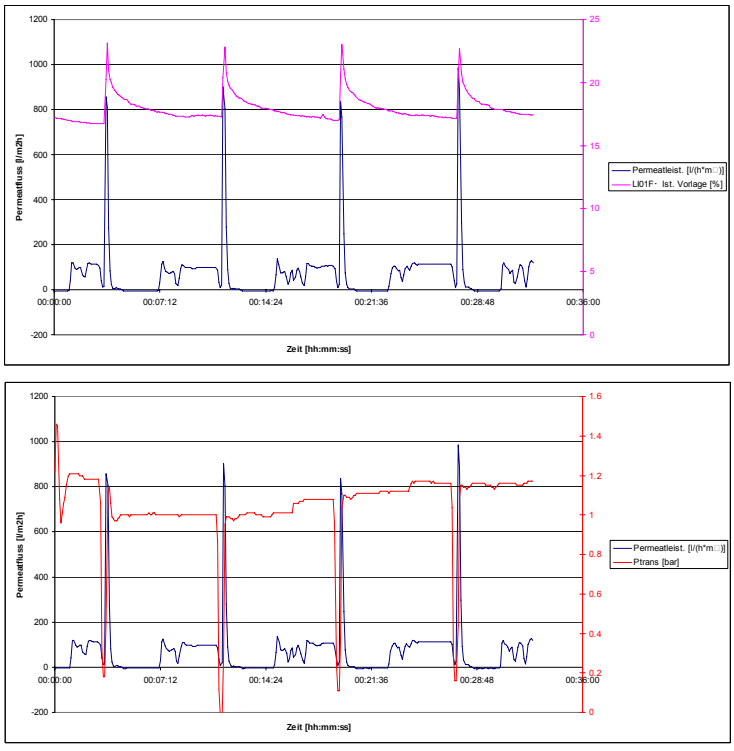


Abbildung A15: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 400 l/h; Druck 1 bar

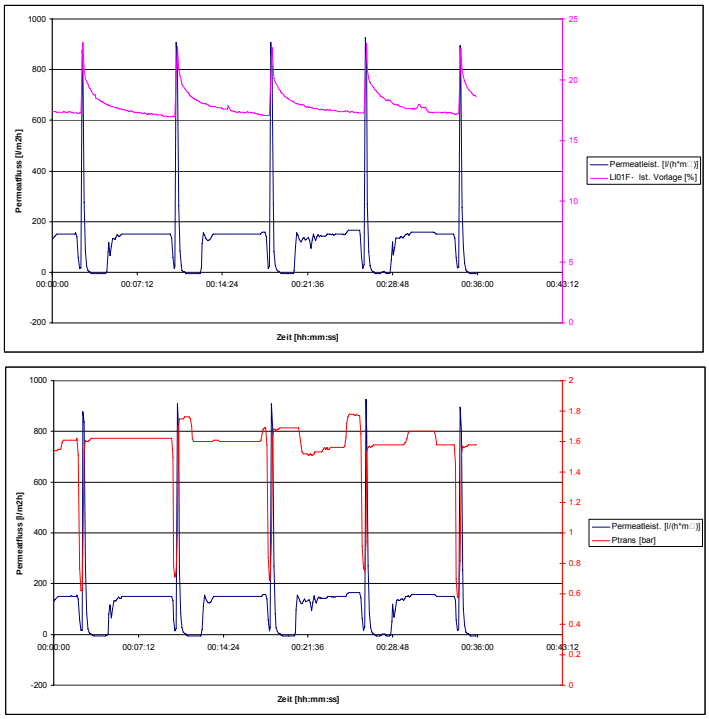


Abbildung A16: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 400 l/h; Druck 1,5 bar 400 l/h

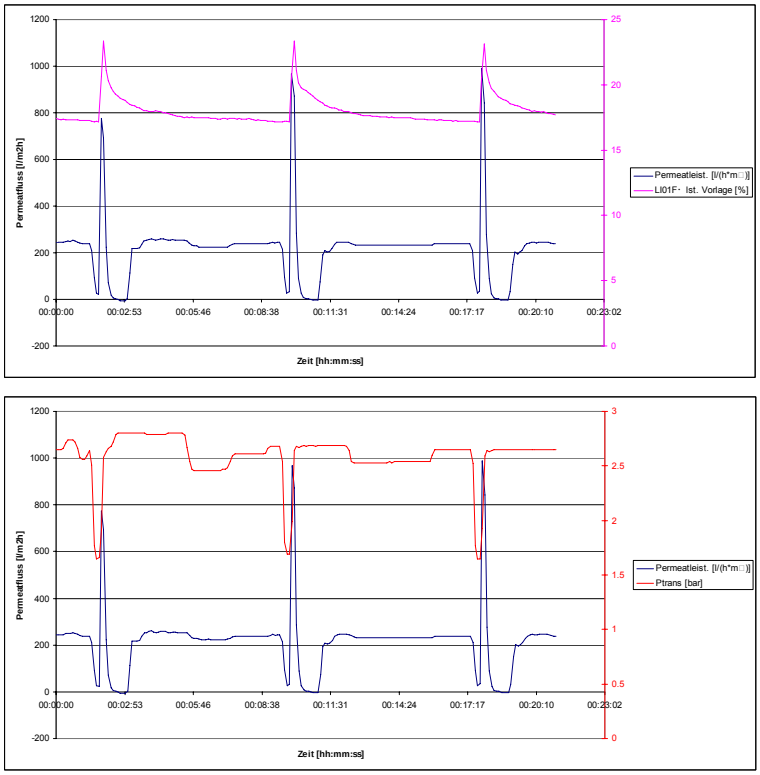


Abbildung A17: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 400 l/h; Druck 2,5 bar

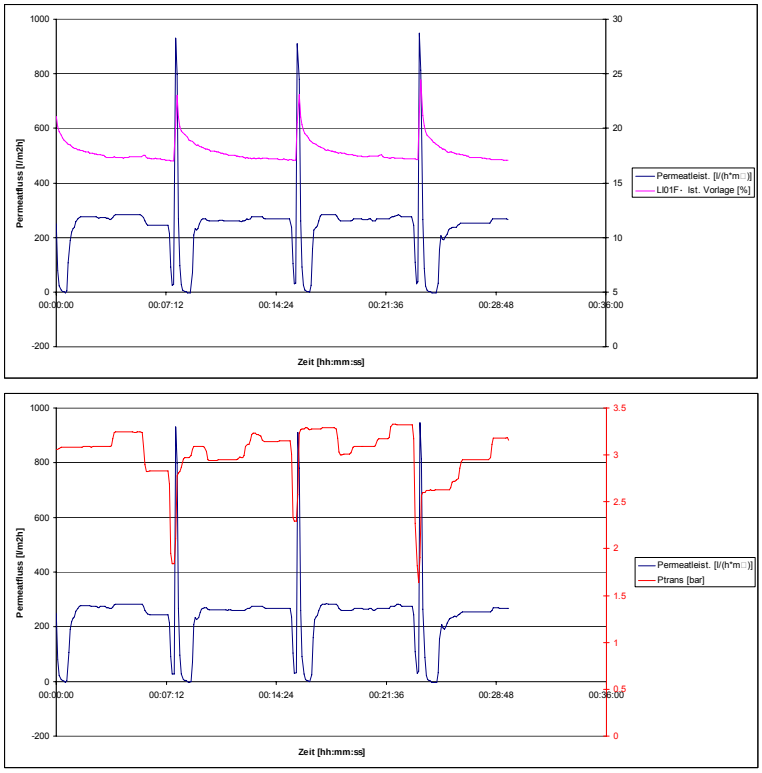


Abbildung A18: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 400 l/h; Druck 3 bar

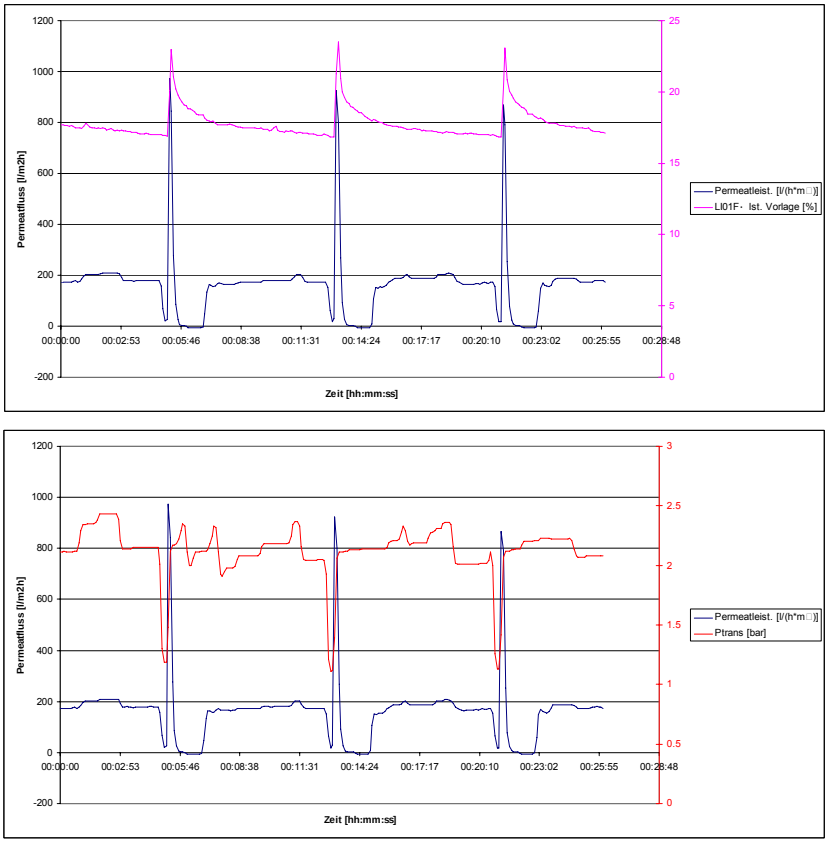


Abbildung A19: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 600 l/h; Druck 2 bar

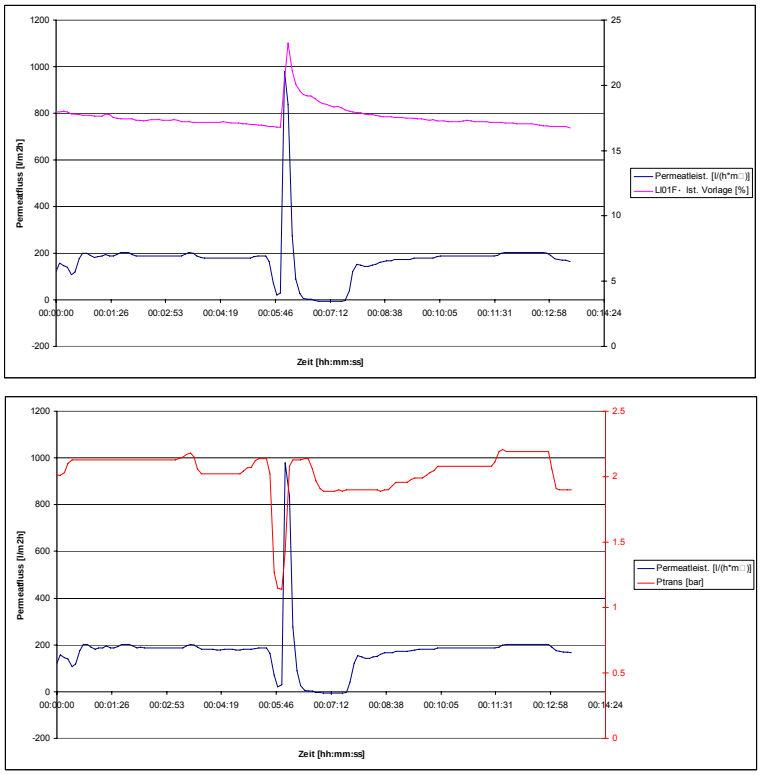


Abbildung A20: Ultrafiltration des Stoffsystems A2-2 bei der Parametereinstellung Volumenstrom 200 l/h; Druck 2 bar

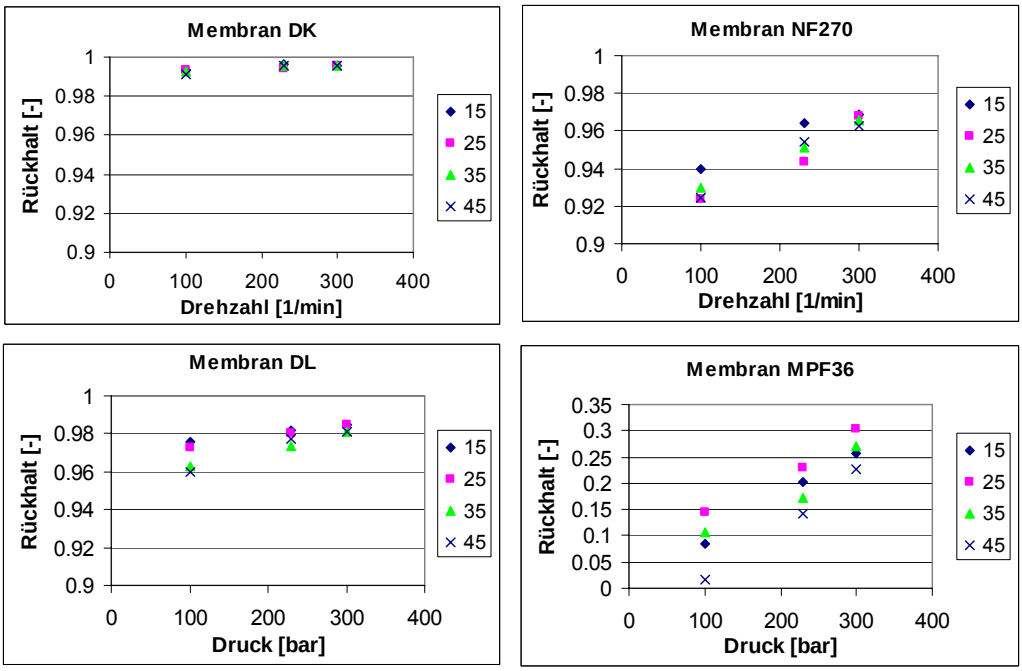


Abbildung A21: Rückhalt für Magnesiumsulfat abhängig von Druck und Rührerdrehzahl

Schlussbericht

Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration (Verbundprojekt **PHOXNAN**)

02WA0796

für das

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WA0796 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Aachen, 29.06.2009

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp

(Projektleiter)

Zuwendungsempfänger: RWTH Aachen	**Förderkennzeichen:** 02WA0796
Vorhabensbezeichnung:	Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration (Verbundprojekt **PHOXNAN**)
Laufzeit des Vorhabens:	**01.10.2006 – 30.09.2008 (verlängert bis 31.12.2008)**
Berichtszeitraum:	**01.10.2006 – 31.12.2008**

Projektbearbeiter am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen – ISA

- Prof. Dr. rer. nat. (Dipl.-Chem) H. Fr. Schröder
- Dr.-Ing. (Dipl.-Chem) W. Gebhardt

Projektpartner

- Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen – IVT
  (Teilvorhaben 02WA0797)

- Bayer Technology Services GmbH – BTS
  (Teilvorhaben 02WA0798)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1
2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des ISA 3
2.1 Aufgabenstellung und Vorgehensweise 3
2.2 Probenvorbereitung 7
2.3 Wiederfindungsraten 10
3 Fazit 21
Literatur 22

1 Einleitung

Das Element „Phosphor“ kommt auf der Erde i.d.R. nicht in elementarer, sondern in oxidierter Form vor. In vielfältigen Formen sind diese Phosphorverbindungen für alle Lebewesen dieser Erde essentiell und bei Aufbau und Funktion der Organismen in zentralen Bereichen maßgeblich beteiligt. In Form einiger seiner unterschiedlichen oxidierten Verbindungen stellt Phosphor einen wichtigen Düngestoff in der Landwirtschaft dar. Dies zeigt sich auch in der Verwendung des bergmännisch abgebauten Phosphats, welches dann nach Aufbereitung zu ca. 90 % als nicht anderweitig substituierbares Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt wird. Dabei wird das zuvor in konzentrierter Form in Lagerstätten vorgefundene Phosphat nach seiner Aufbereitung fein dispergiert in der Umwelt ausgebracht, um seine Düngewirkung zu entfalten. Einmal so ausgebracht findet man es, eingebaut in tierische oder pflanzliche Substanz, feinstverteilt im mg/kg-Bereich wieder. Damit ist es zunächst als Dünger nicht mehr unmittelbar einsetzbar.

Die auf der Erde bekannten Phosphorlagerstätten, aus denen Phosphate bergmännisch gewonnen werden können, sind aber endlich, während mit zunehmender Weltbevölkerung und deren Nahrungsmittelversorgung der Bedarf dieses Mineralstoffs immer weiter ansteigt. Daher wurde über verschiedenste Verfahren zur Vermeidung der weiteren ungewollten, nur unter unvertretbarem hohem Einsatz von Energie umkehrbaren Dispergierung dieses Stoffes in die Umwelt nachgedacht. Eine der dabei diskutierten Alternativen stellt die Rückgewinnung von Phosphor in Form seiner oxidierten Verbindungen aus Klärschlamm dar, dem wichtigsten Abfallprodukt des biologischen Abwasserreinigungsprozesses. Dieser enthält Phosphorverbindungen im g/kg-Bereich, so dass zunächst gezielte Aufbereitungs- und Anreicherungsverfahren notwendig sind, verwendbare „Phosphorkonzentrate“ daraus zu gewinnen.
Im Projekt PHOXNAN sollen im Klärschlamm enthaltene Phosphorverbindungen gezielt herausgelöst und aufkonzentriert werden. Das Ziel dieses Projektes, Optimierung der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm, soll unter Anwendung eines Hybridprozesses aus einer Niederdrucknassoxidation und einer Nanofiltration erreicht werden.

Durch die Niederdrucknassoxidation nach dem LOPROX-Verfahren soll ein großer Teil der organischen Klärschlammbestandteile oxidiert werden. Da bei diesem oxidativen Prozess unter Bildung von hydroxylierten Verbindungen der belebte Schlamm gleichzeitig auch seine Adsorptionskapazität sowohl für organische Stoffe ebenso wie für viele anorganische Verbindungen verliert, sind diese nach der Reaktion in der wässrigen Phase zu finden. Während die aus der Schlammmatrix freigesetzten organischen Bestandteile teilweise weiter oxidiert oder sogar mineralisiert werden, liegen die Elemente in Form anorganischer Verbindungen, gelöst oder ungelöst im Reaktionsmedium vor. Mit Hilfe der Nanofiltration sollten sich Schwermetalle und möglicherweise nach der Nassoxidation noch vorhandene organische Schadstoffe aus dem Produkt, welches Phosphorverbindungen in konzentrierter Form enthält, abtrennen lassen.

Die Verfolgung umweltrelevanter organischer und anorganischer Spurenstoffe in den unterschiedlichen Verfahrensstufen zum Zweck der Aufklärung ihres Verbleibs war die Aufgabe des Umweltanalytischen Laboratoriums des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen. Hierfür waren umfangreiche und aufwendige analytische Verfahrensschritte auszuarbeiten, zu optimieren und zu validieren, um sie qualitativ und quantitativ auf die seitens der Verbundforschungspartner angelieferten Probenmaterialien anzuwenden. Gleichzeitig bestand die Aufgabe in der Ermittlung der Effizienz der Phosphorrückgewinnung und -aufkonzentrierung als dem zentralen Kriterium für den unter verschiedensten Reaktionsbedingungen durchzuführenden Prozess.

2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des ISA

2.1 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Im Rahmen des Projekts „PHOXNAN“ begleitete das Umweltanalytische Laboratorium des ISA durch Untersuchung sowohl des von der Fa. Bayer Technology Services (BTS) behandelten Probenmaterials als auch des bei den Filtrationsversuchen des IVTs anfallenden Probenmaterials dieses Projekts. Hierfür waren entweder eigens dafür entwickelte chemische und physikalisch-chemische Analysenverfahren einzusetzen oder die Aufgabe bestand in der Bestimmung konventioneller abwassertechnischer Parameter wie z.B.

- Gesamter organischer Kohlenstoffgehalt (TOC),
- Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt (DOC),
- Trockenrückstand (TR),
- Glühverlust (GV) des TR,
- Trockensubstanz (TS),
- GV des TS und
- Adsobierbare Organische Halogenverbindungen (AOX)

erfolgten nach entsprechender Aufbereitung der Abwässer bzw. Schlämme die Bestimmungen ausgewählter Elemente in einer Vielzahl von Proben. Weiterhin waren als konventionelle Parameter die Elemente Phosphor (P), Kupfer (Cu), Eisen (Fe) und Aluminium (Al) zu bestimmen. Ihre Quantitative Bestimmung erfolgte mittels eines Emissionsspektrometers (ICP-OES) in den unterschiedlich behandelten Matrices, wie sie bei der Nanofiltration (NF) in den Konzentrat- und Permeat-Wässern bzw. bei der Nassoxidation von Klärschlämmen nach dem LOPROX-Verfahren anfallen.

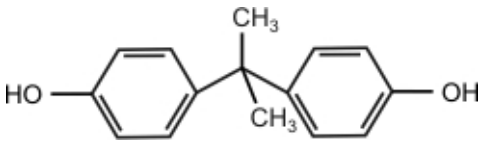
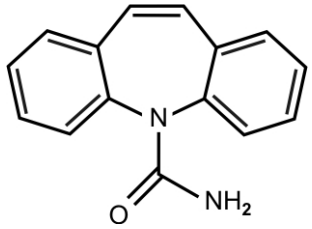
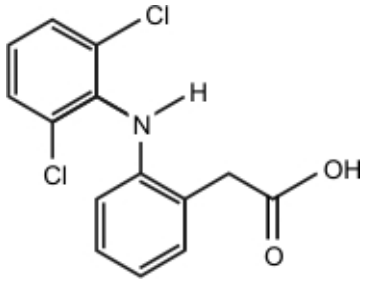
Parallel zu den Analysen auf konventionelle Abwasserparameter erfolgte die Untersuchung spezieller Probenmaterialien auf die in Tabelle 1 aufgelisteten Spuren- und Ultraspurenstoffe mittels der erwähnten, eigens dafür entwickelten chemischen und physikalisch-chemischen Analysenverfahren. Die Spuren- und Ultraspurenstoffe waren zuvor als relevante Leitsubstanzen, die in Abwässern und Schlämmen aufgrund ihrer Persistenz im biologischen Abwasserreinigungsprozess vermehrt gefunden werden, aus einer Reihe anthropogener Stoffe ausgewählt worden.
Bei den persistenten Stoffen handelte sich um

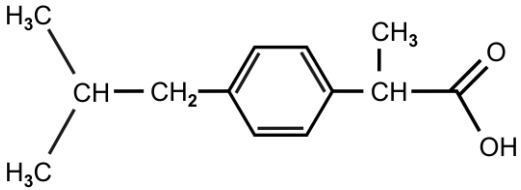
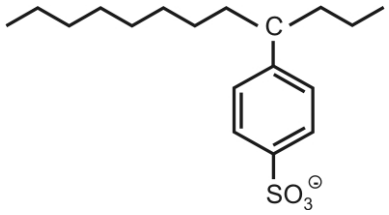
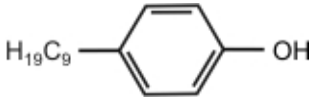
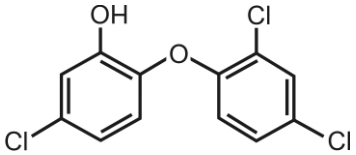
- drei Pharmaka (Diclofenac, Carbamazepin und Ibuprofen),
- ein Desinfektionsmittel (Triclosan),
- ein anionisches Tensid (lineare Alkylbenbzolsulfonate (LAS)) sowie
- die beiden Industriechemikalien Nonylphenol und Bisphenol A, letztere auch bekannt wg. ihrer estrogenen, endokrinen Aktivität.

Um die in den teilweise sehr komplexen Matrices vorliegenden Spuren- und Ultraspurenstoffe im Milli- bis Nanogramm-Bereich qualitativ und quantitativ exakt

bestimmen zu können, mussten zunächst probate chromatographische Methoden und substanzspezifische Detektionsbedingungen unter Einsatz von Hochauflösender Flüssigkeitschromatographie ((HP)LC) und Hochaufgelöster Massen- und multipler Tandemmassenspektrometrie ((HR)MS und -MS/MS) (LC/MS und LC/MS^n) entweder entwickelt oder auf selbstentwickelte Verfahren[1-8] zurückgegriffen werden. Diese Methoden waren dann zunächst anhand von Standards und später unter Berücksichtigung der Matrix aus dem LOPROX-Verfahren in originären LOPROX-Proben oder NF-behandeltem Material zu optimieren.

Tabelle 1: Charakterisierung der als Leitsubstanzen definierten und untersuchten Spurenstoffe in Abwässern, Abwasser-Schlämmen und Permeaten vor bzw. nach LOPROX-Behandlung

Stoff / Sum-menformel	Verwendung	Struktur	CAS-Nr.	Monoiosto-pe Masse	Diagnosti-sche(s) Ion(en)	Ionisie-rungs-methode
Bisphenol A (BPA) $C_{15}H_{16}O_2$	Zwischenprodukt bei der Herstellung verschiedener Kunstharze, Antio-xidans, Fungizid		80-05-7	228,1156	227,1078	ESI (-) ESI negativ
Carbamazepin $C_{15}H_{12}N_2O$	Antiepileptikum		298-46-4	236,0944	237,1022	APCI (+) APCI positiv
Diclofenac $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	Antirheumatikum		15307-79-6	295,0243	296,0231	APCI (+) APCI positiv

Stoff / Sum-menformel	Verwendung	Struktur	CAS-Nr.	Monoiosto-pe Masse	Diagnosti-sche(s) Ion(en)	Ionisie-rungs-methode
Ibuprofen $C_{13}H_{18}O_2$	Antirheumatikum		15687-27-1	206,1307	205,1234	APCI (-) APCI negativ
Lineare Alkyl-benzolsulfonate (LAS) $C_{16\text{-}19}H_{25\text{-}31}O_3S$	Anionisches Ten-sid		290-656-6	298,1624 312,1782 326,1939 340,2095	297,1546 311,1704 325,1861 339,2017	APCI (-) APCI negativ
Nonylphenol $C_{15}H_{24}O$	Herstellung v. Tensiden, Weich-machern, Kunst-harzen		25154-52-3	220,1832	219,1754	ESI (-) ESI negativ
Triclosan $C_{12}H_7Cl_3O_2$	Desinfektionsmittel		3380-34-5	287,9512	286,9439	APCI (-) APCI negativ

In der Abbildung 1 wird beispielhaft eine im negativen Atmosphärendruck-Ionisierungsmodus (APCI(-))aufgenommene LC-MS Analyse (APCI(-)-LC-MS) des Standards mit Konzentrationen von je 10 ng/ml als Totalionenstromchromatogramm (TIC) (vgl. Abbildung 1 A) sowie mit den zugehörigen extrahierten Massenspuren der Leitsubstanzen Ibuprofen (vgl. Abbildung 1 B), Triclosan (vgl. Abbildung 1 C) und LAS (vgl. Abbildung 1 D) dargestellt. Diese Ergebnisse waren Teil der Untersuchungen zur Bestimmung der Kalibrierfunktion zur Quantifizierung der Spurenstoffe.

Die Wiederfindungsraten (recovery rates), die Nachweisgrenzen (LOD: limit of detection) sowie die Bestimmungsgrenzen (LOQ; limit of quantification) der als Leitsubstanzen ausgewählten Einzelsubstanzen wurden nach Festphasenextraktion (SPE) auf Waters OASIS HLB-Phase und Elution mittels Methanol in derselben Weise mittels LC-MS und -MS^2 (Tandemmassenspektrometrie) unter Verwendung der Kalibrierfunktionen ermittelt. Hierzu wurden die Proben nach HPLC-Trennung entweder mittels chemischer Atmosphärendruck- (APCI) oder mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) im positiven oder negativen Modus aufgenommen. Unter diesen Bedingungen waren die Nachweisgrenzen der Leitsubstanzen um den Faktor 5 niedriger als deren Bestimmungsgrenzen.

2.2 Probenvorbereitung

Die von den Verbundforschungspartnern für die konventionelle Analytik angelieferten unbehandelten und unbehandelten Proben (Abwasser, Schlamm, NF-Filtrat oder –Retentat) wurden entsprechend den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung (DEV) [9] gelagert, für die Untersuchung vorbereitet und untersucht.

Für die substanzspezifische qualitative und quantitative Bestimmung der Spuren- und Ultraspurenstoffe wurden nach entsprechender Methodenoptimierung die unbehandelten und unbehandelten **Abwasserproben** zunächst auf Waters OASIS HLB-Phasen angereichert[1-8]. Nach Spülen mit Reinstwasser (1 Säulenvolumen) erfolgte die Trocknung im Stickstoffstrom. Danach war die Probe über Wochen bei 4°C lagerfähig. Die Elution mittels Methanol erfolgte unmittelbar vor der LC/MS- bzw. LC/MS^n-Bestimmung.

Die **Abwasserschlämme** wurden in eigens dafür erarbeiteten Verfahren mittels eigens dafür gespikter Schlämme untersucht. Zunächst wurden sie durch Zentrifugation entwässert, mit Reinstwasser digeriert und erneut zentrifugiert, bevor der Rückstand mittels Gefriertrocknung vollständig entwässert wurde. 2 g dieses Materials wurden zur Extraktion eingesetzt, indem in drei Schritten jeweils 5 ml Methanol zugegeben wurden, die Mischung 15 Minuten im Ultraschallbad beschallt und anschließend zentrifugiert wurde. Die so gewonnenen methanolischen Überstände wurden vereinigt und in 250 ml Reinstwasser (Waters Milli-Q) suspendiert und anschließend im Ultraschallbad homogenisiert, bevor eine SPE-Anreicherung dieses mit der Probe dotierten Wassers stattfand. Die Weiterbehandlung erfolgte wie bei der Anreicherung der Abwasserprobe beschrieben. Die Desorption erfolgte mittels Methanol, wie ebenfalls zuvor beschrieben.

Alle methanolischen Eluate von HLB-Säulen wurden vor der LC/MS-Analyse auf ein Volumen von 1 ml eingestellt, wovon wiederum 20 µl injiziert wurden.

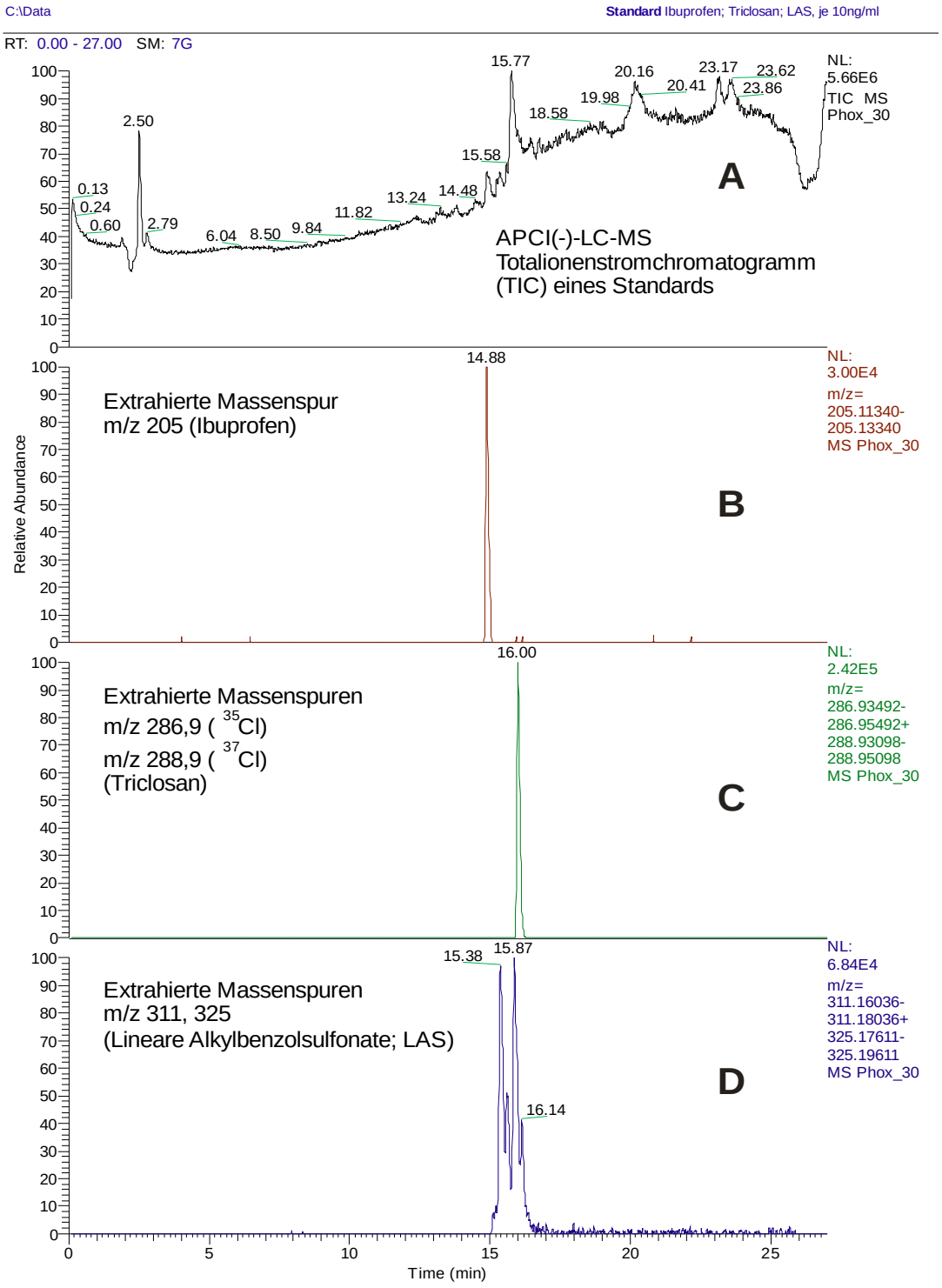


Abbildung 1: APCI(-)-LC-MS **Untersuchung einer Standardlösung** im Hochauflösungsmodus, die die Leitsubstanzen Ibuprofen, Triclosan und LAS (Konz. je 10 ng/ml) enthielt. A: Total-ionenstromchromatogramm (TIC) mit Aufnahmebereich m/z 100 – 1000; B: Extrahierte Massenspur des Ibuprofens (Aufnahmebereich: m/z 205,11340-205,13340); C: Extrahierte Massenspuren des Triclosans (Aufnahmebereich: m/z 286,93492-286,95492 (^{35}Cl) bzw. 288,93098-286,95098 (^{37}Cl)); D: Extrahierte Massenspuren zweier LAS-Homologen (Aufnahmebereich: m/z 311,16036-311,18036 bzw. 325,17611-325,19611)

Die mittels Standards aufgenommenen Kalibrierkurven im LC-(HR)MS und -MS^2-Modus waren im Bereich von 1 – 100 ng/l immer linear, die lineare Korrelationskoeffizienten r^2 waren in allen Fällen > 99,85.

2.3 Wiederfindungsraten

Die für eine Quantifizierung aus realen Proben notwendigen Wiederfindungsraten wurden ermittelt. Für die ausgewählten, zudosierten Leitsubstanzen aus unbehandelten und LOPROX-behandelten Abwässern bzw. den wässrigen Überständen von Abwässerschlämmen nach Festphasenextraktion (SPE) auf Waters OASIS HLB-Phase lagen diese zwischen 94,5 und 105,8 %.

Als **Bestimmungsgrenzen** wurden ermittelt:
LOQ : 0,2 µg/l bei einer zur SPE-Anreicherung eingesetzten Menge von 20 ml (Nachweis der Pharmaka und des Triclosans), d.h., Anreicherungsfaktor 20.
LOQ : 0,2 µg/l bei einer zur SPE-Anreicherung eingesetzten Menge von 25 ml (Nachweis des Bisphenol A (BPA), d.h., Anreicherungsfaktor 25.
LOQ : 0,5 µg/l* bei einer zur SPE-Anreicherung eingesetzten Menge von 25 ml (Nachweis des 4-Nonylphenols (4-NP), d.h., Anreicherungsfaktor 25.

_____

* Der für Nonylphenol beobachtete erhöhte LOQ-Wert ist durch die unterschiedlichen Verzweigungen des Nonylrestes des 4-NP bedingt, welche zu einer Aufsplittung des Massenspursignals für 4-NP verantwortlich ist.

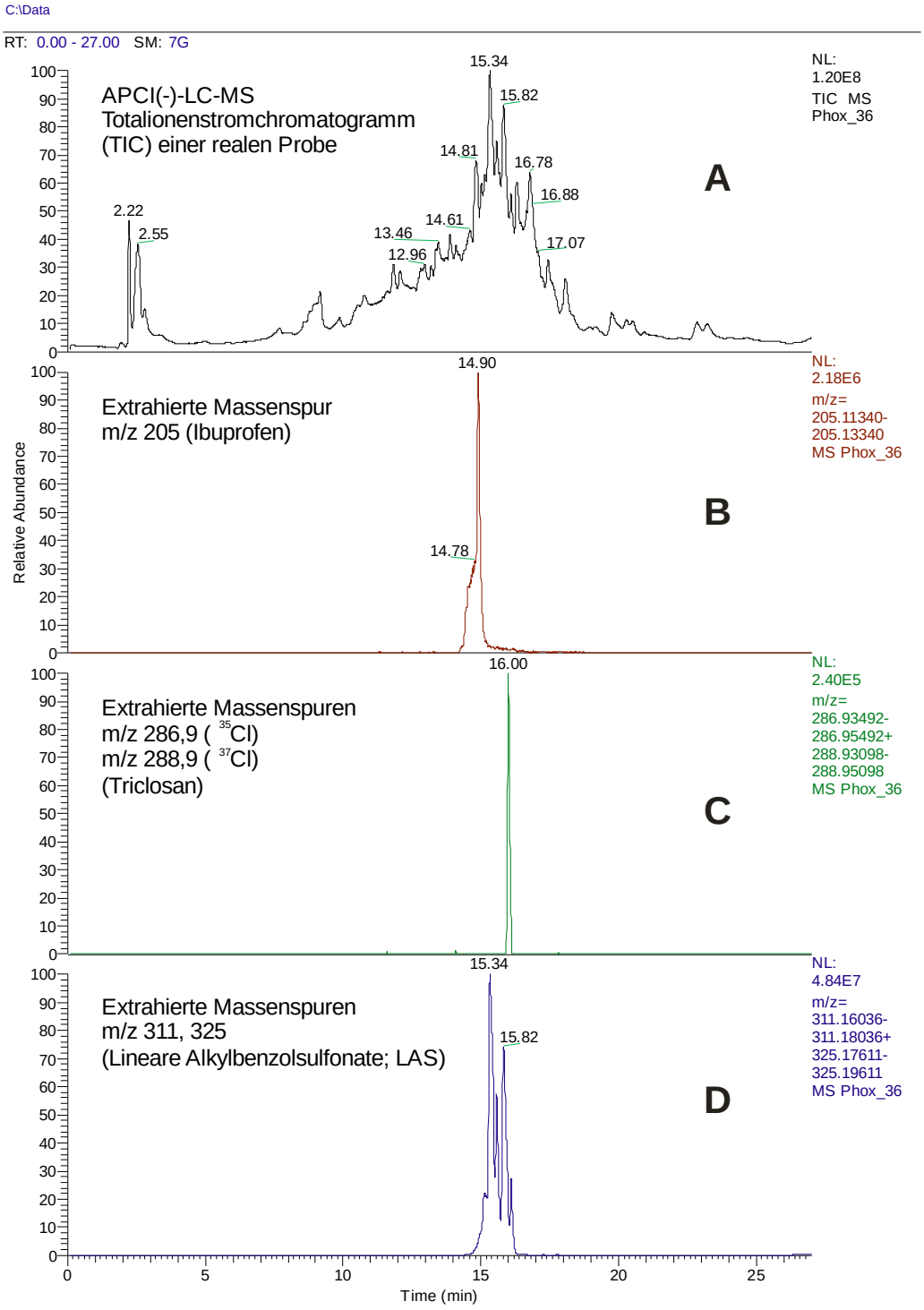


Abbildung 2: APCI(-)-LC-MS Untersuchung einer **mittels des LOPROX-Verfahrens behandelten realen Probe** auf die Leitsubstanzen Ibuprofen, Triclosan und LAS; A: TIC; B: Massenspur des Ibuprofens; C: Massenspuren der $^{35}Cl/^{37}Cl$ isotopen Molekülionen des Triclosans; D: Massenspuren der C_{11}- und C_{12}-LAS-Homologen. Aufnahmebedingungen wie in Abbildung 1.

Diese so erarbeiteten und validierten LC/MS-Methoden wurden für die Untersuchungen der im weiteren Verlauf vom IVT und BTS behandelten und zur Untersuchung angelieferten Probenmaterialien verwendet.

In den Tabellen 2a und b werden die Konzentrationen sowie die erzielbaren Behandlungsergebnisse für ausgewählte Leitsubstanzen, differenziert nach den unterschiedlichen Behandlungen und Untersuchungsphasen aufgeführt.

Tabelle 2a: Anfangskonzentrationen und Konzentrationen untersuchter Leitsubstanzen in Abwässern nach unterschiedlichen LOPROX-Behandlungsschritten

Behandlung / 1. Untersuchung	Dimension	0-Probe [1.)]	Versuch 1 [2.)]	Versuch 2 [3.)]	Versuch 6 [4.)]	0-Probe [5.)]	Versuch 2 [6.)]
Leitsubstanz		**Faulschlamm KA Burg**				**Überschussschlamm KA Buchenhofen**	
Carbamazepin	[mg/l]	6,12	< LOD	< LOD	< LOD	10,09	< LOD
Diclofenac	[mg/l]	2,93	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ibuprofen	[mg/l]	8,11	0,96	0,53	0,99	2,96	< LOD
LAS	[mg/l]	244,7	1,07	0,98	11,08	3,07	2,92
Triclosan	[mg/l]	0,13	< LOD	0,09	< LOD	0,23	< LOD

1. Untersuchung

[1.)] **0-Probe**: keine Behandlung

[2.)] **Versuch 1**: Behandlungszeit: 4 h; pH 1,5; T 200°C; p 20 bar; Oxidation mit O_2, ohne Grünsalz

[3.)] **Versuch 2**: Behandlungszeit: 4 h; pH 1,5; T 200°C; p 20 bar; Oxidation mit O_2, 1,5 g/l Grünsalz

[4.)] **Versuch 6**: Behandlungszeit: 4 h; pH 1,5; T 160°C; p 12 bar; Oxidation mit O_2, 0,5 g/l Grünsalz

[5.)] **0-Probe**: keine Behandlung

[6.)] **Versuch 2**: Behandlungszeit: 3 h; pH 1,5; T 200°C; p 20 bar; Oxidation mit O_2, ohne Grünsalz

Tabelle 2b: Anfangskonzentrationen und Konzentrationen untersuchter Leitsubstanzen in Faulschlämmen nach unterschiedlichen LOPROX-Behandlungsschritten

Behandlung / 2. Untersuchung	Dimension	S7-01 [7.)]	S7-V1-3 [8.)]	S7-04 [9.)]	S7-V4-3 [10.)]
Leitsubstanz		**Faulschlamm KA Köln-Stammheim**		**Faulschlamm KA Buchenhofen**	
Bisphenol A (BPA)	[µg/l]	5,0	1,1	0,9	0,6
Nonylphenol (4-NP)	[µg/l]	1,3	< LOQ	0,7	< LOQ

2. Untersuchung

[7.)] 0-Probe (S7-01): keine Behandlung

[8.)] Versuch (S7-V1-3): 5 l Schlamm; Behandlungszeit: 3 h; pH 1,5; T 200°C; p 20 bar; Oxidation mit O_2, ohne Grünsalz

[9.)] 0-Probe (S7-04): keine Behandlung

[10.)] Versuch (S7-V4-3): 5 l Schlamm; Behandlungszeit: 3 h; pH 1,5; T 200°C; p 20 bar; Oxidation mit O_2, ohne Grünsalz

Diese Ergebnisse aus den Bestimmungen ausgewählter Leitsubstanzen - Pharmaka bzw. EDCs mit estrogenem Potential - bei der Spurenstoff-Elimination aus Abwässern (Tabelle 2a) und in Klärschlammproben unter LOPROX-Behandlung (Tabelle 2b), sind zur Verdeutlichung der Effizienz in den Abbildungen 3a und Abbildung 3b graphisch dargestellt.

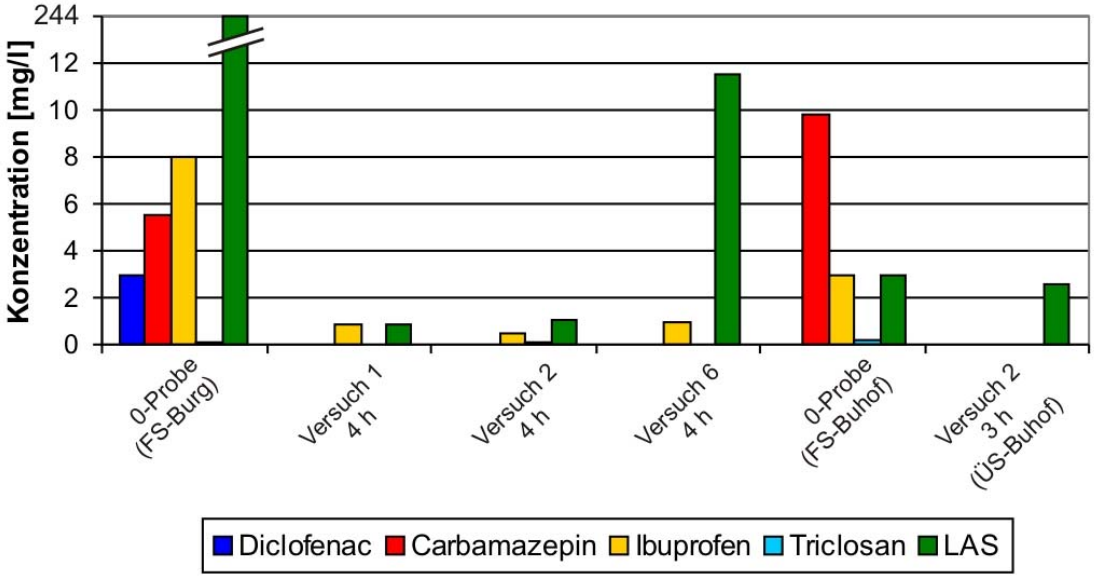


Abbildung 3a: Konzentrationen von Spurenstoffen (Diclofenac, Carbamazepin, Ibuprofen, Triclosan und LAS) sowie unter LOPROX-Behandlung erzielbare Behandlungsergebnisse für diese Leitsubstanzen

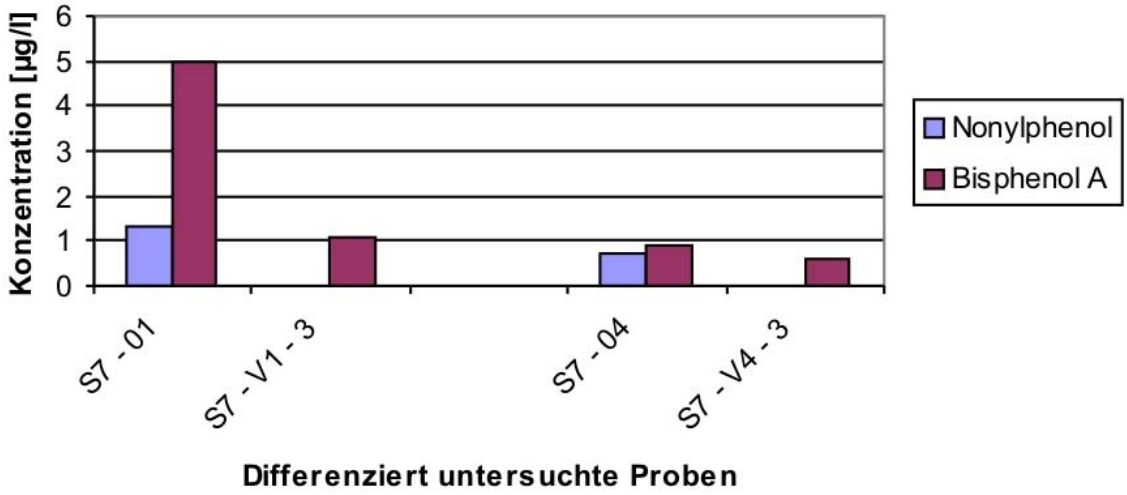


Abbildung 3b: Konzentrationen von Spurenstoffen (Nonylphenol und Bisphenol A) sowie unter LOPROX-Behandlung erzielbare Behandlungsergebnisse für diese Leitsubstanzen

Tabelle 3: Anfangskonzentrationen und Konzentrationen untersuchter Leitsubstanzen in unterschiedlichen Matrices (Abwasser und Abwasserschlämme sowie Nanofiltrations-Retentat und Permeat) vor bzw. nach LOPROX-Behandlung

Versuch	Probenbeschreibung / Probenbehandlung	Probe-Nr.	ISA Probe-Nr.	NP µg/l bzw. µg/kg	BPA µg/l bzw. µg/kg	Carbamazepin µg/l bzw. µg/kg	Diclofenac µg/l bzw. µg/kg	Ibuprofen µg/l bzw. µg/kg	Triclosan µg/l bzw. µg/kg	LAS µg/l bzw. mg/kg
KS-Ra (B) [1)]										
Nullprobe (Flüssigphase)	Überstand aus Zentrifugation, der dann noch einmal filtriert wurde, soweit möglich; **Unbehandelt!**	S9-23	7146	5,3	1,0	142,0	3,6	45,0	4,4	39,0
Nullprobe (Feststoff)	Feststoff zentrifugiert, gewaschen und getrocknet; **Unbehandelt!**	S9-24	7152	595,0	153,0	123,0	34,0	41,0	236,0	377
KS-Ra (B) [1)] Versuch 4										
NF-Permeat	**Nach LOPROX-Behandlung**	S9-29	7149	0,1	0,7	<LOQ	<LOQ	2,0	<LOQ	<LOQ
NF-Retentat	**Nach LOPROX-Behandlung**	S9-32	7150	<LOQ	0,6	<LOQ	<LOQ	0,5	<LOQ	<LOQ
FS-MG (B) [2)]										
Nullprobe (Flüssigphase)	Überstand aus Zentrifugation, der dann noch einmal filtriert wurde, soweit möglich; **Unbehandelt!**	S10-18	7145	0,3	0,3	3,7	6,7	51,0	1,7	7,8
Nullprobe (Feststoff)	Feststoff zentrifugiert, gewaschen und getrocknet; **Unbehandelt!**	S10-19	7151	1647,0	158,0	305,0	80,0	56,0	183,0	326
FS-MG (B) [2)] Versuch 7										
NF-Permeat	**Nach LOPROX-Behandlung**	S10-24	7147	0,3	2,1	<LOQ	<LOQ	2,4	<LOQ	<LOQ
NF-Retentat	**Nach LOPROX-Behandlung**	S10-27	7148	0,1	1,6	<LOQ	<LOQ	0,7	<LOQ	<LOQ

[1)] Klärschlammversuche Serie 9: **KS-RA** Faulschlamm aus KA Ramedetal; Ablauf nach Faulung, ca. 4 % TS

[2)] Klärschlammversuche Serie 10: **FS-MG** Faulschlamm aus KA Mönchengladbach; Ablauf nach Faulung, ca. 4 % TS

In der Tabelle 3 sind die Konzentrationen für die ausgewählten Leitsubstanzen vor und nach der LOPROX-Behandlung, differenziert nach den unterschiedlichen Behandlungen (mit ihren Anfangskonzentrationen sowie den erzielbaren Behandlungsergebnisse für die ausgewählten Leitsubstanzen unter LOPROX-Behandlung) aufgeführt. Zusätzlich zur Verdeutlichung der Ergebnisse sind diese in den Abbildungen 4a und 4b bzw. 5a und 5b graphisch dargestellt.

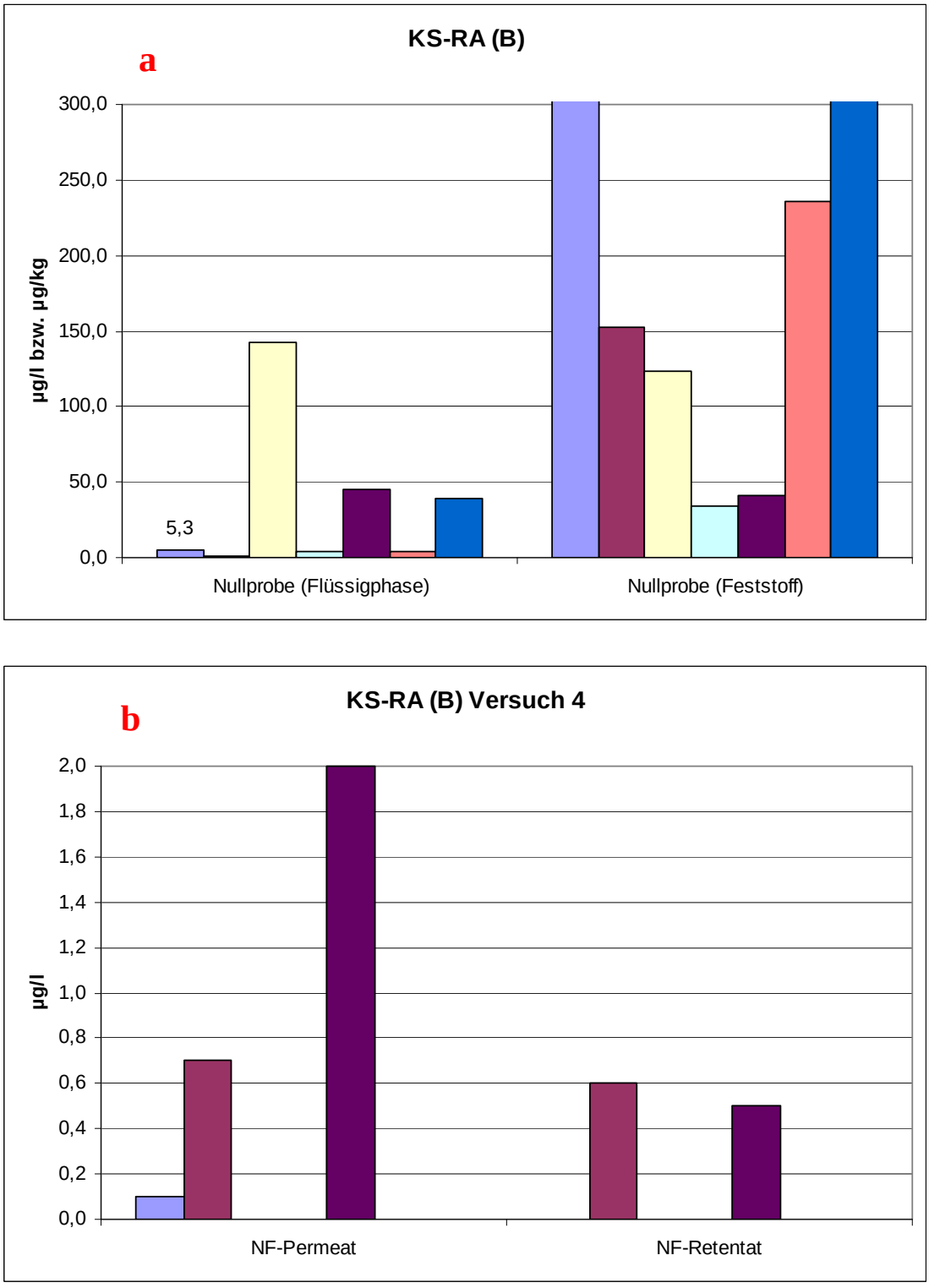
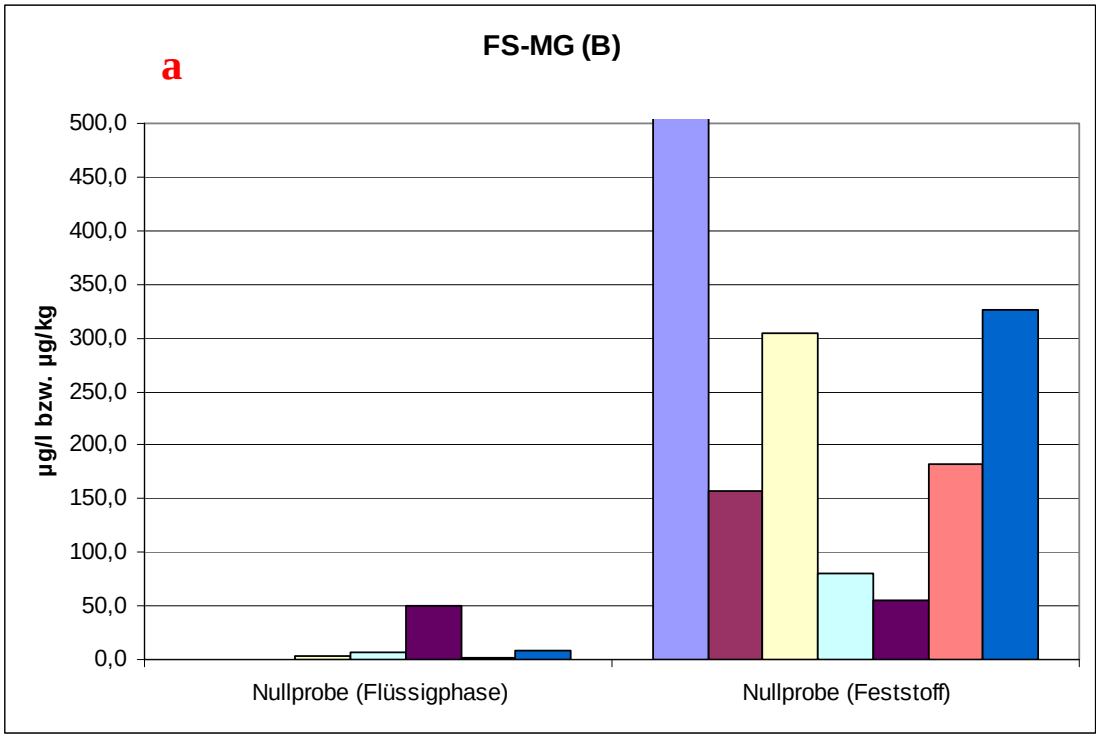


Abbildung 4: Untersuchungsergebnisse auf die ausgewählten Leitsubstanzen in µg/l bzw. µg/kg für die Spurenstoffe ■ Nonylphenol, ■ Bisphenol A, ■ Carbamazepin, ■ Diclofenac, ■ Ibuprofen, ■ Triclosan und mg/l bzw. mg/kg ■ LAS im **Faulschlamm aus der KA Rame-detal**, differenziert nach **(a)** (oben) Flüssig- und fester Schlammphase, sowie **(b)** (unten) nach NF-Permeat (links) und NF-Retentat (rechts).



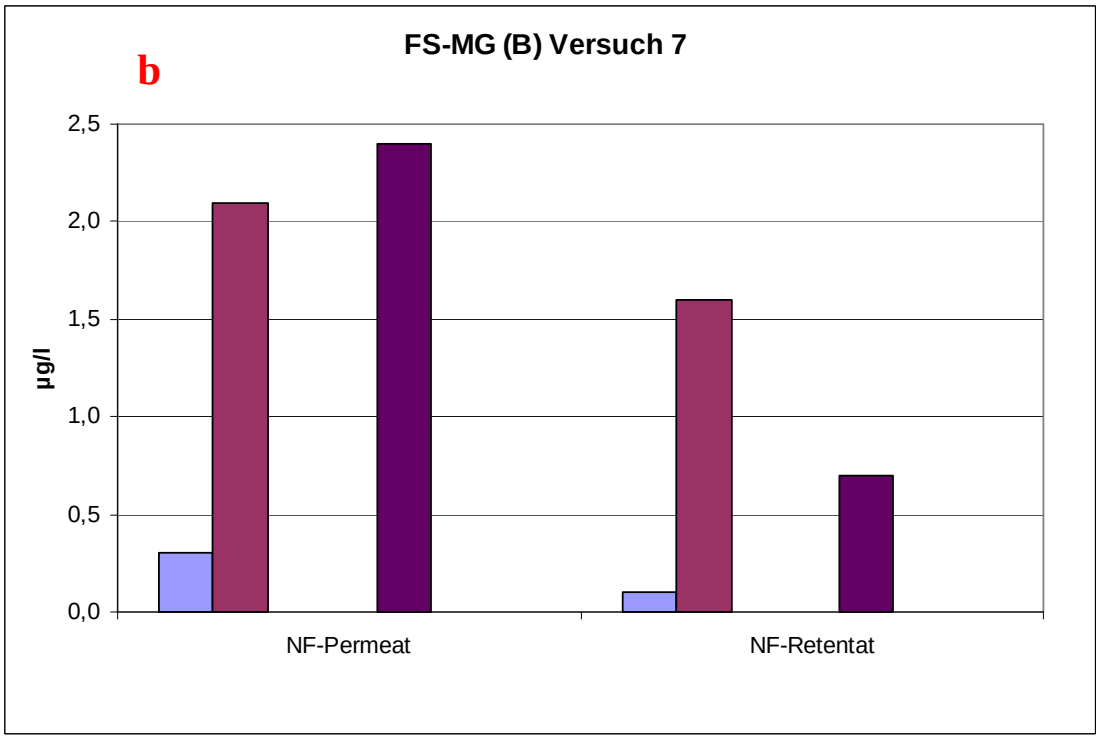


Abbildung 5: Untersuchungsergebnisse auf die ausgewählten Leitsubstanzen in µg/l bzw. µg/kg für die Spurenstoffe ▫ Nonylphenol, ▫ Bisphenol A, ▫ Carbamazepin, ▫ Diclofenac, ▫ Ibuprofen, ▫ Triclosan und mg/l bzw. mg/kg ▫ LAS im Faulschlamm aus der **KA Mönchengladbach**, differenziert nach **(a)** (oben) Flüssig- und fester Schlammphase, sowie **(b)** (unten) nach NF-Permeat (links) und NF-Retentat (rechts).

Tabelle 4: Auflistung der im Projekt PHOXNAN im Auftrag des IVT und BTS durchgeführten konventionellen Abwasser- und Schlammuntersuchungen, spezifiziert nach Bestimmungsparameter

Parameter	Analytik 2006	Analytik 2007	Analytik 2008	Analytik 2009	Analytik gesamt
TR	-	37	36	-	73
GV des TR	-	28	-	-	28
TS	-	14	-	-	14
GV des TS	-	11	-	-	11
TOC	83	83	36	-	202
Hg	12	12	-	-	24
Cd	12	12	62	-	86
Cr	134	158	62	-	354
Cu	148	242	218	77	685
Cu (gelöst)	-	10	33	-	43
Ni	61	61	62	-	184
Pb	108	140	153	-	401
Zn	134	127	62	41	364
Ca	61	61	125	61	308
Mg	108	109	218	61	496
K	61	100	97	41	299
Na	126	158	218	77	579
Fe	148	351	231	77	807
Fe (gelöst)	-	46	70	-	116
Al	59	94	233	61	447
Al (gelöst)	-	-	34	-	34
Si	12	12	-	-	24
Co	12	12	-	-	24
P	148	390	231	77	846
P (gelöst)	-	17	16	-	33
S	134	166	216	77	593
o-PO4-P	-	33	131	41	205
pH-Wert	-	2	29	-	31
AOX	-	4	0	-	4
Chlorid	-	-	88	41	129
NH4-N	-	-	149	41	190
Ges.-N	-	-	14	19	33
Summe	**1561**	**2490**	**2824**	**792**	**7667**

Tabelle 5: Anzahl der im Projekt PHOXNAN im Auftrag des IVT und BTS durchgeführten Abwasser-, Permeat-, Retentat- und Schlammuntersuchungen auf Spurenstoffe mittels LC/MS und -MS^n

Matrix	2006	2007	2008	Gesamt
Abwasser	-	4	8	12
Permeat	-	-	8	8
Retentat	-	-	8	8
Schlamm	-	27	8	35
Summe	-	31	32	63

Alle seitens des Umweltanalytischen Laboratoriums des ISA generierten Analysenergebnisse des untersuchten Probenmaterials wurden an die Verbundforschungspartner IVT und BTS weitergeleitet. Diese Ergebnisse sind sodann in die Auswertungen, Ergebnisdarstellungen und deren Interpretationen durch die Projektpartner IVT und BTS eingeflossen.

3 Fazit

Die Bestimmung der konventionellen Abwasserparameter mittels der DEV-Verfahren konnte ohne oder nach entsprechender Vorbehandlung (Aufschluss, Verdünnung etc.) problemlos quantitativ erfolgen.

Für die als Spuren- und Ultraspurenstoffe ausgewählten persistenten Leitsubstanzen waren auch aufgrund der unterschiedlichen Matrices in den Probenmaterialien der Einsatz unterschiedlicher Verfahren zur chromatographischen Trennung und zur massenspektrometrischen Detektion notwendig. Diese zuvor entweder durch Modifikation bestehender Verfahren (Abwasser und NF-Filtrate) oder Entwicklung neuer Verfahren etablierten Bestimmungsmethoden erlaubten letztendlich den Nachweis und die Quantifizierung trotz der hohen Matrixbelastung des Probenmaterials bis in den ng/l- bzw. µg/kg-Bereich. Es konnte so gezeigt werden, dass die Leitsubstanzen in den unbehandelten Materialien vorhanden waren, während nach der LOPROX-Behandlung oder nach Nanofiltration in dem Probenmaterial die Stoffe teilweise mittels Oxidation oder NF eliminiert werden konnten. Ibuprofen gehörte zu den extrem schlecht eliminierbaren Stoffen, die weder durch das LOPROX-Verfahren noch durch Nanofiltration eliminiert bzw. zurückgehalten werden konnten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gestatteten den, die Proben erzeugenden und anliefernden Verbundforschungspartnern klare Aussagen sowohl im Hinblick auf die Effizienz der Phosphoraufkonzentrierung als auch zu der Schadstoffbelastung so erhaltener Phosphorkonzentrate mit organischen und anorganischen Schadstoffen.

Literatur

1. W. Gebhardt, M. Thevis and H.Fr. Schröder. Occurence and Follow-Up of Anabolic and Doping Drugs During Municipal Wastewater Treatment Applying High Resolution Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS and -MS^n); Vortrag anl. des 25. LC-MS-Montreux Symposiums, 12.-14.11.2008, Montreux, Schweiz.

2. H.Fr. Schröder. The elimination of the endocrine disrupters 4-nonylphenol and bisphenol A during wastewater treatment – Comparison of conventional and membrane assisted biological wastewater treatment followed by an ozone treatment. Vortrag anlässlich des "IWA World Water Congress"; 10.-15.09.2006, Beijing (China), veröffentlicht in: Water Pract. Technol., IWA Publishing 2006; DOI: 10.2166/wpt.2006.0060.

3. S.G. Schrank, U. Bieling, H. J. José, R. F. P. M. Moreira Und H. Fr. Schröder. Generation of Endocrine Disruptor Compounds during Ozone Treatment of Tannery Wastewater Confirmed by Biological Effect Analysis and Substance Specific Analysis. Vortrag anlässlich des "IWA World Water Congress 2008 Vienna"; 08.-12.09.2008, Vienna (Austria), veröffentlicht in: Water Sci. Technol. 59(1), 31-38 (2009); doi: 10.2166/wst.2009.7623.

4. J.L. Tambosi, R.F. Sena, M. Favier, W. Gebhardt, R.F.P.M. Moreira, H.J. José and H.Fr. Schröder; The Elimination of Pharmaceutical Compounds during Membrane Bioreactor Treatment followed by the Application of Advanced Oxidation Processes". Vortrag anlässlich: IWA regional conference for membrane technologies in water & waste water treatment, Proceedings pp 445-450; 02-04.06.2008, Moscow (Russia).

5. M.N. Abellán, W. Gebhardt and H.Fr. Schröder; Detection and Identification of Degradation Products of Sulfamethoxazole by means of LC/MS and -MSn after Ozone Treatment. Poster anlässlich 5th IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, Proceedings p. 56; 01.-04.06.2008, Zürich (Switzerland). Water Sci. Technol. 58 (9), 1803-1812 (2008).

6. R.F. Sena, J.L. Tambosi, W. Gebhardt, R.F.P.M. Moreira, H.J. José and H.Fr. Schröder; Monitoring the whereabouts of polar persistent pollutants by LC/MS and -MSn during wastewater treatment applying membrane bioreactor and advanced oxidation. Vortrag anlässlich der "MICROPOL & ECOHAZARD 2007-Conference"; 17.–20.06.2007, Frankfurt am Main (Germany). Proceedings, S. 432, Hrsg. DECHEMA e.V., 5th IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropolutants / Hazardous Substances in Water"; 17.–20.06.2007; Frankfurt/Main (Germany).

7. J.L. Tambosi, R.F. Sena, M. Favier, W. Gebhardt, R.F.P.M. Moreira, H.J. José and H.Fr. Schröder; Monitoring the Whereabouts of Antibiotics Applying Membrane Bioreactor and Advanced Oxidation Processes. International Conference on Sustainable Sanitation, "Food and Water Security for Latin America", Ed. A.B. dos Santos, Proceedings pp 23/1-5; 26.-28.11.2007 in Fortaleza, Ceará (Brazil).

8. W. Gebhardt and H.Fr. Schröder; LC-MS and -MS MS for the Follow-Up of the Elimination of Persistent Pharmaceuticals During Wastewater Treatment Applying Biological Wastewater Treatment and Advanced Oxidation. Vortrag anlässlich des "23rd Montreux Symposium on LC/MS/MS"; 08.-10.11.2006, Montreux (Switzerland) , veröffentlicht in: J. Chromatogr. A, 1160, 34-43 (2007): doi:10.1016/j.chroma.2007.05.075.

9. Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Unter-suchung (DEV); Hrsg.: Wasserchermische Gesellschaft in der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gemeinschaft mit dem Normenausschuss Wasserwesen im DIN. Wiley-VCH, Weinheim und Beuth, Berlin.