

SCHRIFTENREIHE

WAR 185

Institut **WAR**

Wasserversorgung und Grundwasserschutz •

Abwassertechnik • Abfalltechnik • Industrielle Stoffkreisläufe •

Umwelt- und Raumplanung der TU Darmstadt

Christian A. Schaum

**Verfahren für eine
zukünftige Klärschlammbehandlung**
- Klärschlammkonditionierung und
Rückgewinnung von Phosphor
aus Klärschlammmasche -

Darmstadt 2007

Herausgeber:

Verein zur Förderung des Instituts **WAR**

Wasserversorgung und Grundwasserschutz • Abwassertechnik •

Abfalltechnik • Industrielle Stoffkreisläufe • Umwelt- und Raumplanung

der Technischen Universität Darmstadt

**Verfahren für eine zukünftige
Klärschlammbehandlung
- Klärschlammkonditionierung
und Rückgewinnung von Phosphor
aus Klärschlammmasche -**

Vom Fachbereich Bauingenieurwesen und Geodäsie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Christian A. Schaum

aus

Kassel

Darmstadt, im Mai 2007

D 17

Schaum, Christian A.:

Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung –Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche–. / Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts WAR -Wasserversorgung und Grundwasserschutz · Abwassertechnik · Abfalltechnik · Industrielle Stoffkreisläufe · Umwelt- und Raumplanung- der TU Darmstadt e.V.

Darmstadt, Techn. Universität, Diss., 2007

Darmstadt: Eigenverlag, 2007

(Schriftenreihe WAR 185)

ISSN-Nr.: 0721-5282

ISBN-Nr.: 3-932518-81-0

Referent: Professor Dr.-Ing. Peter Cornel
Korreferent: Professor Dr.-Ing. E.h. Hermann H. Hahn

Tag der Einreichung: 14.03.2007
Tag der mündlichen Prüfung: 30.05.2007

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des Vereins zur Förderung des Instituts WAR -Wasserversorgung und Grundwasserschutz · Abwassertechnik · Abfalltechnik · Industrielle Stoffkreisläufe · Umwelt- und Raumplanung- der Technischen Universität e.V., Wachtelweg 77, D-64291 Darmstadt.

Herstellung: Offsetdruck Otzberg GmbH, Schlossgasse 7
64853 Otzberg-Habitzheim

Vertrieb: Institut WAR
Wasserversorgung und Grundwasserschutz · Abwassertechnik · Abfalltechnik · Industrielle Stoffkreisläufe · Umwelt- und Raumplanung der TU Darmstadt,
Petersenstraße 13, D-64287 Darmstadt.

Telefon: 06151 / 16 2748
Telefax: 06151 / 16 3758

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.

Der Grundstein für diese Arbeit liegt in meiner Diplomarbeit, die ich im Mai 2002 mit dem Thema „Möglichkeiten und Grenzen der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser“ fertig gestellt habe.

Die wissenschaftlichen Arbeiten zur Rückgewinnung von Phosphor wurden vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz in Nordrhein-Westfalen (MUNLV) sowie durch ein Stipendium der Max-Buchner-Forschungsstiftung unterstützt. Die Arbeiten zur chemischen Klärschlammkonditionierung mit dem Kemicond-Verfahren wurden durch die Firma Kemira (Helsingborg, Schweden) finanziert. Ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) ermöglichte mir einen Austausch und die Durchführung von Versuchen an der Norwegischen Technischen Naturwissenschaftlichen Universität in Trondheim (Norwegen).

Für die Überlassung des Themas sowie für die gemeinsamen Diskussionen möchte ich mich bei Prof. Dr. Peter Cornel bedanken. Prof. Dr. E. h. Hermann H. Hahn gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats. Für die Unterstützung und gemeinsamen Gespräche gilt mein Dank auch Prof. Dr. habil. Martin Wagner (apl.).

Für die Unterstützung und geduldige Beantwortung vieler Fragen gilt mein besonderer Dank Dr. Ute Berg vom Forschungszentrum Karlsruhe, auch für die gemeinsame Zeit, meist in Verbindung mit den unterschiedlichsten nationalen und internationalen Tagungen, Dr. Peter Weidler ebenfalls vom Forschungszentrum Karlsruhe, auch für die Durchführung der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen, sowie Prof. Dr. Norbert Jardin vom Ruhrverband und Dr. Olof Norrlöw, Pedro Faria und Michael Recktenwald von Kemira.

Die vielen experimentellen Arbeiten konnte ich nur durchführen, weil ich ein großartiges Team, bestehend aus Studentinnen und Studenten sowie Kolleginnen und Kollegen aus Labor und Werkstatt sowie Sekretariat, um mich hatte.

In diesem Zusammenhang gilt mein Dank Alexander Abdo, Gisela Aranda, Valentina Ackermann, Andrea Bertsche, Simon Cossus, Yessika Dirgantari, Tobias Günkel, Ute Keil, Swinda Langenstraß, Kim Ly Van Luong, Alessandro Meda, Sven Mohrmann, Norman Schneider, Alexander Voigt sowie Carola Zeig. Durch ihre Studien- und Diplomarbeiten sowie die Arbeit als wissenschaftliche Hilfskräfte, mit und ohne Abschluss, waren sie eine zuverlässige und große Unterstützung.

Für meine „Ausbildung“ und Unterstützung gilt mein Dank den Kolleginnen und Kollegen aus dem Labor, Renate Benz, Anita Curt, Harald Grund, Ute Kopf, Ute Wagner sowie der Werkstatt, Arnold Beck, Christian Georg, Reinhold Hess, Ewa Krahé, Karl-Heinz Reiß, Johann Weber und Zoran Wertag.

Für die vielen gemeinsamen Diskussionen sowie die Unterstützung weit über das Fachliche hinaus gilt Uwe Rütze und Herbert Schmitt mein besonderer Dank.

Für die Unterstützung bei vielen Verwaltungsaufgaben gilt mein Dank Sonngard Doose.

Für die Zeit am Institut möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen ganz herzlich bedanken, ganz besonders bei meinen Kolleginnen und Kollegen des Fachgebiets Abwassertechnik, insbesondere bei Barbara Retamal-Pucheu, sowie Peter Loock, mit dem ich eine ganze Zeit ein Zimmer geteilt habe. Für die Aufnahme im „Keller“ und die gemeinsame Zeit gilt mein Dank meinen beiden Kolleginnen Dr. Anke Bockreis und Sandra Pennekamp.

Dank gilt allen Betreibern von Abwasserbehandlungs- und Klärschlammverbrennungsanlagen, die die Untersuchungen durch die Bereitstellung von Proben ermöglicht haben, insbesondere den Mitarbeitern der Kläranlage Darmstadt-Eberstadt für ihre Unterstützung während des Betriebes der Versuchsanlage zur chemischen Klärschlammbehandlung.

Für die geduldige Beantwortung und freundschaftliche Unterstützung bei nicht nur englisch-sprachlichen Problem- und Fragestellungen möchte ich mich bei Dr. Nicole Marx bedanken.

„Ein zuverlässiger Freund ist wie ein sicherer Zufluchtsort“ (JESUS VON SIRACH). Ein ganz besonderer Dank gilt daher meinen Freunden von der Katholischen Hochschulgemeinde Darmstadt (KHG). Die gemeinsame Zeit, die wir miteinander verbracht haben, war eine wichtige Unterstützung und ein guter Ausgleich.

Für die Unterstützung und das Verständnis in all den Jahren gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, Elisabeth und Heinz-Werner Schaum, sowie meiner Schwester Felizitas Schaum.

Darmstadt im Frühjahr 2007

Christian A. Schaum

*„Tun wir was uns möglich ist,
doch das Entscheidende geschieht ohne unser Zutun“
(nach FRIEDRICH CHRISTOPH OETINGER)*

Inhaltsverzeichnis

VORWORT	I
INHALTSVERZEICHNIS	V
VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN	IX
VERZEICHNIS DER TABELLEN	XIII
VERZEICHNIS DER WICHTIGSTEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	XVII
KURZZUSAMMENFASSUNG	XIX
SHORT SUMMARY	XXI
1 EINLEITUNG	1
2 KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNG HEUTE UND ZUKÜNFTIG	3
2.1 Charakteristika von Klärschlamm	3
2.2 Ziele der Klärschlammbehandlung	4
2.2.1 Reduktion der organischen Substanz (Reduktion oTS)	4
2.2.2 Reduktion des Wassergehaltes (Volumenreduktion)	7
2.3 Konditionierung durch eine sauer-oxidative Klärschlammbehandlung	11
2.3.1 Das Kemicond-Verfahren - Verfahrensbeschreibung	11
2.3.2 Sauer-oxidative Klärschlammbehandlung - die Fenton-Reaktion	12
3 KLÄRSCHLAMM: WERTSTOFF VERSUS SCHADSTOFF	15
3.1 Situation der Klärschlammverwertung in Deutschland	15
3.1.1 Entwicklung der Klärschlammverwertung in Deutschland	15
3.1.2 Klärschlammqualität in Deutschland	16
3.1.3 Zukunft der Klärschlammverwertung/-entsorgung in Deutschland	17
4 PHOSPHOR IN NATUR UND ABWASSERTECHNIK	21
4.1 Phosphor in der Natur	21
4.1.1 Herkunft und Verwendung von Phosphor	21
4.1.2 Der natürliche und anthropogen beeinflusste Phosphorkreislauf	22
4.1.3 Herstellungsverfahren für mineralische Phosphatdünger	24
4.1.4 Verbrauch von mineralischen P-Düngern in der Landwirtschaft	24
4.1.5 Anwendung und Verbrauch von Sekundärrohstoffdüngern	25
4.1.6 Phosphor im Gewässer	26

4.2	Phosphor in der Abwassertechnik	26
4.2.1	Herkunft von Phosphor im kommunalem Abwasser	26
4.2.2	Phosphorbilanz einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage	27
4.3	Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm	28
4.3.1	Potential einer P-Rückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm	28
4.3.2	Produktanforderungen an ein „Recycling-Phosphat“	29
4.3.3	Einsatzmöglichkeiten einer P-Rückgewinnung auf der ABA	31
4.3.4	Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser	32
4.3.5	Möglichkeiten einer P-Rückgewinnung aus Klärschlamm	33
4.3.6	Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen	35
4.3.7	P-Rückgewinnung: Ökologische und ökonomische Aspekte	41
4.3.8	Alternative Sanitärkonzepte: Potential einer P-Rückgewinnung?	44
5	ZIELSETZUNG	45
5.1	Möglichkeiten und Grenzen einer chemischen Klärschlammkonditionierung zur Optimierung der Entwässerbarkeit	45
5.2	Möglichkeiten und Grenzen einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche durch nasschemische Verfahrenstechniken	46
6	MATERIAL UND METHODEN	49
6.1	Möglichkeiten und Grenzen einer chemischen Klärschlammkonditionierung zur Optimierung der Entwässerbarkeit	49
6.1.1	Versuchsablauf	49
6.1.2	Herkunft und Charakteristika der Klärschlammproben	50
6.1.3	Laborversuche	51
6.1.4	Versuche im halbtechnischen Maßstab	55
6.2	Möglichkeiten und Grenzen einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche durch nasschemische Verfahrenstechniken	57
6.2.1	Aufbau der Untersuchungen	57
6.2.2	Herkunft und Charakteristika der Klärschlammaschenproben	58
6.2.3	Laborversuche zur Rücklösung von Phosphor	59
6.2.4	Laborversuche zur Separation von Phosphor und den Metallen	61
7	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMKONDITIONIERUNG ZUR OPTIMIERUNG DER ENTWÄSSERBARKEIT	67
7.1	Herkunft und Charakteristika der Klärschlammproben	67
7.2	Ergebnisse und Diskussion der Laborversuche	67
7.2.1	Veränderung des CST-Wertes durch pH-Wert-Absenkung und Zugabe von Wasserstoffperoxid	67
7.2.2	Veränderung der anorganischen Bestandteile durch pH-Wert-Absenkung und Zugabe von Wasserstoffperoxid	69
7.2.3	Variation der Zugabemenge an Wasserstoffperoxid	73
7.2.4	Untersuchung alternativer Oxidationsmittel	75

7.2.5	Zugabe von Eisen	77
7.2.6	Veränderung der organischen Substanz	79
7.2.7	Veränderung der Klärschlammstruktur	82
7.3	Ergebnisse und Diskussion des Betriebs der Versuchsanlage im halbtechnischem Maßstab	84
7.3.1	Klärschlamm ABA #B	84
7.3.2	Klärschlamm ABA #E	89
7.4	Kostenkalkulation für die Umsetzung der chemischen Klärschlammkonditionierung	91
7.4.1	Darstellung der untersuchten Varianten und Annahmen	91
7.4.2	Kalkulation und Vergleich der Jahreskosten	93
7.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zur chemischen Klärschlammkonditionierung	96
7.5.1	Reaktionsmechanismen der chemischen Klärschlammkonditionierung	96
7.5.2	Ökonomische Chancen einer Umsetzung	97
8	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER RÜCKGEWINNUNG VON PHOSPHOR AUS KLÄRSCHLAMMASCHE DURCH NASSCHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIKEN	99
8.1	Herkunft und Charakteristika der Klärschlammaschenproben	99
8.2	Ergebnisse der Elutionsversuche	102
8.2.1	Elutionsversuche zur Identifikation der Umlagerungsprozesse während der Klärschlammverbrennung mittels Reinsubstanzen	102
8.2.2	Untersuchungen zur Abhängigkeit des pH-Wertes	106
8.2.3	Variation der Elutionsparameter	111
8.3	Möglichkeiten einer Trennung von Phosphor und den Metallen	115
8.3.1	Abtrennung mittels sequentieller Fällung	115
8.3.2	Untersuchung von unterschiedlichen Ionenaustauscherharzen	124
8.3.3	Abtrennung der Metalle mittels Kationenaustauschermembran	125
8.3.4	Selektive Abtrennung von Phosphor mittels Nanofiltration	126
8.3.5	Separierung mittels reaktiver flüssig-flüssig-Extraktion	128
8.3.6	Separation von Aluminium als Zeolith in einer alkalischen Lösung	129
8.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche	130
8.4.1	Rüchlösung von Phosphor aus Klärschlammasche	130
8.4.2	Überführung des gelösten Phosphors in ein verwertbares Produkt	130
9	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	133
9.1	Möglichkeiten und Grenzen einer chemischen Klärschlammkonditionierung zur Optimierung der Entwässerbarkeit	133

9.2	Möglichkeiten und Grenzen einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche durch nasschemische Verfahrenstechniken	135
10	LITERATURVERZEICHNIS	139
	ANHANG 1: DÜNGEMITTELHERSTELLUNG - MASSENBILANZEN	161
	ANHANG 2: VERSUCHSANLAGE CHEM. KS-KONDITIONIERUNG	165
	ANHANG 3: BETRIEB VERSUCHSANLAGE	167
	ANHANG 4: FUNKTIONSWEISE BUCHER-PRESSE	169
	ANHANG 5: ANALYSE DER ZUSAMMENSETZUNG DER KS-PROBEN	171
	ANHANG 6: SÄURETITRATION OHNE ZUGABE VON H ₂ O ₂	173
	ANHANG 7: SÄURETITRATION MIT ZUGABE VON H ₂ O ₂	175
	ANHANG 8: VERÄNDERUNG DER TR- UND TS-KONZENTRATION	177
	ANHANG 9: VARIATION DER ZUGABE VON H ₂ O ₂	179
	ANHANG 10: UNTERSUCHUNG ALTERNATIVER OXIDATIONSMITTEL	181
	ANHANG 11: ZUGABE VON EISENSALZEN	183
	ANHANG 12: KLÄRSCHLAMMENTWÄSSERUNG MITTELS DEKANTER	185
	ANHANG 13: DATENAUSWERTUNG MITTELS MODDE 7.0	187
	ANHANG 14: KOSTENKALKULATION - FALLBEISPIEL ABA #B	189
	ANHANG 15: ELUTIONSVERSUCHE KLÄRSCHLAMMASCHEN	195
	ANHANG 16: SEPARATION MITTELS IONENAUSTAUSCHERHARZEN	201
	ANHANG 17: SEPARATION MIT KATIONENAUSTAUSCHERMEMBRAN	203
	ANHANG 18: P-RÜCKGEWINNUNG MITTELS NANOFILTRATION	205
	ANHANG 19: P-SEPARATION MITTELS FLÜSSIG-FLÜSSIG-EXTRAKTION	209
	ANHANG 20: STATISTISCHE AUSWERTUNG	213

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Volumenminderung und Zustandsänderung von 1 m ³ Klärschlamm _____	9
Abbildung 2: TR-Konzentrationen nach Entwässerung in unterschiedlichen Entwässerungsaggregaten _____	10
Abbildung 3: Vereinfachtes Prozessschema des Kemicond-Verfahrens _____	11
Abbildung 4: Klärschlammverbleib in den Jahren 1983-2003 _____	15
Abbildung 5: Vergleich der heutigen Klärschlammmentsorgung mit einem Zukunftsmodell einer überwiegend thermischen Verwertung _____	20
Abbildung 6: Anwendungsgebiete und ihre Mengenverteilung von Phosphor _	21
Abbildung 7: Der geologische und organische Phosphorkreislauf _____	23
Abbildung 8: Verbrauch von unterschiedlichen P-Mineraldüngern _____	25
Abbildung 9: P-Verteilung in kommunalem Abwasser _____	27
Abbildung 10: Phosphorbilanz für eine konventionelle Abwasserbehandlungsanlage _____	28
Abbildung 11: Darstellung der verschiedenen Einsatzmöglichkeiten für eine Rückgewinnung von Phosphor _____	31
Abbildung 12: Versuchsablauf zur chemischen Klärschlammkonditionierung__	49
Abbildung 13: Versuchsaufbau Klärschlammkonditionierung im Labormaßstab	52
Abbildung 14: Verfahren zur Separation von Phosphor und den Schwermetallen _____	58
Abbildung 15: Verfahrensschema Kationenaustauschermembran _____	64
Abbildung 16: Veränderung des CST-Wertes in Abhängigkeit vom pH-Wert sowie der Zugabe 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR _____	68
Abbildung 17: Verhalten der Sauerstoffkonzentration und des CST-Wertes bei Absenkung des pH-Wertes und der Zugabe von 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_____	68
Abbildung 18: Rücklösung von Eisen, Phosphor, Aluminium und Calcium bei unterschiedlichen pH-Werten _____	70
Abbildung 19: P-Fraktionierung der unbehandelten und behandelten Klärschlammprobe _____	71
Abbildung 20: Rücklösung von Calcium bei unterschiedlichen pH-Werten sowie Kurvenverlauf nach nichtlinearer Regression _____	72
Abbildung 21: Veränderung der TR- und TS-Konzentration durch die chemische Klärschlammbehandlung _____	73
Abbildung 22: Veränderung des CST-Wertes und der Eisen- sowie Sauerstoffkonzentration bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid _____	74
Abbildung 23: Veränderung des CST-Wertes sowie der Redox- und Sauerstoffkonzentration bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid _____	74
Abbildung 24: Veränderung des CST-Wertes und der Eisenkonzentration bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid _____	74
Abbildung 25: Veränderung des Zink- und Kupferkonzentration bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid _____	75

Abbildung 26: Veränderung des CST-Wertes und der Eisenkonzentration des unbehandelten Klärschlammes nach der pH-Wert-Absenkung sowie bei Verwendung unterschiedlicher Oxidationsmittel	76
Abbildung 27: Optimierung des CST-Wertes durch Zugabe von Fe^{2+}	78
Abbildung 28: Zugabe von 20 kg Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} /Mg TR	78
Abbildung 29: Zugabe von 20 kg Fe^{3+} im Vergleich zur Oxidation mit Wasserstoffperoxid	79
Abbildung 30: Analyse des Glühverlustes bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid	80
Abbildung 31: Gelöste Proteinkonzentration nach Bradford im Filtrat der unbehandelten Klärschlammprobe nach pH-Wert-Absenkung sowie nach Zugabe von Wasserstoffperoxid	80
Abbildung 32: Veränderung der gelösten Proteinkonzentration nach Bradford bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid	81
Abbildung 33: Mikroskopisches Bild des unbehandelten und behandelten Klärschlammes der ABA #E und #B	82
Abbildung 34: Analyse der Partikelgrößenverteilung des unbehandelten und behandelten Klärschlammes, ABA #B und #M,	83
Abbildung 35: Klärschlammwässerung ABA #B	86
Abbildung 36: Klärschlammwässerung ABA #B	86
Abbildung 37: Klärschlammwässerung, Klärschlamm ABA #B	87
Abbildung 38: Klärschlammwässerung ABA #E	90
Abbildung 39: Gegenüberstellung der Jahreskosten	95
Abbildung 40: Entwicklung der Jahreskosten in Abhängigkeit der Entsorgungskosten	95
Abbildung 41: Entwicklung der Jahreskosten in Abhängigkeit der erreichten TR-Konzentration	96
Abbildung 42: Darstellung des Trockenrückstandes und des Glühverlustes (GV) der untersuchten Aschen	100
Abbildung 43: Darstellung der Hauptbestandteile der Klärschlammaschen	100
Abbildung 44: Darstellung der Verteilung von Calcium, Eisen und Aluminium in Klärschlammaschen im Dreistoffdiagramm	101
Abbildung 45: Jahresgang Asche #A für Aluminium, Phosphor und Eisen	102
Abbildung 46: Löslichkeit von Aluminium-, Eisen- und Calciumphosphat bei unterschiedlichen pH-Werten	103
Abbildung 47: Rücklösung von Aluminium, Calcium und Eisen bei Lösung in HCl mit unterschiedlicher Säurekonzentration bei Verwendung von Reinsubstanzen	104
Abbildung 48: Rücklösung von Eisen bzw. Aluminium sowie Calcium und Phosphor nach Glühen von Reinsubstanzen und Lösung in HCl mit unterschiedlicher Säurekonzentration	104
Abbildung 49: Rücklösung von Aluminium sowie Calcium und Phosphor nach Glühen bei 500, 700 und 900°C von Reinsubstanzen	105
Abbildung 50: Darstellung des pH-Wertes und der Rücklösung von Phosphor aus Klärschlammäsche nach Elution mit v.e. Wasser	106
Abbildung 51: Veränderung des pH-Wertes nach Elution der Klärschlammaschen mit Salzsäure in unterschiedlichen Konzentrationen	107

Abbildung 52: Rücklösung von Phosphor, Calcium, Aluminium, Eisen, Kupfer und Zink aus Klärschlammasche bei unterschiedlichen pH-Werten _____	108
Abbildung 53: Rücklösung von Phosphor, Aluminium und Zink nach Elution von Klärschlammasche mit 1 mol/l Natronlauge _____	109
Abbildung 54: Rücklösung von Phosphor, Calcium, Aluminium und Eisen aus Klärschlammasche bei unterschiedlichen pH-Werten nach einer nichtlinearen Regression _____	111
Abbildung 55: Rücklösung von Phosphor und Aluminium nach Elution mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure _____	112
Abbildung 56: Rücklösung von Aluminium und Phosphor nach Elution mit Phosphorsäure _____	113
Abbildung 57: Variation der Reaktionszeit _____	113
Abbildung 58: Variation des Verhältnisses Asche zu Elutionslösung _____	114
Abbildung 59: Rücklösung von Phosphor nach einer Variation des Verhältnisses Asche zu Elutionslösung _____	115
Abbildung 60: Sequentielle Fällung durch pH-Wert-Anhebung nach Elution mit 1 mol/l H ₂ SO ₄ _____	115
Abbildung 61: Verhalten von Kupfer und Zink während einer pH-Wert-Anhebung nach Elution mit 1 mol/l H ₂ SO ₄ _____	116
Abbildung 62: SEPHOS-Verfahren (Sequential Precipitation of Phosphorus) _____	117
Abbildung 63: Säurerückführung RF 1 _____	117
Abbildung 64: Säurerückführung RF 2 _____	117
Abbildung 65: Analyse des Abdampfrückstandes im filtrierten Eluat nach Säurerückführung RF 2 _____	118
Abbildung 66: Massenbilanz SEPHOS-Verfahren (für Asche #A) _____	120
Abbildung 67: Erweitertes SEPHOS-Verfahren: Aufbereitung des Fällproduktes _____	121
Abbildung 68: Erweitertes SEPHOS-Verfahren: Untersuchung der Ausfällung von Phosphor durch Variation der Zugabe von Calcium _____	122
Abbildung 69: Erweitertes SEPHOS-Verfahren: Röntgendiffraktogramm des Fällproduktes _____	123
Abbildung 70: Erweitertes SEPHOS-Verfahren: Untersuchung der Kristallisation/Ausfällung von Phosphor durch Variation der Zugabe von Calcium-Silicat-Hydrat und Calcium _____	123
Abbildung 71: Aufnahme von Aluminium und Phosphor durch die Strip-Lösung _____	126
Abbildung 72: Abtrennung von Aluminium durch Zugabe von Natronwasserglas _____	129
Abbildung A1-1: Übersicht der Herstellung von Düngemitteln _____	161
Abbildung A1-2: Massenbilanz Abbau und physikalische Aufbereitung für die Produktion von 1 Mg P ₂ O ₅ Rohphosphat _____	162
Abbildung A1-3: Massenbilanz Dihydratverfahren für 1 Mg P ₂ O ₅ _____	163
Abbildung A2-1: Fließschema Versuchsanlage zur chem. Klärschlammkonditionierung _____	165
Abbildung A2-2: Fotos Versuchsanlage chem. Klärschlammkonditionierung _____	166
Abbildung A3-1: Erfassung der Chemikaliendosierung sowie die Veränderung des pH-Wertes und der Redox-Spannung _____	167

Abbildung A3-2: Veränderung des Druckes während des Betriebes der Kammerfilterpresse _____	167
Abbildung A4-1: Hydraulisches Presssystem und Funktionszeichnung der Drainageelemente _____	169
Abbildung A4-2: Prozessschritte der Klärschlammwässerung _____	169
Abbildung A13-1: Datenauswertung mittels MODDE _____	187
Abbildung A13-2: Datenauswertung mittels MODDE _____	187
Abbildung A13-3: Datenauswertung mittels MODDE _____	188
Abbildung A14-1: Schematische Darstellung einer Umsetzung der chemischen Klärschlammkonditionierung als Neubau _____	189
Abbildung A16-1: Versuchsaufbau zur Untersuchung von unterschiedlichen Ionenaustauscherharzen _____	201
Abbildung A16-2: Dowex Marathon C, neues Harz und nach Regeneration _____	201
Abbildung A16-3: Dowex Marathon 50WX8-100 _____	201
Abbildung A16-4: Lewatit Monoplus SP 112 _____	202
Abbildung A16-5: Vergleich Anionenaustauscher _____	202
Abbildung A16-6: Vergleich Anionenaustauscher _____	202
Abbildung A17-1: Versuchsaufbau Kationenaustauschermembran _____	203
Abbildung A18-1: Darstellung des Prüfstands zur Untersuchung der Membran _____	205
Abbildung A18-2: Darstellung der Rührzelle zur Untersuchung der Membran _____	206
Abbildung A19-1: Versuchsablauf flüssig-flüssig Extraktion _____	209

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Einwohnerspezifische Tagesfrachten des Trockenrückstands nach mechanisch-biologischer Reinigung und Simultanfällung _____	5
Tabelle 2: Mittlere Nährstoffgehalte im Klärschlamm _____	16
Tabelle 3: Mittlere Schwermetallgehalte im Klärschlamm _____	17
Tabelle 4: Nutzung von phosphathaltigen Düngemitteln _____	26
Tabelle 5: Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser _____	32
Tabelle 6: Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm _____	34
Tabelle 7: Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche _____	36
Tabelle 8: Prozessparameter der untersuchten Abwasserbehandlungsanlagen _____	50
Tabelle 9: P-Fraktionierung _____	54
Tabelle 10: Zusammensetzung der Ausgangslösung zur Untersuchung der Kationenaustauscherharze _____	63
Tabelle 11: Zusammensetzung der Ausgangslösungen zur Untersuchung der Anionenaustauscherharze _____	63
Tabelle 12: Analyse des Trockenrückstandes des Glühverlustes sowie die Hauptbestandteile der Klärschlammproben nach Königswasseraufschluss _____	67
Tabelle 13: Ergebnisse der nichtlinearen Regression _____	72
Tabelle 14: Veränderung der Keimbelastung durch pH-Wert Absenkung und Variation der Zugabe von Wasserstoffperoxid _____	81
Tabelle 15: Vergleich des TR(A)-Wertes des unbehandelten und behandelten Klärschlammes _____	83
Tabelle 16: Untersuchungsmatrix zur Beurteilung der Entwässerung mittels Dekanter _____	84
Tabelle 17: Säureverbrauch für die pH-Wert-Absenkung, ABA #B _____	85
Tabelle 18: Zusammensetzung des Filtratwassers nach 0,45 µm Filtration, Klärschlamm ABA #B _____	87
Tabelle 19: Untersuchungsmatrix, Klärschlamm ABA #E _____	89
Tabelle 20: Säureverbrauch für die pH-Wert Absenkung, ABA #E _____	89
Tabelle 21: Zusammensetzung des Filtratwassers nach 0,45 µm Filtration, Klärschlamm ABA #E _____	90
Tabelle 22: Erreichbare TR-Konzentrationen als Grundlage der Kostenkalkulation, Klärschlamm ABA #B _____	92
Tabelle 23: Variante $A^0 - C^0$ - Kostenkalkulation Ergänzung chemische Konditionierung _____	92
Tabelle 24: Variante $A^K - C^B$ - Kostenkalkulation gesamte Klärschlammbehandlung _____	92
Tabelle 25: Vergleich der Jahreskosten der Varianten $A^0 - C^0$ _____	94
Tabelle 26: Vergleich der Jahreskosten der Varianten $A^K - C^B$ _____	94
Tabelle 27: Zusammensetzung der Klärschlammaschen nach Königswasseraufschluss _____	99
Tabelle 28: Ergebnisse der nichtlinearen Regression zur Rücklösung von Phosphor, Calcium, Aluminium und Phosphor aus Klärschlammmasche bei unterschiedlichen pH-Werten _____	110
Tabelle 29: Veränderung der Calciumkonzentration bei unterschiedlichen Säuren und Konzentrationen _____	112

Tabelle 30: Zusammensetzung des Fällproduktes im Vergleich zur Klärschlammasche und zum Rohphosphat _____	119
Tabelle 31: Sulfidische Fällung in Kombination mit einer pH-Wert-Anhebung im filtrierten Eluat der Asche #A _____	120
Tabelle 32: Abschätzung der Chemikalienkosten im SEPHOS-Verfahren _____	121
Tabelle 33: Berechnung der äquivalenten Konzentration der Lsg. K_1 _____	124
Tabelle 34: Volumenänderung aufgrund des osmotischen Druckes _____	126
Tabelle A5-1: ABA #E - Analyse der Hauptbestandteile _____	171
Tabelle A5-2: ABA #B - Analyse der Hauptbestandteile _____	171
Tabelle A5-3: ABA #M - Analyse der Hauptbestandteile _____	171
Tabelle A6-1: Klärschlamm ABA #E _____	173
Tabelle A6-2: Klärschlamm ABA #B _____	173
Tabelle A6-3: Klärschlamm ABA #M _____	173
Tabelle A7-1: Klärschlamm ABA #E, Zugabe von 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR _____	175
Tabelle A7-2: Klärschlamm ABA #B, Zugabe von 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR _____	175
Tabelle A7-3: Klärschlamm ABA #M, Zugabe von 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR _____	175
Tabelle A8-1: Analyse TR- und TS-Konzentration, ABA #B _____	177
Tabelle A8-2: Analyse der gelösten Bestandteile, ABA #B _____	177
Tabelle A9-1: Klärschlamm ABA #E, pH-Wert ca. 3,0 _____	179
Tabelle A9-2: Klärschlamm ABA #B, pH-Wert ca. 3,0 _____	179
Tabelle A9-3: Klärschlamm ABA #M, pH-Wert ca. 3,0 _____	179
Tabelle A10-1: Untersuchung alternativer Oxidationsmittel _____	181
Tabelle A10-2: Untersuchung alternativer Oxidationsmittel _____	181
Tabelle A11-1: Zugabe von Fe ²⁺ , pH-Wert 3,0, ABA #E _____	183
Tabelle A11-2: Zugabe von Fe ³⁺ , pH-Wert 3,0., ABA #E _____	183
Tabelle A11-3: Zugabe von Fe ³⁺ , pH-Wert 3,5., ABA #B _____	183
Tabelle A12-1: Ergebnisse der Entwässerung mittels Dekanter, ABA #B _____	185
Tabelle A14-1: Zusammenstellung der Einzelpositionen (für Ermittlung Invest.-kosten) _____	189
Tabelle A14-2: Mess-, Steuer- und Regeltechnik _____	190
Tabelle A14-3: Chemikalienverbrauch und Kosten _____	190
Tabelle A14-4: Ermittlung der einzelnen Stromverbräuche _____	190
Tabelle A14-5: Ermittlung der Entsorgungskosten, kalkuliert mit 55 €/m ³ , Entsorgungskosten für Var. A ⁰ bis Var. C ⁰ sind entsprechend A ^K bis Var. C ^K _____	190
Tabelle A14-6: Ermittlung der Investitionskosten Var. A ⁰ bis Var. C ⁰ _____	191
Tabelle A14-7: Ermittlung der Betriebskosten Var. A ⁰ bis Var. C ⁰ _____	191
Tabelle A14-8: Ermittlung der Investitionskosten Var. A ^K bis Var. C ^B _____	192
Tabelle A14-9: Ermittlung der Betriebskosten Var. A ^K bis Var. C ^B _____	193
Tabelle A15-1: Elutionsversuche Asche #A _____	195
Tabelle A15-2: Elutionsversuche Asche #B _____	195
Tabelle A15-3: Elutionsversuche Asche #C _____	195
Tabelle A15-4: Elutionsversuche Asche #D _____	196
Tabelle A15-5: Elutionsversuche Asche #E _____	196
Tabelle A15-6: Elutionsversuche Asche #F _____	196
Tabelle A15-7: Elutionsversuche Asche #G _____	197
Tabelle A15-8: Elutionsversuche Asche #H _____	197
Tabelle A15-9: Elutionsversuche Asche #I _____	197

Tabelle A15-10: Elutionsversuche Asche #J _____	198
Tabelle A15-11: Elutionsversuche Asche #K _____	198
Tabelle A15-12: Elutionsversuche Asche #L _____	198
Tabelle A15-13: Elutionsversuche Asche #M _____	199
Tabelle A15-14: Elutionsversuche Asche #N _____	199
Tabelle A15-15: Elutionsversuche Asche #O _____	199
Tabelle A15-16: Elution mit Natronlauge (1 mol/l NaOH), Asche #A bis O ____	200
Tabelle A18-1: Separierung von Phosphor mittels Nanofiltration _____	205
Tabelle A18-2: Ergebnis der Membranversuche, Analyse der Kationen, Rührzelle RWTH Aachen _____	206
Tabelle A18-3: Ergebnis der Membranversuche, Analyse der Anionen, Rührzelle RWTH Aachen _____	207
Tabelle A19-1: Ergebnisse der Extraktion mit TOPO, Eluat Asche #A _____	209
Tabelle A19-2: Ergebnisse der Extraktion mit TBP, Eluat Asche #A _____	210
Tabelle A19-3: Ergebnisse der Extraktion mit D2EHPA, TBP und TOPO ____	210
Tabelle A19-4: Ergebnisse der Extraktion mit D2EHPA, TBP und TOPO ____	211
Tabelle A20-1: Stat. Auswertung, ABA #B _____	215
Tabelle A20-2: Stat. Auswertung, ABA #B _____	216
Tabelle A20-3: Stat. Auswertung, ABA #B _____	217
Tabelle A20-4: Stat. Auswertung, ABA #B _____	218
Tabelle A20-5: Stat. Auswertung, ABA #B _____	219
Tabelle A20-6: Elution mit 1 mol/l H ₂ SO ₄ im Überkopfschüttler _____	220
Tabelle A20-7: Elution mit 1 mol/l H ₂ SO ₄ im Überkopfschüttler _____	220
Tabelle A20-8: Entwässerung im Dekanter, ABA #B _____	220

Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen und Symbole

Allgemeine und abwasserspezifische Abkürzungen

ABA	Abwasserbehandlungsanlage
BV	Bettvolumen
CSH	Calcium-Silicat-Hydrat
CST	Kapillare Fließzeit (Capillary Suction Time), Einheit: sec/%TR
D2EHPA	Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure
DRP	Dissolved Reactive Phosphorus, Orthophosphat PO ₄ -P
E	Einwohner, Einheit: E
EW	Einwohnerwert, EW = EGW + E, vgl. ATV-DVWK A 198 (2003), Einheit: E
EGW	Einwohnergleichwert, Einheit: E
EPS	Extrazelluläre Polymere Substanz
GV	Glühverlust (entspricht oTS), Einheit: %
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma - optische Emmisionsspektrometrie
KS	Klärschlamm
m _T	Trockenrückstand (getrocknete Masse), vgl. TR
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
NP-Dünger	Stickstoff-Phosphat-Dünger
NPK-Dünger	Stickstoff-Phosphat-Kalium-Dünger
NRP	Non Reactive Phosphorus, Differenz von P _{ges} und Orthophosphat PO ₄ -P
oTS	Organische Trockensubstanz, vgl. GV
PK-Dünger	Phosphat-Kalium-Dünger
R ²	Korrelationskoeffizient
RDA	Röntgendiffraktometrie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RSD	Relative Standardabweichung, Einheit: %
T	Temperatur, Einheit: °C
TBP	Tributylphosphat
TOPO	Trioctylphosphinoxid
TR	Trockenrückstand, Einheit: %
TR(A)	Freies Wasser nach KOPP (2001), Einheit: %
TS	Trockensubstanz (nach 0,45 µm Filtration), Einheit g/l oder %
t _{TS}	Schlammalter, Einheit: d

U_G	Redox-Spannung (gemessen), Einheit: mV
U_H	Redox-Spannung bez. auf Standard-Wasserstoff-Elektrode, Einheit: mV
v.e.	vollentsalztes (Wasser)
WS	Wirksubstanz (Polymer)

Einheiten

mg	Milligramm
g	Gramm, 1 g = 1.000 mg
kg	Kilogramm, 1 kg = 1.000 g
Mg	Megagramm, 1 Mg = 1.000 kg
J	Joule
MJ	Megajoule, 1 MJ = 10^6 J
ml	Milliliter
l	Liter, 1 l = 1.000 ml
m ³	Kubikmeter, 1 m ³ = 1.000 l
mmol	Millimol
mol	Mol, 1 mol = 1.000 mmol
sec	Sekunde
min	Minute, 1 min. = 60 sec.
h	Stunde, 1 h = 60 min
d	Tag, 1 d = 24 h
a	Jahr, 1 Jahr = 364 Tage
°C	Temperatur in Grad Celcius
E	Einwohner
U/min	Umdrehungen pro Minute
KBE	Kolonienbildende Einheiten
MPN	Most Probable Number
µm	Mikrometer, 1 µm = 10^{-6} m
mV	Millivolt
val	Äquivalent oder Stoffmenge, Stoffmenge in Mol dividiert mit der stöchiometrischen Wertigkeit

Indizies

X_0	Konzentration der Ausgangslösung (Feed-Lösung)
X_{ges}	Gesamtgehalt nach Königswasseraufschluss

Kurzzusammenfassung

Durch eine sauer-oxidative Klärschlammkonditionierung (Kemicond-Verfahren) kommt es zu einer Verbesserung der Klärschlammmentwässerbarkeit.

In Kombination mit einer pH-Wert-Absenkung kann durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid bei anaerob stabilisierten Klärschlämmen eine Fenton-Reaktion ausgelöst werden, wodurch sich die Klärschlammmentwässerbarkeit verbessert. In Versuchen konnte gezeigt werden, dass für den Prozess sowohl die Bildung von Hydroxylradikalen als auch die Umlagerung von Eisen von Bedeutung sind. Da durch das Verfahren das im Klärschlamm gebundene Eisen für die Konditionierung aktiviert wird, ist eine Anwendung insbesondere bei eisenreichen Klärschlämmen vorteilhaft. Nachgewiesen wurde die Verbesserung der Entwässerbarkeit im Labor durch eine Minimierung des CST-Wertes um > 90 % sowie durch eine Erhöhung des TR(A)-Wertes um ca. 40 %. Im halbtechnischen Maßstab konnte der Trockenrückstand (TR) um bis zu ca. 55 % nach einer Entwässerung sowohl in einer Zentrifuge, Kammerfilterpresse als auch in einer Bucher-Pressen erhöht werden. Die Erhöhung der TR-Konzentration bewirkt eine Volumenreduktion des zu entsorgenden Klärschlammes, wodurch Entsorgungskosten eingespart werden können. Anhand einer Kostenkalkulation für eine kommunale Abwasserbehandlungsanlage wurde deutlich, dass sich die zusätzlichen Investitions- und Betriebskosten durch die Kosteneinsparungen der Klärschlamm Entsorgung in ca. 2,5 bis 4 Jahren amortisieren können.

Unter den Gesichtspunkten einer nachhaltigen Wasserwirtschaft kommt dem Ressourcenschutz eine besondere Bedeutung zu, insbesondere dem lebensnotwendigen und endlichen Rohstoff Phosphor.

Durch eine Monoklärschlammverbrennung kommt es zu einer Umlagerung von Phosphor, wodurch Calciumphosphat sowie Aluminium- und Eisenoxide entstehen. Eine Rücklösung von Phosphor durch eine saure Elution erfolgt bei pH-Werten < 1,5, wobei ebenfalls ein Großteil der Metalle in Lösung gehen. Aufgrund der Bildung von Calciumphosphaten ist eine Rücklösung im Alkalischen limitiert und vor allem von der Aschenzusammensetzung abhängig. Die Untersuchungen von 15 Klärschlammaschen zeigte eine maximale Rücklöserate von Phosphor von ca. 30 %. Nach einer Abtrennung der unlöslichen Feststoffe, insbesondere Sand, muss eine Abtrennung des Phosphors von den Metallen erfolgen, wobei verschiedene Verfahrenstechniken, wie z.B. Fällung, Ionenaustausch, Nanofiltration, reaktive flüssig-flüssig-Extraktion, untersucht wurden. Durch eine sequentielle Fällung (SEPHOS-Verfahren) von Phosphor nach einer sauren Elution der Asche fällt durch eine gezielte pH-Wert-Anhebung auf ca. 3,5 ein Aluminiumphosphat aus. Da Kupfer und Zink erst bei pH-Werten > 3,5 ausfallen, erfolgt eine Trennung von den Schwermetallen. Aluminiumphosphat kann in der elektrothermischen Phosphatindustrie verwertet werden. Durch eine alkalische Behandlung des Aluminiumphosphates (erweitertes SEPHOS-Verfahren) gehen sowohl Phosphor als auch Aluminium in Lösung. Mit der Zugabe von Calcium kann eine Abtrennung von Calciumphosphat erfolgen. Aluminium bleibt in Lösung und kann als Fällmittel recycelt werden.

Short Summary

The Kemicond process, i.e. acidic/oxidative sewage sludge conditioning, improves the dewaterability of sewage sludge.

The addition of hydrogen peroxide to anaerobically stabilised sewage sludge in combination with a decrease in pH-value induces a Fenton reaction. Thereby, the dewaterability of the sewage sludge improves. Tests showed that the formation of hydroxyl radicals as well as the transfer of iron plays a major role in this process. As the iron in the sewage sludge is activated by the conditioning process, there are benefits especially in the treatment of iron-rich sewage sludge. In laboratory tests, the improvement in dewaterability was verified, as the minimisation of the CST value > 90 % and the increase in the TS(A) (value of the maximum mechanical dewaterability of sewage sludge) content of about 40 % indicated. Tests were carried out in pilot plant scale, and the TS (total solids) content was increased up to about 55 % by dewatering measures via centrifuge, chamber filter press and Bucher press. By increasing the TS concentration and thus reducing the volume of the sewage sludge to be disposed, the disposal costs can be reduced. Cost calculations for a municipal wastewater treatment plant clearly showed that in about 2.5 - 4 years, additional investment and operational costs are amortised via the savings in sludge disposal.

With respect to sustainable water management, the protection of resources is of major interest, phosphorus in particular, as it is an essential and limited resource. The mono incineration of sewage sludge leads to a transfer of phosphorus and thus to the formation of calcium phosphate and aluminium and iron oxides. By acidic elution at pH-values < 1.5 phosphorus is released, as well as most metals. Due to the formation of calcium phosphates, release in alkaline environments is limited and mainly dependent on the ash composition. The investigation of 15 sewage sludge ashes presented a maximum release rate of about 30 % for phosphorus.

After removing the insoluble solids, sand in particular, phosphorus has to be separated from the metals. Hereby, different processes were tested, such as precipitation, ion exchange, nanofiltration, reactive liquid-liquid extraction. Following the acidic elution of the ash, sequential precipitation of phosphorus (SEPHOS Process) is induced by increasing the pH-value systematically to approximately 3.5, thus leading to the precipitation of aluminium phosphate. The separation of the heavy metals was made possible, as copper and zinc precipitate only at pH-values > 3.5. Aluminium phosphate can be used in the electrothermal phosphate industry. Through alkaline treatment of the aluminium phosphate (Advanced SEPHOS Process), phosphorus as well as aluminium dissolves. By adding calcium, calcium phosphate precipitates, while aluminium stays in solution and can be recycled as precipitant.

1 Einleitung

Die Ergebnisse der UNCED-Konferenz in Rio de Janeiro im Jahre 1992 (UN Conference on Environment and Development, vgl. UN (2006)), haben die Diskussion um die Nachhaltigkeit in der Wasserwirtschaft deutlich verstärkt, so dass inzwischen auch die Teilsysteme der Siedlungsentwässerung einer kritischen Betrachtung im Hinblick auf die Umsetzung der Ziele einer nachhaltigen Entwicklung unterzogen werden. Handlungsbedarf wird nach einer Studie des Umweltbundesamtes (UBA 1999) vor allem im Bereich der Gewässerqualitätsziele, zum Beispiel bei der Minimierung des Eintrags gefährlicher Stoffe, gesehen. Daneben kommt aber auch dem Ressourcenschutz sowohl in energetischer wie auch in stofflicher Hinsicht eine besondere Bedeutung bei der Entwicklung nachhaltiger wasserwirtschaftlicher Maßnahmen zu. Neben der ökologischen Nachhaltigkeit sollten dabei auch ökonomische Gesichtspunkte berücksichtigt werden.

Die nachhaltige Verwertung von dem bei der Abwasserbehandlung anfallenden Klärschlamm wird seit vielen Jahren sowohl auf politischer als auch auf wissenschaftlicher Ebene diskutiert. Grund zahlreicher Debatten ist die bivalente Rolle des Klärschlammes sowohl als Nährstoffspeicher, insbesondere von Phosphor, als auch als Schadstoffseneke, z.B. von Schwermetallen und organischen Schadstoffen, und die praktizierte landwirtschaftliche Nutzung als Düngemittel. Verstärkt wird diese Diskussion durch eine zunehmende Sensibilisierung der Bevölkerung in Verbraucherfragen, ausgelöst durch das Auftreten von BSE¹, der Maul- und Klauenseuche oder auch weiteren Lebensmittelskandalen, wenngleich eine Wechselwirkung mit der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlamm bislang nicht nachgewiesen werden konnte.

Aus diesem Spannungsfeld „Wertstoff“ vs. „Schadstoff“ müssen nachhaltige und zukunftsweisende Ansätze gefunden werden. Dabei sind Verfahren von Bedeutung, die zum einen zu einer Kosteneinsparung der Klärschlammbehandlung und -entsorgung führen und zum anderen Verfahren, die dem Ressourcenschutz Rechnung tragen. Für die Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen ist daneben die langfristige Entsorgungssicherheit von Bedeutung.

Für die Abwasserwirtschaft der Zukunft kann dies bedeuten:

Umsetzung von Verfahren zur Klärschlammminimierung

Die Bedeutung der Klärschlammbehandlung wird auch dadurch deutlich, dass 13 % der gesamten Jahreskosten bei der Abwasserbehandlung für die Klärschlammbehandlung anfallen, was mit den anfallenden Personalkosten vergleichbar ist (BODE 2000 zitiert in WAGNER 2004). Durch gezielte Verfahrensentwicklungen zur Klärschlammminimierung, zum einen durch Verfahren zur Reduktion des Trockenrückstandes zum anderen des Klärschlammvolumens, ist es möglich, Entsorgungskosten einzusparen.

¹ Bovine spongiforme Enzephalopathie - Rinderwahnsinn

□ Umsetzung von Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor

Phosphor nimmt als endlicher Rohstoff als Düngemittel im Klärschlamm eine besondere Stellung ein. Eine Rückgewinnung von Phosphor ist prinzipiell aus allen Stoffströmen, d.h. aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche denkbar. Bedingt durch die Prozesse während der Abwasserbehandlung und der damit verbundenen Überführung des gelösten Phosphors in den Klärschlamm, liegt das höchste Rückgewinnungspotential im Klärschlamm bzw. in der Klärschlammasche. Durch eine Nutzbarmachung dieses Phosphors können Kreisläufe geschlossen werden und Ressourcen geschont werden.

Diese Arbeit möchte durch die Bearbeitung zweier experimenteller Teilbereiche hierzu einen Beitrag leisten. Zum einen geht es dabei um die Möglichkeiten einer weitergehenden Volumenreduktion durch eine chemische Klärschlammkonditionierung, zum anderen sollte anhand von nasschemischen Verfahren das Potential einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen untersucht werden.

Zielsetzung war die Untersuchung der Prozessmechanismen der **chemischen Klärschlammkonditionierung**, einem sauer-oxidativen Prozess, im Labormaßstab. Anschließend erfolgte in einer halbtechnischen Versuchsanlage die Untersuchung der Veränderung der Entwässerbarkeit mit verschiedenen Entwässeragregaten. Ziel war es durch eine ökonomische Beurteilung die zusätzlichen Betriebskosten der Konditionierung mit der Einsparung von Entsorgungskosten, bedingt durch die Reduktion des Klärschlammvolumens, zu vergleichen.

Zielsetzung der Untersuchung zur **Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche** war nach einer Analyse und Klassifizierung verschiedener großtechnischer Klärschlammaschen die Identifizierung des Rücklöseverhaltens von Phosphor und den Metallen nach einem nasschemischen Aufschluss bei unterschiedlichen pH-Werten und Lösungsmitteln. Anschließend wurden verschiedene verfahrenstechnische Ansätze zur Separation von Phosphor und den Metallen untersucht. Ziel war es Phosphor in einer verwertbaren Form zu gewinnen, um ihn in den Stoffkreislauf zurückführen zu können.

Die untersuchten Verfahren können so als Baustein in die Entwicklung neuer Konzepte zur Klärschlammverwertung eingefügt werden.

Aufbauend auf **Kapitel 2**, welches sich mit der heutigen und zukünftigen Klärschlammbehandlung beschäftigt, stellt **Kapitel 3** die Ambivalenz des Klärschlammes sowohl als Nährstoffspeicher als auch als Schadstoffsенke dar und die damit verbundene Problematik der Klärschlammverwertung. **Kapitel 4** zeigt gezielt die besondere Bedeutung des Nährstoffs Phosphor und die derzeit in der Literatur beschriebenen Potentiale und Möglichkeiten einer Rückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. Mit der Formulierung der Zielsetzung in **Kapitel 5** schließt die Literaturstudie ab. Die in **Kapitel 6** dargestellten Methoden leiten schließlich zu den Ergebnissen des Kapitels 7 und 8 über. **Kapitel 7** zeigt die Ergebnisse zur Optimierung der Klärschlamm-entwässerbarkeit mittels chemischer Konditionierung. **Kapitel 8** enthält die Ergebnisse zu den Möglichkeiten einer nasschemischen Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. **Kapitel 9** schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung und den Schlussfolgerungen ab.

2 Klärschlammbehandlung heute und zukünftig

2.1 Charakteristika von Klärschlamm

In der DIN EN 12832 (1999) wird Klärschlamm als den bei der Behandlung von Abwasser abgetrennten Schlamm, einem Gemisch von Wasser und Feststoffen, das durch natürliche oder künstliche Vorgänge von Wasser abgetrennt wurde, definiert. Klärschlamm ist somit das Produkt der vorhergehenden Abwasserbehandlung mit ihren zahlreichen möglichen Verfahrensvarianten von der mechanischen über die biologische zur chemischen Abwasserbehandlung, vgl. (ATV 1996). Die angewandten Verfahren der Abwasserbehandlung bedingen, dass Abwasserinhaltsstoffe, die während des Reinigungsprozesses aus dem Abwasser eliminiert, aber nicht in gasförmige Stoffe, z.B. Kohlendioxid, Methan oder Stickstoff überführt werden, in Form von Klärschlamm anfallen, wobei dies auch für die während der Abwasserbehandlung eingesetzten Hilfsstoffe gilt.

Klärschlamm besteht in Abhängigkeit von der Verfahrensstufe zu über 95 % aus Wasser, wobei die Trockenmasse zu ca. 50 - 70 % (Faulschlamm bzw. Überschussschlamm) aus organischer Substanz besteht. Bei der anorganischen Fraktion handelt es sich vor allem um Sand, eingetragen durch die Kanalisation, Calcium, eingetragen durch die Wasserhärte, sowie um Aluminium- und Eisensalze u.a. eingetragen durch die Verwendung von Fällmitteln während der Abwasserbehandlung.

Zur Beschreibung und Charakterisierung von Klärschlamm wurden verschiedene Modelle entwickelt, z.B. in SOBECK UND HIGGINS (2002), DENTEL (2004), MOSHAGE (2004). DENTEL (2004) beschreibt Klärschlamm als Gel und folgert daraus, dass dieses über die charakteristischen Eigenschaften eines Gels beschrieben werden kann, d.h. über das rheologische¹ (MOSHAGE 2004, AYOL ET AL. 2005), kolligative² (KEIDING ET AL. 2001) und makromolekulare Verhalten.

Die im Wasser enthaltenen hydrophilen Feststoffe enthalten nicht nur partikuläre, sondern auch kolloidale und makromolekulare Bestandteile, wobei DENTEL (2004) die im Klärschlamm enthaltene makromolekulare organische Substanz als Verursacher des gel-ähnlichen Verhaltens identifiziert. Die makromolekulare organische Substanz kann nach DENTEL (2004) als Extrazelluläre Polymere Substanz (EPS), bestehend nach WINGENDER ET AL. (1999) aus Polysacchariden, Proteinen, Nucleinsäuren, Lipiden und Huminsäuren, identifiziert werden. Insbesondere unter der Fragestellung der Entwässerbarkeit von Klärschlamm wird die EPS auch als Biopolymer bezeichnet (SOBECK UND HIGGINS 2002). Mit di- (z.B. Calcium, Magnesium) und trivalenten (z.B. Eisen, Aluminium) Kationen können sich mit den Biopolymeren Komplexe bilden, wobei nach HIGGINS ET AL. (2004) die Biopolymere als

¹ Die Rheologie ist die Lehre vom Fließen und Verformen von Stoffen unter Einwirkung äußerer Kräfte (MOSHAGE 2004).

² Die kolligative Eigenschaft beschreibt ein Verhalten, welches nur von der Teilchenzahl, nicht aber von der Art der Teilchen bzw. deren chemischer Zusammensetzung abhängt, z.B. bei einer Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktniedrigung (RÖMPP 1990).

Brückenbildner zu den Kationen fungieren und damit zu einer Flockenbildung beitragen, vgl. MURTHY (1998). Monovalente Kationen (z.B. Natrium, Kalium) können diesen Prozess stören, da sie die divalenten Kationen verdrängen und so die Flockenbildung behindern können (HIGGINS UND NOVAK 1997).

2.2 Ziele der Klärschlammbehandlung

Aufgabe der Klärschlammbehandlung war und ist es, die bei der Abwasserbehandlung anfallenden Klärschlämme derart vorzubereiten, dass sie schadlos, d.h. ohne negativen gesamtökologischen Einfluss beseitigt werden können (ATV 1996), wobei gleichzeitig kostenminimierte Verfahren im Vordergrund stehen. Für Betreiber von Abwasserbehandlungsanlagen ist die Entsorgungssicherheit, d.h. die langfristige Planung des Entsorgungspfades, ebenfalls von Bedeutung.

Die besondere Stellung der Klärschlammbehandlung wird auch dadurch deutlich, dass 13 % der gesamten Jahreskosten bei der Abwasserbehandlung für die Klärschlammentsorgung anfallen, was vergleichbar mit den anfallenden Personalkosten ist (BODE 2000, zitiert in WAGNER 2004). In Abhängigkeit von der Größenklasse¹ der Abwasserbehandlungsanlage beträgt der Anteil an den gesamten Betriebskosten einer Abwasserbehandlungsanlage für eine Schlammstabilisierung mit Voreindicker, Faulbehälter inkl. Abluftbehandlung und Gebäude zwischen 7 und 13 %. Auf die Klärschlammentsorgung entfallen 11 % (Größenklasse 1) bis zu 40 % (Größenklasse 5) der gesamten Betriebskosten (REICHERTER 2003).

Da eine Vermeidung von Klärschlamm zwar wünschenswert aber praktisch nicht möglich ist, stehen die mit der Klärschlammminimierung verbundenen Kosteneinsparungen im Vordergrund, d.h.

- Reduktion der organischen Substanz (Reduktion oTS),
- Reduktion des Wassergehaltes (Volumenreduktion).

2.2.1 Reduktion der organischen Substanz (Reduktion oTS)

Klassische Verfahren der Klärschlammbehandlung

Ein klassisches Verfahren zur Reduktion von organischer Substanz in der Klärschlammbehandlung ist die Stabilisierung, vgl. Tabelle 1. In der DIN EN 1085 (2005) wird die Stabilisierung als ein Verfahren zur Überführung gelöster und partikulärer organischer Stoffe in anorganische oder sehr langsam weiter abbaubare organische Stoffe definiert. Ziel ist dabei die Überführung des Klärschlammes in einen Zustand, in dem unerwünschte Faulprozesse nicht mehr oder nur noch sehr eingeschränkt ablaufen können, wobei prinzipiell zwei biologische Grundverfahren zur Verfügung stehen:

- Aerobe Stabilisierung, z.B. als simultane aerobe, getrennte aerobe oder thermophile aerobe (ATS) Stabilisierung
- Anaerobe Stabilisierung (Faulung), z.B. als mesophile oder thermophile Stabilisierung

¹ gemäß ABVV (1999)

In aller Regel findet die aerobe simultane Stabilisierung Anwendung bei Abwasserbehandlungsanlagen < 10.000 EW (bis Größenklasse 3), bei Anlagen > 50.000 EW (ab Größenklasse 4) ist die anaerobe Stabilisierung betriebstechnisch, d.h. auch unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten überlegen (ATV 1996, DWA 2003).

Eine vollständige Elimination der organischen Substanz kann durch eine thermische Klärschlammnutzung erzielt werden, wobei hierauf detaillierter in Kapitel 3 eingegangen wird.

Tabelle 1: Einwohnerspezifische Tagesfrachten des Trockenrückstands (TR) nach mechanisch-biologischer Reinigung (Nitrifikation und Denitrifikation) und Simultanfällung, nach ATV (1996)

Rohschlamm	simultan aerobe Stabilisierung ($t_{TS} = 25 \text{ d}; T > 15^\circ\text{C}$)	anaerobe Stabilisierung	thermische KS-Verwertung
g TR/(E·d)	g TR/(E·d)	g TR/(E·d)	g TR/(E·d)
≈ 83	≈ 70	≈ 58	≈ 29

Letztendlich hängt die Entscheidung, ob und welche Stabilisierungsverfahren Anwendung finden, von den spezifischen Randbedingungen der jeweiligen Abwasserbehandlungsanlage ab, insbesondere auch bezüglich der praktizierten Klärschlammmentsorgung.

Durch die weite Verbreitung der mesophilen anaeroben Stabilisierung auf deutschen Abwasserbehandlungsanlagen > 50.000 EW, vgl. DWA (2003), spielen die Umlagerungsprozesse während der Stabilisierung eine herausragende Rolle insbesondere für nachgeschaltete Prozesse, vgl. Kapitel 2.3.

Anaerobe (mesophile) Stabilisierung von Klärschlamm

Durch die anaerobe Stabilisierung erfolgt eine Umwandlung von organischer Substanz zu Methan und Kohlendioxid, einhergehend mit einer Freisetzung von reduzierten Stickstoff- und Schwefelverbindungen (METCALF & EDDY 2003). Durch den Prozess wird die biologische Aktivität verringert, d.h. es erfolgt eine Verminderung der Geruchsbelastung und der Keimbelastung. Das gewonnene Methan kann energetisch, z.B. in Blockheizkraftwerken oder Mikroturbinen (NEDOMLEL 2006), genutzt werden.

Während der anaeroben Stabilisierung erfolgt der Abbau organischer Substanz und damit eine Verminderung des Glühverlustes, was sich tendenziell positiv auf die Entwässerung auswirkt (KOPP 2003). Gleichzeitig bewirkt die anaerobe Stabilisierung eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung und mit ihr eine Verkleinerung der mittleren Partikelgröße (OLBÖTER 1993, KOPP 2001), wodurch sich die Partikeloberfläche und damit auch das Bindungsvermögen von Wasser erhöht (KOPP 2001).

Durch die mit dem anaeroben Prozess verbundenen reduktiven Bedingungen kommt es u.a. zu einer Reduktion von Eisen und Sulfat. Das gebildete Sulfid kann

zusammen mit den Metallen, insbesondere mit Fe^{2+} , ausfallen bzw. geht als Schwefelwasserstoffgas (H_2S) anteilig in die Gasphase über.

NIELSEN UND KEIDING (1998) haben gezeigt, dass es bei einer gezielten Entfernung von Fe^{3+} aus der Schlammflocke als Eisensulfid (FeS) durch Zugabe von Natriumsulfid zu einer Verschlechterung der Klärschlammmentwässerung kommt, verbunden mit einer Rücklösung von organischer Substanz bzw. EPS. Die Verschlechterung der Entwässerbarkeit führen NIELSEN UND KEIDING (1998) darauf zurück, dass trivalente Kationen (Fe^{3+}) eine höhere Flockungskapazität besitzen als divalente (Fe^{2+}) oder monovalente Kationen und damit entscheidend die Qualität der Flockung beeinflussen. Des Weiteren gehen NIELSEN UND KEIDING (1998) von einer negativen Oberflächenladung der Eisensulfid-Kolloide aus, die damit einen Flockungsprozess nicht unterstützen können.

NOVAK ET AL. (2003) stellten in Laborversuchen heraus, dass bei der anaeroben Stabilisierung eine Erhöhung der gelösten Proteinkonzentration erfolgt, verbunden mit einem Anstieg des CST-Wertes als Indikator für eine Verschlechterung der Klärschlammmentwässerung. Die Erhöhung der Proteinkonzentration führten sie ebenfalls auf eine Reduktion und anschließende Bildung von Eisensulfid zurück.

JARDIN (1995) zeigte, dass bei Klärschlämmen von Abwasserbehandlungsanlagen mit erhöhter biologischer Phosphorelimination während der anaeroben Stabilisierung eine Umlagerung von Phosphat erfolgt, verbunden mit einer Bildung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Neben der Bildung von MAP kann auch eine Anlagerung an Aluminium auftreten. Nur bei hohen Phosphat- und Calciumkonzentrationen konnte während der anaeroben Stabilisierung eine Bildung von Calciumphosphat nachgewiesen werden (JARDIN 1995). Die dargestellten Umlagerungsprozesse sind nicht nur bei Abwasserbehandlungsanlagen mit ausschließlicher erhöhter biologischer Phosphorelimination sondern auch bei Kombinationen mit einer zusätzlichen chemisch-physikalischen Fällung zu erwarten, wenngleich in geringerem Maß (JARDIN 2005).

Desintegrationsverfahren

Neben den klassischen Verfahren zur Reduktion der organischen Substanz, gab es in den letzten Jahren Entwicklungen von so genannten Desintegrationsverfahren, zur Optimierung der Klärschlammbehandlung.

Durch die Verfahren der Desintegration kann eine weitergehende Reduktion der organischen Substanz, insbesondere in Kombination mit anaeroben und aeroben Stabilisierungsverfahren, erfolgen. Ziel der Desintegration ist die Zerstörung der Flockenstruktur (WAGNER ET AL. 2003) und das Freisetzen von Zellinhaltsstoffen, um Klärschlamm weitergehend als bisher zu stabilisieren bzw. zu mineralisieren sowie die Bekämpfung von Schlammproblemen (ATV 2000). Eine Desintegration kann sowohl durch physikalische (z.B. Rührwerkskugelmühle, Ultraschall oder auch thermische Verfahren), chemische (z.B. Nassoxidationsverfahren oder saure/alkalische Hydrolyseverfahren) oder biologische Verfahren (z.B. Zugabe von Enzymen) erfolgen (MARJOLEINE UND VERSTRAETE 1989, ATV 2000, ATV-DVWK 2001, 2003a). Aufgrund der Zielsetzung erfolgt eine Anwendung während der Abwasserbehandlung meist im Rücklauf- oder im Überschussschlamm (ATV 2000),

wobei thermo-chemische Verfahren auch zur Klärschlammkonditionierung Anwendung finden (ATV-DVWK 2003a).

2.2.2 Reduktion des Wassergehaltes (Volumenreduktion)

Wasserarten im Klärschlamm

Klärschlamm suspensionen können in vier verschiedene Wasseranteile gemäß ihrer physikalischen Bindung an die Schlammteilchen unterschieden werden (ATV 1996, KOPP 2003):

- Freies Wasser (Zwischen- und Hohlraumwasser), das nicht an die Schlammteilchen gebunden ist,
- Zwischenraumwasser (Haft- und Kapillarwasser), das durch Kapillarkräfte zwischen den Klärschlammteilchen in der Flocke gehalten wird,
- Oberflächenwasser, das durch Adhäsionskräfte gebunden ist
- und Zellinnenwasser (Adsorptions- und Innenwasser).

Für eine Entwässerung müssen die einzelnen Bindungskräfte überwunden werden, wobei die Bindungskraft vom freien Wasser bis zum Innenwasser zunimmt und mit ihr auch die für die Entwässerung notwendige Energie (MÖLLER 1972).

Der größte Wasseranteil stellt das freie Wasser dar, das nach MÖLLER (1972) durch eine Eindickung mittels Schwerkraft abgetrennt werden kann. Die Abtrennung des Haft- und Kapillarwassers kann nach MÖLLER (1972) durch die maschinelle Entwässerung erfolgen.

Nach KOPP (2001) kann durch die maschinelle Entwässerung lediglich das freie Wasser abgetrennt werden. Mit Hilfe thermo-gravimetrischer Messungen kann dieser freie Wasseranteil bestimmt werden. Der Kennwert TR(A) ist der Trockenrückstand, der sich einstellt, wenn alles freie Wasser abgetrennt ist (ATV-DVWK M 366 2000, KOPP 2001). Des Weiteren zeigte KOPP (2001), dass durch eine Klärschlammkonditionierung mittels Polymeren lediglich eine Zunahme der Wasserabgabegeschwindigkeit erfolgt. Eine Veränderung des freien Wasseranteils, gemessen als TR(A), konnte nicht beobachtet werden (KOPP 2001).

Das Oberflächen- und Zellinnenwasser ist das am stärksten gebundene Wasser und kann nur thermisch entfernt werden (MÖLLER 1972, KOPP 2001).

Es zeigt sich, dass die Definitionen der Wasseranteile, insbesondere des freien und gebundenen Wassers, sowie die zugehörige Art der Entwässerung derzeit noch nicht eindeutig festgesetzt wurden und stark vom jeweiligen Autor und Analyseverfahren wie Thermo-Gravimetrie oder Dilatometrie abhängig sind, vgl. KOPP (2001).

Klärschlammkonditionierung

Nach DIN EN 12832 (1999) ist konditionierter Schlamm ein Schlamm, der physikalisch oder chemisch behandelt wurde, um seine Entwässerbarkeit zu erleichtern.

Klärschlammteilchen weisen negative Oberflächenladungen auf, verursacht u.a. durch die EPS. Die negativen Oberflächenladungen wiederum verursachen elektrostatische Abstoßungskräfte, die das Sedimentieren der Schlammteilchen behindern (KOPP 2001). Eine effektive Entwässerung ist daher nur nach einer vorherigen Schlammkonditionierung möglich, mit dem Ziel, die Abstoßungskräfte zu überwinden.

Nach ATV (1996) stehen prinzipiell drei Verfahrensvarianten zur Verfügung:

Chemische Verfahren

Durch die Zugabe von kationischen Ladungsträgern, anorganische wie z.B. Eisen, Aluminium oder Calcium, oder durch organische Chemikalien wie z.B. Polymere, ist eine Destabilisierung der Klärschlammteilchen möglich, wodurch eine Flockenbildung erreicht werden kann. Die Agglomeration erfolgt dabei durch die Prozesse der Flockung und Mitfällung (STUMM UND HAHN 1967), vgl. JECKEL (1987).

Thermische Verfahren

Unterschieden werden kann sowohl eine Gefrier- als auch eine Hitzebehandlung, wobei ausschließlich die Hitzebehandlung Anwendung findet. Die Verbesserung der Entwässerungseigenschaften wird dabei durch die alleinige Wärmebehandlung erreicht. Bei Nassoxidationsverfahren erfolgt dabei sogar eine teilweise bis vollständige Oxidation der organischen Substanz (ATV 1996), vgl. auch thermische und chemische Desintegrationsverfahren (ATV-DVWK 2003a).

Mechanische Verfahren

Die Verbesserung der Entwässerbarkeit beruht hierbei auf der Zugabe von Strukturmaterialien, wie z.B. Asche oder Kohle (ATV 1996).

Klärschlammverdickung und -entwässerung

Bei der Klärschlammverdickung handelt es sich um die erste Verfahrensstufe zur Erhöhung der Feststoffkonzentration von Klärschlamm durch eine statische oder maschinelle Abtrennung von Wasser, vgl. Abbildung 1, sowie ATV (1996, 1998), DIN EN 1085 (2005). Im Gegensatz dazu ist entwässertes Klärschlamm der Schlamm, dessen Wassergehalt üblicherweise nach der Konditionierung durch natürliche oder maschinelle Verfahren vermindert wurde (DIN EN 12832 1999).

Ziel einer Klärschlamm-entwässerung ist es, eine möglichst gute fest-flüssig-Trennung zu erreichen, d.h. eine möglichst hohe Feststoff-Konzentration im entwässerten Klärschlamm, da sich hierdurch das Volumen vermindert.

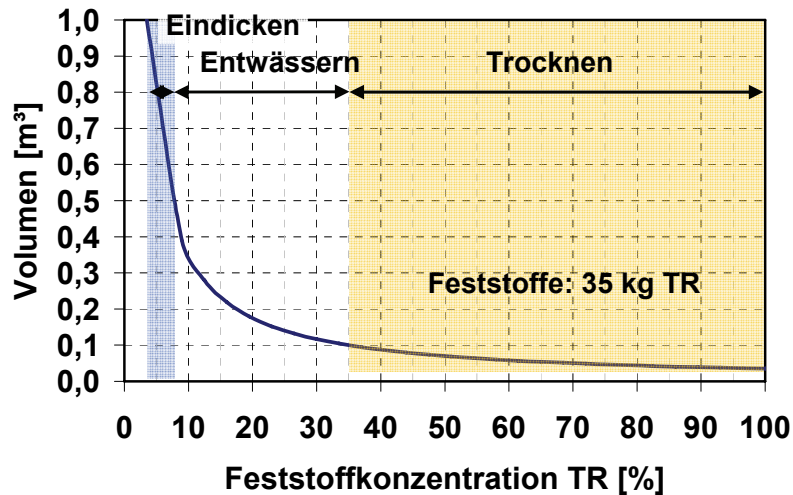


Abbildung 1: Volumenminderung und Zustandsänderung von 1 m³ Klärschlamm durch Reduktion des Wassergehaltes am Beispiel eines Klärschlammes mit 3,5 % Feststoffgehalt, vgl. MÖLLER (1972), ATV (1996), ATV-DVWK M 366 (2000)

Für die maschinelle Klärschlammmentwässerung stehen zur mechanischen Trennung der flüssigen von der festen Phase zwei Grundoperationen zur Verfügung (ATV-DVWK M 366 2000):

- Filtration mit Hilfe von Druck (Bandfilter-, Kammerfilter- oder Bucher-Pressen¹)
- Trennung durch ein maschinell erzeugtes Schwerfeld (Dekanter), vgl. RECORDS UND SUTHERLAND (2001), STAHL (2004)

Verfahrenstechnisch ergeben sich Grenzen, weil die Entwässerungsmaschinen nur eine spezifische Trennarbeit zu leisten vermögen. Abbildung 2 zeigt in einem Box-Plot-Diagramm die mit unterschiedlichen Entwässerungsaggregaten erreichten TR-Konzentrationen. Die Daten wurden im Rahmen einer Klärschlammumfrage erfasst, vgl. DWA (2003).

¹ Verfahrensbeschreibung, vgl. Anhang 4

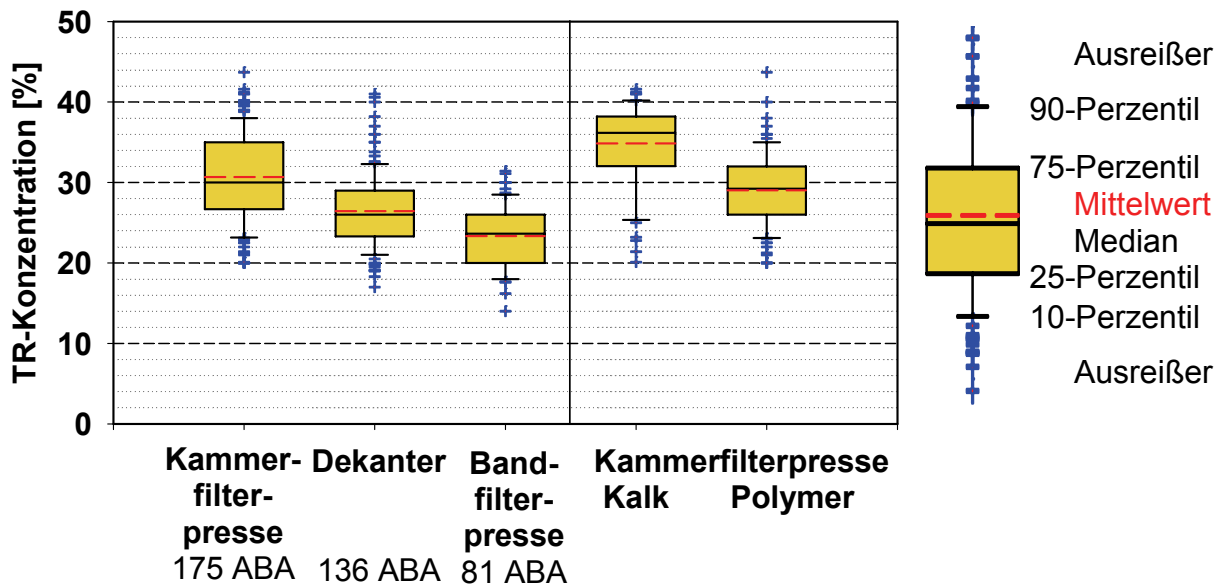


Abbildung 2: TR-Konzentrationen nach Entwässerung in unterschiedlichen Entwässerungsaggregaten sowie Unterschied bei unterschiedlicher Konditionierung mit Kalk bzw. Polymer bei Entwässerung mittels Kammerfilterpresse (DWA 2003)

Klärschlamm Trocknung

Nach einer Klärschlamm entwässerung ist es möglich, den Wassergehalt im Klärschlamm durch eine Teil- oder Volltrocknung weitestgehend zu reduzieren, wodurch auch eine maximale Volumenreduktion möglich ist, vgl. Abbildung 1. In DIN EN 1085 (2005) wird die Klärschlamm Trocknung als ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus Schlamm durch Verdampfen definiert.

Verfahrenstechnisch werden die Verfahren zur Klärschlamm Trocknung nach der Art der Wärmeübertragung in Konvektions-, Kontakt- und Strahlungstrocknung, unterschieden, vgl. ATV (1996), ATV-DVWK M 379 (2004), WESSEL (2005).

In Deutschland werden ca. 15 - 20 % der Klärschlämme getrocknet (DWA 2003, WESSEL 2005), wobei der überwiegende Anteil (über 90 %) der getrockneten Klärschlämme thermisch verwertet wird (WESSEL 2005).

Klärschlammbehandlung in Deutschland

In Deutschland hat sich verfahrenstechnisch auf den meisten Abwasserbehandlungsanlagen die folgende Anordnung durchgesetzt (DWA 2003):

Eindickung ► Stabilisierung ► (Eindickung) ► Entwässerung ► Verwertung

Nach DURTH ET AL. (2005) besitzen die meisten großen deutschen Abwasserbehandlungsanlagen (> 10.000 - 30.000 EW) eine maschinelle Voreindickung, gefolgt von einer anaeroben Stabilisierung und einer Entwässerung mittels Dekantern oder Kammerfilterpressen, konditioniert mittels Polymeren. Bei den kleineren Abwasserbehandlungsanlagen (< 10.000 - 30.000 EW) ist wiederum vermehrt die simultane aerobe Stabilisierung zu finden (DURTH ET AL. 2005), vgl. ATV (1996).

2.3 Konditionierung durch eine sauer-oxidative Klärschlammbehandlung

2.3.1 Das Kemicond-Verfahren - Verfahrensbeschreibung

Kern des Kemicond-Verfahrens, Kemira Sludge Conditioning Process, ist eine sauer-oxidative Klärschlammbehandlung (CORNEL ET AL. 2004a). Mit Hilfe von Schwefelsäure (1) wird im Faulschlamm ein pH-Wert zwischen 3 und 5 eingestellt. Insbesondere bei eisenhaltigen Klärschlämmen, d.h. Klärschlämme die aus Abwasserbehandlungsanlagen stammen, die für die Phosphorelimination Eisensalze verwenden, geht hierbei ein Teil des Eisens als Fe^{2+} in Lösung. Nach der Ansäuerung erfolgt eine Dosierung von Wasserstoffperoxid (2), wodurch eine Oxidation des Eisens erreicht und somit die Bildung von Eisen-Hydroxid-Verbindungen ermöglicht wird. Für eine optimale Entwässerung erfolgt eine Dosierung von Polymer (3).

Nach der sauer-oxidativen Behandlung kann eine Entwässerung (4) sowohl mittels konventionellen Entwässerungsaggregaten, wie Kammerfilterpresse, Bandfilterpresse oder Dekanter, als auch mittels alternativen Verfahren, wie z.B. einer Kombination aus Siebtrommel und Schraubenpresse, umgesetzt auf der Abwasserbehandlungsanlage Stockholm-Käppala (Schweden), oder mittels Bucher-Presse, umgesetzt u.a. auf der Abwasserbehandlungsanlage Schwelm (Wupperverband), erfolgen. Ein vereinfachtes Fließschema ist in Abbildung 3 dargestellt.

Im halbtechnischen Maßstab wurde das Verfahren an unterschiedlichen Standorten in Skandinavien und Deutschland erprobt. Das Verfahren wurde erstmals großtechnisch auf der Kläranlage Stockholm-Käppala in Schweden umgesetzt. Die Inbetriebnahme war im Frühjahr 2006.

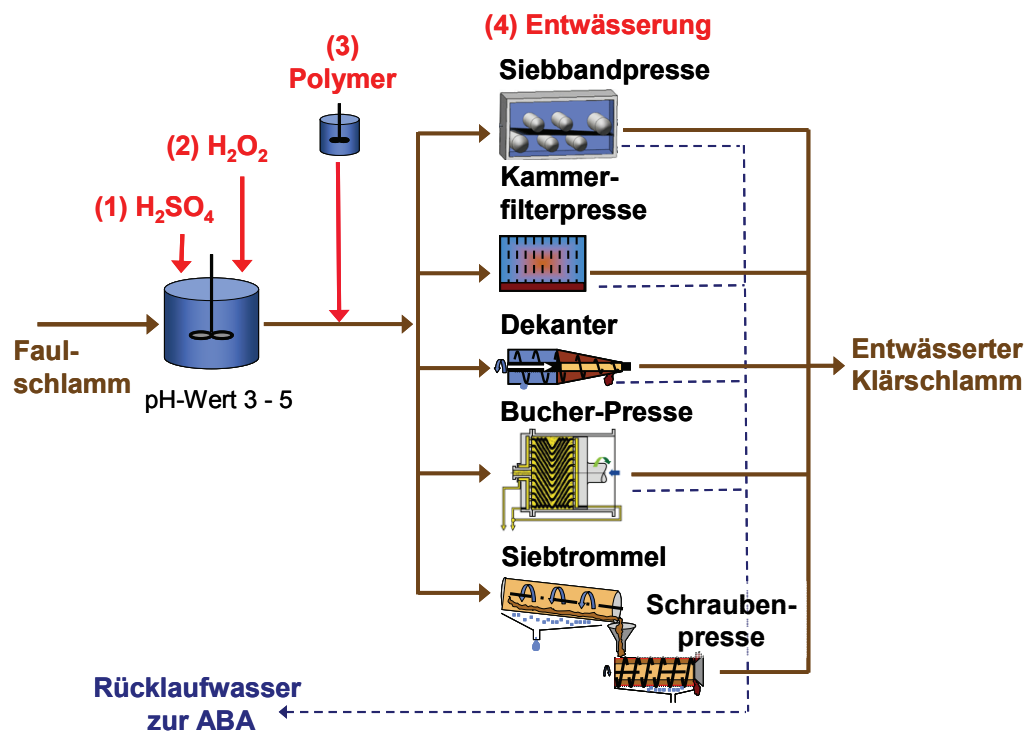


Abbildung 3: Vereinfachtes Prozessschema des Kemicond-Verfahrens

2.3.2 Sauer-oxidative Klärschlammbehandlung - die Fenton-Reaktion

Durch die katalytische Wirkung von gelöstem Eisen können sich nach Zugabe von Wasserstoffperoxid Hydroxylradikale bilden. Die Reaktion wurde benannt nach ihrem Entdecker H. J. H. Fenton. Aufgrund der hohen oxidativen Wirkung der Hydroxylradikale wird die Fenton-Reaktion vor allem zur Reinigung von industriellen Prozesswässern eingesetzt, z.B. zur Entfernung von Sulfiden oder Phenolen (NEYENS UND BAEYENS 2003).

In Gegenwart von Fe^{2+} durchläuft die Bildung der Hydroxylradikale durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid bei einem pH-Wert von 3 ein scharfes Maximum. Ein Interpretationsansatz ist hierbei die Bildung von Eisenhydroxid, welches bei diesem pH-Wert kolloidal in Lösung vorliegt. Die maximale Zersetzung findet demnach bei einem pH-Wert statt, bei dem die größtmögliche katalytisch wirksame Oberfläche zur Verfügung steht. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes kommt es zu einer Verringerung der Oberfläche durch zunehmende Koagulation der Kolloide (YADEGARDJAM 1995).

Abhängig von den Randbedingungen kann die Fenton-Reaktion in die zwei Wirkmechanismen „Oxidation“ und „Fällung/Flockung“ unterteilt werden, vgl. YOON ET AL. (1998, 2001).

Oxidation

Die Fenton-Reaktion ist gekennzeichnet durch eine Mischung von Eisen und Wasserstoffperoxid, wobei sich Hydroxylradikale bilden:

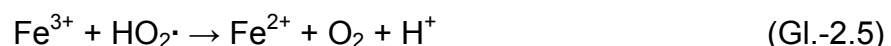
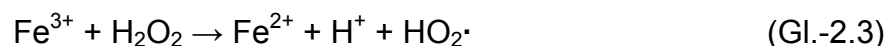
Das gelöste Eisen (Fe^{2+}) initiiert und katalysiert das Wasserstoffperoxid, wobei sich Hydroxylradikale bilden. Fe^{2+} wird dabei zu Fe^{3+} oxidiert, vgl. z.B. NEYENS UND BAEYENS (2003).



Die gebildeten Hydroxylradikale können wiederum mit Fe^{2+} reagieren und dieses zu Fe^{3+} oxidieren, wobei dies bedeutet, dass für eine Oxidation von 2 mol Fe^{2+} 1 mol H_2O_2 notwendig ist (Fe^{2+} zu $\text{H}_2\text{O}_2 = 2$).



Daneben kann auch Fe^{3+} als Katalysator wirken, wobei sich wiederum Fe^{2+} bildet. Die Reaktion von Fe^{3+} mit Wasserstoffperoxid wird als Fenton-ähnlicher Prozess bezeichnet, vgl. z.B. WALLING UND GOOSEN (1973), DE LAAT UND GALLARD (1999).



Wasserstoffperoxid kann während der Fenton-Reaktion auch mit den gebildeten Hydroxylradikalen reagieren, wobei es dann zu Wasser zerfällt. Allerdings ist die Reaktion zwischen den Hydroxylradikalen und Wasserstoffperoxid zehn mal langsamer als die Reaktion zwischen den Hydroxylradikalen und Eisen (Gl.-2.1), vgl. NEYENS UND BAEYENS (2003).



Während der Fenton-Reaktion konkurriert das gelöste Fe^{2+} mit der organischen Substanz um die Hydroxylradikale, weshalb sich der Verbrauch an Wasserstoffperoxid erhöht (YOON ET AL. 2001).

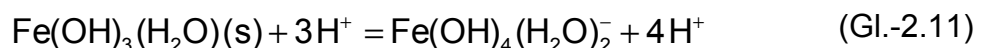
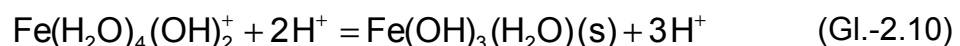
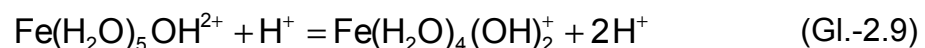
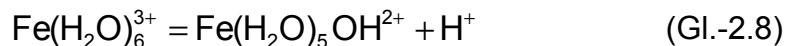
Sofern kein Reaktionspartner für Wasserstoffperoxid vorhanden ist, kann dieses zu Sauerstoff und Wasser zerfallen.



Fällung/Flockung

Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} führt zur Bildung von Eisen-Hydroxo-Komplexen und damit zur Ausfällung von Eisen.

Im Wasser dissoziieren Metallsalze, wobei sich die Metallionen mit Wassermolekülen umgeben (Hydratation unter Bildung von Hexaqua-Verbindungen), die aber nur im Sauren beständig sind. Sobald es zu einer pH-Wert-Anhebung, abhängig von den Randbedingungen zwischen pH-Wert 3 - 7 (NEYENS UND BAEYENS 2003) kommt, erfolgt eine Bildung von Eisen-Hydroxo-Komplexen, welche als voluminöse Flocken ausfallen, vgl. z.B. NEYENS UND BAEYENS (2003). Gleichzeitig erfolgt durch die Freisetzung der H^+ -Ionen eine pH-Wert-Absenkung.



Zusammen mit der Ausfällung der Eisen-Hydroxo-Komplexe erfolgt aufgrund der großen, positiven Oberflächenladung eine Anlagerung und damit eine Mitfällung von anionischen Partikeln und/oder gelösten Ionen, vgl. z.B. THOLE ET AL. (1992), LICSKÓ (1997), MAURER UND BOLLER (1999). Des Weiteren kann, in Abhängigkeit vom pH-Wert, eine Bildung von Eisenphosphat (Vivianit) auftreten (TAKÁCS ET AL. 2005).

Fenton in der Klärschlammbehandlung - bisheriger Wissenstand

MUSTRANTA UND VIKARI (1993) untersuchten im Labormaßstab die Verbesserung der Entwässerung von Klärschlamm (Überschussschlamm) aus der Papierindustrie durch Zugabe von Eisensulfat und Wasserstoffperoxid. Abhängig von dem untersuchten Klärschlamm konnte bei einem molaren Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ von 1:3 und einem pH-Wert von ca. 3 eine deutliche Verbesserung der Filtrierbarkeit festgestellt werden. Die Zugabemenge von Wasserstoffperoxid betrug dabei ca. 10 kg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mg TR}$ (MUSTRANTA UND VIKARI 1993). Des Weiteren erzielten

MUSTRANTA UND VIKARI (1993) im Vergleich zur Verwendung von Eisensulfat ähnliche Ergebnisse bei Dosierung von Mangansulfat, Kupfersulfat, Kobaltsulfat oder Zinksulfat.

Ähnliche Untersuchungen wurden von JANSSON UND PALONEN (2001) ebenfalls mit Klärschlamm (Primär- und Überschussschlamm) aus der Papierindustrie durchgeführt, wobei sie eine Klärschlammkonditionierung nur durch Zugabe von Eisensalzen (Fe^{3+}) mit einer Kombination aus Eisensalzen (ebenfalls Fe^{3+}) und Wasserstoffperoxid verglichen. Dabei stellten sie fest, dass bei einer gleichen Verbesserung der Filtrierbarkeit im Labor ca. 75 % des Eisens bei Verwendung einer Eisen-Wasserstoffperoxid-Behandlung eingespart werden kann; d.h. 200 kg Eisensalz im Gegensatz zu 50 kg Eisensalz/Mg TR bei der Dosierung von ca. 50 kg H_2O_2 /Mg TR (JANSSON UND PALONEN 2001).

VOSTEEN UND WEIßENBERG (2000) erzielten in großtechnischen Experimenten mit einer Kammerfilterpresse eine Verbesserung der Klärschlammmentwässerung durch eine chemische Konditionierung mittels Eisen und Wasserstoffperoxid bei einem pH-Wert < 4 , wobei vor der Klärschlammmentwässerung eine pH-Wert-Anhebung durch die Zugabe von Kalk erfolgte.

LU ET AL. (2001) untersuchten im Labormaßstab den Einfluss des pH-Wertes der Fenton- sowie der Fenton-ähnlichen Reaktion zur Verbesserung der Klärschlammmentwässerung von Überschussschlamm, wozu sowohl Eisen (Fe^{2+} bzw. Fe^{3+}) als auch Wasserstoffperoxid dosiert wurde. Bei der Zugabe von Fe^{2+} (Fenton) konnte unabhängig von dem pH-Wert eine deutliche Verbesserung der Filtrierbarkeit erreicht werden. Bei der Zugabe von Fe^{3+} (Fenton-ähnlich) nahm die Filtrierbarkeit bei pH-Werten < 5 zu (LU ET AL. 2001).

NEYENS ET AL. (2003) führten Untersuchungen zur Optimierung der Klärschlamm-entwässerung mittels Fenton-Reaktion durch. Hierzu wurde der kommunale Klärschlamm mittels Schwefelsäure auf einem pH-Wert von ca. 3 angesäuert. Nach der Zugabe von Fe^{2+} sowie einer Dosierung von Wasserstoffperoxid erfolgte nach einer Neutralisation mittels Calciumhydroxid eine Entwässerung in einer Filterpresse. Mit einem molaren Verhältnis von Fe^{2+} zu H_2O_2 von 1:4 konnte eine Verbesserung der Entwässerbarkeit erreicht werden (NEYENS ET AL. 2003). Ähnliche Versuche im Labormaßstab wurden auch von BUYUKKAMACI (2004) mit Rohschlamm durchgeführt.

3 Klärschlamm: Wertstoff versus Schadstoff

3.1 Situation der Klärschlammverwertung in Deutschland

3.1.1 Entwicklung der Klärschlammverwertung in Deutschland

Die derzeit angewandten Verfahren der Abwasserbehandlung bedingen, dass Abwasserinhaltsstoffe, die während des Reinigungsprozesses aus dem Abwasser eliminiert, aber nicht in gasförmige Stoffe, z.B. Kohlendioxid, Methan oder Stickstoff überführt werden, in Form von Klärschlamm anfallen. Auch ein Teil der eingesetzten Hilfsstoffe wie z.B. Fäll- und Flockungsmittel finden sich im Klärschlamm wieder. Der Klärschlamm stellt somit sowohl eine Schadstoffsенке als auch einen Speicher vor allem für die Nährstoffe Stickstoff, Phosphor und Kalium dar (CORNEL UND SCHAUM 2004, DWA 2004).

In Deutschland existieren ca. 10.000 kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit einer Gesamtanschlussgröße (Ausbaugröße nach Genehmigungsbescheid) von ca. 157 Millionen Einwohnerwerten, die ca. 2,2 Millionen Mg TR¹ Klärschlamm produzieren (STAT. BUNDESAMT 2001).

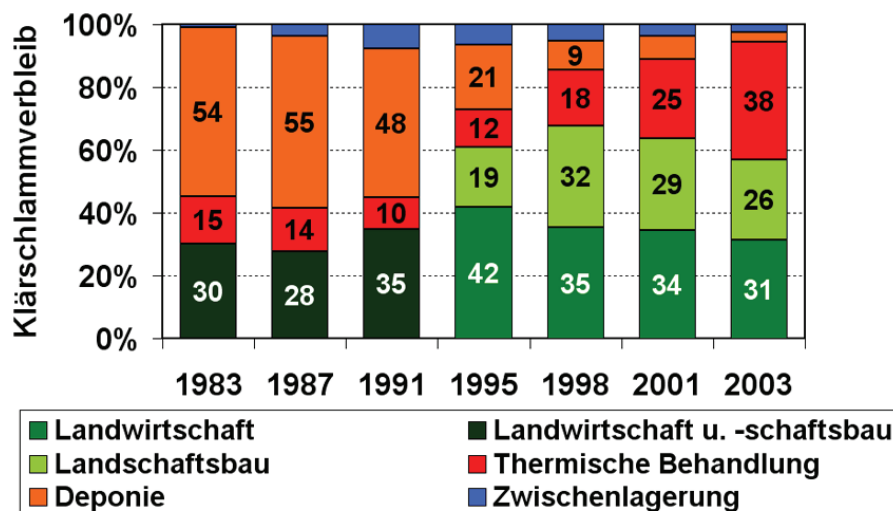


Abbildung 4: Klärschlammverbleib in den Jahren 1983 - 2003. Daten des Statistischen Bundesamtes (1983 - 2001) (STAT. BUNDESAMT 1998, 2001) und der DWA Klärschlamm-erhebung 2003 (DWA 2003, MEDA ET AL. 2006)

Abbildung 4 zeigt die Entwicklung der Klärschlammverwertung in den letzten 20 Jahren. Die Gegenüberstellung verdeutlicht, wie die Deponierung als Entsorgungsweg seit 1987 kontinuierlich zurückgegangen und heute aufgrund der Umsetzung der TA Siedlungsabfall (TA Si 1993) praktisch bedeutungslos ist. Etwas zeitversetzt ist der Anteil der thermischen Entsorgung, sowohl der Mono- als auch der Mitverbrennung, deutlich gestiegen und liegt nach der DWA-Erhebung 2003 bei 38 % (DWA 2003, DURTH ET AL. 2005). Dieser Anstieg erfolgte auch auf Kosten der landwirtschaftlichen und landbaulichen Verwertung, die von 67 % in 1998 auf 57 % in 2003 zurückgegangen ist.

¹ Klärschlämme, die an andere ABA abgegeben wurden, sind nicht berücksichtigt

3.1.2 Klärschlammqualität in Deutschland

Bedeutend für eine stoffliche Verwertung von Klärschlamm sind vor allem die Nährstoffgehalte. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der mittleren Nährstoffgehalte von Klärschlamm in Deutschland. Als Hauptnährstoffe gelten vor allem Phosphor (ca. 5 % P_2O_5 entsprechend ca. 2,2 % P) und Stickstoff (ca. 4 % N_{ges}). Aus landwirtschaftlicher Sicht können, wenngleich die Konzentrationen im Klärschlamm meist gering sind, auch Kalium und Magnesium positiv bewertet werden. Neben den mineralischen Bestandteilen kann die mit dem Klärschlamm aufgebrachte organische Substanz ebenfalls gewünscht sein (DWA 2004).

Insbesondere beim Phosphor können die Prozesse während der Abwasserbehandlung die Bindungsform von Phosphor und damit auch die Pflanzenverfügbarkeit beeinflussen, wobei besonders positiv Klärschlämme mit rein biologischer Phosphorelimination oder mit Kalkfällung zu bewerten sind (BARAN 1985, WERNER 2001, SUNTHEIM 2001). Auch für Klärschlämme aus Abwasserbehandlungsanlagen mit einer Phosphorelimination mit Aluminium- oder Eisensalzen konnte eine gute bis befriedigende Phosphorwirkung nachgewiesen werden (WERNER 2001, ONNEN 2001), wobei es bei überschüssigen Aluminium- bzw. Eisensalzen zu einer Beeinträchtigung der Verfügbarkeit von Phosphor im Boden kommen kann (WERNER 2001, RÖMER UND SAMIE 2002).

Tabelle 2: Mittlere Nährstoffgehalte im Klärschlamm (POLETSCHNY 1991, UBA 2001, SCHLESW.-HOLSTEIN 2002, DWA 2003)

Parameter	DWA- Erhebung (2003)	UBA (2001)	Schlesw.- Holstein (2002)*	Poletschny (1991)
	g/kg TR	g/kg TR	g/kg TR	g/kg TR
Gesamt-Stickstoff (N_{ges})	35	35	25	38
Phosphor (P_2O_5)	55	49	43	36
Kalium (K_2O)	4,0	5,0	2,5	4
Magnesium (MgO)	9,7	k.A.	8,4	10
Calcium (CaO)	103	k.A.	222	74

*Erhebungsjahr 2000

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der mittleren Schwermetallgehalte der Klärschlämme in Deutschland sowie zum Vergleich die Grenzwerte der ABFKLÄRV (1992). Schwermetalle gelangen durch häusliche und gewerbliche bzw. industrielle Einleitungen sowie verunreinigtes Niederschlagswasser in kommunale Abwasserbehandlungsanlagen (KEIL 2004). Durch Sorption der gelösten Schwermetalle an die Schlammflocke gelangen diese über den Primär- und Überschussschlammabzug in den Klärschlamm (BISCHOFBERGER 1981, HAMEL 2001).

Insbesondere die Kupfer- und Zinkkonzentrationen im Klärschlamm, meist eingetragen durch die verwendeten Hausinstallationen (BISCHOFBERGER 1981, SCHAECKE ET AL. 2005), werden kontrovers diskutiert, da sie abhängig von der Konzentration

ration sowohl als Mikronährstoff als auch als Schadstoff gelten können, vgl. SCHAECKE ET AL. (2005).

Tabelle 3: Mittlere Schwermetallgehalte im Klärschlamm (NRW 1998, UBA, 2001, DWA 2003) sowie Grenzwerte nach ABFKLÄRV (1992)

Parameter	DWA- Erhebung (2003)	UBA (2001)	NRW (1998)	AbfKlärV (1992)
	mg/kg TR	mg/kg TR	mg/kg TR	mg/kg TR
Blei (Pb)	62	63	121	900
Cadmium (Cd)	1,5	1,4	2,3	10 (5*)
Chrom (Cr)	61	46	106	900
Kupfer (Cu)	380	274	352	800
Nickel (Ni)	32	23	55	200
Quecksilber (Hg)	0,9	1,0	1,4	8
Zink (Zn)	956	809	1.169	2.500 (2.000*)

*bei leichten Böden, vgl. ABFKLÄRV (1992) § 4, Abs. 12

Neben den anorganischen Schadstoffen können im Klärschlamm eine Vielzahl von organischen Schadstoffen mit meist akuter Humantoxizität, d.h. kanzerogener, mutagener oder/und endokriner Wirkung, nachgewiesen werden (DWA 2006, NRW 2006). Organische Schadstoffe gelangen mit dem Abwasser zur Kläranlage, wo sie neben Eliminations- auch über Sorptionsprozesse im Klärschlamm angereichert werden können (TENNHARDT 2004, NRW 2006).

Im Rahmen einer Studie (NRW 2006) wurden insbesondere im Klärschlamm Substanzen der Chlorphenole, der Mineralölkohlenwasserstoffe, der Moschusverbindungen, der Organozinnverbindungen, der PAK, der PCB, der PCDD/F, der polybromierten Diphenylether, der Phtalate und der Tenside nachgewiesen.

Analytisch ist der Nachweis der einzelnen Parameter auch aufgrund der Vielzahl von Einzelsubstanzen sehr aufwändig, und die Methodenentwicklung für die Analytik einzelner Substanzen ist noch Forschungsgegenstand. Ebenso wird über die Umweltrelevanz verschiedener endokrin wirksamer Substanzen derzeit noch kontrovers diskutiert (TERNES 2001, TENNHARDT 2004, ATV-DVWK 2002a, DWA 2006).

3.1.3 Zukunft der Klärschlammverwertung/-entsorgung in Deutschland

Die landwirtschaftliche/landschaftsbauliche Klärschlammverwertung wird in Deutschland derzeit über die Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV 1992) geregelt. Eine Begrenzung der Schadstoffeinträge in den Boden erfolgt dabei durch Schadstoffgrenzwerte für Schwermetalle sowie für organische Schadstoffe (PCDD/F, PCB, AOX) im Klärschlamm in Verbindung mit Richtlinien für die Klärschlammaufbringung.

Insbesondere die organischen Schadstoffe in ihrer Vielzahl und Komplexität bezügl. Analytik und Wirksamkeit haben dazu geführt, dass die Praxis der stofflichen

Verwertung kontrovers diskutiert wird, nicht zuletzt auch ausgelöst durch eine zunehmende Sensibilisierung der Öffentlichkeit bei Verbraucherschutzfragen bedingt durch BSE, die Maul- und Klauenseuche oder die Vogelgrippe. Seit 2000 werden verschiedenste Modelle zur Novellierung der Klärschlammverordnung, teilweise sehr kontrovers, diskutiert.

Nach Beschluss der gemeinsamen Agrar- und Umweltministerkonferenz, dass im Sinne des vorbeugenden Umweltschutzes bedenkliche Stoffeinträge in die Umwelt verhindert werden müssen (UMK 2000) und der wissenschaftlichen Anhörung der Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) sowie für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) (KTBL 2001) forderte der Bundesrat (BR 2002) die damalige Bundesregierung auf, die Klärschlammverordnung zu novellieren.

Das BMU und BMVEL veröffentlichten das gemeinsame Konzept „Gute Qualität und sichere Erträge“ (BMU/BMVEL 2002). Ziel des Konzeptes ist es, aufgrund der Bodenvorsorgewerten (BBodSchV 1999) die Schwermetalleinträge durch die Düngung landwirtschaftlicher Nutzflächen zu minimieren, wobei sich das Konzept nicht nur auf Klärschlamm beschränkt, sondern alle weiteren Sekundärrohstoff- und Mineraldünger erfasst. Neben den Schwermetallen enthält das Konzept auch die Forderung nach einer Regelung für organische Schadstoffe.

Aufgrund der deutlichen Verschärfung der Grenzwerte im Konzept des BMU und BMVEL (BMU/BMVEL 2002), insbesondere für Kupfer und Zink, kam es zu weiteren Vorschlägen für eine Veränderung der Grenzwerte, vgl. BERTSCHE (2003), DWA (2004):

- VDLUFA/DWA Konzept, Verband der landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten sowie der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (VDUFA/ATV-DVWK 2003, zitiert in DWA 2004)
- Konzept des Ministeriums für Umwelt, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (NRW-KONZEPT 2003, zitiert in DWA 2004)
- Konzept des Ministeriums für Umwelt, Naturschutz und Landwirtschaft des Landes Schleswig-Holstein (SH-KONZEPT 2003, zitiert in DWA 2004)

Eine Deponierung von unbehandeltem Klärschlamm ist durch die TA Siedlungsabfall (TA S₁ 1993) seit dem 01. Juni 2005 verboten.

Insbesondere die Umweltministerien der Länder Nordrhein-Westfalen (SCHINK 2006), Bayern (BERNHARD 2006) und Baden-Württemberg (BW 2003) versuchen derzeit eine Verschärfung der Grenzwerte und damit einen Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung zu erreichen.

Neben politischen Vorgaben kann auch die Ernährungsindustrie Vorgaben für ihre Lebensmittelproduktion umsetzen und eine Klärschlammaufbringung kritisch hinterfragen (FELLER 2006) und letztendlich auch ein landwirtschaftliche Klärschlammverwertung verhindern, wie es z.B. in der Schweiz erfolgte.

Derzeit strebt das BMU konkret eine Novelle der Klärschlammverordnung an, wobei ein konsensfähiges Konzept erstellt werden soll (BERGS 2006). Ziel ist nach

wie vor, dass es langfristig zu keiner Schadstoffanreicherung im Boden kommen darf. Im Gegensatz zu den bisherigen Konzepten gibt es dabei Überlegungen für Kupfer und Zink als Mikronährstoffe, Sonderregelungen zu treffen. Ebenso ist die Diskussion über die Bewertung und Aufnahme der organischen Schadstoffe noch nicht abgeschlossen (BERGS 2006, WENDENBURG 2006).

Die dargestellten politischen Entwicklungen zeigen, dass die Klärschlammverwertung in Deutschland intensiv diskutiert wird und eine Prognose über zukünftige Entwicklungen problematisch ist, da sie von politischen Entscheidungen abhängig ist.

Alternativ zu einer stofflichen Verwertung steht derzeit nur eine thermische Verwertung zur Verfügung, wobei prinzipiell drei Verfahrensvarianten identifiziert werden können, vgl. UBA (1998, 2004):

- Monoverklärschlammverbrennung in zentralen als auch dezentralen Anlagen, vgl. BOGNER ET AL. (2006)
- Mitverbrennung in Kohlekraftwerken, Zementwerken und Müllverbrennungsanlagen, vgl. UBA-ÖSTERREICH (2001), MIELKE UND KAPPA (2005), NEHM (2005)
- Thermische Sonderverfahren, wie z.B. Klärschlammvergasung, vgl. BURGBACHER (2005) oder Niedertemperaturkonvertierung, vgl. STADLBAUER ET AL. (2003)

HANßEN UND ROTHSPRACK (2005) schätzen für die derzeit vorhandenen 22 Monoklärschlammverbrennungsanlagen (17 kommunale sowie 5 betriebseigene Klärschlammverbrennungsanlagen, die auch kommunalen Klärschlamm mit verbrennen, vgl. UBA (2004)) eine maximale Kapazität von 550.000 Mg TR/a, die Kapazität für die Mitverbrennung in Kohlefeuerungsanlagen schätzen sie auf 1,3 Mio. Mg TR/a sowie in Zementwerken auf 225.000 Mg TR/a. Die Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen sowie die thermischen Sonderverfahren spielen mit einer Kapazität von zusammen 125.000 Mg TR/a nur eine untergeordnete Rolle.

Insbesondere für die Betreiber von Kohlefeuerungsanlagen ist eine Mitverbrennung von Klärschlamm interessant, da sie durch die Verwendung des CO₂-neutralen Klärschlammes fossilen Brennstoff substituieren und damit Emissionszertifikate einsparen können, vgl. EU (2003), BMU (2004, 2005).

Unter der Annahme, dass sich zukünftig die stoffliche zur thermischen Verwertung verschiebt, würde mit den dargestellten Zahlen von HANßEN UND ROTHSPRACK (2005) neben der Monoverbrennung die Mitverbrennung von Klärschlamm einen bedeutenden Verwertungspfad von Klärschlamm darstellen, vgl. Abbildung 5.

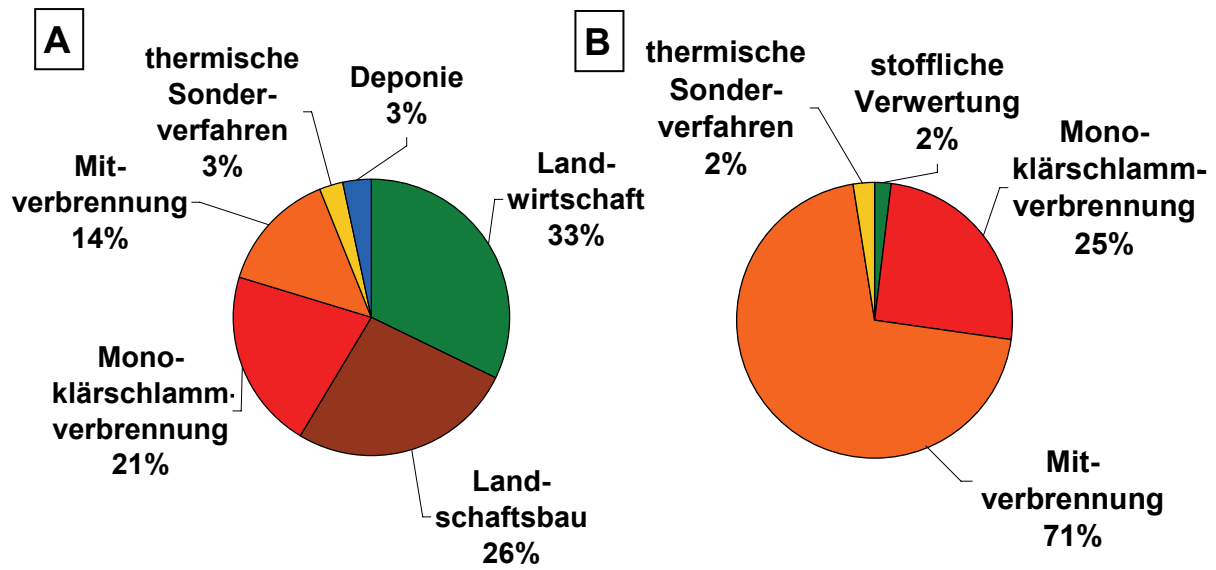


Abbildung 5: Vergleich der heutigen (A) Klärschlamm Entsorgung (DWA 2003) mit einem Zukunftsmodell (B) einer überwiegend thermischen Verwertung

4 Phosphor in Natur und Abwassertechnik

4.1 Phosphor in der Natur

4.1.1 Herkunft und Verwendung von Phosphor

Phosphor ist lebensnotwendig für alle Organismen. Er ist neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff einer der lebensnotwendigen Bestandteile der DNA¹ und ist Schlüsselement des Energielieferanten ATP² (EMSLEY 1980). Phosphor ist ein essentieller Nährstoff für das Pflanzenwachstum (MENGEL UND KIRKBY 2001); bereits Justus von Liebig (1803 - 1873) hat Phosphor als einen der limitierenden Faktoren für das Pflanzenwachstum identifiziert.

Als lebensnotwendiger Bestandteil der Zellen ist Phosphor durch kein anderes Element ersetzbar. Hierin unterscheidet sich Phosphor von anderen begrenzten Ressourcen wie z.B. von fossilen Energieträgern, für die Alternativen denkbar sind, oder von Stickstoffdüngern, die aufgrund der nicht endlichen Verfügbarkeit mittels technischen Verfahren z.B. durch das Haber-Bosch-Verfahren aus Luftstickstoff erzeugt werden können.

Aufgrund der bestehenden Zusammenhänge wird bzw. muss Phosphor vor allem in der Landwirtschaft als Düngemittel angewandt werden (EFMA 2001). Weitere Anwendungsbereiche sind die Verwendung als Waschmittelenthärter oder für industrielle Anwendungen, wie z.B. das Phosphatieren von Metallen. Abbildung 6 enthält eine Mengenverteilung über den Verwendungszweck von Phosphor.

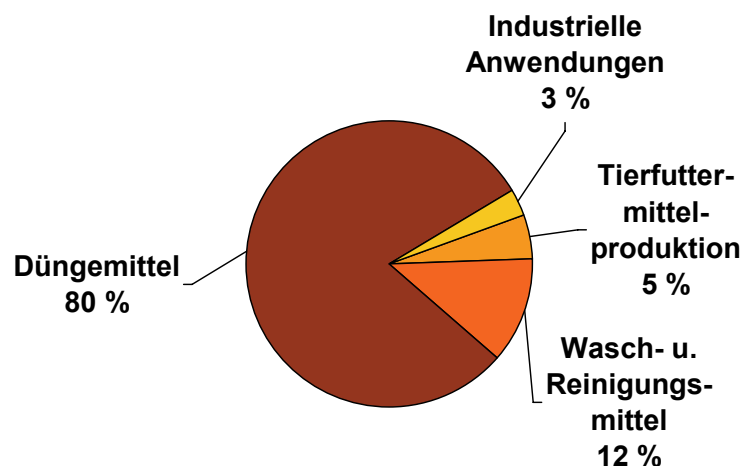


Abbildung 6: Anwendungsgebiete und ihre Mengenverteilung von Phosphor (CEEP 1997)

SCHNUG ET AL. (2003) kalkulierten für Deutschland einen jährlichen Phosphorentzug durch die Landwirtschaft (Anbau von Getreide, Hülsenfrüchten, Wurzel- und Knollenfrüchten, Ölsaaten, Silomais sowie Bewirtschaftung von Wiesen und Weiden) von ca. 560.000 Mg P, entsprechend ca. 1,3 Mio. Mg P₂O₅, wobei zu berück-

¹ Desoxyribonukleinsäure

² Adenosintri-phosphat

sichtigen ist, dass systembedingte Verluste, z.B. die Verfügbarkeit von Phosphor, nicht berücksichtigt sind. Phosphor wird dabei sowohl als Mineraldünger als auch über die Sekundärrohstoffdünger aufgebracht.

Der Rohstoff Phosphor liegt in der Erdkruste als phosphathaltiges Gestein vor, das teils magmatischen und teils organogenen Ursprung ist. Phosphathaltige Erze bestehen aus verschiedenen Apatiten, Calciumphosphaten wie z.B. Hydroxid-Apatit, $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, oder Fluor-Apatit, $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (FINK 1979).

Die Hauptabbaugebiete liegen in Marokko, den USA, Russland, China und Südafrika. Dabei ist der Phosphatmarkt soweit konzentriert, dass derzeit auf die USA, China und Marokko ca. 66 % der Weltproduktion entfallen (JASINSKI 1998 - 2005, BGR 1999, ATV-DVWK 2003b). Der Abbau von Rohphosphat erfolgt meist im Tagebau (UNEP 2001), wobei das Verhältnis Phosphaterz zu Abraum bis zu 1:7 betragen kann, d.h. für die Gewinnung von 1 Mg Erz müssen 7 Mg Abraum bewältigt werden, vgl. BGR (1999), was eine enorme Flächeninanspruchnahme bedeutet. Vor einer Weiterverarbeitung in der Phosphatindustrie, vgl. Kapitel 4.1.3, erfolgt eine mechanische Aufbereitung des Phosphaterzes, vgl. BGR (1999), UNEP (2001).

Neben den vorhandenen Lagerstätten finden in Gebieten mit kalten, nährstoffreichen aufsteigenden Meeresströmungen heute noch Phosphatablagerungen statt; der Umfang deckt aber bei weitem nicht den derzeitigen weltweiten Verbrauch. Auch können diese sedimentären Vorkommen mit heutigen Technologien noch nicht wirtschaftlich erschlossen werden (BARTELS UND GURR 1991).

Die Qualität des Rohphosphaterzes wird nicht nur am Phosphatgehalt gemessen, sondern auch an dessen Schadstoffgehalten, insbesondere an Cadmium und Uran (UBA 2001, KRATZ 2004). Um die Cadmiumgehalte in aufbereiteten Erzen und gegebenenfalls Mineraldüngern zu begrenzen, sind zukünftig steigende Aufbereitungskosten für Rohphosphaterz zu erwarten (ATV-DVWK 2003b).

Für die derzeit abbauwürdigen Rohphosphatvorkommen wird auf Basis von Einschätzungen des zukünftigen Verbrauchs an P-Düngemitteln noch eine Verfügbarkeit von ca. 100 Jahren (STEEN 1998), vgl. IFA (1998), vorausgesagt. Beeinflusst werden diese Abschätzungen durch die Bevölkerungsentwicklung und den damit verbundenen Verbrauch an Düngemitteln sowie die Nutzbarmachung von aus heutiger technischer und ökonomischer Sicht nicht abbauwürdiger Rohphosphatvorkommen.

Deutschland verfügt über keine eigenen Rohphosphatvorkommen und ist deshalb auf Importe angewiesen.

4.1.2 Der natürliche und anthropogen beeinflusste Phosphorkreislauf

In der Natur durchläuft Phosphor drei Kreisläufe, wobei diese miteinander verknüpft sind (GMELIN 1965).

Unter dem anorganischen Kreislauf versteht man die geologischen Prozesse. Die Zykluszeit beträgt mehrere Millionen Jahre. Gestein verwittert, Boden bildet sich, Phosphat wird langsam ausgelaugt (Erosion) und gelangt über Flüsse in die Meere. Dort bildet sich Calciumphosphat, das als Sediment auf den Meeresboden

sinkt und wiederum nach langer Zeit durch die Einwirkung geologischer Kräfte in ein neues Sedimentgestein verwandelt wird (EMSLEY 1980, EMSLEY 2001, FILIPELLI 2002).

Dem anorganischen Kreislauf sind zwei organische Zyklen angelagert, die den Phosphor als Teil der Nahrungskette beinhalten. Der eine Zyklus findet an Land statt (Boden - Pflanzen - Mensch/Tiere - organische Abfälle - Boden), der andere in Gewässern. Die Zykluszeiten liegen bei diesen Kreisläufen zwischen wenigen Wochen bis zu einem Jahr (EMSLEY 1980, 2001, BENNETT UND CARPENTER 2002).

Diese ursprünglich „natürlichen“ geschlossenen Kreisläufe werden durch vielfältige Eingriffe des Menschen unterbrochen und gestört, z.B. wenn die Phosphorverbindungen, die in den tierischen und menschlichen Ausscheidungen enthalten sind, ganz oder teilweise nicht zur Düngung herangezogen werden (können/dürfen), weil die menschlichen Ausscheidungen via Kanalisation zur Kläranlage zugeführt werden. Das im Abwasser enthaltene Phosphat wird dann zum Teil über die Vorflut den Weltmeeren zugeführt, zum Teil im Klärschlamm gebunden ggf. deponiert oder verbrannt, vgl. Kapitel 3. Ähnliches kann auch für die bei der Massentierhaltung anfallenden Wirtschaftsdünger (Festmist/Gülle) gelten. Das Defizit wird durch „Kunstdünger“ d.h. durch den Abbau phosphatreicher Lagerstätten in der Erdkruste ersetzt. Abbildung 7 enthält sowohl den geologische als auch den biologischen Kreislauf mit den Veränderungen durch den Menschen.

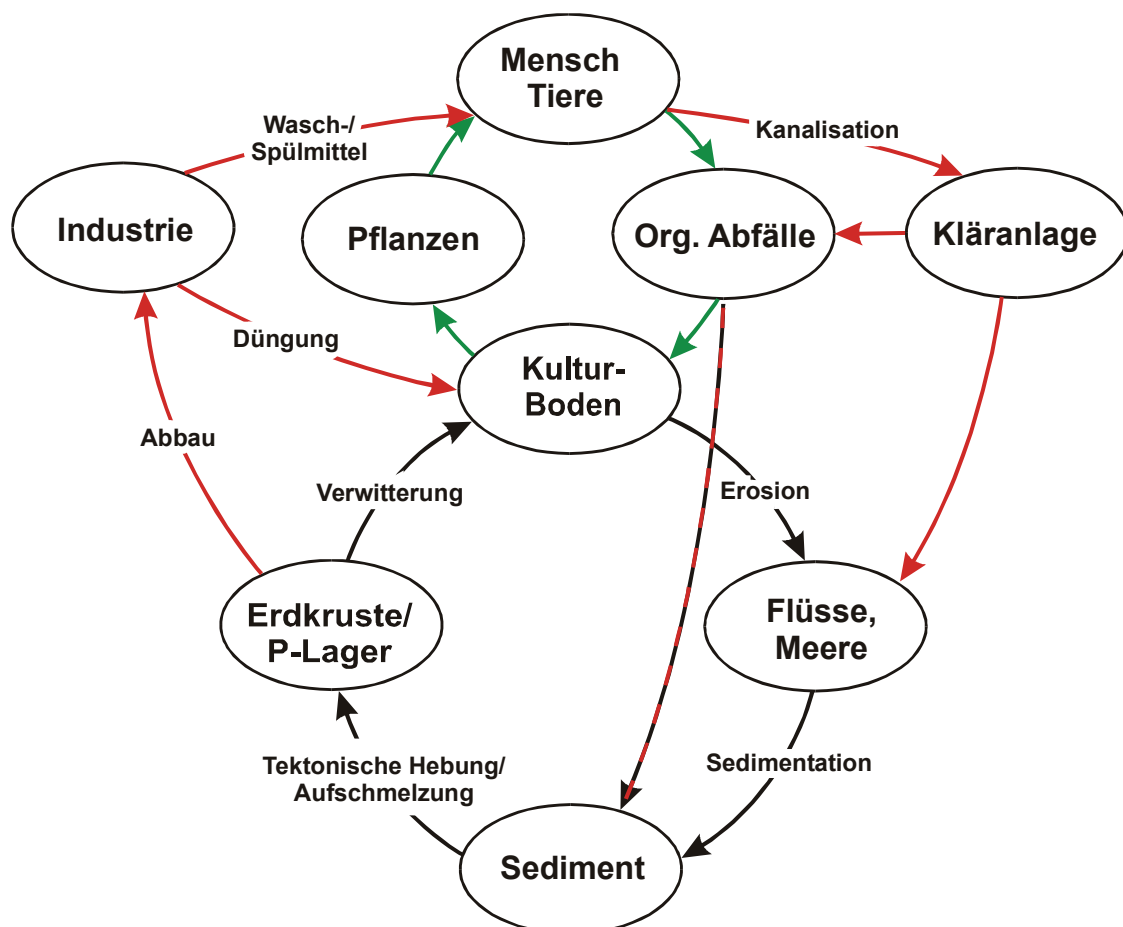


Abbildung 7: Der geologische (anorganische) und organische (Land) Phosphorkreislauf (PINNEKAMP 2002, modifiziert), vgl. BENNETT UND CARPENTER (2002) und deren Beeinflussung durch den Menschen (nicht dargestellt: Phosphorkreislauf im Gewässer)

4.1.3 Herstellungsverfahren für mineralische Phosphatdünger

Ziel der Düngemittelproduktion ist die Überführung der meist sehr schlecht pflanzenverfügbaren Phosphorverbindungen des Rohphosphates in Produkte mit besserer Pflanzenverfügbarkeit. Durch die Veränderung der Apatite sollen Phosphate entstehen, die entweder direkt von der Pflanze aufgenommen werden, d.h. wasserlösliche Phosphate, oder die durch Mobilisierungskräfte der Böden relativ leicht in aufnehmbare Ionen überführt werden können (FINK 1979).

Prinzipiell sind zwei Verfahrensvarianten denkbar:

□ *Nasschemische Verfahren:*

Zur Herstellung von wasserlöslichem Superphosphat wird Rohphosphat mit Schwefelsäure versetzt, wodurch Phosphorsäure gebildet wird, die dann mit Rohphosphat zu Calciumdihydrogenphosphat reagiert. Als Nebenprodukt entsteht Gips. Triplesuperphosphat entsteht, wenn zum Aufschluss nur Phosphorsäure verwendet wird (FINK 1979, EFMA 1995, UNEP 1998).

Durch weitere Behandlungsschritte ist es möglich, unter Zugabe von Ammoniak Mono- und Diammoniumphosphat zu produzieren (EFMA 2000).

Die Aufbereitung des Rohphosphates erfolgt meist direkt in den Förderländern. Exportiert werden in aller Regel nur die verschiedenen Düngemittel.

□ *Thermochemische Verfahren:*

Beim elektrothermischen Verfahren wird Rohphosphat durch die Zugabe von Koks und Kies bei ca. 1.500 - 1.800°C zu elementarem Phosphor reduziert. Durch weitere Prozessschritte ist so eine Produktion von sehr reiner Phosphorsäure möglich, die vor allem Anwendung in der Nahrungsmittelindustrie findet. In Europa existiert eine Anlage in Vlissingen (Niederlande) (SCHIPPER ET AL. 2005a,b).

Durch einen Glühaufschluss, Rhenania-Verfahren, in Drehrohröfen bei ca. 1.200°C wird Rohphosphat durch die Zugabe von Soda und Sand in ein Calcium-Natrium-Silicophosphat, so genanntes Rhenania-Phosphat, überführt (FRANCK ET AL. 1936, 1938). Aufgrund des hohen Energieaufwands findet das Verfahren keine Anwendung mehr.

Der Schmelzaufschluss dient zur Abtrennung des Phosphoranteils aus dem Roheisen im Thomaspophosphat-Verfahren. Durch die Zugabe von Kalk und Silicat wird im Thomaskonverter durch Oxidation bei ca. 1.600°C der Phosphor oxidiert welcher als Schlacke in Form von Calcium-Silicophosphaten (Thomas-schlacke) abgezogen werden kann. In der Stahlindustrie kam das Verfahren vor allem in den 1950er und 1960er Jahren zum Einsatz.

4.1.4 Verbrauch von mineralischen P-Düngern in der Landwirtschaft

In Deutschland werden mineralische Phosphordünger (P) zu ca. 86 % als Mehrstoffdünger, d.h. zusammen mit Kalium (K) oder Stickstoff (N) genutzt (STAT. BUNDESAMT 2000), vgl. Abbildung 8.

Des Weiteren werden im Wesentlichen ausschließlich wasserlösliche Phosphorverbindungen eingesetzt. Das hat u.a. damit zu tun, dass die Flächenproduktivität der Pflanzenproduktion in Deutschland sehr hoch ist. Die meisten Kulturpflanzen müssen innerhalb weniger Wochen den größten Teil ihres P-Bedarfs decken, um die hohen Erträge zu erreichen (RÖMER 2005).

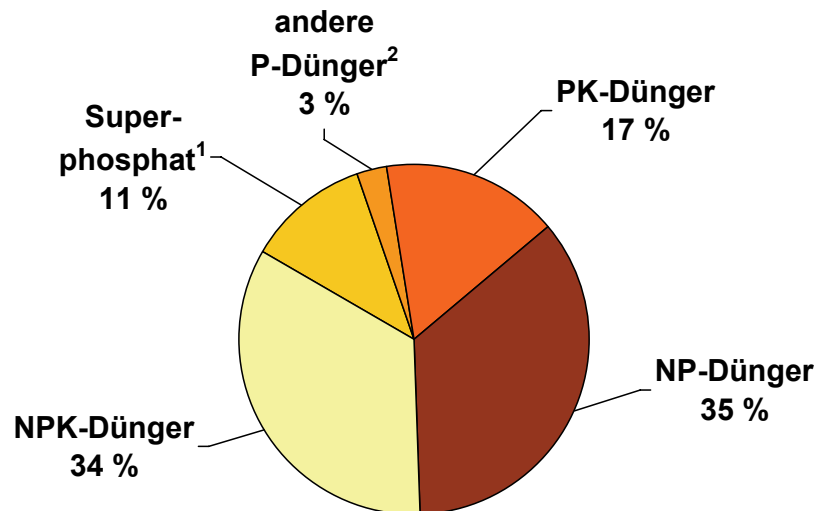


Abbildung 8: Verbrauch von unterschiedlichen P-Mineraldüngern (nach: STAT. BUNDESAMT 2000); ¹auch Triplesuperphosphat; ²weicherdiges Rohphosphat, teilaufgeschlossenes Rohphosphat, Dicalciumphosphat, Rohphosphat mit wasserlöslichen Anteil, Thomasphosphat, Rohphosphat mit Kohlensäurem Kalk

Gemäß Statistischem Bundesamt nahm in Deutschland der jährliche Verbrauch an Mineralphosphatdüngern in den Jahren 1999 bis 2004 von 420.000 (STAT. BUNDESAMT 2000) auf 280.000 Mg P₂O₅ ab (STAT. BUNDESAMT 2004).

4.1.5 Anwendung und Verbrauch von Sekundärrohstoffdüngern

Neben mineralischen Phosphordüngern wird auch über die Sekundärrohstoffdünger Phosphat aufgebracht, wobei es sich hierbei neben Klärschlamm, vgl. Kapitel 3.1.1, hauptsächlich um Wirtschaftsdünger handelt.

Wirtschaftsdünger setzt sich aus Gülle, Festmist und Jauche zusammen. 1995 fielen in Deutschland ca. 28,6 Mio. Mg TR Wirtschaftsdünger an, entsprechend einem Gesamtphosphorgehalt von ca. 664.000 Mg P₂O₅ (UBA 2001). Nicht berücksichtigt bleiben Importe von Wirtschaftsdüngern, bei denen es sich hauptsächlich um Hühnerfäkalien aus den Niederlanden handelt (UBA 2001).

Das größte Phosphorpotential besitzt neben den Wirtschaftsdüngern der Klärschlamm. Bei einem Anfall von ca. 2,2 Mio. Mg TR¹ (STAT. BUNDESAMT 2001) mit einer Phosphorkonzentration von ca. 5,5 % P₂O₅ folgt ein Potenzial von ca. 121.400 Mg P₂O₅, wovon derzeit ca. 60 % stofflich sowohl in der Landwirtschaft als auch im Landschaftsbau verwertet werden (DURTH ET AL. 2005).

Des Weiteren wird über die Nutzung von Kompost Phosphor aufgebracht, wobei aufgrund der relativ geringen Phosphorkonzentrationen von lediglich ca.

¹ Klärschlämme, die an andere ABA abgegeben wurden, sind nicht berücksichtigt

0,8 % P_2O_5 eine Bezeichnung als Phosphordünger fraglich ist. Die Phosphorfracht aus Komposten kann mit ca. 6.000 Mg P_2O_5 abgeschätzt werden (UBA 2001).

Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung und Phosphatfrachten der verschiedenen in Deutschland aufgebrauchten Düngemittel.

Tabelle 4: Nutzung von phosphathaltigen Düngemitteln, nach (UBA 2001, STAT. BUNDESAMT 2000, 2004, DURTH ET AL. 2005)

Mineraldünger	Wirtschaftsdünger	Klärschlamm	Kompost
Mg P_2O_5/a	Mg P_2O_5/a	Mg P_2O_5/a	Mg P_2O_5/a
420.000 - 280.000	664.000	73.000 (121.000)*	6.000

*Gesamtpotential

4.1.6 Phosphor im Gewässer

In der Landwirtschaft macht man sich Phosphor als limitierenden Faktor für das Pflanzenwachstum als Düngemittel zu nutzen. Im Gewässer hingegen ist man bestrebt, dies zu verhindern, da es durch ein Überangebot von Phosphor zu einem unkontrollierbaren Algenwachstum kommen kann - zur so genannten Eutrophierung (BENNETT UND CARPENTER 2002). Erstmals beobachtet wurde dieses Phänomen in den 1950er Jahren, vor allem verursacht durch die Verwendung von Waschmitteln mit Phosphaten (Polyphosphate) zur Wasserenthärtung (EMSLEY 2001).

In den Folgejahren wurde, neben den zunehmenden Anforderungen der Abwasserbehandlung, die Phosphathöchstmengenverordnung (PHÖCHSTMENGV 1980) erlassen, die den Phosphorgehalt in Wasch- und Reinigungsmitteln regulierte, was zu einer Verbesserung der Gewässerqualität führte. Durch das Verbot von Polyphosphaten in Wasch- und Reinigungsmitteln konnte in der Schweiz zwischen den Jahren 1980 und 1994 die Phosphatfracht im Rohabwasser um 40 % reduziert werden (SIEGRIST UND BOLLER 1999). JARDIN (2002) zeigt in gleicher Weise eine Reduktion der einwohnerspezifischen Phosphorfracht in den Jahren 1974 bis 2002 von ca. 50 % durch die Substituirung der Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Heute werden als Enthärter anstelle von Polyphosphaten Zeolithe verwendet, wobei z.B. in Geschirrspülmitteln noch immer Phosphate eingesetzt werden.

4.2 Phosphor in der Abwassertechnik

4.2.1 Herkunft von Phosphor im kommunalem Abwasser

Ein erwachsener Mensch benötigt zur Deckung seines Phosphorbedarfs täglich ca. 1,0 g Phosphor (THEWS UND VAUPEL 1997). Nach der Nahrungsaufnahme wird Phosphor durch den Darm aufgenommen, durchläuft verschiedene Prozesse im menschlichen Körper und wird dann über die Niere bzw. letztendlich über den Urin ausgeschieden. Bei einem Überangebot (> 1 g P) an Phosphor wird dieses über die Fäzes ausgeschieden (THEWS UND VAUPEL 1997).

Abbildung 9 zeigt eine Verteilung der verschiedenen Herkunftsquellen von Phosphor im häuslichen Abwasser. Es wird deutlich, dass ca. 50 % des Phosphors aus dem Urin stammen. Bei einer Gesamtzulaufkraft von ca. 1,8 g P/(E·d) (ATV-DVWK A 131 2000) entspricht dies einer Menge von ca. 0,9 g P/(E·d). Eine vergleichbare Phosphorfracht im Urin wurde in Untersuchungen von FITTSCHEN UND HAHN (1998) nachgewiesen. Lediglich ca. 10 % werden durch Wasch- und Reinigungsmittel eingetragen.

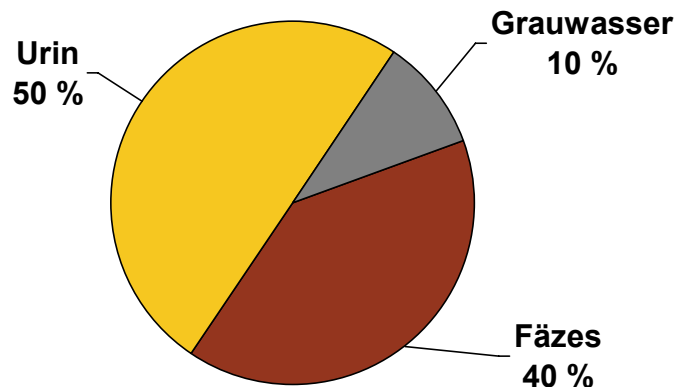


Abbildung 9: P-Verteilung in kommunalem Abwasser (NIEDERSTE-HOLLENBERG UND OTTERPOHL 2000)

Phosphor kann nur in fester Form aus dem Abwasser eliminiert werden, so dass alle Verfahrenstechniken der Phosphorelimination eine chemisch-physikalische oder biologisch induzierte Überführung des Phosphors in eine feste Form vorsehen, welche dann über eine mechanische Phasentrennung aus dem Abwasser entfernt werden kann, beispielsweise durch Sedimentation oder Filtration.

4.2.2 Phosphorbilanz einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage

Ausgehend von einem mittleren Phosphorgehalt im Rohabwasser von 1,8 g P/(E·d) (ATV-DVWK A 131 2000) ergibt sich bei einer einwohnerspezifischen Zulaufmenge von 200 l/(E·d) eine Zulaufkonzentration von 9 mg/l.

Durch die Vorklärung werden im Mittel ca. 11 % der Zulaufkraft von Phosphor mit dem Primärschlamm abgezogen (ATV-DVWK A 131 2000). Bei der biologischen Abwasserreinigung werden, selbst ohne eine gezielte Elimination von Phosphor, ca. 28 % der P-Zulaufkraft in die Biomasse inkorporiert und mit dem Überschussschlamm abgezogen.

Auf Basis der zulässigen Ablaufwerte von 1 bzw. 2 mg/l (AbwV 1999) müssen demzufolge noch ca. 50 % der P-Zulaufkraft gezielt entfernt werden, entweder durch biologische, vgl. z.B. BAUMANN (2003), METCALF & EDDY (2003), oder chemisch-physikalische Verfahren, vgl. z.B. BAUMANN (2003), METCALF & EDDY (2003), oder deren Kombination. Die DWA Klärschlammumfrage (DWA 2003) hat gezeigt, dass die Phosphorelimination in Deutschland überwiegend, d.h. zu ca. 61 % aller Einwohnerwerte, chemisch-physikalisch erfolgt, wobei hauptsächlich, d.h. zu ca. 67 % aller Einwohnerwerte, Eisensalze als Fällmittel Verwendung finden. Eine rein

biologische Phosphorelimination ist in nur ca. 6 % aller Einwohnerwerte installiert (DWA 2003).

Zusammenfassend bedeutet dies, dass ca. 90 % der P-Zulauf fracht im Klärschlamm eingelagert werden. Abbildung 10 enthält eine schematische Phosphorbilanz einer konventionellen Abwasserbehandlungsanlage.

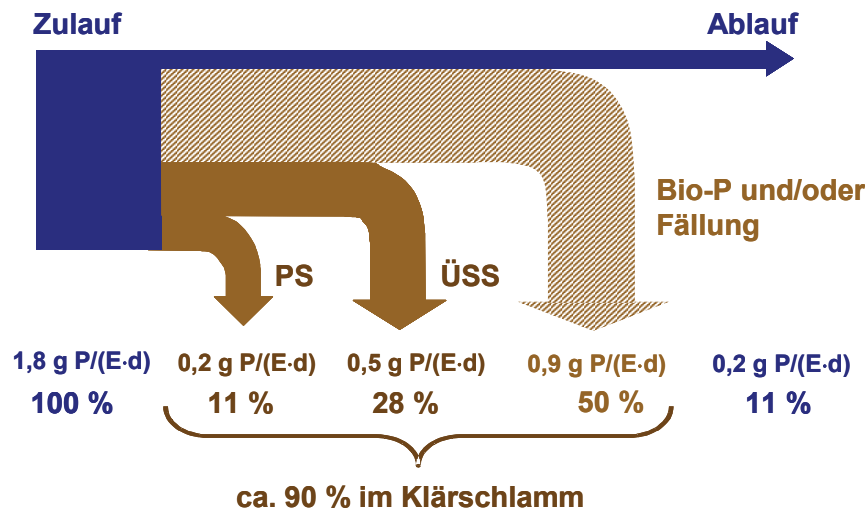


Abbildung 10: Phosphorbilanz für eine konventionelle Abwasserbehandlungsanlage mit biologischer Phosphorelimination und/oder Fällung (PS: Primärschlamm, ÜSS: Überschussschlamm)

4.3 Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm

4.3.1 Potential einer P-Rückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm

Nach den Erhebungen des Stat. Bundesamtes betrug die Jahresabwassermenge 2001 ca. 10.473 Mio. m³, von der ca. 50 % auf in die Kanalisation eingeleitetes Schmutzwasser (ca. 5.254 Mio. m³) entfielen. Die verbleibenden Einleitungen resultieren aus Fremdwasser (ca. 2.177 Mio. m³) und Niederschlagswasser (ca. 3.042 Mio. m³). Insgesamt waren im Erhebungsjahr 76,5 Mio. Einwohner an Abwasserbehandlungsanlagen angeschlossen. Unter Berücksichtigung weiterer 49,7 Mio. Einwohnergleichwerte (EGW) aus Industrie und Gewerbe betrug die Gesamtbelastung der deutschen Kläranlagen 126,2 Mio. Einwohnerwerte (STAT. BUNDESAMT 2001).

Mit einer spezifischen Fracht von ca. 1,9 g P/(E-d) und der Annahme eines industriellen Eintrages von 40 % der häuslichen Fracht, d.h. ca. 0,76 g P/(EGW-d), beträgt damit die Gesamtfracht im Zulauf von kommunalen Kläranlagen ca. 67.000 Mg P/a. Bezogen auf die Jahresabwassermenge resultiert daraus eine Phosphorkonzentration im Zulauf von ca. 6,4 mg/l P, vgl. ATV-DVWK (2003b). Mit einer Phosphorelimination von ca. 90 %, vgl. Kapitel 4.2.2, ergibt sich eine zu eliminierende Phosphorfracht von ca. 60.000 Mg P.

Die Massenbilanz über den Klärschlammfall, vgl. Kapitel 4.1.5, ergab eine jährliche Phosphorfracht von ca. 121.000 Mg P₂O₅ bzw. entsprechend ca. 55.000 Mg P, womit die ermittelten Zahlen vergleichbar sind.

Bei einem jährlichen Mineraldüngerverbrauch von ca. 300.000 - 400.000 Mg P_2O_5/a , entsprechend ca. 135.000 - 180.000 Mg P, ergibt sich ein theoretisches Gesamtpotential (Rückgewinnungsquote 100 %) von ca. 35 - 45 %, wobei hierbei nicht berücksichtigt ist, dass derzeit bereits ein Großteil der Klärschlämme landwirtschaftlich verwertet werden.

Bezogen auf den jährlichen notwendigen Gesamtphosphatbedarf von ca. 1,3 Mio. Mg P_2O_5 , entsprechend ca. 560.000 Mg P, vgl. Kapitel 4.1.1, beträgt das Potential ca. 10 %.

4.3.2 Produktanforderungen an ein „Recycling-Phosphat“

Ziel einer Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und/oder Klärschlamm ist Phosphor wieder dem Nährstoffkreislauf zuzuführen. Das erzeugte „Recycling-Phosphat“ sollte somit entweder direkt landwirtschaftlich oder als Rohphosphaterersatzstoff in der Düngemittelindustrie einsetzbar sein.

Für beide Verwertungswege gilt, dass das Recycling-Phosphat möglichst eine hohe P-Konzentration bei ausreichender Verfügbarkeit sowie gleich bleibender Qualität haben sollte (BREUER UND MÜLLER 2005, SCHIPPER ET AL. 2005a).

Insbesondere für eine Verwertung in der Landwirtschaft, aber auch in der Düngemittelindustrie, sollte das Produkt kein negatives Image besitzen, da dies für eine Vermarktung hinderlich sein könnte.

Für eine Vermarktung eines Recycling-Produktes muss dieses finanziell konkurrenzfähig sein, da sonst nicht mit einer Verwertung zu rechnen ist.

Anforderungen aus Sicht der Landwirtschaft

Aus Sicht der Landwirtschaft sollten folgende Kriterien erfüllt sein, vgl. BREUER UND MÜLLER (2005):

- Hohe Pflanzenverfügbarkeit, d.h. möglichst wasserlöslich
- Hygienische Unbedenklichkeit
- Keine bzw. geringe Belastung an organischen u. anorganischen Schadstoffen
- Erfüllung von physikalischen Parametern, z.B. Granulat/Pellets

Des Weiteren gibt es spezielle Anforderungen z.B. des Ökolandbaus nach - auf die Löslichkeit von Phosphor bezogen - mit Rohphosphat oder Thomasphosphat vergleichbaren Produkten (BREUER UND MÜLLER 2005).

Anforderungen aus Sicht der (elektrothermischen) Düngemittelindustrie

Eine Zuführung des Recycling-Phosphates in die nasschemische Düngemittelproduktion erscheint nicht Erfolg versprechend, da dies einen Transport zurück in die Förderländer bedeuten würde, vgl. Kapitel 4.1.1, was aus ökologischen aber auch ökonomischen Aspekten kritisch hinterfragt werden muss.

Alternativ dazu besteht die Möglichkeit einer Verwertung in der elektrothermischen Phosphatindustrie, da eine solche Anlage in Europa zu finden ist. Der Betreiber

der Anlage, Thermphos International BV, hat für den Einsatz von Recycling-Phosphat Anforderungen definiert (SCHIPPER 2001, SCHIPPER ET AL. 2005a, b):

- Anorganisches Material, max. 5 % Kohlenstoff
- Geringer Eisengehalt, max. 1 % Eisen
- Möglichst geringe Konzentrationen von Kupfer und Zink
- Vermeidung von Stickstoff sowie von Schwermetallen
- Material sollte trocken sein, Feststoffgehalt ca. 50 %

Die Anforderungen resultieren vor allem aus der Verfahrenstechnik sowie aus ökonomischen Gründen. Störstoffe wie z.B. Eisen oder Stickstoff führen zu höheren Prozesskosten durch Produktionsverluste wie z.B. die Bildung von Eisenphosphaten oder die Installation von zusätzlichen Reinigungsmaßnahmen, wie z.B. die Abgasreinigung durch die Bildung von Stickoxiden.

Calciumphosphat vs. Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)

Aus den dargestellten Anforderungen haben sich in der Forschung vor allem zwei Produktvarianten entwickelt:

Calciumphosphat

Mit der Produktion eines Calciumphosphates, z.B. Hydroxylapatit, erreicht man ein mit Rohphosphat direkt vergleichbares Produkt.

Die Kinetik der Calciumphosphatfällung spielt eine wesentlich bedeutsamere Rolle als die thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen. Die Ausfällung von Calciumphosphat erfolgt deshalb meistens nicht oder nur bei sehr hohen Übersättigungen spontan aus der Lösung. Eine Abscheidung von Calciumphosphat kann hingegen durch Zugabe von Impfkristallen wie z.B. Sand (GIESEN ET AL. 2005) oder Calcium-Silicat-Hydrat (BERG 2005) erreicht werden, die den Prozess einer Fällung oder Kristallisation von Calciumphosphat initiieren können.

Eine Verwertung von Calciumphosphat erscheint sowohl in der elektrothermischen Phosphatindustrie als auch in der Landwirtschaft möglich (CEEP 2001, SCHIPPER ET AL. 2005a, b). Für eine Verwertung in der Landwirtschaft ist vor allem die Pflanzenverfügbarkeit von Bedeutung, die bei den gewonnenen Calciumphosphaten vergleichbar mit Rohphosphat (Apatit) sein dürfte.

Dies bedeutet, dass eine Verwertung nur auf sauren Böden (pH-Wert < 5,2) möglich ist, welche in der Praxis nicht relevant sind (RÖMER 2005).

Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)

Eine Erzeugung von MAP bedingt, dass Magnesium, Ammonium und Phosphat in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:1 zueinander vorhanden sein müssen, was insbesondere für Wasser aus der Schlammwässerung interessant ist, da lediglich Magnesium zudosiert werden muss, vgl. ATV-DVWK (2000, 2005).

Die MAP-Fällung kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Die Abtrennung von Calciumphosphat und MAP muss aus thermodynamischen Gründen im basischen pH-Wert-Bereich (pH-Wert ca. 8 - 10) erfolgen, vgl. STUMM UND MORGAN (1996), WU UND BISHOP (2004).

Eine Verwertung von MAP in der elektrothermischen Phosphatindustrie ist aufgrund der Ammoniumkonzentrationen nicht möglich (bedingt weitergehende Gasreinigung). Allerdings haben Gefäßversuche gezeigt, dass die Phosphoraufnahme aus MAP mit Triplesuperphosphat gleichwertig auf sauren und neutralen Böden ist, womit eine landwirtschaftliche Nutzung problemlos möglich wäre (RICHARDS UND JOHNSTON 2001, RÖMER 2005, 2006).

Untersuchungen von unterschiedlich produziertem MAP vom labor- bis großtechnischem Maßstab zeigte eine Streuung sowohl in der Zusammensetzung als auch in der Verfügbarkeit (RICHARDS UND JOHNSTON 2001, SIMONS UND CLEMENS 2006).

4.3.3 Einsatzmöglichkeiten einer P-Rückgewinnung auf der ABA

Abbildung 11 zeigt anhand einer schematisch dargestellten Modellkläranlage verschiedene Einsatzorte potentieller Phosphorrückgewinnungsverfahren.

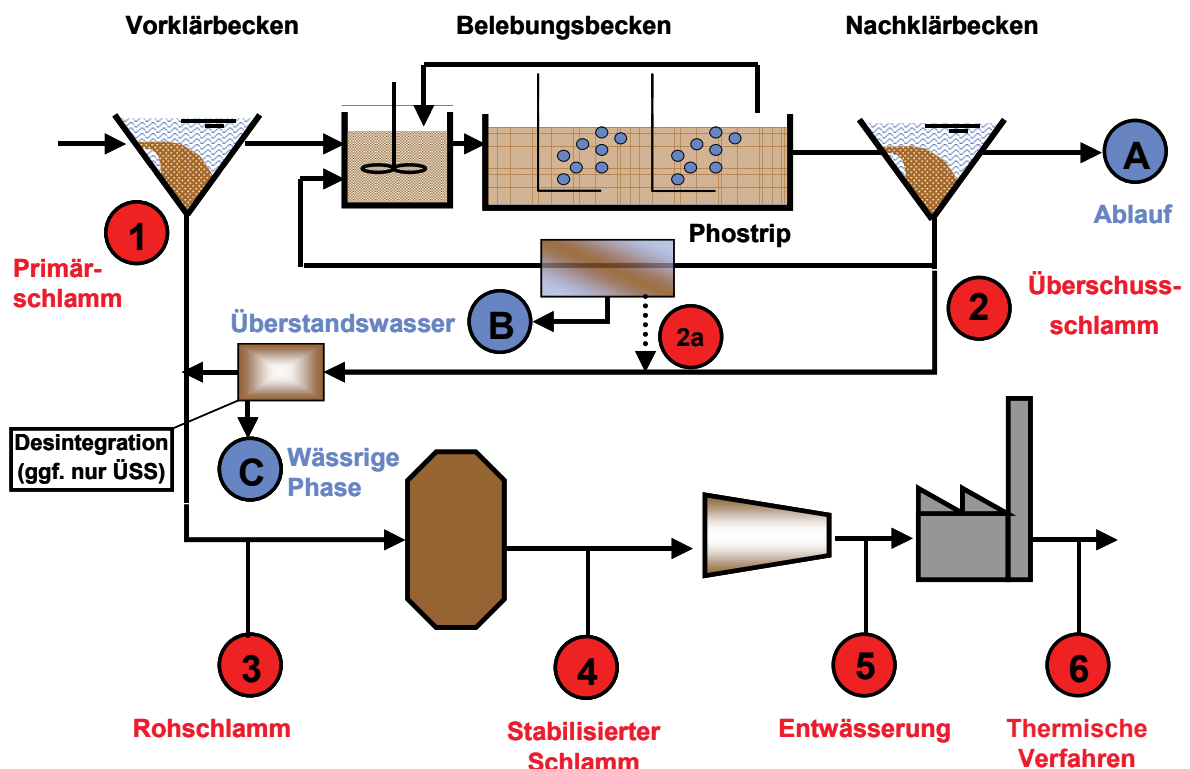


Abbildung 11: Darstellung der verschiedenen Einsatzmöglichkeiten für eine Rückgewinnung von Phosphor

Die mit den Buchstaben A - C dargestellten Kennzeichnungen geben die Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase wieder. Im Einzelnen sind dies der Ablauf der Kläranlage (A), Überstandswasser nach einer

Teilstrombehandlung (B) und die wässrige Phase nach einer Klärschlammdeintegration (C). Da bei all diesen Verfahren der mit dem Klärschlamm abgezogene Phosphor „verloren“ ist, ist das theoretische Rückgewinnungspotenzial bei üblichen Belebungsanlagen auf < 50-60 % begrenzt (vgl. Kapitel 2.2).

Die mit Zahlen dargestellten Kennzeichnungen geben Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm wieder. Im Einzelnen sind dies der Primär- (1), Überschuss- (2, 2a), der Rohschlamm (3), stabilisierter Schlamm vor oder nach Entwässerung (4 und 5) sowie aus Klärschlammasche (6). Da in Kläranlagen mit P-Elimination 90-95 % des zugeführten Phosphats im Klärschlamm verbleiben, ist das theoretische Rückgewinnungspotential wesentlich höher als bei den Trennverfahren aus der wässrigen Phase.

4.3.4 Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser

Tabelle 5 enthält eine Übersicht unterschiedlicher publizierter Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser.

Tabelle 5: Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser

	Name	Verfahren	Land	Publikation
Calciumphosphat	N.N.	Nachfällung durch Zugabe von Kalk	D	BMFT 1991 BRETT ET AL. 1997
	P-RoC	Kristallisation von Ca-Phosphat mittels Kristallisationskeimen	D	BERG ET AL. 2005 BERG 2005
	N.N. N.N.	(Tobermorit) (Calcit)	J D	MORIYAMA ET AL. 2001 RIEGER 1987
	Crystalactor	Kristallisation von Ca-Phosphat mittels Kristallisationskeimen (Sand)	NL	EGGERS UND VAN DIJK 1986 PIEKEMA U. GIESEN 2001 GIESEN ET AL. 2005
MAP	N.N.	Fällung/Kristallisation von MAP durch Umlagerungsprozesse in der Faulung	D	HEINZMANN U. ENGEL 05a, b
	N.N. N.N. N.N. PRISA PHOSNIX	Fällung/Kristallisation von MAP aus Prozesswasser der Schlammmentwässerung	diverse z.B.: GB I D D J	JAFFER UND PEARCE 2004 BATTISTONI ET AL. 2004 ANTAKYALI ET AL. 2005 PINNEKAMP U. MONTAG 05 UENO 2004
Sonstige	Rem NUT	Abtrennung mittels Ionenaustausch	I	LIBERTI ET AL. 1979 LIBERTI ET AL. 2001
	N.N. N.N.	Adsorption; mittels Zirconiumsulfat; mittels Aktivtonerde	J D	WATANABE U. KIMURA 06 DONNERT ET AL. 1978 DONNERT ET AL. 1993
	N.N.	Abtrennung von Phosphor mittels Magnetit	NL	BRETT ET AL. 1997

Aufgrund der in Kapitel 4.3.2 dargestellten Anforderungen an ein Recycling-Phosphat haben sich zwei potentielle Verfahrensansätze entwickelt:

- Fällung/Kristallisation von Phosphor mittels Calciumphosphat
- Fällung/Kristallisation von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP).

Die Verfahren zur MAP-Fällung finden meist bei Wässern der Schlammbehandlung Anwendung, da dort Ammonium, bedingt durch die anaerobe Stabilisierung, in hohen Konzentrationen gelöst vorliegt.

4.3.5 Möglichkeiten einer P-Rückgewinnung aus Klärschlamm

Tabelle 6 enthält eine Übersicht unterschiedlicher publizierter Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche.

Eine Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm bedingt, dass zunächst der im Klärschlamm gebundene Phosphor (partikulärer Phosphor) in Lösung gebracht werden muss. Abhängig von der Bindungsform und der Rücklöserate ist eine Rücklösung sowohl biologisch als auch chemisch möglich.

Eine chemische Rücklösung erfordert meist eine Dosierung von Säure oder Lauge. Bei den meisten Verfahren erfolgt eine pH-Wert-Absenkung mittels Schwefelsäure, wobei für eine max. Rücklösung von Phosphor meist ein pH-Wert von ca. 1,5 eingestellt werden muss. Hierbei werden ebenfalls weitere Metalle gelöst (SCOTT ET AL. 1980, SCHAUM ET AL. 2005, STARK 2005).

Nach einer Rücklösung des Phosphates muss eine Abtrennung der Feststoffe erfolgen, um anschließend ein verwertbares, phosphathaltiges Produkt zu gewinnen. Dabei ist zu beachten, dass sich durch eine saure oder alkalische Klärschlammbehandlung die Entwässerbarkeit verändert sowie der Einsatz von konventionellen Polymeren zur Klärschlammkonditionierung problematisch sein kann (SCOTT ET AL. 1980, SCHAUM ET AL. 2005).

Da neben Phosphor auch Metalle gelöst werden, muss aus dem Filtrat eine Trennung von Phosphor und den meist unerwünschten Metallen erfolgen. Aufgrund der hohen Gehalte von Aluminium und Eisen im Klärschlamm, bedingt durch den Einsatz als Fällmittel für die Phosphorelimination, stehen vor allem auch diese Elemente im Vordergrund (SCHAUM ET AL. 2005), wobei auch ein Recycling der Fällmittel denkbar ist.

Als Verfahren wurden und werden Fällprozesse, aber auch komplexere Technologien wie die reaktive flüssig-flüssig-Extraktion oder die Nanofiltration, für eine Separation untersucht. Als Endprodukt steht aus Sicht der Rückgewinnung von Phosphor meist ein Calciumphosphat oder MAP, vgl. Tabelle 5.

Untersuchungen aus Kanada und den USA in den 1980er Jahren verfolgen das Ziel einer Entfernung der Metalle, aber auch von Phosphor, aus dem Klärschlamm. Die Idee war, dass mit der Lösung der Metalle und der damit verbundenen Reduktion des Glührückstandes eine Erhöhung des Heizwertes erfolgt, was positiv für eine Klärschlammverbrennung gewertet wurde. Gleichzeitig versuchte man, die so gelösten Metalle und Phosphor zu recyceln (SCOTT UND HORLING 1975, EPA 1980).

Tabelle 6: Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm

	Name	Verfahren	Land	Publikation
Klärschlamm	Phostrip	Anaerobe Rücklösung von Phosphor	D	UMWELTSTIFTUNG 1996 HILLENBRAND ET AL. 1999a, b KASCHKA UND WEYRER 1999
	Krepro	Thermochemische (saure) Klärschlammbehandlung, Produktion von Eisenphosphat	S	NATURVÅRDSVERKET 1997 RECKTENWALD 2002
	Seaborne	Chemische (saure) Klärschlammbehandlung, Produktion von Ammonium-Phosphat-Dünger	D	NIEDERSÄCHS. UMWELT. 03 MÜLLER ET AL. 2005 MÜLLER 2005
	N.N.	Chemische (saure) Klärschlammbehandlung, Einsatz von Komplexbildnern, Produktion von MAP	D	WEIDELNER ET AL. 2005
	N.N.	Rückgewinnung von Metallen und P mittels chemischer (saurer) KS-Behandlung und sequentieller Fällung	CND USA	SCOTT UND HORLING 1975 EPA 1980
	N.N.	Rückgewinnung von Metallen und P mittels chemischer (saurer) KS-Behandlung und reaktiver flüssig-flüssig-Extraktion	CND USA	SCOTT UND HORLING 1975 CORNWELL UND ZOLTEK 1977
	N.N.	Rückgewinnung von Al und P mittels chemischer (alkalischer) Überschussschlammbehandlung, Produktion von Calciumphosphat	J	KATO ET AL. 2002 KATO ET AL. 2006
	N.N.	Rückgewinnung von Fe und P aus Fällschlamm mittels H ₂ S bzw. NaHS, Produktion von Calciumphosphat	D J	BMFT 1988 KATO ET AL. 2005
Nassoxidation	Aqua Reci	Nassoxidation von Klärschlamm, Produktion von Calciumphosphat	S	STENDAHL U. JÄFVERSTRÖM 03 SVANSTRÖM ET AL. 2004 STARK 2002, 2005
	Cambi	Hydrolyse mit Stickstoffstrippung und basischer P-Extraktion	D	SIEVERS ET AL. 2005
	Loprox	Nassoxidation von Klärschlamm, Rückgewinnung von Phosphor mittels Nanofiltration und Fällung zu MAP	D	BLÖCHER ET AL. 2005

4.3.6 Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen

Bei der Monoverbrennung von Klärschlamm bleibt Phosphor als Rückstand in der Asche. Je nach Betriebsweise der Kläranlage beträgt die Konzentration zwischen 4 bis 8 % P, bzw. 10 bis ca. 22 % P_2O_5 . Weitere Hauptkomponenten der Klärschlammasche sind Sand (SiO_2) (ca. 30 - 50 %), Calcium (CaO ca. 10 - 20 %) sowie Aluminium- und Eisenoxid (WIEBUSCH UND SEYFRIED 1998, CORNEL ET AL. 2004b).

Calcium wird überwiegend mit der Wasserhärte eingetragen. Das Siliciumdioxid stammt aus den eingetragenen Feststoffen wie Sand, Split etc., vor allem beeinflusst durch die Art des Entwässerungssystems (Misch- oder Trennkanalesation) (WIEBUSCH 1999), aber auch aus der Wirbelschichtverbrennung.

Aluminiumverbindungen werden zum Teil über die im Waschmittel enthaltenen wasserenthärtenden Zeolithe sowie über die zur Phosphorelimination verwendeten Fällmittel eingetragen.

Die Schwermetalle werden, bis auf die wenigen flüchtigen Schwermetalle, wie z.B. Quecksilber, im gleichen Maße aufkonzentriert, d.h. sie liegen bezogen auf den Wirkstoff Phosphor in gleicher Relation wie im Klärschlamm vor. Organische Schadstoffe werden durch die Verbrennung restlos zerstört. Sämtliche Keime und geruchsbildende Stoffe werden durch die Verbrennung eliminiert.

Für die Nutzung des Phosphors aus Aschen von Monoklärschlammverbrennungsanlagen stehen drei prinzipielle Wege zur Verfügung:

- Aufbringung der Asche auf landwirtschaftliche Flächen, wobei dies nur dann akzeptabel sein dürfte, wenn die Schwermetallgehalte in geringen Konzentrationen vorhanden sind. Auch wenn in Gefäßversuchen eine Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor nachgewiesen werden konnte (FLECKENSTEIN ET AL. 1998), erscheint eine direkte landwirtschaftliche Nutzung der Klärschlammaschen aufgrund der Schwermetallkonzentrationen unwahrscheinlich.

Bei den hohen Temperaturen während der Verbrennung werden ein Teil der Schwermetalle in die Gasphase überführt, vgl. Kapitel 6.2.2. Bei einem Abzug der heißen Asche z.B. mittels Heißgaszyklon könnte es so möglich sein, eine schwermetallarme aber phosphorreiche Asche zu separieren (ZEUS 1996, GROßE UND SCHWOLOW 2004). Ergebnisse über die Aschenzusammensetzung liegen derzeit nicht vor, eine ökonomische Umsetzung ist zu prüfen, da eine zusätzliche Rauchgasreinigungsstufe notwendig wird.

- Direkte Nutzung der Klärschlammasche in der Düngemittelindustrie.

Für die elektrothermische Phosphatindustrie kann es möglich sein, Klärschlammasche direkt als Recycling-Phosphat zu verwenden, wobei dies vor allem dann möglich erscheint, wenn die Eisenkonzentrationen gering sind. Die weiteren Hauptbestandteile der Klärschlammasche, vor allem Aluminium und Calcium würden den Prozess nicht stören (SCHIPPER ET AL. 2001, 2005b, SCHAUM UND CORNEL 2005). Bereits SCHIMMEL (1986) berichtete von geplanten großtechnischen Versuchen zur Nutzung von Klärschlammasche in der elektro-

thermischen Phosphatindustrie, wobei mögliche Ergebnisse nicht publiziert wurden.

- Aufbereitung der Asche mit dem Ziel einer Überführung von Phosphor in eine nutzbare Form, entweder direkt als Dünger für die Landwirtschaft oder indirekt als Produkt für die Düngemittelindustrie.

Für die Aufbereitung der Klärschlammasche stehen zwei prinzipielle Grundvarianten zur Verfügung:

(A) Nasschemische Aufbereitung der Klärschlammaschen

(B) Thermochemische Aufbereitung der Klärschlammaschen

Tabelle 7 enthält eine Übersicht über Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche.

Tabelle 7: Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche

Name	Verfahren	Land	Publikation
N.N.	Chemische (saure) Behandlung von Klärschlammasche, Abtrennung von P und Metallen mittels sequentieller Fällung	J D	TAKAHASHI ET AL. 2001a SCHAUM ET AL. 2004 SCHAUM U. CORNEL 2005
N.N.	Chemische (saure) Behandlung von KS-Asche, Abtrennung von Aluminiumphosphat durch pH-Wert Anhebung; alkalische Elution von $AlPO_4$, Abtrennung von Al als Zeolithe und P als Calciumphosphat	J	TAKAHASHI ET AL. 2001b
N.N.	Chemische (saure) Behandlung von Klärschlammasche, Abtrennung von P und Metallen mittels Ionenaustauschern und reaktiver flüssig-flüssig Extraktion	CND	DIOSADY 1974
N.N.	Chemische (saure) Behandlung von Klärschlammasche, Abtrennung von P und Metallen mittels reaktiver flüssig-flüssig Extraktion und sequentieller Fällung	J D	HINO ET AL. 1998 MONTAG ET AL. 2005
N.N. BioCon	Chemische (saure) Behandlung von Klärschlammasche, Abtrennung von P und Metallen mittels Ionenaustauschern	USA DK	GABLER UND NEYLAN 1977 ØSTERGAARD 2000
N.N.	Chemische (alkalische) Behandlung von Klärschlammasche, Abtrennung von P und Metallen mittels reaktiver flüssig-flüssig Extraktion	J	SUZUKI 2001, 2003
N.N.	Thermochemische Behandlung von Klärschlammasche (Rhenania- bzw. Thomasphosphat)	D A	HAUSCHILD ET AL. 1980 KLEY ET AL. 2003 PRINZHORN 2005a MOCKER U. FAULSTICH 2005

Nasschemische Aufbereitung von KS-Aschen zur P-Rückgewinnung

Analog zu den Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm muss bei der nasschemischen Aufbereitung der Aschen zunächst durch eine saure oder alkalische Behandlung eine Rücklösung von Phosphor erfolgen. Im Gegensatz zum Klärschlamm handelt es sich bei der Asche um eine vollständig anorganische Substanz, wodurch sich die erforderliche Abtrennung der ungelösten Stoffe, überwiegend Sand, erleichtert. Nach einer Lösung des Phosphates, wodurch meist ebenfalls weitere Metalle gelöst werden, muss in Analogie zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm eine Separation von Phosphat erfolgen, z.B. durch Fällung, Ionenaustausch oder reaktiver flüssig-flüssig-Extraktion.

Untersuchungen zur Rücklösung von Phosphor und Metallen zeigen, dass für eine annähernd vollständige Rücklösung von Phosphor ein pH-Wert von ca. 1,5 eingestellt werden muss, wobei ebenfalls ein Großteil weiterer Metalle gelöst werden (DIOSADY 1974, OLIVER UND CAREY 1976, STARK 2005).

Bei Verwendung von alkalischen Elutionslösungen (Natronlauge) wird in der Literatur abhängig von der untersuchten Klärschlammasche eine Rücklösung von Phosphor zwischen max. 20 % (FOWLIE UND STEPKO 1978) bis zu max. 70 % (STARK 2005) berichtet. Der Vorteil der alkalischen Elution ist, dass die meisten Schwermetalle nicht gelöst werden.

☐ Phosphorrückgewinnung mittels Fällung

Die unterschiedlichen Löslichkeiten der Metalle, insbesondere der Metallhydroxide, und auch von Phosphor bedingen, dass es möglich ist, durch eine gezielte pH-Wert-Anhebung nach einer sauren Elution der Asche die verschiedenen Elemente sequentiell zu fällen, vgl. EPA (1980), STUMM UND MORGAN (1996), TAKAHASHI ET AL. (2001a). Hierdurch ist es möglich, Phosphor von anderen Elementen zu trennen.

Durch eine sulfidische Fällung, z.B. durch Zugabe von Na_2S ist es möglich, Metallsulfide zu fällen, wobei ebenfalls eine pH-Wert-Abhängigkeit besteht, vgl. STUMM UND MORGAN (1996).

Nach einer sauren Elution von Klärschlammasche und einer sequentiellen Fällung untersuchten TAKAHASHI ET AL. (2001b) die Möglichkeit der Trennung von Aluminium und Phosphor nach einer alkalischen Elution des Fällproduktes. Nach der alkalischen Elution erreichten sie durch die Zugabe von Natriumsilicat eine Abtrennung von Aluminium als Zeolith. Phosphor wurde durch die Zugabe von Calciumsulfat als Calciumphosphat gewonnen.

FOWLIE UND STEPKO (1978) zeigten, dass nach einer Elution der Asche mit Schwefelsäure eine Abtrennung von Eisen als Eisensulfat durch Verwendung einer konzentrierten Schwefelsäure möglich ist. Das so gewonnene Eisensulfat kann als Fällmittel recycelt werden, Phosphor verbleibt größtenteils in Lösung und kann einer weiteren Verwendung zugeführt werden.

☐ Phosphorrückgewinnung mittels Ionenaustauschern

Das BioCon-Verfahren besteht aus einer Aneinanderreihung von verschiedenen Ionenaustauscherharzen, zur Funktionsweise von Ionenaustauschern vgl.

z.B. HELFFERICH (1959), DORFNER (1970). Laut Patentbeschreibung (ØSTERGAARD 2000) wird das Eluat zunächst einem Kationenaustauscher zugeführt, wo eine Abtrennung von Eisen und Aluminium erfolgen soll. Bei einer Regeneration dieses Kationenaustauschers mit Natriumchlorid oder Salzsäure können die Metalle als Eisen- oder Aluminiumchlorid rückgewonnen werden, welche wiederum als Fällmittel in der Abwasserbehandlungsanlage genutzt werden können. Dem ersten Kationenaustauscher folgt der erste Anionenaustauscher, der Sulfat aufnehmen soll. Bei der Regeneration mit Kaliumchlorid kann das Sulfat als Kaliumhydrogensulfat rückgewonnen werden. Anschließend wird das Eluat einem zweiten Anionenaustauscher zugeführt, wo Phosphat aufgenommen werden soll. Bei der Regeneration mit Salzsäure oder Schwefelsäure kann Phosphor als Phosphorsäure gewonnen werden. Der zweite Kationenaustauscher soll die bleibenden Schwermetalle aus dem Eluat entfernen.

Eine Abtrennung von Phosphor mittels Anionenaustauscherharzen erscheint bei pH-Werten < 2 problematisch, da Phosphor in diesem pH-Wert-Bereich überwiegend ladungsneutral als H_3PO_4 vorliegt (LEVLIN 2004).

Neben dem aufgezeigten BioCon-Verfahren führten DIOSADY (1974) in Kanda und GABLER UND NEYLAN (1977) in den USA Untersuchungen zum Einsatz von Kationenaustauschern nach einer sauren Elution von Klärschlammasche durch. Ziel hierbei war die Abtrennung der Metalle aus dem Eluat.

□ Kationenaustauschermembran

In der Literatur gibt es Hinweise, dass durch den Einsatz einer Kationenaustauschermembran eine Abtrennung von Kationen möglich ist (HAROLD ET AL. 2000). Angewendet wurde das Verfahren zur Rückgewinnung von Aluminium aus Wasserwerkschlämmen, vgl. SENGUPTA UND PRAKASH (2002, 2004). Hierzu wird eine Feed-Lösung (Eluat) mit einer durch eine Membran getrennten Strip-Lösung (konzentriertere Säure) in Verbindung gebracht, wodurch die Kationen aus der Feed-Lösung durch die Membran in die Strip-Lösung übergehen können. Eine Anwendung zur Abtrennung der Metalle bei Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche wurde bislang nicht publiziert.

□ Reaktive flüssig-flüssig-Extraktion

Bei der reaktiven flüssig-flüssig-Extraktion werden die unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften von Stoffen in zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln (Phasen) ausgenutzt. Die abgebende Phase, welche u.a. die zu extrahierende Substanz enthält, wird mit der aufnehmenden Phase, welche als Lösungsmittel für die zu extrahierende Substanz fungiert, gemischt. Nach der Extraktion erfolgt die Trennung der beiden Phasen aufgrund des Dichteunterschiedes der beiden Lösungen. In ähnlicher Weise erfolgt dann eine Reextraktion mit einer Strip-Lösung, wodurch der extrahierte Stoff gewonnen werden kann. Gleichzeitig kann das Extraktionsmittel für die nächste Extraktion aktiviert werden, vgl. LO ET AL. (1983), WOLLER (1994).

Die reaktive flüssig-flüssig-Extraktion findet Anwendung bei der Aufbereitung von Phosphorsäure, wobei sowohl eine Abtrennung der Metalle (GMELIN 1964) als auch von Phosphorsäure erfolgen kann. In der Literatur werden u.a. drei

Extraktionsmittel beschrieben, teilweise auch in Zusammenhang mit einer Aufbereitung nach einer Elution von Klärschlammasche:

(A) Tri-n-butylphosphat (TBP), vgl. (BERKOWITZ UND MOHR 1983, DHOUIB-SAHNOUN ET AL. 2000). TBP eignet sich vor allem dazu anorganische Säuren zu extrahieren, wobei sich eine Extrahierreihenfolge ausbildet:

$\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ (NAITO UND SUZUKI 1962, BAYER 1993a). Für ein schwefelsaures Eluat würde es bedeuten, dass Phosphor durch TBP extrahiert wird, Schwefelsäure würde hingegen im Eluat verbleiben.

TBP kann ebenfalls zur Extraktion von Metallen benutzt werden, wodurch die Metalle mit der zu extrahierenden Säure konkurrieren, wobei die Prozesse maßgeblich durch die jeweiligen Konzentrationen beeinflusst werden (BAYER 1993a, DHOUIB-SAHNOUN ET AL. 2000).

HINO ET AL. (1995) führte sowohl Extraktionsversuche mit einem künstlichen Gemisch aus Phosphor- und Schwefelsäure durch, als auch aus schwefelsauren Klärschlammascheneluaten, wobei es hier zu einer deutlichen Abnahme der Extraktion von Phosphor kam, wobei ein Zusammenhang mit den ebenfalls gelösten Kationen vermutet wurde.

MONTAG ET AL. (2005) extrahierten mittels TBP Eisen sowie Kupfer und Zink aus einem mit Salzsäure erstellten Klärschlammascheneluat. Eine Extraktion von Phosphor stellten sie dabei nicht fest. Ähnliche Ergebnisse stellten sie bei Verwendung von Tri-(C_8C_{10})amin (Alamine 336) und Isomylalkohol als organisches Extraktionsmittel fest (MONTAG ET AL. 2005).

(B) Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO). TOPO findet Anwendung zur Extraktion von Phosphorsäure, vgl. NIITSU UND SEKINE (1976), SATO ET AL. (1976). KHORFAN (2003) zeigte jedoch auch die Möglichkeit einer Extraktion von Cadmium aus Phosphorsäure mittels TOPO. Beispiele bei Verwendung von Eluaten aus Klärschlammaschen liegen derzeit nicht vor.

(C) Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA). D2EHPA wird vor allem für die Extraktion von Metallen verwendet (BAYER 1993b).

Nach einer Elution von Klärschlammasche mittels Salzsäure extrahierten HINO ET AL. (1998) zunächst das gelöste Eisen mittels D2EHPA. Nach einer sequentiellen Ausfällung von Aluminiumphosphat durch eine pH-Wert-Anhebung, erfolgte eine erneute Lösung des Fällproduktes in Salzsäure. Anschließend konnte Phosphor mittels TBP extrahiert und gewonnen werden.

SUZUKI (2001, 2003) extrahierte Aluminium mittels D2EHPA nach einer alkalischen Elution von Klärschlammasche, wodurch eine Gewinnung von Aluminiumsulfat als Fällmittel als auch Calciumphosphat möglich ist.

□ Nanofiltration

GONZÁLEZ ET AL. (2002) zeigten die Möglichkeit der Reinigung von Phosphorsäure mittels Nanofiltration. Die Nanofiltration nutzt dabei die Ionenselektivität der Membranen. Einwertige Ionen können die Membran passieren, wohingegen mehrwertige Ionen in weitem Maße zurückgehalten werden, vgl. STAUDE

(1992), ATV-DVWK (2002). Bei einer Phosphorsäurenreinigung (pH-Wert $\ll pK_1 = 2,16$, vgl. ROQUES (1995), liegt das Dissoziationsgleichgewicht der Phosphorsäure vollständig auf der Seite der undissoziierten Säure (als H_3PO_4), wodurch eine nahezu vollständige Passage dieser Säure durch die Nanofiltrationsmembran ermöglicht wird, während die mehrwertigen Ionen fast vollständig im Konzentrat zurückgehalten werden (BLÖCHER ET AL. 2005).

Thermochemische Aufbereitung von KS-Aschen zur P-Rückgewinnung

Durch thermische Behandlung ($T > 900 - 1.000^\circ C$) von phosphorhaltigen Ausgangsmaterialien ist die Erzeugung von phosphorhaltigen Düngern prinzipiell möglich. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde das so genannte Rhenania-Verfahren entwickelt. Kern des Verfahrens ist eine thermische Behandlung von Rohphosphat mit der Zugabe von u.a. Soda, Kalk und Alkali-Silicaten, wodurch Rhenania-Phosphat (ein Calcium-Silicio-Phosphat) gewonnen werden konnte (FRANCK ET AL. 1936, 1938). Rhenania-Phosphat ist, wie Apatit in Wasser unlöslich, wird jedoch im Gegensatz zu diesem durch organische Säuren, wie sie von den Wurzeln der Pflanzen ausgeschieden werden, zersetzt, so dass die darin enthaltene Phosphorsäure den Pflanzen als Nährstoff zugänglich ist (REMY 1960).

In der Stahlindustrie kam vor allem in den 1950er und 1960er das Thomas-Verfahren zum Einsatz. Das Verfahren diente hauptsächlich dazu, den Kohlenstoffanteil im Stahl zu verringern. Die dazu verwendeten Konverter waren mit basisch wirkendem Dolomitstein ausgemauert und eigneten sich vor allem für das Schmelzen von phosphorreichen Eisenerzen, vgl. RÖMPP (1992). Der zu Phosphorpentoxid oxidierte Phosphor wurde mit dem als Zuschlag beigefügten Kalkstein verschlackt (Thomasmehl).

P-Rückgewinnung mittels thermischer Schwermetallentfrachtung

Durch eine gezielte thermochemische Behandlung von Klärschlammmasche ist es möglich, eine Schwermetallentfrachtung zu erreichen bei gleichzeitiger Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor, vgl. Rhenania-Verfahren. Untersuchungen hierzu wurden von KLEY ET AL. (2005) sowie PRINZHORN (2005a) durchgeführt.

Gemäß des thermochemischen Ansatzes werden die Aschen unter geeigneten Bedingungen mit chlorhaltigen Stoffen, Kaliumchlorid oder Magnesiumchlorid, in Kontakt gebracht und einer nachfolgenden thermischen Behandlung unterworfen, wodurch ein Großteil der Schwermetalle in die entsprechenden Chloride überführt werden können, die bei Temperaturen $> 850^\circ C$ verdampfen und so von der Asche abgetrennt werden können (KLEY ET AL. 2005, PRINZHORN 2005a).

Die thermochemische Behandlung der Klärschlammmasche/Chlorid-Mischungen wird in quasi geschlossenen Systemen durchgeführt, z.B. in Drehrohröfen. Die Ausschleusung der Chloride erfolgt über den Gaspfad mit anschließender Abscheidung in der Rauchgasreinigung.

Durch den Einsatz der angegebenen Chloride kommt es zur Bildung von Kalium- bzw. Magnesium-Phosphaten, welche landwirtschaftlich genutzt wer-

den können. Durch eine weitere gezielte Zugabe von Stickstoff und/oder Kalium nach der Schwermetallentfrachtung können verschiedene Mehrnährstoffdünger hergestellt werden, welche durch eine Pelletierung als Granulat genutzt werden können (PRINZHORN 2005a).

□ P-Rückgewinnung in der Stahlindustrie

Bei der Aufbereitung von Roheisen mit dem Ziel einer Verringerung des Kohlenstoffgehaltes ist es möglich, gezielt phosphorhaltige Substanzen einzusetzen, welche dann mit der Schlacke (Thomasphosphat) abgezogen werden können. Versuche hierzu wurden von MOCKER UND FAULSTICH (2005) sowie von SCHEIDIG (2005) durchgeführt.

Die phosphorhaltigen Stoffe werden in einem Reaktor (Konverter) mit einem kohlenstoffhaltigen, flüssigen Eisenbad von 1.500°C eingebracht. Oxidische Phosphorverbindungen werden reduziert und Phosphor im Metallbad gelöst. Der gelöste Phosphor wird durch den Einsatz von Sauerstoff neben dem Kohlenstoff gezielt aus dem Eisenbad entfernt und von der auf dem Eisenbad befindlichen Schlacke abgebunden.

Eine geeignete Zusammensetzung der schmelzflüssigen Schlacke vorausgesetzt, liegen die in dieser Schlacke abgebundenen Phosphorverbindungen, ähnlich dem früheren Thomasphosphat, in pflanzenverfügbarer Form vor (MOCKER UND FAULSTICH 2005).

Allerdings erscheint eine technische Umsetzung nur dort sinnvoll, wo der Prozess in vorhandene Anlagenstandorte der Stahlindustrie integrierbar ist.

4.3.7 P-Rückgewinnung: Ökologische und ökonomische Aspekte

Aufgrund des Entwicklungsstands der einzelnen Verfahren ist sowohl eine ökobilanzielle als auch eine ökonomische Betrachtung nur sehr eingeschränkt möglich, da für beide Betrachtungen eine umfangreiche Datengrundlage notwendig ist. Somit kann zunächst nur eine prinzipielle Abschätzung und Richtungsweisung der Verfahren erfolgen.

Ökologische Aspekte

Im Jahr 2001 wurde ein vom Land Nordrhein-Westfalen beauftragte Ökobilanz zur Verwertung von Klärschlamm publiziert (NRW 1998). Im Jahr 2006 wurde diese Studie um die Möglichkeit einer Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm sowie Klärschlammmasche ergänzt (NRW 2006). Im Vergleich zur landwirtschaftlichen Verwertung wird eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche als ökologisch günstigere Variante bewertet. In ähnlicher Weise wurde die Möglichkeit einer Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm vor einer Mitverbrennung bewertet (NRW 2006), wobei in beiden Fällen aufgrund des derzeitigen Entwicklungsstandes der Phosphorrückgewinnungsverfahren nur eine begrenzte Datengrundlage zur Verfügung stand.

Eine ähnliche Studie wurde für das Land Schleswig-Holstein in Auftrag gegeben mit besonderem Blickpunkt einer Integration des Seaborne-Verfahrens (SCHLESW.-HOLSTEIN 2002). Durch die Stoffstromtrennung zur Rückgewinnung von Nährstoff-

fen bei gleichzeitigem geringeren Eintrag von Schwermetallen in den Boden wird das Seaborne-Verfahren trotz eines vergleichsweise höheren Energieverbrauchs als die ökologisch günstigste Variante einer Klärschlamm Entsorgung bewertet (SCHLESW.-HOLSTEIN 2002).

Die derzeitigen Untersuchungen zeigen, dass die Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aufgrund des hohen Stellenwertes der Ressource Phosphor, trotz hohem Chemikalien- und Energieaufwand ökologisch positiv bewertet werden. Allerdings vergleichen die bisherigen Studien zur Ökobilanz lediglich verschiedene Verwertungs- bzw. Entsorgungspfade für Klärschlamm und stellen diese einander gegenüber. Für eine Bewertung der Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor müsste des Weiteren ein Vergleich mit der Produktion von mineralischen Phosphatdüngemitteln erfolgen, vor allem da die Produktion von Phosphatdüngemitteln mit erheblichen Umweltbeeinträchtigungen verknüpft ist, vgl. Anhang 1 sowie PATYK UND REINHARD (1997), BGR (1999).

Ökonomische Aspekte

Die Ermittlung einer ökonomischen Beurteilung ist mit einer Reihe von zu berücksichtigenden Randbedingungen verknüpft:

- ❑ Derzeit sind nur wenige Anlagen, wenn überhaupt im großtechnischen Maßstab, realisiert und die entsprechenden Investitions- und Betriebskosten mit den entsprechenden Rahmenbedingungen unzureichend dokumentiert und publiziert.
- ❑ Die meisten Phosphorrückgewinnungsverfahren beeinflussen den gesamten Abwasserbehandlungsprozess, wodurch sowohl Einsparungen, z.B. durch Kombination als Verfahren zur Phosphorelimination, als auch der Anfall von zusätzlichen Kosten, z.B. durch eine Erhöhung der Rückbelastung durch Prozesswässer, denkbar ist, vgl. ATV-DVWK (2003b).
- ❑ Bei der ökonomischen Beurteilung muss kritisch hinterfragt werden, worauf die Kosten, z.B. auf Mg Phosphor, EW oder Mg TR Klärschlamm, bezogen werden. Dies ist für Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Abwasser als auch aus Klärschlamm von Bedeutung, da sie meist konventionelle Behandlungsverfahren der Phosphorelimination oder der Klärschlammbehandlung ersetzen oder optimieren.
- ❑ Es muss geprüft werden, welche Vergleichskosten für das gewonnene Produkt anzusetzen sind. Dabei muss unterschieden werden, ob das Produkt als Substitut für Rohphosphat z.B. in der Düngemittelindustrie Anwendung findet oder ob es direkt einen konventionellen Dünger ersetzen kann. Dementsprechend müssen für den Vergleich die Kosten für Phosphaterz oder für Düngemittel angesetzt werden. Die Preise für Phosphaterz (mechanisch aufbereitet) liegen bei ca. 104 US \$/Mg P_2O_5 mit einem Phosphatgehalt von ca. 30 % P_2O_5 , vgl. JASINSKI (1998 - 2005), entsprechend ca. 230 US \$/Mg P bzw. ca. 300 €/Mg P. Dagegen liegen die Preise für mineralischen Phosphatdünger bei ca. 900 - 1.000 €/Mg P (nach BUER UND MONTAG 2003).

Im Folgenden werden aus der Literatur Kosten, jeweils bezogen auf den gewonnenen Phosphor, für unterschiedliche Verfahren dargestellt. Die Zahlen sollen helfen, die derzeitigen Verfahren auch ökonomisch zu beurteilen, wobei die Belastbarkeit der einzelnen Kosten kritisch hinterfragt werden muss.

Bei den Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm ist zu beachten, dass sie durch ihre Anordnung auf die konventionellen Prozesse der Abwasser- und Klärschlammbehandlung Einfluss haben bzw. sogar ersetzen. Lediglich bei den Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm-Asche stellt sich diese Problematik nicht, da das Ziel der Aschenbehandlung eine Gewinnung eines phosphorhaltigen Produktes ist, wenngleich sich dadurch die Entsorgungsstruktur für die Asche ändert.

- Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser (beinhaltet P-Elimination)
 - Für eine Kristallisation im Nebenstrom (P-RoC, Crystalactor) liegen die Kosten bei ca. 5.000 - 8.000 €/Mg P (PIEKEMA 2001, BLFUW 2004, BERG 2005).
 - BALMÉR (2003) gibt Kosten für eine Phosphorrückgewinnung mittels Kombination einer biologischen Phosphorelimination von ca. 3.600 €/Mg P an.
- Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm (beinhaltet KS-Behandlung)
 - In einem Fallbeispiel wurden für eine Umsetzung des Krepro-Verfahren Kosten zwischen 2.200 - 3.400 €/Mg P ermittelt (SCHAUM 2002a, b). BALMÉR (2003) geht in seiner Untersuchung von Kosten von ca. 8.800 €/Mg P aus.
 - JUNG (2003) führt für eine Umsetzung des Seaborne-Verfahrens Kosten in Höhe von 12.000 €/Mg P an.
- Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm-Asche
 - STARK (2005) ermittelte für eine annähernd vollständige Rücklösung von Phosphor aus Klärschlamm-Asche mittels Salzsäure Chemikalienkosten in Höhe von ca. 1.180 €/Mg P. Weitere Investitions- oder Betriebskosten auch für eine Phosphorseparation nach der Rücklösung sind nicht enthalten. BALMÉR (2003) schätzt die Kosten für eine Phosphorrückgewinnung mittels BioCon-Verfahren mit ca. 6.400 €/Mg P ab.
 - Für eine thermochemische Aufbereitung von Klärschlamm-Asche gibt PRINZHORN (2005b) Kosten in Höhe von 136 €/Mg Asche (Invest.- und Betriebskosten für Aschenaufbereitung) an, d.h. mit einer angenommenen Phosphorkonzentration in der Asche von ca. 8 % P ergeben sich Kosten von ca. 1.700 €/Mg P.

In allen Fällen liegen die derzeitigen Kosten des produzierten Recyclingphosphates sowohl über den Preisen für Rohphosphat als auch von mineralischen Phosphatdüngern, wobei eine Reihe von Fragen unbeantwortet bleiben. Nach JEANMAIRE (2001) ist derzeit eine ökonomische Umsetzung eines Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung nicht möglich, vgl. ATV-DVWK (2003b), insbesondere auch

wegen der offenen Fragestellung der Produktverwertung bzw. der fehlenden Anerkennung als Düngemittel.

4.3.8 Alternative Sanitärkonzepte: Potential einer P-Rückgewinnung?

Alle bisher dargestellten Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor setzen im Zulauf zur konventionellen Abwasserbehandlungsanlage an. Das heißt, dass die Ausgangs-„Rohstoffe“ üblicherweise in stark verdünnter Form dem Weg der Kanalisation und Abwasserreinigung folgen. Daneben besteht die Möglichkeit einer gezielten Phosphorrückgewinnung durch alternative Sanitärkonzepte.

Urin besteht überwiegend aus Stickstoffverbindungen und Wasser. Der Mensch scheidet täglich ca. 1,5 l Urin (THEWS UND VAUPEL 1997) mit einer Phosphatfracht von ca. 0,9 g P/(E·d) aus (vgl. Kapitel 4.2.1, (FITTSCHEN UND HAHN 1998)), wobei sich bei einem pH-Wert von ca. 6 eine Phosphorkonzentration von ca. 600 mg/l (FITTSCHEN UND HAHN 1998) ergibt, die man in dieser konzentrierten Form wieder nutzbar machen könnte.

Daher zielen alternative Sanitärkonzepte heutzutage wieder auf die Nährstoffgewinnung am Ort des konzentrierten Anfalls ab. Meist erfolgt eine getrennte Erfassung der einzelnen Abwasserteilströme wie Gelbwasser (Urin), Schwarzwasser (Fäzes) und Grauwasser (Bad- und Waschwasser). Wenngleich so genannte Separationstoiletten nur im Rahmen weniger, meist geförderter Projekte realisiert sind, gibt es bereits heute in vielen öffentlichen Gebäuden oder an Autobahnraststätten wasserlose Urinale. Die Motivation dieser Installationen ist jedoch zumeist in der signifikanten Wassereinsparung zu sehen.

Zur Nährstoffgewinnung aus Urin wurden insbesondere als dezentrale Lösung Verfahren zur Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP, Struvit) entwickelt (UDERT ET AL. 2003). Gleichzeitig zeigten Untersuchungen, dass Urin nach einer Lagerung von mehreren Monaten direkt landwirtschaftlich genutzt werden kann (NIEDERSTE-HOLLENBERG UND OTTERPOHL 2000), da durch den Abbau von Harnstoff zu Ammonium (einhergehend mit einer pH-Wert-Anhebung) eine Hygienisierung des Urins erfolgt (FITTSCHEN UND HAHN 1998, MAURER ET AL. 2006).

Es ist jedoch auch denkbar, für Urin einen Phosphorseparationsfilter („PURINEX-Filter“) zu installieren, der es ermöglicht, Phosphor gezielt aus dem unverdünnten Konzentrat zu entfernen und einer weiteren Verwertung in der Landwirtschaft oder der Phosphatindustrie zuzufügen (SCHAUM ET AL. 2007).

5 Zielsetzung

5.1 Möglichkeiten und Grenzen einer chemischen

Klärschlammkonditionierung zur Optimierung der Entwässerbarkeit

Die Prozesse der Abwasserbehandlung bedingen den Anfall von Klärschlamm, welchen es zu verwerten bzw. entsorgen gilt. Da eine Vermeidung nicht möglich ist, stehen die mit einer Klärschlammminimierung verbundenen Kosteneinsparungen im Vordergrund aktueller Forschungen zur Klärschlammbehandlung. Grundsätzlich müssen dabei Verfahren unterschieden werden, die eine Reduktion der Trockenmasse erzielen, wie z.B. Desintegrationsverfahren, und Verfahren, die eine Reduktion des Klärschlammvolumens durch eine optimierte Entwässerung erreichen, worauf im Rahmen dieser Arbeit der Fokus liegt.

Durch eine Klärschlammkonditionierung, d.h. einer physikalischen oder chemischen Behandlung, kann eine Verbesserung der Entwässerbarkeit erzielt werden, wodurch das zu entsorgende Klärschlammvolumen minimiert werden kann.

In der Literatur gibt es Hinweise, dass durch eine chemische Klärschlammbehandlung mittels der Fenton-Reaktion eine Verbesserung der Klärschlammmentwässerbarkeit, d.h. eine Erhöhung der TR-Konzentration im entwässerten Klärschlamm, erreicht werden kann.

Bei allen bisherigen Publikationen wurde für eine sauer-oxidative Klärschlammbehandlung bei einem pH-Wert von ca. 4 sowohl Eisen als auch Wasserstoffperoxid dosiert. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte auf eine zusätzliche Dosierung von Eisen verzichtet werden. Ziel war es dabei, dass im Faulschlamm gebundene Eisen zu reaktivieren und dadurch eine Verbesserung der Klärschlammmentwässerung mittels der Fenton-Reaktion zu erreichen.

Hieraus ergaben sich folgende Zielsetzungen:

□ Untersuchung der Prozessmechanismen

Zur Identifizierung der Reaktionsmechanismen sollte sowohl das Verhalten der anorganischen Bestandteile, insbesondere von Eisen, als auch der organischen Bestandteile während der verschiedenen Prozessschritte, d.h. nach pH-Wert-Absenkung und nach Dosierung von Wasserstoffperoxid untersucht werden.

Im Kapitel 2.3.2 wird dargestellt, dass die Fenton-Reaktion in die zwei Wirkmechanismen „Oxidation“ und „Fällung/Flockung“ unterteilt werden kann. Im Rahmen der Arbeit wurde untersucht, ob und wenn ja, welcher dieser beiden Wirkmechanismen dominierend für eine Veränderung der Klärschlammmentwässerung ist.

Die Erkenntnisse der Reaktionsmechanismen, insbesondere eines optimalen pH-Wert-Bereichs sowie die Dosiermenge von Wasserstoffperoxid, sollten für eine Prozessoptimierung und -steuerung genutzt werden.

□ **Optimierung der Entwässerbarkeit von Klärschlamm**

Parallel zu den Untersuchungen der Prozessmechanismen sollte die Veränderung der Entwässerbarkeit, d.h. die Veränderung der TR-Konzentration im entwässertem Klärschlamm, untersucht werden.

Aufgrund der Problematik der Übertragbarkeit von Entwässerungsversuchen im Labormaßstab sollte die Beurteilung der Veränderung der Entwässerbarkeit im halbtechnischen Maßstab untersucht werden, wobei diese mit Versuchen im Labormaßstab verglichen werden sollten.

□ **Ökonomische Beurteilung des Verfahrens**

Durch die Implementierung einer chemischen Klärschlammkonditionierung fallen zusätzliche Investitions- und Betriebskosten an. Bedeutend ist hierbei die Fragestellung, ob diese Zusatzkosten durch die mit einer Verbesserung der Klärschlamm-entwässerung erzielte Reduktion des Klärschlammvolumens verbundene Minimierung der Entsorgungskosten amortisiert werden können.

Aus diesem Grund sollte anhand eines Fallbeispiels für eine konventionelle, kommunale Abwasserbehandlungsanlage eine Kostenvergleichsrechnung durchgeführt werden.

5.2 Möglichkeiten und Grenzen einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche durch nasschemische Verfahrenstechniken

Phosphor ist ein lebenswichtiges Element und durchläuft als solches verschiedene Kreisläufe. Aufgrund der endlichen Phosphorlagerstätten wird derzeit nach alternativen Phosphorressourcen gesucht.

Nach einer Monoverbrennung von Klärschlamm verbleiben Phosphor, aber auch die meisten (Schwer-)Metalle in der Asche, wobei durch die Verbrennung der Organik eine Aufkonzentrierung erfolgt. Die damit verbundenen höheren Phosphorkonzentrationen aber auch die vollständig anorganische Zusammensetzung der Asche, bieten ein besonderes Potential für eine Phosphorrückgewinnung.

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen prinzipiell möglich ist. Allerdings wurden meist nur einzelne Klärschlammaschen, teilweise im Labor erzeugt, untersucht, wobei zu vermuten ist, dass die Zusammensetzung der Klärschlammaschen, insbesondere bedingt durch die Prozesse der Abwasserbehandlung, maßgeblich den Prozess einer Phosphorrückgewinnung beeinflussen. Des Weiteren fehlen systematische und vergleichende Untersuchungen für eine Phosphorseparation nach einer sauren oder alkalischen Rücklösung von Phosphor aus Klärschlammasche.

Hieraus ergaben sich folgende Zielsetzungen:

□ **Untersuchung und Klassifizierung der Zusammensetzung der Aschen**

Aufgrund der zu erwartenden unterschiedlichen Zusammensetzung von Klärschlammaschen in Abhängigkeit der Genese, d.h. den Verfahren der Abwasser- (insbesondere der Verfahren zur Phosphorelimination) und Klärschlammbehandlung, sollten Proben von verschiedenen Monoklärschlammverbrennungsanlagen entnommen, analysiert und klassifiziert werden.

Ziel in den weiteren Untersuchungsschritten war, insbesondere bei der Rücklösung von Phosphor, Rückschlüsse über den Einfluss der Aschenzusammensetzung auf die Verfahren zur Phosphorrückgewinnung zu ermöglichen.

□ **Untersuchung der Rücklösung von Phosphor und den Metallen**

Eine Rückgewinnung von Phosphor mittels nasschemischen Verfahren bedingt, dass zunächst der in der Asche gebundene Phosphor in Lösung gebracht werden muss. Hierzu sollten verschiedene Lösungsmittel wie z.B. Wasser, Säure und Lauge bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht werden.

Neben einer Rücklösung von Phosphor stand die ebenfalls zu erwartende Rücklösung der Metalle im Vordergrund. Ziel war der Vergleich der Rücklösung von Phosphor und den Metallen bei unterschiedlichen Lösungsmitteln unter dem Aspekt einer nachfolgenden Abtrennung eines verwertbaren phosphorreichen Produktes.

□ **Untersuchung der Separation von Phosphor aus der flüssigen Phase**

Nach einer Überführung von Phosphor in die gelöste Phase sollten verschiedene verfahrenstechnische Ansätze wie z.B. Fällung, Ionenaustausch, Nanofiltration oder die reaktive flüssig-flüssig-Extraktion zur Phosphorseparation untersucht werden, wobei die Trennung von Phosphor und den Metallen im Vordergrund stand.

Neben der Prüfung der Produktverwertbarkeit als Düngemittel bzw. als Rohstoff für die phosphorverarbeitende Industrie sollte auch die ökonomische Umsetzbarkeit hinterfragt werden.

Im Vordergrund der Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche mittels nasschemischen Verfahren stand somit ein „screening“ unterschiedlicher Verfahren und Möglichkeiten sowohl zur Rücklösung als auch zur Trennung von Phosphor von den Metallen. Aus diesem Grund sollten alle Versuche im Labormaßstab durchgeführt werden.

6 Material und Methoden

6.1 Möglichkeiten und Grenzen einer chemischen Klärschlammkonditionierung zur Optimierung der Entwässerbarkeit

6.1.1 Versuchsablauf

Für die Untersuchungen zur chemischen Klärschlammkonditionierung wurden verschiedene Klärschlammtypen nach einer anaeroben Stabilisierung ausgewählt. Hauptunterschied war dabei die während der Abwasserbehandlung betriebene Phosphorelimination, da vermutet wurde, dass insbesondere die Konzentration der anorganischen Bestandteile, vor allem Eisen und Aluminium, Einfluss auf den Prozess haben.

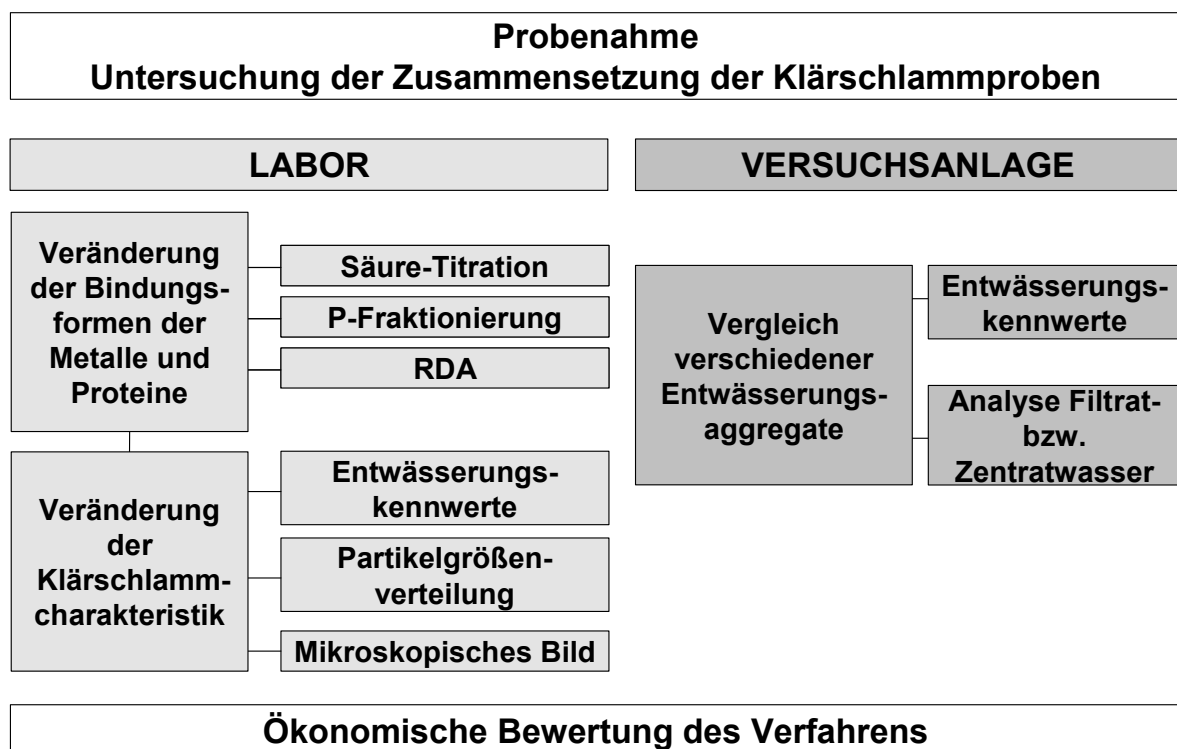


Abbildung 12: Versuchsablauf zur chemischen Klärschlammkonditionierung, RDA = Röntgendiffraktometrische Analyse

Neben der Veränderung der Klärschlammcharakteristik, d.h. vor allem der Veränderung des Entwässerungsverhaltens, aber auch des mikroskopischen Bildes und der Partikelgrößenverteilung, wurde versucht, über die Analyse der Bindungsformen der Metalle, aber auch der Veränderung der Organik, z.B. durch Analyse der gelösten Proteinkonzentration, Rückschlüsse über die Reaktionsmechanismen zu ziehen, wobei beide Untersuchungsblöcke voneinander abhängig sind und deshalb zusammenhängend untersucht wurden.

Die Analyse der Bindungsform erfolgte indirekt über das Rücklöseverhalten bei unterschiedlichen pH-Werten (Säure-Titration) und zusätzlich für Phosphor über eine Fraktionierung mittels verschiedener Chemikalien (P-Fraktionierung). Zur

Identifizierung möglicher kristalliner Strukturen wurde eine Analyse mittels Röntgendiffraktometrie (RDA) durchgeführt.

Um gezielt den Einfluss sowohl von Eisen als auch von Wasserstoffperoxid zu untersuchen, wurden Experimente mit gezielter Zugabe von Eisen als auch von alternativen Oxidationsmitteln, wie z.B. Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorid, durchgeführt.

Da im Labormaßstab meist nur eine Tendenz der Veränderung der Entwässerbarkeit festzustellen ist, wurden Versuche im halbtechnischen Maßstab durchgeführt, um möglichst realistisch die Veränderung der TR-Konzentration im entwässerten Klärschlamm aufzuzeigen.

Auf Grundlage der halbtechnischen Versuche erfolgte eine ökonomische Bewertung des Verfahrens. Abbildung 12 enthält schematisch den Versuchsablauf.

6.1.2 Herkunft und Charakteristika der Klärschlammproben

Für die Untersuchungen wurden drei spezifische Klärschlammtypen ausgewählt, anonymisiert als ABA #E, #B und #M. Alle Klärschlammproben stammten von konventionellen, kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen mit mechanischer und biologischer Behandlungsstufe. In ABA #B und #M ist des Weiteren ein anaerobes Becken für eine erhöhte biologische Phosphorelimination (Bio-P) vorhanden, wobei bei allen Abwasserbehandlungsanlagen Fällungsmittel zugesetzt werden, vgl. Tabelle 8.

Der Hauptunterschied zwischen den Klärschlammproben der ABA #E und ABA #B/#M ist das verwendete Fällmittel, Aluminium- bzw. Eisensalze, welches die Klärschlammzusammensetzung beeinflusst.

Alle Klärschlammproben wurden als Stichproben nach der anaeroben Stabilisierung entnommen, soweit möglich direkt aus dem Faulturm.

Tabelle 8: Prozessparameter der untersuchten Abwasserbehandlungsanlagen

	ABA #E	ABA #B	ABA #M
Einwohnerwert	50.000	90.000	55.000
Prozess	Belebungsverfahren	Belebungsverfahren	Belebungsverfahren
N-Elimination	Nitri. - Deni.	Nitri. - Deni.	Nitri. - Deni.
Anaerobes Becken für Bio-P	nein	ja	ja
P-Elimination	chem.-physikal.	chem.-physikal.	chem.-physikal.
Chemikalien	Aluminiumsalze	Eisensalze	Eisensalze
Stabilisierung	Faulung	Faulung	Faulung
Nacheindicker	ja	ja	ja
Konditionierung	Polymer	Polymer/Eisen	Kalk/Eisen
Entwässerung	Zentrifuge	Kammerfilterpresse	Kammerfilterpresse
Entsorgung	Subunternehmer	Subunternehmer	Subunternehmer

6.1.3 Laborversuche

Bestimmung der „klassischen“ Klärschlammparameter

Die Analyse des Trockenrückstandes (TR) erfolgte nach DIN EN 12880 (2000). Die Trockensubstanz (TS) wurde nach einer Filtration mittels Glasfaserfilter (Schleicher & Schuell GF92) nach DIN 38414-2 (1985) analysiert.

Die Bestimmung des Glühverlustes (GV) erfolgte nach Glühen des TR bei 550°C, vgl. DIN EN 12879 (2000).

Bestimmung der Gesamtzusammensetzung nach Königswasseraufschluss

Für die Analyse der Gesamtzusammensetzung der Klärschlammproben wurden die getrockneten Proben mittels Königswasser, bestehend aus 1 Volumenanteil konzentrierter Salpetersäure (65 % Salpetersäure, zur Analyse, Fa. Merck) und 3 Volumenanteile konzentrierte Salzsäure (37 % Salzsäure, zur Analyse, Fa. Merck), aufgeschlossen (DIN EN 13346 2000, Bock 2001).

Nach Sedimentation der ungelösten Bestandteile erfolgte die Analyse des gelösten Phosphors sowie der gelösten Metalle, insbesondere von Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kupfer und Zink, mittels ICP-OES der Fa. Perkin Elmer vom Typ Optima 3200 DV (DIN EN ISO 11885 1998).

Säuretitration

Zur Identifizierung der Rücklösung von Phosphor und den Metallen bei unterschiedlichen pH-Werten wurden Säuretitrationsversuche durchgeführt. Hierzu erfolgte eine pH-Wert-Absenkung durch Titration (Dosierstation der Fa. Metrohm, Dosimat 715) von konz. Salzsäure (37 % Salzsäure, zur Analyse, Fa. Merck). Nach Erreichen des gewünschten pH-Wertes (Mettler Toledo Inlab 1003 mit WTW pH 197) erfolgte eine Zentrifugation (30.000 g, Fa. Sigma Laborzentrifugen, 3-k-30) und Filtration des Überstandes (Schleicher & Schuell 589/1). Aus dem Filtrat erfolgte die Analyse der gelösten Bestandteile.

Um die Veränderung der gelösten Inhaltsstoffe nach einer Zugabe von Wasserstoffperoxid zu erfassen, wurde nach einer pH-Wert-Absenkung Wasserstoffperoxid (30 % Wasserstoffperoxid, zur Analyse, Fa. LS Labor-Service) dosiert. Nach Filtration wurden die gelösten Substanzen analysiert.

Durchführung einer chemischen Klärschlammkonditionierung im Labormaßstab

In Analogie zur Säuretitration wurde die chemische Klärschlammkonditionierung im Labormaßstab in Becherglasversuchen durchgeführt, wobei der einzige Unterschied in der verwendeten Säure für die pH-Wert-Einstellung lag.

Unter Rühren auf einem Magnetrührer wurde der pH-Wert durch die Zugabe von Schwefelsäure (95 - 97 % Schwefelsäure, zur Analyse, Fa. Merck) abgesenkt, wobei die Zugabe mittels einer Dosierstation der Fa. Metrohm (Dosimat 715) erfolgte. Nach einer Reaktionszeit, meist 15 Minuten, wobei diese während der Versuche variiert wurde, erfolgte die Zugabe von Wasserstoffperoxid (30 % Wasserstoffperoxid, zur Analyse, Fa. LS Labor-Service). Während des gesamten

Versuches erfolgte eine kontinuierliche pH-Wert-Messung (Mettler Toledo InLab 1003 mit WTW pH 197), vgl. Abbildung 13.

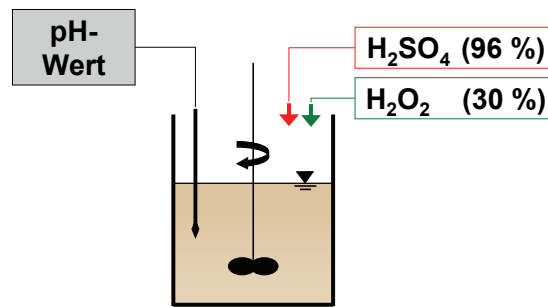


Abbildung 13: Versuchsaufbau Klärschlammkonditionierung im Labormaßstab

In ausgewählten Versuchen wurde des Weiteren die Redox-Spannung und die Sauerstoffkonzentration (WTW Oxi 325 mit WTW O₂ 197) erfasst.

In weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluss von Eisen durch die Zugabe von Eisensalzen untersucht. Hierzu wurde sowohl Eisen-(III)-chlorid-Hexahydrat (zur Analyse, Fa. Merck) als auch Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat (zur Analyse, Fa. Fluka Chemie) zudosiert. Die verschiedenen Zugabemengen sind Kapitel 7 zu entnehmen

Neben der Variation des Eisens wurden auch unterschiedliche, alternative Oxidationsmittel, wie Perchlorsäure (70 %, zur Analyse, Fa. Merck), Natriumhypochlorit (12 % Cl, zur Analyse, Fa. Carl Roth) und Kaliumpermanganat (zur Analyse, Fa. Merck) untersucht. Die verschiedenen Zugabemengen sind Kapitel 7 zu entnehmen.

Messung der Redox-Spannung

Im Klärschlamm wurde die Redox-Spannung mit einer Platin-Silber/Silberchlorid Elektrode mit einer 3 mol/l Kaliumchloridlösung als Elektrolyt (Mettler Toledo InLab 501 Redox) gemessen.

Nach DIN 38404-6 (1984) wurde die gemessene Spannung U_G auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode umgerechnet. Zur Umrechnung wurde die Standardspannung U_B von 220 mV (für 25°C) addiert, gemäß Redox-Kalibrierlösung WTW - RH 28, vgl. WTW (1989); damit folgt:

$$U_H = U_G + U_B \quad (\text{Gl.-6.1})$$

Analyse der gelösten Substanzen

☐ Phosphor

Phosphor wurde photometrisch als PO₄-P analysiert, mittels Schnelltest (Dr. Lange LCK 348, 349, 350, gemessen mit Photometer Dr. Lange LASA 20) als auch nach DIN EN 1189 (1996), gemessen mit Photometer Zeiss PMQ 3, und mittels ICP-OES als P_{ges} (DIN EN ISO 11885 1998).

☐ Metalle

Die Analyse der Kationen, meist die Elemente Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kupfer und Zink erfolgte mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11885 1998).

Zweiwertiges Eisen (Fe^{2+}) wurde über Teststreifen der Fa. Merck sowie über eine Titration mit Kaliumpermanganat (JANDER UND BLASIUS 1995) nachgewiesen.

☐ Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Die CSB-Konzentration wurde mittels Schnelltest (Dr. Lange LCK 514) ermittelt (DIN ISO 15705 2003).

☐ Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration wurde mittels Schnelltest (Dr. Lange LCK 303) bestimmt.

☐ Proteinmessung

Die Analyse der gelösten Proteine erfolgte nach der Bradford-Methode (LOTTSPEICH UND ZORBAS 2006) mittels Coomassie-Brillantblau G 250 (zur Analyse, Fa. Merck). Die Eichgerade wurde mit Bovine Albumin (zur Analyse, Fa. Merck) erstellt.

P-Fraktionierung nach Psenner

Mit Hilfe der P-Fraktionierung ist es möglich, die Bindungsform des Phosphors im Klärschlamm zumindest halbquantitativ zu bestimmen (JARDIN 1995). Zur Anwendung kam die von UHLMANN ET AL. (1990) modifizierte Methode nach PSENNER (1984), die zur Extraktion von Phosphor aus Boden- und Sedimentproben entwickelt wurde.

Hierzu wurden 40 ml Klärschlammprobe mit einer Zentrifuge (30.000 g, Fa. Sigma Laborzentrifugen, 3-k-30) 10 Minuten abzentrifugiert und im Überstand die gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration nach 0,45 μm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) sowie die P_{ges} Konzentration bestimmt.

Die Differenz zwischen P_{ges} und $\text{PO}_4\text{-P}$ wird als NRP - non reactive phosphate - und die $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration als DRP - dissolved reactive phosphate - bezeichnet.

Anschließend wurde vollentsalztes (v.e.) Wasser zum Pellet gegeben, vorsichtig aufgerührt und nach 15 Minuten erneut abzentrifugiert und analysiert. Dieser Vorgang wurde mit Bicarbonat-Dithionit (hergestellt aus Natriumhydrogencarbonat, reinst, Fa. AppliChem und Natriumdithionit, Fa. Fluka Chemie), Natronlauge (hergestellt aus Natriumhydroxid-Plätzchen, zur Analyse, Fa. LS Labor-Service) und Salzsäure bei unterschiedlichen Reaktionszeiten wiederholt, vgl. PSENNER (1984), UHLMANN ET AL. (1990), JARDIN (1995), SCHÖNBORN, (1998).

Um im letzten Extraktionsschritt einen ausreichend sauren pH-Wert sicher zu stellen wurde anstatt einer 0,5 mol/l HCl eine 1,0 mol/l HCl verwendet, wodurch die Methode nach UHLMANN ET AL. (1990) weiter modifiziert wurde.

Tabelle 9 enthält die wesentlichen Phosphorverbindungen, die in den einzelnen Fraktionierungsschritten extrahiert werden.

Tabelle 9: P-Fraktionierung, DRP = Dissolved Reactive Phosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$), NRP = Non-Reactive Phosphate ($\text{P}_{\text{ges}} - \text{PO}_4\text{-P}$), vgl. PSENNER (1984), UHLMANN ET AL. (1990), JARDIN (1995), SCHÖNBORN, (1998)

Name der Fraktion	Extrakt	Extrahierte Phosphorverbindung
Überstand und H_2O 15 Minuten, 20°C	DRP	gelöstes und leicht abwaschbares Phosphat
	NRP	P-haltige Suspensa
0,11 mol/l BD $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 30 Minuten, 20°C	DRP	Teil des Eisen(III)-Phosphates an Fe-Hydroxide adsorbiertes Phosphat kleiner Teil des MAP im Verlauf des Extraktionsschrittes hydrolysiertes Polyphosphat
	NRP	P-haltige Suspensa
1 mol/l NaOH 24 Stunden, 20°C	DRP	Großer Teil des MAP Teil des Eisen(III)-Phosphats großer Teil des Eisen(II)-Phosphats Aluminium-Phosphat großer Teil des an Al-Oxide/-Hydroxide/-Silicate adsorbierten Phosphates großer Teil des an Fe-Hydroxide adsorbierten Phosphats
	NRP	großer Teil des organisch gebundenen Phosphats großer Teil des Polyphosphats
1 mol/l HCl* 24 Stunden, 20°C	DRP	Calciumphosphate Rest des adsorbierten Phosphats Rest der Polyphosphate Rest der Metall-Phosphate
	NRP	Rest des organischen Phosphats

*anstatt einer 0,5 mol/l HCl (vgl. Uhlmann et al. (1990) wurde eine 1 mol/l HCl gewählt.

Bestimmung von (labortechnischen) Entwässerungskennwerten

Kapillare Fließzeit (CST)

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, dass der Filtrationseffekt durch die kapillare Saugkraft eines standardisierten Filterkartons (Whatmann 17 CHR) bewirkt wird (ATV 1992a). Als Messgerät stand ein Triton 200 (Fa. Triton Electronics) zur Verfügung. Das Ergebnis wurde auf den Trockenrückstand bezogen und in Sekunden pro % TR angegeben.

Je niedriger der CST-Wert ist, umso einfacher lässt sich der Klärschlamm in der Regel entwässern.

TR(A)-Wert

Zur Ermittlung des TR(A)-wertes wird die Klärschlammprobe bei konstanten Randbedingungen getrocknet. Aus dem Kurvenverlauf der Trocknungsrate in Abhängigkeit des Feuchtegehaltes der Probe können die Wasseranteile abgeleitet werden. Der TR(A)-Wert kennzeichnet das Ende des freien Wassers und damit die Grenze der maschinellen Entwässerung (KOPP 2001), vgl. Kapitel

2.2.2. Die Analysen zur Bestimmung des TR(A)-Wertes wurden durch die Fa. Kläranlagen-Beratung-Kopp durchgeführt.

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Um mögliche Hinweise auf eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung durch die chemische Klärschlammbehandlung zu erhalten, wurden Partikelgrößenverteilungskurven aufgenommen (Messgerät: Malvern Mastersizer 2000). Die Messungen wurden durch die Fa. Malvern Instruments (Applikationslabor, Stuttgart) durchgeführt.

Mikroskopische Untersuchungen

Die Veränderung der Klärschlammstruktur wurde mittels lichtmikroskopischen Aufnahmen bei 100-facher Vergrößerung im Dunkelfeld erfasst. Die Fotos wurden durch die Fa. Kläranlagen-Beratung-Kopp aufgenommen.

Analyse der kristallinen Struktur mittels Röntgendiffraktometrie (RDA)

Zur Identifikation möglicher kristalliner Strukturen wurden die getrockneten und gemahlene Klärschlammproben mittels RDA analysiert. Die Messungen wurden durch das Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, durchgeführt.

Mikrobiologische Untersuchungen

Um den Einfluss des sauer-oxidativen Verfahrens auf die Keimbelastung zu untersuchen, erfolgte eine Analyse auf Coliforme Keime, Escherichia Coli, Enterokokken und Clostridium perfringens. Die Untersuchungen wurden durch die Fa. Hessenwasser (Zentrallabor, Darmstadt) durchgeführt.

Untersuchung der Reproduzierbarkeit (statistische Auswertung)

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Laborversuche wurde in einer Versuchsreihe eine chemische Klärschlammbehandlung mehrfach wiederholt, wobei die Analyse der gelösten Substanzen sowohl nach einer Filtration mit Schleicher & Schuell 589/1 sowie nach einer 0,45 µm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte. Die Ergebnisse der Untersuchungen sowie die statistische Auswertung gemäß DEV (1979) sind Anhang 20 zu entnehmen.

6.1.4 Versuche im halbtechnischen Maßstab

Da eine Übertragbarkeit der labortechnischen Entwässerungsergebnisse oft problematisch ist, wurden zur Beurteilung der Entwässerbarkeit Versuche im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Anhang 2 enthält ein Prozessfließbild sowie Fotos der Versuchsanlage.

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Klärschlämme mittels Tankwagen von jeweils 10 m³ angeliefert. Um mögliche Veränderungen der Klärschlammqualität durch die Lagerung zu verringern, erfolgte eine Entwässerung der gesamten Klärschlammlieferung meist am selben Tag. Durch eine Exzentrerschneckenpumpe mit Stellgetriebe der Fa. Netzsch wurde der Reaktor befüllt. Um präventiv mög-

liche Verstopfungen/Verzopfungen zu verhindern, war ein Mazerator vor die Zulaufpumpe geschaltet.

Kern der Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab war der Reaktor zur chemischen Klärschlammbehandlung, in dem ca. 5 m³ Klärschlamm pro Versuch behandelt werden konnten. Die Zugabe der konzentrierten (96%-igen) Schwefelsäure sowie der 10%-igen Wasserstoffperoxid-Lösung erfolgte vollautomatisch über eine computergesteuerte Dosiereinheit (Membranpumpen der Fa. ProMinent, Sigma 1 Controlltyp gesteuert mittels Computersystem GeniDAQ 4.1 der Fa. Advantech). Der pH-Wert wurde kontinuierlich gemessen und erfasst (WTW Xerolyt Elektrode mit WTW pH 170 R/T).

Für die Entwässerung wurde kationisches Polymer der Fa. Kemira, Typ EK 360 NL verwendet, wobei Gebrauchslösungen von 0,1 bis 0,2 % Wirksubstanz zur Anwendung kamen.

Um einen Anhaltspunkt über den Polymerbedarf zu erhalten, wurde dieser zunächst mit einem einfachen „Schnelltest“ (ATV 1992b) bestimmt. Um die Entwässerungsergebnisse zu vergleichen, erfolgte sowohl beim unbehandelten als auch beim behandelten Klärschlamm eine konstante Zugabe von Polymer, d.h. eine vergleichbare Polymerkonzentration.

Anschließend erfolgte eine Entwässerung in verschiedenen Entwässerungsaggregaten:

- Dekantierzentrifuge der Fa. Alfa Laval (Typ NX 314B-31), Beschickung mit Exzentrerschneckenpumpe mit Handgetriebe der Fa. Netzsch (Q = 2,5 m³/h) mit saugseitiger Polymerdosierung ebenfalls über eine Exzentrerschneckenpumpe mit Stellgetriebe der Fa. Netzsch. Sowohl der Klärschlamm- als auch der Polymerdurchfluss wurde über induktive Durchflussmesser (Fa. Siemens, Sitrans F mit Magflow) erfasst.

Die Entwässerung in Dekantern ist von verschiedenen Parametern abhängig, insbesondere von der Trommeldrehzahl, der Differenzdrehzahl zwischen Trommel und Schnecke, der Anordnung der Wehrhöhen bzw. Klärscheiben, dem Durchsatz (Q_{Schlamm}) sowie der Polymerdosierung, wobei jeder Parameter optimiert werden kann, vgl. ATV-DVWK (2000). Bei allen Versuchen wurde die Trommeldrehzahl des Dekanters nicht verändert und betrug konstant 2.600 U/min. Des Weiteren wurde der Dekanter mit der maximalen Wehrhöhe, d.h. am Optimum für eine max. Entwässerung, d.h. max. TR-Konzentration im Klärschlamm, betrieben. Die Wehrhöhe wurde dementsprechend nicht variiert.

Ein Teil der Versuche zur Entwässerbarkeit mittels Dekanter wurden geplant und ausgewertet über das Softwareprogramm MODDE 7.0 (MODDE 7.0 2003) der Fa. Umetrics, vgl. Kapitel 7.3.1.

- Kammerfilterpresse der Fa. Schule mit 6 Kammern (Kammergröße: 250 × 250 mm), Befüllung mit frequenzgesteuerter Exzentrerschneckenpumpe (50 - 150 l/h) der Fa. Seepex bis 15 bar mit saugseitiger Polymerdosierung über eine frequenzgesteuerte Exzentrerschneckenpumpe (20 - 60 l/h) der Fa. Seepex.

Sowohl der Klärschlamm- als auch der Polymerdurchfluss wurde über induktive Durchflussmesser (Fa. Siemens, Sitrans F mit Magflow) erfasst.

Die Druckerfassung erfolgte sowohl über ein Manometer als auch über eine Druckdose mit direkter Datenerfassung über den PC.

Die Befüllung der Kammerfilterpresse wurde bei konstantem Durchfluss über den gesamten Befüllungszeitraum durchgeführt, wobei kontinuierlich der Druck anstieg, vgl. Anhang 3.

Die relativ kleinen Durchflüsse bedingen für die induktiven Durchflussmesser sehr kleine Durchmesser, wodurch es zeitweise zu Verstopfungen kam, was eine Versuchswiederholung erforderlich machte.

- Bucher-Presse der Fa. Bucher-Guyer (Schweiz). Zur Untersuchung der Entwässerbarkeit in der Bucher-Presse wurde eine auf einer LKW-Pritsche installierte Kompletteneinheit, inkl. Vorlagebehälter und Polymerdosierung, vom Typ HPL 200 mit einem nutzbaren Leervolumen von 200 Liter der Fa. Bucher-Guyer zur Verfügung gestellt, vgl. Anhang 4.

Zur Beurteilung der Entwässerbarkeit erfolgte die Bestimmung des Trockenrückstandes (TR) (DIN EN 12880 2000) im entwässerten Klärschlamm. Die Qualität des Filtrates wurde über die Trockensubstanz (TS) (DIN 38414-2 1985) sowie über die Analyse der gelösten Substanzen wie CSB (Dr. Lange Schnelltest LCK 514) (DIN ISO 15705 2003), $\text{NH}_4\text{-N}$ (Dr. Lange Schnelltest LCK 303) sowie Phosphor und die Metalle (DIN EN ISO 11885 1998) erfasst.

6.2 Möglichkeiten und Grenzen einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche durch nasschemische Verfahrenstechniken

6.2.1 Aufbau der Untersuchungen

Nach einer Probenahme der Aschen aus großtechnischen Monoklärschlammverbrennungsanlagen erfolgte zunächst eine Charakterisierung mittels Analyse der Aschenzusammensetzung.

Eine Rückgewinnung von Phosphor bedingt, dass zunächst der in der Asche gebundene Phosphor in Lösung gebracht werden muss. Hierzu wurden Versuche zur Rücklösung von Phosphor und den Metallen mit unterschiedlichen Elutionslösungen, wie z.B. Wasser, Säure oder Lauge, durchgeführt.

Um mögliche Umlagerungsprozesse, insbesondere von Phosphor, während der Verbrennung zu erfassen, wurden Glüh- und Elutionsversuche mit künstlichen Gemischen im Labormaßstab von Reinsubstanzen, z.B. aus Calcium-, Eisen-, Aluminiumphosphaten, durchgeführt.

Nach einer Identifizierung der Rücklösung von Phosphor, erfolgten Versuche zur Separation von Phosphor und den (Schwer-)metallen mittels verschiedener Trennverfahren, vgl. Abbildung 14. Ziel hierbei war die Gewinnung eines möglichst verwertbaren Recycling-Phosphates.

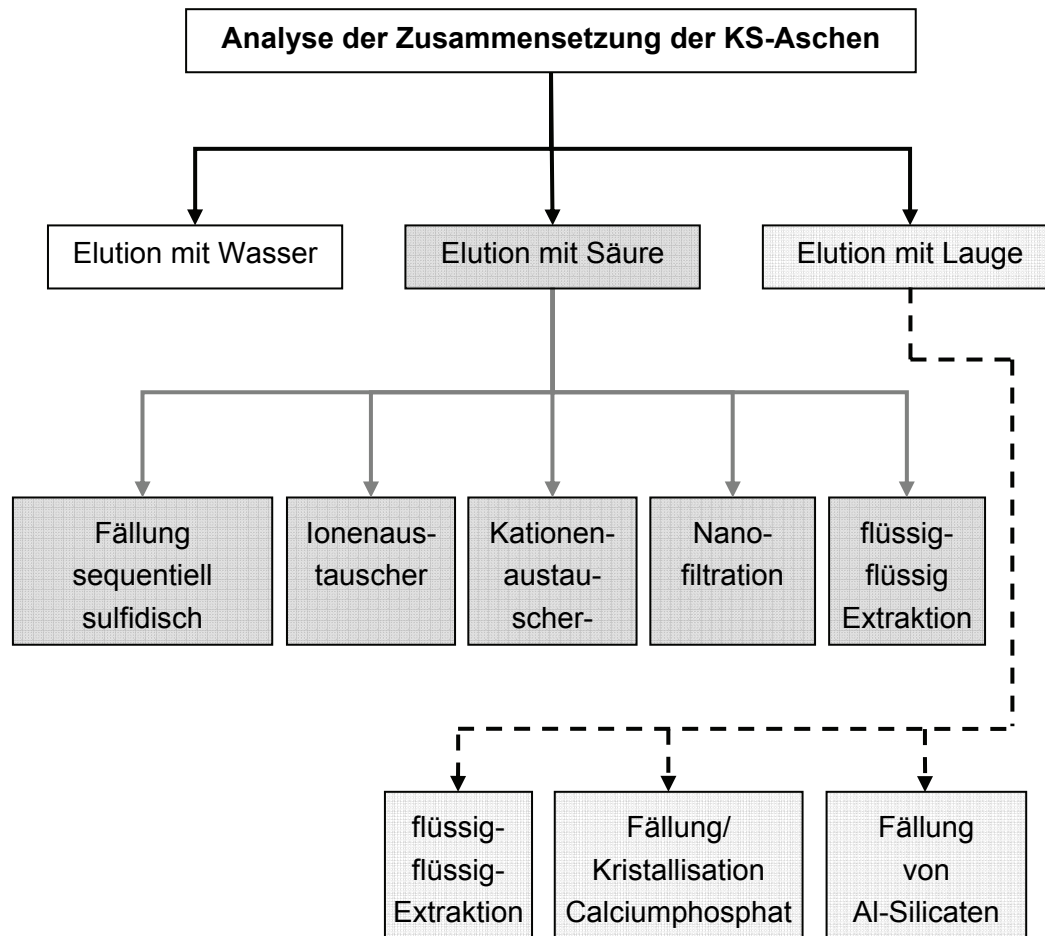


Abbildung 14: Verfahren zur Separation von Phosphor und den Schwermetallen

6.2.2 Herkunft und Charakteristika der Klärschlammaschenproben

Alle untersuchten Klärschlammaschenproben stammen aus Monoklärschlammverbrennungsanlagen aus Deutschland sowie aus zwei Anlagen aus dem europäischen Ausland. Zwei Monoklärschlammverbrennungsanlagen sind an industriellen Standorten installiert, wobei auch kommunale Klärschlämme mitverbrannt werden. Von derzeit 17 kommunalen sowie den 6 betriebseigenen industriellen, deutschen Monoklärschlammverbrennungsanlagen (UBA 2004) wurden 10 Anlagen beprobt. Bei allen Proben handelt es sich um Stichproben. Asche #N und #O stammen aus der gleichen Monoklärschlammverbrennungsanlage, wobei Asche #N direkt aus der Wirbelschicht (Schlacke) und Asche #O aus der Rauchgasreinigung entnommen wurde, vgl. Kapitel 8.1.

Im kommunalen Bereich sind Klärschlammverbrennungsanlagen vor allem in großen Städten, wie z.B. Hamburg, Frankfurt oder München, oder an zentralen Klärschlammbehandlungsanlagen, wie z.B. Bottrop oder Elverlingsen zu finden.

Bestimmung des Trockenrückstandes und des Glühverlustes

Die Analyse des Trockenrückstandes (m_T) erfolgte gemäß DIN EN 12880 (2000), die Analyse des Glühverlust (GV) gemäß DIN EN 12879 (2000), vgl. Kapitel 6.1.3.

Bestimmung der Gesamtzusammensetzung nach Königswasseraufschluss

Für die Analyse der Gesamtzusammensetzung der Klärschlammproben wurden die getrockneten Proben mittels Königswasser aufgeschlossen (DIN EN 13346 2000, Bock 2001).

Nach Sedimentation der ungelösten Bestandteile erfolgte die Analyse des gelösten Phosphors sowie der gelösten Metalle, insbesondere von Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kupfer und Zink, mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11885 1998), vgl. Kapitel 6.1.3.

Ermittlung der Klärschlammaschenzusammensetzung im Jahresgang

Um jahreszeitlich bedingte Schwankungen in der Klärschlammaschenzusammensetzung zu erfassen, wurde Asche #A über ein Jahr regelmäßig beprobt. Bei den Proben handelt es sich jeweils um Mischproben eines Monats, bestehend aus täglichen Einzelproben. Die Analyse der Aschen erfolgte nach Königswasseraufschluss (DIN EN 13346 2000) mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

6.2.3 Laborversuche zur Rücklösung von Phosphor

Elutionsversuche - Abhängigkeit des pH-Wertes

Um eine möglichst stabile pH-Wert-Einstellung zu erreichen, wurden anstatt der Titrationsversuche, vgl. Kapitel 6.1.3, Elutionsversuche, vgl. DIN 38414-4 (1984), mit Salzsäure (37 % Salzsäure, zur Analyse, Fa. Merck) durchgeführt.

Hierzu wurde die Konzentration der Salzsäure in den folgenden Schritten variiert, wobei als „Nullvariante“ eine Elution mit v.e. Wasser erfolgte:

0 - 0,031 - 0,063 - 0,125 - 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1,0 - 1,5 - 2,0 mol HCl/l.

Das Verhältnis Asche zu Elutionslösung betrug dabei 1:10 (1 g Asche + 10 ml Lösung), vgl. DIN 38414-4 (1984). Zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes wurden die Proben über Nacht in Kunststoffflaschen im Überkopfschüttler bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Sedimentation und 0,45 µm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte eine Analyse des pH-Wertes (Elektrode Mettler Toledo Inlab 1003 mit WTW pH 197) sowie der gelösten Substanzen mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

Um mögliche Ausfällungen von Calciumsulfat zu vermeiden, wurde diese Versuchsreihe mit Salzsäure durchgeführt.

Alternativ zu einer sauren wurde eine alkalische Elution mit 1 mol/l Natronlauge (Natriumhydroxid-Plätzchen, zur Analyse, Fa. LS Labor Service) untersucht.

Elutionsversuche - Untersuchung der Löslichkeit von Reinsubstanzen

Zur Identifikation möglicher Bindungsformen wurden neben der Elution der Klärschlammaschen Elutionen von Reinsubstanzen durchgeführt.

Zunächst wurde das Löseverhalten von folgenden Reinsubstanzgemischen untersucht:

- 50 g/l Eisen(III)-phosphat ($\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Merck), 20 g/l Calciumcarbonat (CaCO_3 , zur Analyse, Fa. Sigma Aldrich Chemie)
- 40 g/l Aluminiumphosphat ($\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, purum, Fa. Sigma Aldrich Chemie), 20 g/l Calciumcarbonat
- 40 g/l Calciumphosphat ($\text{CaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zur Analyse, Fa. Sigma Aldrich Chemie), 20 g/l Calciumcarbonat
- 20 g/l Aluminiumoxid, ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tonerde), Fa. Merck), 15 g/l Eisenoxid (Fe_2O_3 , zur Analyse, Fa. Merck) und 10 g/l Calciumoxid, (CaO , Fa. Sigma Aldrich Chemie)

Die jeweiligen Konzentrationen wurden so gewählt, dass bei einer vollständigen Lösung ein Konzentrationsbereich zwischen 8 und 15 g/l Al, Fe bzw. P erzielt wurde. Der zu erwartende Konzentrationsbereich war damit mit denen nach einer Elution von Klärschlammasche vergleichbar (bei einem Verhältnis Asche zu Elutionslösung von 1:10).

Elutionsversuche – Untersuchung der Löslichkeit nach einer thermischen Behandlung von Reinsubstanzen

Zur Identifikation von möglichen Umlagerungsprozessen während der Verbrennung wurden Reinsubstanzgemische im Muffelofen bei $T_{\text{max}} = 900 - 950^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Reaktionszeit bei T_{max} betrug 2 h. Folgende Gemische wurden untersucht:

- 10 g Eisen(III)-phosphat, 10 g Calciumcarbonat und 20 g Siliciumdioxid (SiO_2 , zur Analyse, Fa. Sigma Aldrich Chemie)
- 10 g Aluminiumphosphat, 10 g Calciumcarbonat und 20 g Siliciumdioxid

Zur gezielten Untersuchung der Umlagerung von Aluminium, Phosphor und Calcium wurden Reinsubstanzgemische im Muffelofen bei 500, 700 und 900°C erhitzt. Die Reaktionszeit bei T_{max} betrug jeweils 2 h:

- 10 g Aluminiumphosphat, 5 g Calciumcarbonat und 20 g Siliciumdioxid
- 10 g Aluminiumphosphat, 10 g Calciumcarbonat und 20 g Siliciumdioxid

Nach der Behandlung im Muffelofen erfolgte eine Elution mit Salzsäure sowie eine Analyse der gelösten Substanzen.

Elutionsversuche - Untersuchung der Variation der Elutionslösung

Da aus ökonomischen Gründen, aber auch wegen der Materialbeständigkeit, eine Verwendung von Salzsäure kritisch gesehen werden muss, wurden alternative Säuren untersucht:

- Schwefelsäure (95 - 97 % Schwefelsäure, zur Analyse, Fa. Merck)
- Salpetersäure (65 % Salpetersäure, zur Analyse, Fa. Merck)
- Phosphorsäure (85 % ortho-Phosphorsäure, zur Analyse, Fa. Merck)

Die Versuche erfolgten exemplarisch für Asche #A. Das Verhältnis Asche zu Elutionslösung betrug 1:10 bei einer Elution im Überkopfschüttler über Nacht. Nach 0,45 µm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte eine Analyse der gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Elutionsversuche wurde in einer Versuchsreihe die Elution der Aschen #A und #C mit Schwefelsäure mehrfach wiederholt. Die Ergebnisse sowie die statistische Auswertung gemäß (DEV 1979) sind Anhang 20 zu entnehmen.

Elutionsversuche - Untersuchung der Variation der Reaktionszeit

Zur Abschätzung der Reaktionszeit wurden die Elutionszeiten variiert. Die Elution erfolgte exemplarisch mit Asche #A, das Verhältnis Asche zu Elutionslösung betrug 1:10.

Nach 0,45 µm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte eine Analyse der gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

Elutionsversuche - Variation des Verhältnisses Asche zu Elutionslösung

Um den Einfluss des Verhältnisses von Asche zu Elutionslösung zu untersuchen, wurde diese variiert: 1:5 - 1:10 - 1:15 - 1:20 (1 g Asche + 5 bis 20 ml Lösung).

Die Elution erfolgte im Überkopfschüttler über Nacht mit 1 mol/l Schwefelsäure. Nach 0,45 µm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte eine Analyse der gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

6.2.4 Laborversuche zur Separation von Phosphor und den Metallen

Zur Separation von Phosphor und den Metallen wurden verschiedene nasschemische Trennverfahren untersucht. Die Versuche erfolgten exemplarisch für Asche #A, bei einigen Versuchen auch für Asche #C. Des Weiteren wurden bei einigen Experimenten Lösungen aus Reinsubstanzen verwendet, wobei auf die Zusammensetzung und Einwaagen bei den jeweiligen Ergebnissen hingewiesen wird. Abhängig von dem untersuchten Trennverfahren wurden verschiedene Säuren oder Laugen mit unterschiedlichen Konzentrationen als Elutionslösung verwendet.

Fällung

Sowohl nach einer sauren als auch alkalischen Elution wurden verschiedene Möglichkeiten zur Fällung untersucht:

Sequentielle pH-Wert-Anhebung

Nach einer sauren Elution mit 1 mol/l Schwefelsäure erfolgte eine stufenweise pH-Wert-Anhebung mit 10 mol/l Natronlauge, wobei es zu Ausfällungsreaktionen kam. Die pH-Wert-Einstellungen wurden mit Hilfe einer vollautomatischen, computergesteuerten Titrationsstation der Fa. Metrohm, Typ MPT-Titrino 798 mit einer Profitrode zur pH-Wert-Messung, durchgeführt. Nach Abtrennung der Fällprodukte und 0,45 µm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte eine Analyse der gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

Die gewonnenen Fällprodukte wurden sowohl mittels Königswasser (DIN EN 13346 2000, DIN EN ISO 11855 1998) auf die Zusammensetzung als auch mittels Röntgendiffraktometrie auf kristalline Phasen untersucht, durchgeführt durch das Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie.

☐ Sulfidische Fällung

Um die Möglichkeiten einer sulfidischen Fällung zur Abtrennung der Metalle zu untersuchen, wurde Natriumsulfid (Natriumsulfid-Hydrat, 32 - 38 % Na_2S , zur Analyse, Fa. Fluka Chemie) nach einer sauren Elution der Asche dosiert. Um auch pH-Wert-Effekte zu erfassen, erfolgte eine Dosierung bei unterschiedlichen pH-Werten. Nach Abtrennung der Fällprodukte und 0,45 μm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte eine Analyse der gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

☐ Fällung von Phosphat als Calciumphosphat

Nach einer alkalischen Elution (sowohl von Klärschlammasche als auch von Aluminiumphosphat ($\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, purum, Fa. Sigma Aldrich Chemie)) wurde durch die Zugabe von Calcium (Calciumchlorid-Dihydrat, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, zur Analyse, Fa. Merck) aber auch von Calcium-Silicat-Hydrat-Phasen (CSH) die Möglichkeiten einer Abtrennung von Phosphor als Calciumphosphat untersucht. Nach Abtrennung der Fällprodukte und 0,45 μm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte eine Analyse der gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

Die gewonnenen Fällprodukte wurden mittels Röntgendiffraktometrie auf kristalline Phasen untersucht, durchgeführt durch das Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie.

☐ Fällung von Aluminium als Aluminiumsilicat

Nach einer alkalischen Elution wurde durch die Zugabe von Natronwasserglas, einem Natriumsilicat, (7,5 - 8,5 % Na_2O , reinst, Fa. Merck) die Ausfällung von Aluminiumsilicaten untersucht. Nach Abtrennung der Fällprodukte und 0,45 μm Filtration (Schleicher & Schuell ME 25) erfolgte eine Analyse der gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

Ionenaustauscher

Die Durchführung der Experimente mit verschiedenen Ionenaustauscherharzen erfolgte in Glassäulen mit einem Bettvolumen von ca. 30 ml, wobei die Durchströmung unter hydrostatischen Bedingungen von oben nach unten erfolgte, vgl. Anhang 16 und DORFNER (1970). Vor dem Einbau der Harze wurden diese mit v.e. Wasser gespült, vgl. DORFNER (1970).

Zur Ermittlung der Durchbruchkurve erfolgte in regelmäßigen Zeitabständen eine Probenahme aus dem Ablauf der Filtersäule. Die Analyse der gelösten Stoffe erfolgte mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

☐ Kationenaustauscher

Für eine Abtrennung der Kationen wurden die konventionellen, stark sauren Harze Dowex Marathon C und 50WX8-100 sowie Bayer Lewatit Monoplus SP

112 getestet. Tabelle 10 enthält die Zusammensetzung der verwendeten Ausgangslösung.

Neben der Untersuchung von neuen Harzen wurde auch die Möglichkeit der Regeneration untersucht, wobei die Wahl der Regenerationsmittel nach Herstellerangaben (DOW 2002, DOW 2003, BAYER 2004) erfolgte:

- Dowex Marathon C und Bayer Lewatit Monoplus SP 112: 5 % NaCl-Lsg.
- Dowex 50WX8-100: 0,5 mol/l H₂SO₄

Die Regeneration erfolgte mit einem Volumen von ca. 150 ml, entsprechend 5 Bettvolumen (BV).

Tabelle 10: Zusammensetzung der Ausgangslösung zur Untersuchung der Kationenaustauscherharze, in Anlehnung an Klärschlammeluat der Asche #C (nach Elution mit Schwefelsäure), AlCl₃·6 H₂O, CaCl₂·2 H₂O, FeCl₃·6 H₂O, MgCl₂·6 H₂O, 85 % H₃PO₄ (zur Analyse, Fa. Merck)

Name	Lösungsmittel	Al	Ca	Fe	Mg	P
		g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
Lsg._K_1	H ₂ SO ₄	2,3	0,8	1,1	0,5	4,0

□ Anionenaustauscher

Für eine Abtrennung der Anionen wurde sowohl ein konventionelles Harz, Dowex Marathon A (stark basisch), als auch im neutralen pH-Wert-Bereich phosphorselektive Harze, Dowex M-43 und M-4195, getestet.

Die Untersuchung der Anionenaustauscherharze erfolgte mit zwei künstlich hergestellten phosphathaltigen Lösungen, vgl. Tabelle 11, wobei nur neue Harze, d.h. ohne vorangegangener Regeneration, eingesetzt wurden.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Ausgangslösungen zur Untersuchung der Anionenaustauscherharze, KH₂PO₄ (zur Analyse, Fa. LS Labor-Service)

Name	Phosphortyp	Lösungsmittel	P ₀
			g/l
Lsg._A_1	KH ₂ PO ₄	0,25 mol/l H ₂ SO ₄	4,0
Lsg._A_2	KH ₂ PO ₄	0,25 mol/l HCl	4,0

Kationenaustauschermembran

Mittels einer Kationenaustauschermembran der Fa. Du Pont (Nafion Membran) sollte die Möglichkeit einer Abtrennung der Kationen untersucht werden.

Hierzu wurde eine Feed-Lösung (Eluat) mit einer durch eine Membran getrennte Strip-Lösung (konzentriertere Säure) in Verbindung gebracht, wobei die Kationen aus der Feed-Lösung in die Strip-Lösung übergehen sollten. Abbildung 15 enthält eine schematische Darstellung der Testzelle.

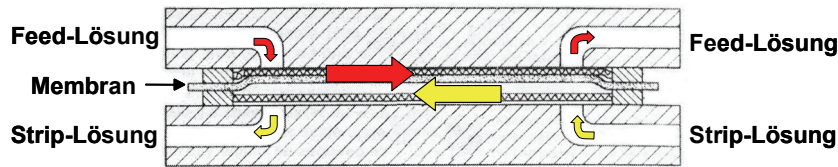


Abbildung 15: Verfahrensschema Kationenaustauschermembran (HAROLD ET AL. 2000)

Die Beschickung der Testzelle mit einer Membranfläche von ca. 200 cm² erfolgte mittels Kolbenmembranpumpen der Fa. ProMinent mit einem Durchsatz von 0,9 l/h, wobei die Lösungen jeweils im Kreis geführt wurden, vgl. Versuchsaufbau im Anhang 17.

Als Feed-Lösung kam ein künstliches Eluat zum Einsatz, bestehend aus einem Aluminiumphosphat (AlPO₄·H₂O, purum, Fa. Sigma Aldrich Chemie) mit einer Phosphorkonzentration von 8 g/l gelöst in 1 mol/l Schwefelsäure. Eine 5 mol/l Schwefelsäure wurde als Strip-Lösung verwendet. In regelmäßigen Zeitabständen erfolgten eine Probenahme sowie die Analyse der gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

Nanofiltration

Die Untersuchungen zum Einsatz von phosphorselektiven Lösungs-Diffusions-Membranen erfolgten zum einen in Zusammenarbeit mit der Fa. Amafilter Deutschland (Langenhagen/Hannover) und zum anderen mit der RWTH Aachen, Institut für Verfahrenstechnik.

An einem Prüfstand der Fa. Amafilter Deutschland, vgl. Anhang 18 sowie AMAFILTER (1995), wurde eine Abtrennung von Phosphor aus einem Ascheluat mittels Nanofiltration (Membran der Fa. Osmonics, NFM 1123) untersucht. Zur Anwendung kam ein Ascheeluat aus Salpetersäure, um möglichen Ausfällungen von Calciumsulfat an der Membran vorzubeugen.

In einer Rührtestzelle wurde in ähnlicher Weise die Membran Desal 5 DK (Fa. Osmonics) getestet, vgl. Anhang 18. Zur Herstellung des Ascheeluates wurde sowohl Schwefel- als auch Salpetersäure verwendet.

An beiden Versuchsständen erfolgte eine Variation des Druckes. In regelmäßigen Zeitabständen erfolgte eine Probenahme des Permeats, welches auf die gelösten Stoffe mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998) analysiert wurde.

Die Analyse der Anionen, Sulfat, Nitrat und Chlorid, erfolgte durch die Fa. Hesenwasser (Zentrallabor, Darmstadt).

Reaktive flüssig-flüssig-Extraktion

Zur Trennung von Phosphor und den Metallen mittels reaktiver flüssig-flüssig-Extraktion wurden zwei prinzipielle Ansätze verfolgt:

- Überführung des durch die Elution der Asche gelösten Phosphates in ein organisches Extraktionsmittel. Durch eine Reextraktion mit Wasser kann dann eine Regeneration des organischen Extraktionsmittels erfolgen, wobei gleichzeitig Phosphorsäure gewonnen werden kann. Als Extraktionsmittel wurde Tributylphosphat (Baysolvex TBP, Fa. Bayer) (BAYER 1993a) und Trioctylphosphinoxid (TOPO, zur Synthese, Fa. Merck) untersucht.
- Überführung der durch die Elution der Asche gelösten Metalle in ein organisches Extraktionsmittel, Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (Baysolvex D2EHPA, Fa. Bayer) (BAYER 1993b).

Die reaktive flüssig-flüssig-Extraktion wurde sowohl mit einem schwefelsauren Eluat der Asche #A als auch mit Aluminiumphosphatlösungen ($\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, purum, Fa. Sigma Aldrich Chemie), sowohl gelöst in 2 mol/l Salzsäure als auch in 1 mol/l Natronlauge, untersucht.

Alle organischen Extraktionsmittel wurden in Kerosin (Petroleumbenzin, Siedebereich 140-180°C, zur Synthese, Fa. Merck), D2EHPA auch in Escaid (Escaid 110, Petroleumbenzin, Siedebereich 200-248°C, Fa. Caldic Deutschland), angesetzt. Die Durchführung der Versuche erfolgte dabei in hierfür üblichen Scheidetrichtern (100 bis 250 ml), wobei das Verhältnis von organischer zu wässriger Phase variiert wurde. Die Analyse der gelösten Stoffe erfolgte in der wässrigen Phase (Abgeberphase) mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998).

7 Ergebnisse und Diskussion der chemischen Klärschlammkonditionierung zur Optimierung der Entwässerbarkeit

7.1 Herkunft und Charakteristika der Klärschlammproben

Tabelle 12 zeigt die Hauptzusammensetzung der Klärschlämme nach Königswasseraufschluss sowie die Analyse des Trockenrückstandes und des Glühverlustes, vgl. Anhang 5.

Beeinflusst durch die Chemikalien zur chemisch-physikalischen Phosphorelimination variierte die Eisenkonzentration zwischen 8 (ABA #E) bis 52 g/kg TR (ABA #M).

Aluminium wird neben dem Eintrag über Fällungschemikalien vor allem über (Waschmittel-) Zeolithe eingetragen. JARDIN (1995) gibt eine Grundkonzentration von ca. 23 g Al/kg TR Faulschlamm an, was vergleichbar mit der Aluminiumkonzentration der ABA #B und #M ist.

Calcium wird vor allem über die Wasserhärte eingetragen, wobei bei Klärschlamm der ABA #M die im Vergleich zu ABA #E und #B um ca. 24 g Ca/kg TR höheren Konzentrationen auf die Verwendung von Kalk zur Klärschlammkonditionierung zurückzuführen sind, verbunden mit der Rückführung des Filtratwassers.

Tabelle 12: Analyse des Trockenrückstandes des Glühverlustes sowie die Hauptbestandteile der Klärschlammproben nach Königswasseraufschluss, vgl. Anhang 5

ABA	TR	GV	P	Al	Fe	Ca	Mg	Cu	Zn
	%	%	g/kg TR				mg/kg TR		
ABA #E	3,0	59	41	36	8	33	8,6	332	1.307
ABA #B	3,5	55	32	23	24	36	8,1	606	1.079
ABA #M	2,6	48	32	19	52	58	7,0	289	1.205

7.2 Ergebnisse und Diskussion der Laborversuche

7.2.1 Veränderung des CST-Wertes durch pH-Wert-Absenkung und Zugabe von Wasserstoffperoxid

Versuchsziel und -programm

Um den Einfluss des pH-Wertes auf den CST-Wert zu untersuchen, sollte der pH-Wert durch die Zugabe von konzentrierter Salzsäure stufenweise abgesenkt und der CST-Wert ermittelt werden, vgl. Kapitel 6.1.3. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob sich durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid, nach einer pH-Wert-Absenkung, der Verlauf der CST-Werte beeinflussen lässt.

Versuchsergebnisse

Abbildung 16 zeigt die Veränderung des CST-Werts bei unterschiedlichen pH-Werten sowie nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid. Bei einem pH-Wert von ca. 3 durchlief der CST-Wert ein Minimum, wobei durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid der CST-Wert weiter minimiert werden konnte. Für Klärschlamm der ABA #B und #M verringerte sich der CST-Wert von ca. 50 sec/% TR auf ca. 10 sec/% TR nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid.

Visuell konnte während der pH-Wert-Absenkung bei einem pH-Wert von ca. 6 eine verstärkte Schaumentwicklung, verursacht durch aufsteigende Gasblasen, beobachtet werden. Des Weiteren war zu beobachten, dass es durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer Veränderung der Klärschlammfärbung kam, wobei sich die für Faulschlämme charakteristische schwarze Färbung zu einem hellen Branton änderte.

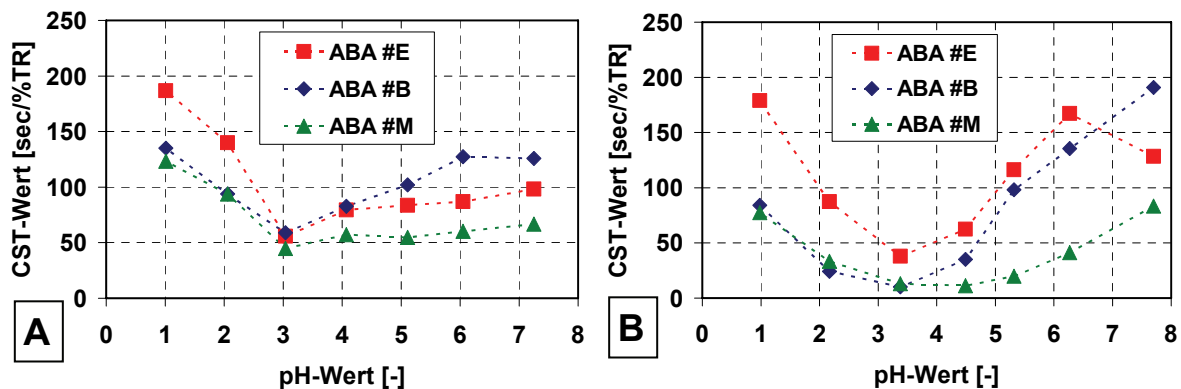


Abbildung 16: A: Veränderung des CST-Wertes in Abhängigkeit vom pH-Wert; B: Veränderung des CST-Wertes in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Zugabe von 10 kg H₂O₂/Mg TR

Abbildung 17 zeigt die Veränderung der Sauerstoffkonzentration nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid exemplarisch für ABA #B. Mit abnehmendem pH-Wert sank ebenfalls die Sauerstoffkonzentration.

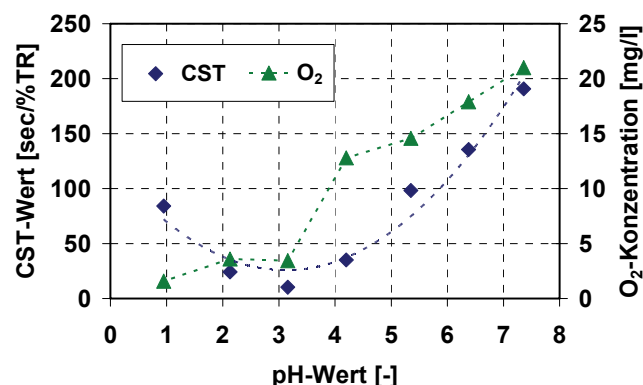


Abbildung 17: Verhalten der Sauerstoffkonzentration und des CST-Wertes bei Absenkung des pH-Wertes und der Zugabe von 10 kg H₂O₂/Mg TR, ABA #B

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Durch die **Absenkung des pH-Wertes kann eine Annäherung an den isoelektrischen Punkt vermutet werden, d.h. einem Punkt mit Ladungsneutralität, erkennbar in einer Minimierung des CST-Wertes**. Mit zunehmender pH-Wert-Absenkung erfolgt dann eine Ladungsumkehr, verbunden mit einer Verschlechterung der Entwässerbarkeit. Beide Effekte sind deutlich im Kurvenverlauf des CST-Wertes in Abbildung 16 zu erkennen.

Das Absenken des pH-Wertes bedingt eine Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes und mit ihr ein Ausgasen von Kohlendioxid, vgl. MUTSCHMANN UND STIMMELMAYR (1995), wodurch es zu einer Schaumentwicklung kam. Verstärkt wurde dieser Effekt, durch die Übersättigung an Kohlendioxid, bedingt durch das während der anaeroben Stabilisierung entstandenen Faulgases, bestehend vor allem aus Methan (55 - 75 Vol.-%) und Kohlendioxid (24 - 44 Vol.-%), vgl. ATV (1996) und des höheren Partialdruckes im Faulturm.

Die **Zugabe von Wasserstoffperoxid verursacht bei pH-Werten > 5 einen Zerfall in Sauerstoff und Wasser**, vgl. Kapitel 2.3.2. Die aufsteigenden Sauerstoffblasen, gemessen in einer Erhöhung der Sauerstoffkonzentration, vgl. Abbildung 17, führten zu einer Schaumentwicklung verbunden mit einer Flotation des Schlammes, wodurch sich der CST-Wert im Vergleich zur ausschließlichen pH-Wert-Absenkung erhöhte.

Bei **pH-Werten < 4 kommt es zu einer Reaktion des Wasserstoffperoxids**. Die Veränderung der Klärschlammfärbung deutet bereits auf eine Oxidation von Fe^{2+} , gebunden im Faulschlamm als Eisensulfid mit seiner typischen schwarzen Färbung, vgl. Kapitel 2.2.1 sowie JANDER UND BLASIUS (1995), zu Fe^{3+} hin.

7.2.2 Veränderung der anorganischen Bestandteile durch pH-Wert-Absenkung und Zugabe von Wasserstoffperoxid

Versuchsziel und -programm

Durch eine pH-Wert-Absenkung sollte die Rücklösung der im Klärschlamm gebundenen Anionen und Kationen untersucht werden, um so Hinweise auf Bindungsformen zu bekommen. In Verbindung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid sollten des Weiteren mögliche Veränderungen der anorganischen Substanz durch Wasserstoffperoxid erfasst werden, vgl. Kapitel 6.1.3.

Versuchsergebnisse

Abbildung 18 zeigt, dass ohne Zugabe von Wasserstoffperoxid durch die pH-Wert-Absenkung eine Rücklösung von Eisen erfolgte. Da es sich bei allen Klärschlamm-typen um Faulschlämme handelte, lag das gelöste Eisen ausschließlich als Fe^{2+} vor, was analytisch mittels Titration und Teststäbchen, vgl. Kapitel 6.1.3, nachgewiesen werden konnte. Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid veränderte sich das Rücklöseverhalten von Eisen, wobei es bei gleichen pH-Werten zu einer verminderten Freisetzung von Eisen kam.

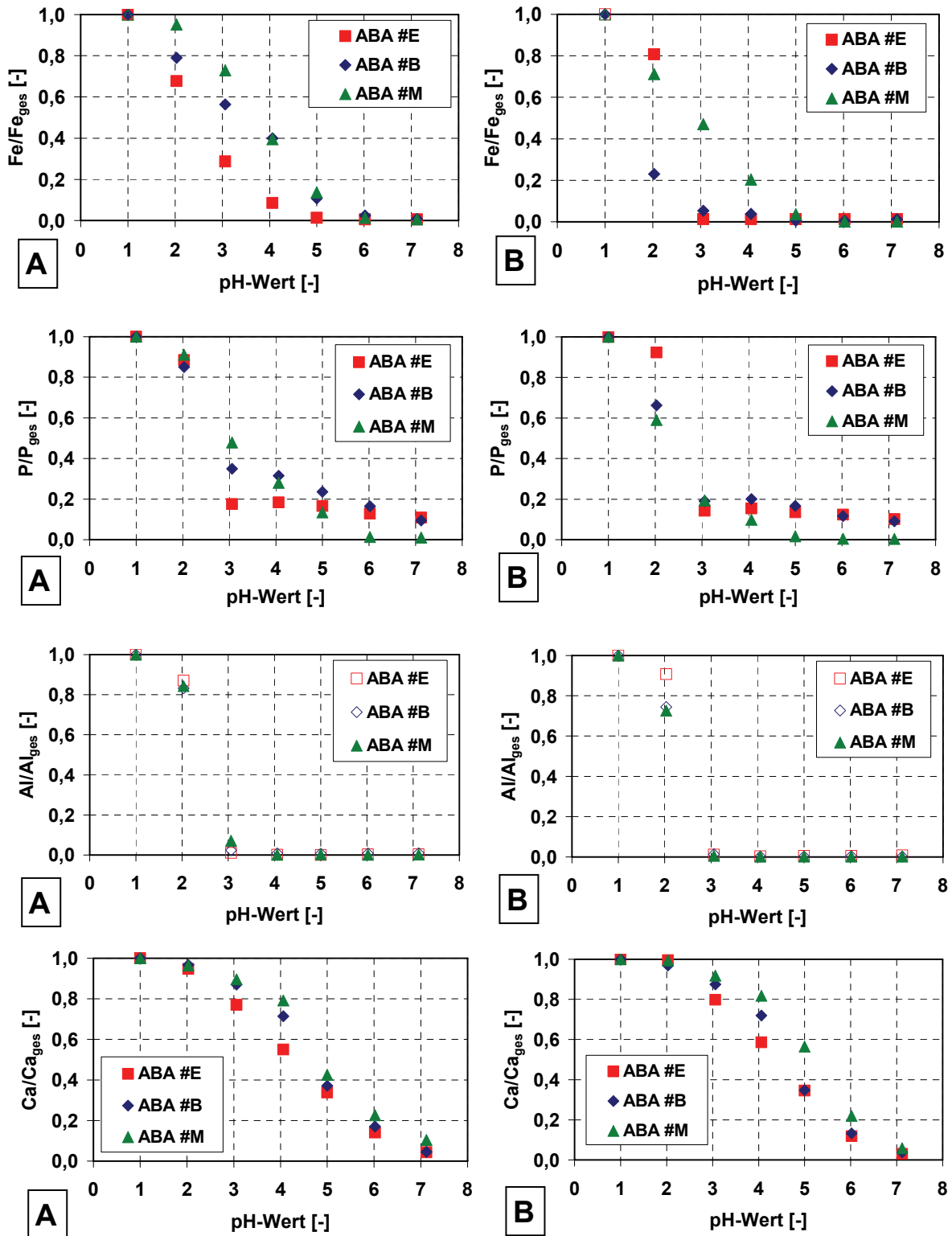


Abbildung 18: Rücklösung von Eisen, Phosphor, Aluminium und Calcium, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt, bei unterschiedlichen pH-Werten, A: ohne Zugabe von Wasserstoffperoxid; B: mit Zugabe von 10 kg H₂O₂/Mg TR

Markant bei der Rücklösung von Phosphor war, dass es zwischen den pH-Werten 2 und 3 zu einem sprunghaften Anstieg der Rücklösung kam.

Mit Hilfe der P-Fraktionierung ist es möglich, die Bindungsformen des Phosphors im Klärschlamm halbquantitativ zu erfassen. Das Ergebnis der P-Fraktionierung zeigt, dass es durch die chemische Klärschlammkonditionierung zu einer Umlagerung von Phosphor kam. Bei allen drei Klärschlammtypen vergrößerte sich nach der Extraktion mit Natronlauge die DRP Fraktion, wobei es gleichzeitig zu einer Abnahme der DRP Fraktion nach der Extraktion mit Salzsäure kam, vgl. Abbildung 19.

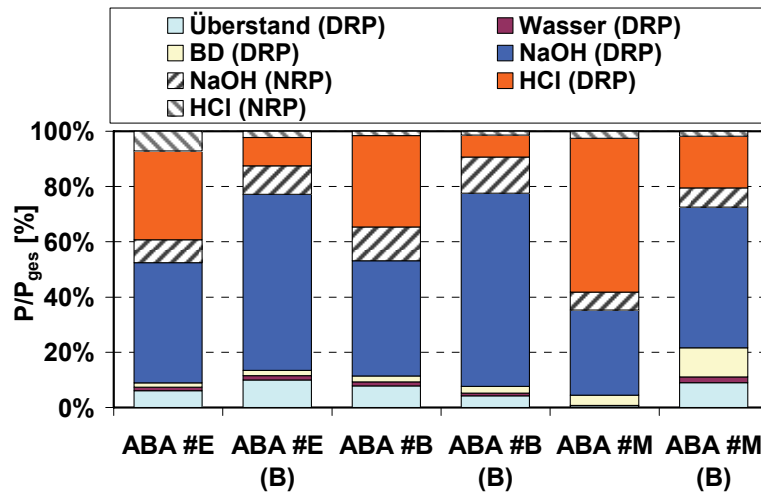


Abbildung 19: P-Fraktionierung der unbehandelten und behandelten (B) Klärschlammprobe, pH-Wert ca. 3, 10 kg H₂O₂/Mg TR, die Fraktionen NRP vom Überstand, Wasser sowie BD sind nicht dargestellt da P/P_{ges} jeweils < 1 %

Die Rücklösung von Aluminium erfolgte sprunghaft bei pH-Werten < 3. Die Rücklösung von Calcium nahm bei pH-Werten < 7 mit abnehmenden pH-Werten kontinuierlich zu. Der Einfluss von Wasserstoffperoxid war bei beiden Elementen nicht ausgeprägt erkennbar.

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Da bereits eine Rücklösung von **Eisen** bei pH-Werten < 5 einsetzte, konnte es sich auch aus theoretischen Überlegungen nur um Fe²⁺ handeln, da Fe³⁺ erst ab pH-Werten < 2 in Lösung geht, vgl. Kapitel 8.2.1 sowie STUMM UND MORGAN (1996).

Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid wird das gelöste Fe²⁺ zu Fe³⁺ oxidiert, welches ab einem pH-Wert von ca. 2 - 3 als Eisen-Hydroxo-Komplex ausfällt, vgl. Kapitel 2.3.2 sowie STUMM UND MORGAN (1996). Dieser Effekt lässt sich in Abbildung 18 vor allem im pH-Wert-Bereich 3 bis 4 erkennen.

Die Veränderung der Bindungsform von Eisen unterstreicht damit auch den Zusammenhang mit der Veränderung der Klärschlammfärbung durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid, vgl. Kapitel 7.2.1.

Abbildung 18 zeigt bei einem pH-Wert zwischen 2 und 3 einen deutlichen Sprung in der Rücklösekurve von **Phosphor**. Ein gleicher Sprung konnte bei der Rücklösung von Aluminium festgestellt werden, woraus sich vermuten lässt, dass es sich hier um eine Rücklösung von Aluminiumphosphaten handelt. Die Zugabe von

Wasserstoffperoxid hat hierauf bei ABA #E keinen Einfluss. Bei ABA #B und #M nahm nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid die Rücklösung von Phosphor bis zu einem pH-Wert von ca. 3 ab. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Bildung eines Eisenphosphates, welches im Vergleich zum Aluminiumphosphat erst bei niedrigeren pH-Werten in Lösung geht.

Durch die saure Klärschlammbehandlung werden Phosphate, adsorbiert an Eisen-(II)-hydroxide, Magnesium-Ammonium-Phosphat und Calciumphosphate, in Lösung gebracht. Durch die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} kommt es zu einer Ausfällung von Eisen-Hydroxo-Komplexen, die durch ihre große, positiv geladene Oberfläche Phosphat binden und zusammen ausfallen. Gleichzeitig kann es zur Bildung von Eisenphosphaten kommen, vgl. Kapitel 2.3.2. Bestätigt wird dies durch die Zunahme der DRP-Fraktion nach der Extraktion mit Natronlauge, da diese u.a. die an Eisen adsorbierten/gebundenen Phosphate löst.

In einem pH-Wert-Bereich zwischen 2 und 3 kam es zu einer für **Aluminium** typischen sprunghaftigen Freisetzung, in dem ca. 90 % des gesamten Aluminiums gelöst wurden, vgl. Kapitel 8.2.1 und STUMM UND MORGAN (1996).

JARDIN (1995) zeigte, dass die Rücklösung von **Calcium** durch eine mathematische Funktion beschrieben werden kann, wie sie zur Beschreibung der Kationensorption an Metallhydroxide (Me) bzw. Oxide oder Huminstoffe benutzt wird, vgl. SPOSITO (1984).

nach SPOSITO (1984):
$$\frac{\text{Me}}{\text{Me}_{\text{ges}}} = \frac{1}{1 + e^{a+b\text{pH}}} \quad (\text{Gl.-7.1})$$

Tabelle 13: Ergebnisse der nichtlinearen Regression nach JARDIN (1995) und eigenen Ergebnissen Rücklösung von Calcium der Klärschlämme der ABA #E, #B und #M, dargestellt als „Regression“, vgl. Abbildung 20

	a	b	R ²
JARDIN (1995)	-7,61	1,5	0,98
Regression (ABA #E, #B und #M)	-5,37	1,2	0,98

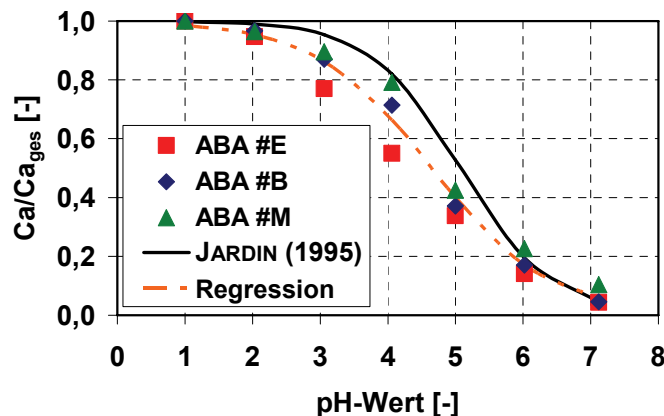


Abbildung 20: Rücklösung von Calcium bei unterschiedlichen pH-Werten sowie Kurvenverlauf nach nichtlinearer Regression nach SPOSITO (1984) sowie JARDIN (1995)

Bei einem pH-Wert von ca. 3,5 wurden beim Klärschlamm der ABA #B ca. 1,1 g/l Ca gelöst, vgl. Anhang 8. Unter der Annahme, dass Calcium vollständig als Calciumcarbonat (CaCO_3) im Klärschlamm vorliegt, vgl. JARDIN (1995), bedeutet dies, dass ca. 2,7 g/l CaCO_3 gelöst wurden.

Verbunden mit der Rücklösung weiterer anorganischer Bestandteile kam es zu einer Absenkung der TS-Konzentration, $\Delta\text{TS} = 0,32\%$ entsprechend 3,2 g/l, vgl. Abbildung 21, wobei die Hauptursache hierfür die Rücklösung von Calcium darstellt. In ähnlichen Versuchen konnte STARK (2002) ebenfalls eine Abnahme der TS-Konzentration nachweisen, was sie durch eine durch die pH-Wert-Absenkung bedingte Rücklösung von anorganischen Verbindungen erklärt, vgl. VOIGT (2004). Der CSB und auch die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration hatten auf die Veränderung der TS-Konzentration keinen Einfluss, vgl. Anhang 8. Ebenso zeigt Abbildung 21, dass die Zugabe von Wasserstoffperoxid keinen signifikanten Einfluss auf die Calciumkonzentration bewirkte.

Neben einer Rücklösung von Calcium kann es bei Überschreitung von Löslichkeitsprodukten zur Ausfällung von Calciumsulfat kommen. In röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurde nach einer chemischen Klärschlammbehandlung neben Quarz kristalline Phasen von Bassanit ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) (Klärschlamm ABA #B) nachgewiesen. Weitere kristalline Strukturen konnten nicht nachgewiesen werden (überwiegend amorphe Bindungsformen).

Durch die Absenkung des pH-Wertes, verbunden mit der Zugabe von Säure, kam es zu einem Anstieg der TR-Konzentration, vgl. Abbildung 21.

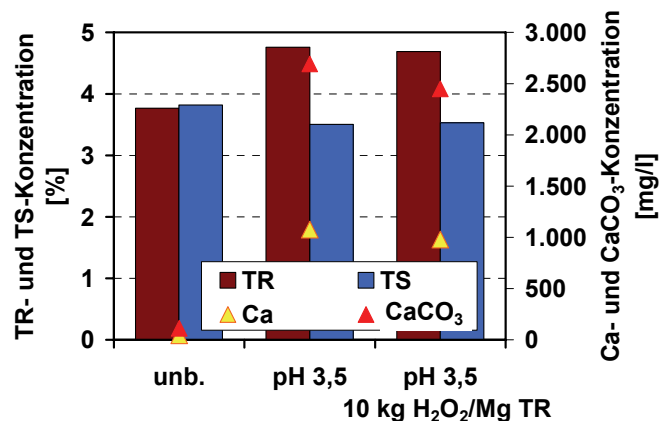


Abbildung 21: Veränderung der TR- und TS-Konzentration durch die chemische Klärschlammbehandlung, ABA #B

7.2.3 Variation der Zugabemenge an Wasserstoffperoxid

Versuchsziel und -programm

Zur Erfassung der optimalen Zugabemenge von Wasserstoffperoxid sollte der CST-Wert bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid, nach einer pH-Wert-Absenkung auf ca. 3,0, untersucht werden, vgl. Kapitel 6.1.3.

Versuchsergebnisse

Die Experimente zeigten, dass der CST-Wert bei einer annähernd vollständigen Oxidation und Ausfällung von Eisen ein Minimum durchlief. Sobald kein gelöstes Fe^{2+} mehr vorlag, erfolgte eine Zunahme des CST-Wertes, verbunden mit einem Anstieg der Sauerstoffkonzentration sowie der Redox-Spannung, vgl. Abbildung 22 und Abbildung 23 sowie Anhang 9.

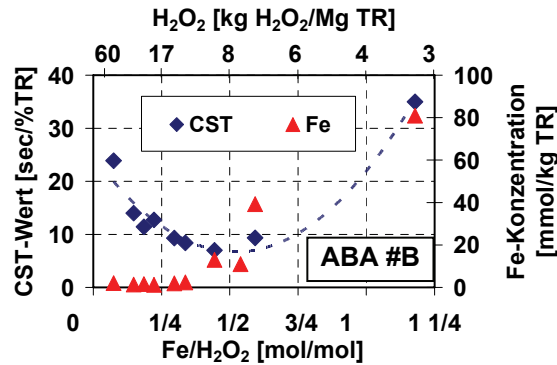


Abbildung 22: Veränderung des CST-Wertes und der Eisen- sowie Sauerstoffkonzentration bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid, ABA #B, pH-Wert ca. 3

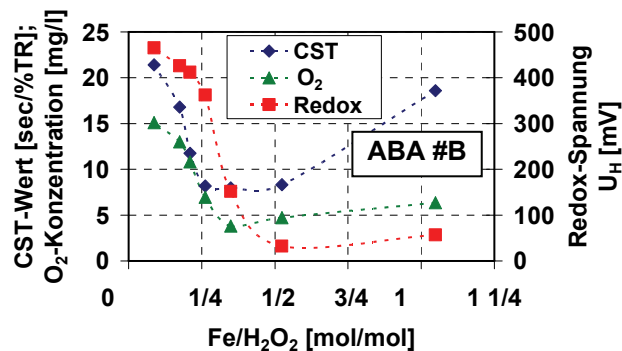


Abbildung 23: Veränderung des CST-Wertes sowie der Redox- und Sauerstoffkonzentration bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid, ABA #B, pH-Wert ca. 3

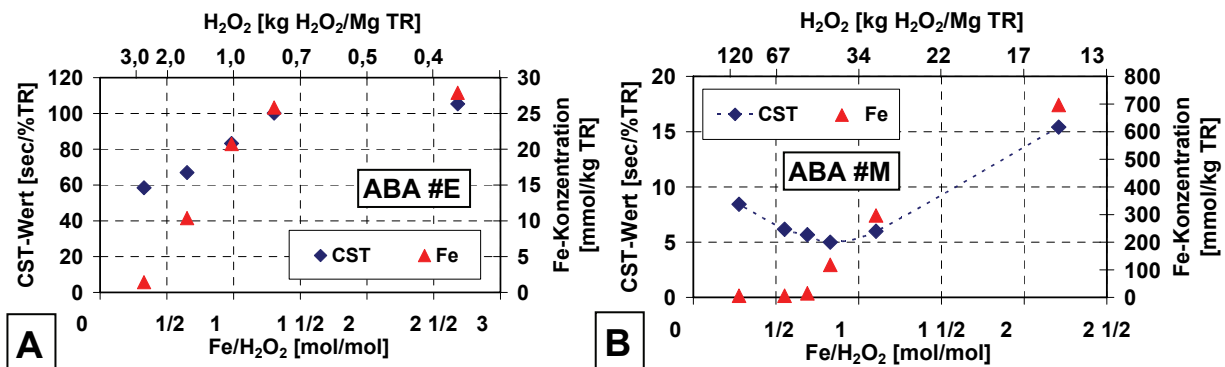


Abbildung 24: Veränderung des CST-Wertes und der Eisenkonzentration bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid, A: ABA #E und B: ABA #M, pH-Wert ca. 3

Die absoluten Zugabemengen hingen stark vom Eisengehalt im Klärschlamm ab und variierten zwischen ca. 3 bei ABA #E über ca. 15 bei ABA #B bis ca. 60 kg H₂O₂/Mg TR, vgl. Abbildung 22 und Abbildung 24.

Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid kam es zu einer Freisetzung von Zink. Abhängig von der Dosiermenge des Wasserstoffperoxids variierte die Zinkkonzentration zwischen 2 bis 13 mmol/kg TR, was einer Rücklösung von ca. 12 bis 75 % bezogen auf dem Gesamtgehalt entspricht, vgl. Abbildung 25.

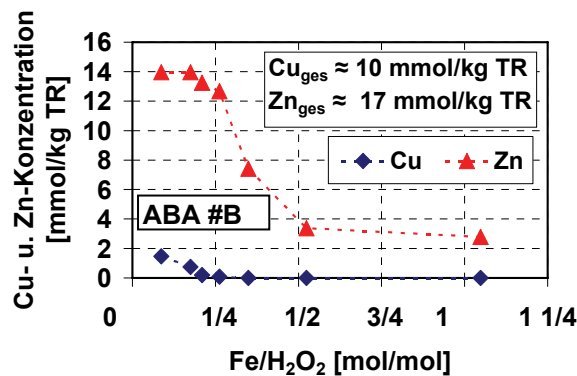


Abbildung 25: Veränderung des Zink- und Kupferkonzentration bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid, ABA #B, pH-Wert ca. 3

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Die Untersuchungen zeigten, dass für eine **vollständige Oxidation des Eisens ein molares Verhältnis von Eisen zu Wasserstoffperoxid von 1:2 bis 1:4** notwendig ist. Der im Vergleich zur alleinigen Oxidation von Eisen notwendigen Menge an Wasserstoffperoxid von Fe zu H₂O₂ von 2:1, um den Faktor 4 - 8 höheren Verbrauch von Wasserstoffperoxid, deutet auf eine **Konkurrenzreaktion mit organischer Substanz** hin, vgl. Kapitel 2.3.2.

Sobald Wasserstoffperoxid nicht mehr mit Eisen reagieren kann, zerfällt es zu Wasser und Sauerstoff, vgl. Kapitel 2.3.2, wodurch die aufsteigenden Sauerstoffblasen eine Klärschlammmentwässerung behindern und damit den CST-Wert erhöhen.

Im Faulschlamm liegt Zink vor allem als Zinksulfid oder adsorbiert an der Schlammflocke vor (MACNICOL UND BECKETT 1989, RIED 1990). Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid erfolgt eine Oxidation und damit eine Freisetzung von Zink. Hierbei ist bedeutsam, dass eine Freisetzung erst dann erfolgte, sobald Eisen vollständig oxidiert war. Ähnlich verhielt es sich mit Kupfer, wobei hier die Freisetzung < 20 % betrug, vgl. Abbildung 25. Zusammenfassend lässt sich eine **Oxidationsreihe, Fe ► Zn ► Cu**, feststellen.

7.2.4 Untersuchung alternativer Oxidationsmittel

Versuchsziel und -programm

Um den Einfluss des Wasserstoffperoxids zu analysieren, sollten verschiedene alternative Oxidationsmittel getestet werden. Hauptziel lag darin, ein Oxidations-

mittel zu wählen, dass bei gleichzeitiger Oxidation von Eisen, im Gegensatz zum Wasserstoffperoxid, keine Hydroxylradikale bildet, vgl. Kapitel 6.1.3.

Versuchsergebnisse

Zunächst wurde versucht durch eine Begasung mit Reinsauerstoff bei einem pH-Wert von ca. 3,5, Eisen zu oxidieren, was nicht erfolgreich war, obwohl die Sauerstoffkonzentration bei ca. 40 g/l lag. Ebenso konnte bei Verwendung von Perchlorsäure keine Oxidation von Eisen erzielt werden.

Abbildung 26 zeigt, dass durch die Zugabe von Kaliumpermanganat oder Natriumhypochlorit, ebenso wie mit Wasserstoffperoxid, Eisen oxidiert werden konnte, vgl. Anhang 10.

Vergleicht man den CST-Wert kam es beim Kaliumpermanganat zu keiner signifikanten Veränderung im Vergleich zur angesäuerten Klärschlammprobe. Durch die Zugabe von Natriumhypochlorit verringerte sich der CST-Wert, wobei es lediglich nach Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer deutlichen Reduktion des CST-Wertes von > 90 % im Vergleich zum unbehandelten Klärschlamm kam.

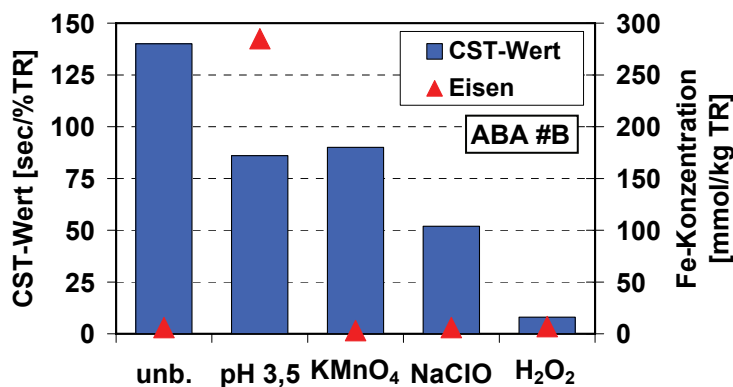


Abbildung 26: Veränderung des CST-Wertes und der Eisenkonzentration des unbehandelten Klärschlammes der ABA #B, nach der pH-Wert-Absenkung sowie bei Verwendung unterschiedlicher Oxidationsmittel

Versuchsauswertung

Bei pH-Werten < 6 ist eine Oxidation von Eisen mit Sauerstoff, z.B. durch eine Belüftung mit Luft oder Reinsauerstoff, kinetisch gehemmt, weshalb eine Oxidation von Eisen bei den eingestellten pH-Werten von ca. 3,5 nicht möglich ist, vgl. STUMM UND MORGAN (1996).

Ähnliches gilt für Perchlorsäure (HClO₄). Bei Verwendung von verdünnten HClO₄-Lösungen wirkt Perchlorsäure kaum oxidierend (Bock 2001). Aufgrund des Gefährdungspotentials von konzentrierter HClO₄ (Bock 2001) wurde diese nur als verdünnte Lösung verwendet, weshalb es zu keiner Oxidation des Eisens kam.

Die Ergebnisse mit der Zugabe von KMnO₄ und NaClO zeigen, dass nicht allein eine Oxidation des Eisens eine Reduktion des CST-Wertes bewirkt. Es ist zu vermuten, dass es erst in der Kombination von der Bildung von Hydroxylradikalen und der anschließenden Fällung/Flockung, vgl. Kapitel 2.3.2, der Eisen-

Hydroxo-Komplexen zu einer Veränderung des CST-Wertes kommt, vgl. Kapitel 7.2.5.

7.2.5 Zugabe von Eisen

Versuchsziel und -programm

Aufgrund der geringen Eisenkonzentration im Klärschlamm der ABA #E sollte für diesen Klärschlammtyp der Einfluss einer zusätzlichen Dosierung von Fe^{2+} untersucht werden. Nach einer pH-Wert-Absenkung wurden unterschiedliche Mengen von Fe^{2+} als Eisensulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) zugegeben, vgl. Kapitel 6.1.3:

5 - 20 - 50 kg Fe^{2+} /Mg TR entsprechend 90 - 360 - 900 mmol Fe^{2+} /kg TR.

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, besteht der Fenton-Prozess aus Oxidation und Fällung/Flockung. Durch die Zugabe von Fe^{3+} sollte bei pH-Werten zwischen 3 und 4 direkt eine Fällung/Flockung initiiert werden, wodurch der Einfluss einer ausschließlichen Fällungsreaktion auf den CST-Wert untersucht werden konnte, vgl. Kapitel 7.2.4.

Um den Unterschied zwischen der Oxidation von Fe^{2+} mit Wasserstoffperoxid mit der direkten Zugabe von Fe^{3+} zu vergleichen, sollten hierzu außerdem Untersuchungen mit Klärschlamm der ABA #B durchgeführt werden.

Versuchsergebnisse

Abbildung 27 zeigt, dass durch die Zugabe von Fe^{2+} der CST-Wert nach einer sauer-oxidativen Behandlung von ca. 23 sec/% TR ohne Eisendosierung auf ca. 4 - 6 sec/%TR nach Zugabe von Eisen reduziert werden konnte bei einer Dosierung von ca. 3 - 6 kg H_2O_2 /Mg TR. Gleichzeitig zeigt Abbildung 27 auch, dass mit zunehmender Eisendosierung eine höhere Dosis Wasserstoffperoxid notwendig war, um eine vollständige Oxidation und Ausfällung des Eisens zu erreichen, vgl. Kapitel 7.2.3.

Des Weiteren ist zu beobachten, dass eine Dosierung von Fe^{2+} nach der pH-Wert-Absenkung zu einem Anstieg des CST-Wertes, im Vergleich zu keiner zusätzlichen Dosierung von Eisen, führte.

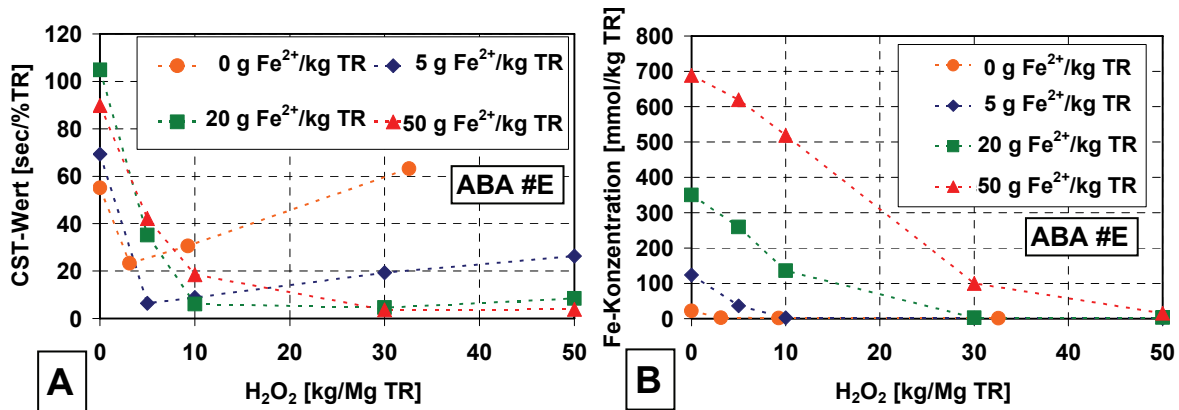


Abbildung 27: Optimierung des CST-Wertes durch Zugabe von Fe^{2+} , ABA #E, pH-Wert ca. 3, A: CST-Wert, B: Eisenkonzentration

Abbildung 28 zeigt, dass durch die Zugabe von Fe^{3+} nach einer pH-Wert-Absenkung auf ca. 3 im Vergleich zum unbehandelten Klärschlamm eine leichte Reduktion des CST-Wertes erzielt wurde. Gleichzeitig kam es nach Zugabe von Fe^{3+} zu keiner vollständigen Ausfällung des Eisens. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch die anaeroben Bedingungen ein Teil des zugegebenen Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wurde, wodurch die Eisenkonzentration im Filtrat stieg.

Erst durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid erfolgte sowohl nach Zugabe von Fe^{2+} als auch von Fe^{3+} eine deutliche Minimierung des CST-Wertes, wobei die Zugabemenge von Wasserstoffperoxid nach der Dosierung von Fe^{2+} nicht ausreichend war für eine vollständige Ausfällung.

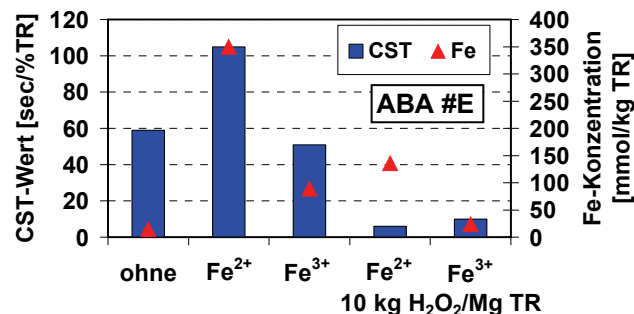


Abbildung 28: Zugabe von 20 kg Fe^{2+} bzw. $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg TR}$, entsprechend ca. $360 \text{ mmol Fe/kg TR}$, pH-Wert ca. 3, ABA #E

Abbildung 29 zeigt das Ergebnis der Dosierung von Fe^{3+} zum Klärschlamm der ABA #B. Nach Zugabe von Wasserstoffperoxid fiel das bei pH-Wert 3,5 gelöste Eisen annähernd vollständig aus, wobei sich gleichzeitig ein CST-Wert von ca. $6 \text{ sec}/\% \text{TR}$ einstellte. Im Vergleich dazu verblieb bei der Zugabe von Fe^{3+} bei einem pH-Wert von 3,5 das durch die pH-Wert-Absenkung aus dem Klärschlamm gelöste Fe^{2+} in Lösung, wobei sich der CST-Wert durch die Zugabe von Fe^{3+} auf ca. $20 \text{ sec}/\% \text{TR}$ reduzierte.

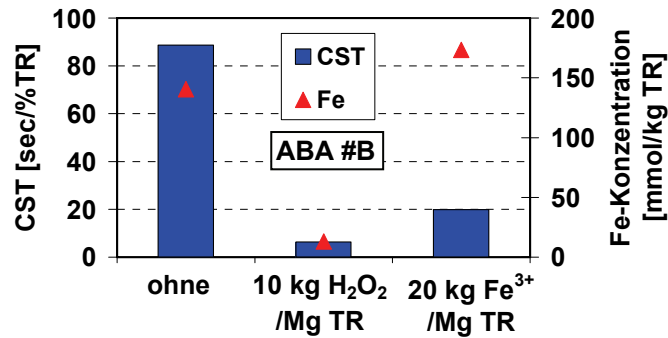


Abbildung 29: Zugabe von 20 kg Fe³⁺ im Vergleich zur Oxidation mit Wasserstoffperoxid, pH-Wert 3,5, ABA #B

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Beim Klärschlamm der ABA #E konnte durch die Zugabe von Fe²⁺ in Kombination mit der chemischen Klärschlammbehandlung der CST-Wert weiter reduziert werden. **Nach einer Dosierung von Fe³⁺ konnte erst nach einer Zugabe von Wasserstoffperoxid eine deutliche Reduktion des CST-Wertes erreicht werden**, wobei bedeutsam ist, dass sowohl mit Fe²⁺ als auch mit Fe³⁺ eine Fenton-ähnliche-Reaktion ausgelöst werden kann, was die Reduktion des CST-Wertes erst nach Zugabe von Wasserstoffperoxid erklärt, vgl. Kapitel 2.3.2.

Im Vergleich zum Klärschlamm der ABA #E konnte zwar bei ABA #B durch die alleinige Zugabe von Fe³⁺ der CST-Wert reduziert werden, allerdings war der Effekt kleiner als bei einer Oxidation von Fe²⁺ mittels Wasserstoffperoxid.

Die Ergebnisse zeigen analog zu den Untersuchungen mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln, dass **eine Reduktion des CST-Wertes von > 90 % im Vergleich zum unbehandelten Klärschlamm erst durch die Kombination von Oxidation und Fällung/Flockung (Fenton-Reaktion) erreicht werden kann**.

7.2.6 Veränderung der organischen Substanz

Versuchsziel und -programm

Um den Einfluss einer Oxidation des Klärschlammes zu untersuchen, sollte zunächst der Glühverlust bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid untersucht werden, vgl. Kapitel 6.1.3. Da beim Klärschlamm der ABA #M die höchsten Eisenkonzentrationen vorhanden sind, die eine höhere Zugabemenge von Wasserstoffperoxid erfordern, wurde dieser Klärschlammtyp für die Untersuchungen ausgewählt, da das Potential einer möglichen Abnahme des Glühverlustes durch eine Oxidation am Größten war.

Da es Hinweise gibt, dass die Proteine als ein Bestandteil der EPS, einen Einfluss auf die Entwässerbarkeit haben können, vgl. Kapitel 2.1, sollte der Anteil an Proteinen zusätzlich analysiert werden, vgl. Kapitel 6.1.3.

Abschließend sollte die Analyse der Veränderung der Keimbelastung durch die sauer-oxidative Klärschlammbehandlung exemplarisch für ABA #B erfolgen, vgl. Kapitel 6.1.3.

Versuchsergebnisse

Abbildung 30 zeigt, dass durch die chemische Klärschlammkonditionierung keine signifikante Veränderung des Glühverlustes erfolgte. Alle Werte lagen bei ca. 47 % wobei eine Abweichung von $\pm 1\%$ als nicht signifikant angesehen werden kann.

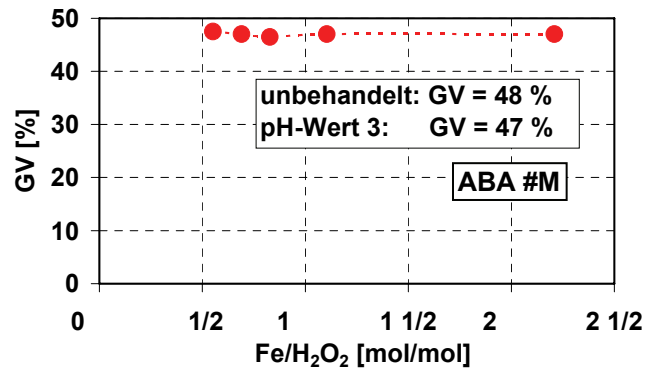


Abbildung 30: Analyse des Glühverlustes bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid, ABA #M, pH-Wert ca. 3

Abbildung 31 zeigt die Veränderung der gelösten Proteinkonzentration während der chemischen Klärschlammkonditionierung. Vergleichbar mit den CST-Werten erfolgte eine Abnahme der gelösten Proteinkonzentration sowohl nach der pH-Wert-Absenkung als auch nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid.

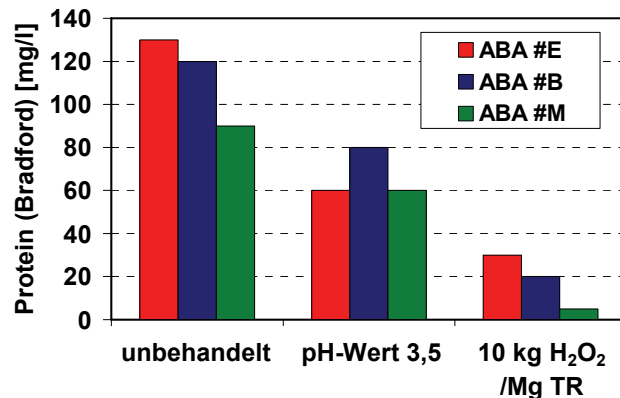


Abbildung 31: Gelöste Proteinkonzentration (Filterpapier Schleicher & Schuell 598/1) nach Bradford im Filtrat der unbehandelten Klärschlammprobe nach pH-Wert-Absenkung (pH-Wert 3,5) sowie nach Zugabe von Wasserstoffperoxid

Abbildung 32 zeigt die Veränderung der gelösten Proteinkonzentration bei unterschiedlichen Zugabemengen von Wasserstoffperoxid. Ähnlich den Untersuchungen zur Ausfällung von Eisen, vgl. Kapitel 7.2.3, durchlief die Proteinkonzentration ein Minimum bei einem Verhältnis von Eisen zu Wasserstoffperoxid von 1:2 bis 1:4.

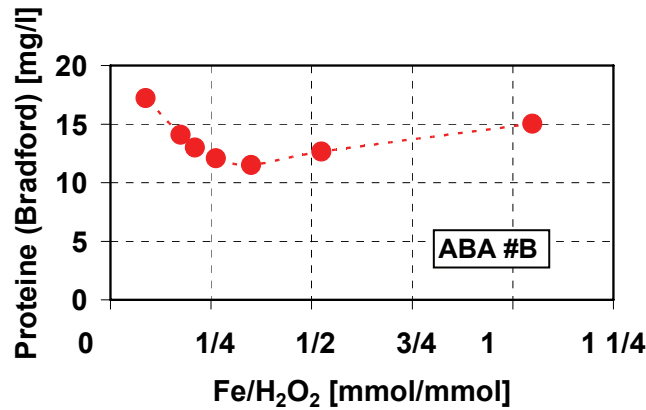


Abbildung 32: Veränderung der gelösten Proteinkonzentration (Filterpapier Schleicher & Schuell 598/1) nach Bradford bei unterschiedlichen Dosierungen von Wasserstoffperoxid, ABA #B, pH-Wert ca. 3

Durch die Absenkung des pH-Wertes in Verbindung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid konnte eine deutliche Keimreduktion beobachtet werden, wobei die Abnahme maßgeblich von der Wasserstoffperoxid-Dosis abhing, vgl. Tabelle 14. Durch die Zugabe von 30 kg H₂O₂/Mg TR konnte eine vollständige Elimination der Coliformen Keime erfolgen, wobei sich sowohl die Anzahl der Enterokokken als auch an Clostridium perfringens um 10² Einheiten reduzierten.

Tabelle 14: Veränderung der Keimbelastung durch pH-Wert Absenkung und Variation der Zugabe von Wasserstoffperoxid, ABA #B

	Coliforme Keime	Escherichia coli	Enterokokken	Clostridium perfringens
	MPN/100 ml	MPN/100 ml	KBE/100 ml	KBE/100 ml
unbehandelt	$1,7 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^6$
pH-Wert 3,0 (pH)	$5,8 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^5$
(pH) 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	$1,5 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^5$
(pH) 20 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	2	0	$2,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^5$
(pH) 30 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	0	0	$1,0 \cdot 10^1$	$8,0 \cdot 10^4$

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Die Bedeutung von Proteinen zeigte KOPP (2006) in Laborversuchen. Durch eine Aufstockung von Proteinen (Casein, Gluten, Albumin) im Faulschlamm konnte KOPP (2006) zeigen, dass die Entwässerbarkeit hierdurch negativ beeinflusst werden kann.

Die Veränderung der gelösten Proteinkonzentration in Verbindung mit der Reduktion des CST-Wertes zeigen, dass eine **Veränderung in der organischen Substanz erfolgt**. Eine Bewertung ob diese Effekte tatsächlich ausschließlich auf die Veränderung in der Proteinkonzentration zurückzuführen sind, ist aufgrund der Komplexität der im Klärschlamm enthaltenen Organik problematisch. Eine weiterführende Beurteilung wäre wahrscheinlich nur möglich, wenn eine vollständige

Erfassung der EPS möglich wäre, wobei es hierzu noch keine standardisierte Analytik gibt und auch die generelle Bedeutung als eine Klärschlammcharakteristik noch nicht abschließend erforscht ist, vgl. Kapitel 2.1.

Die **Reduktion der Keimbelastung** kann als positiver Nebeneffekt bewertet werden. Eine gezielte Anwendung erscheint auch aufgrund der Möglichkeit der Wiederverkeimung für den Klärschlamm der ABA #B nicht Erfolg versprechend. Für Abwasserbehandlungsanlagen mit anderen Randbedingungen/Anforderungen und Klärschlammzusammensetzungen, wie sie z.B. in Skandinavien zu finden sind, kann die Reduktion der Keimbelastung von größerer Bedeutung sein, vgl. CORNEL ET AL. (2004b).

7.2.7 Veränderung der Klärschlammstruktur

Versuchsziel und -programm

Zur Untersuchung der Veränderung der Klärschlammstruktur sollten mikroskopische Aufnahmen sowie die Partikelgrößenverteilung erfasst werden, vgl. Kapitel 6.1.3. Ebenso sollte das freie Wasser nach KOPP (2001), vgl. Kapitel 2.2.2, über den TR(A)-Wert bestimmt werden.

Versuchsergebnisse

In Abbildung 33 sind lichtmikroskopische Aufnahmen bei 100-facher Vergrößerung im Dunkelfeld des unbehandelten und behandelten Klärschlammes der ABA #E und #B dargestellt.

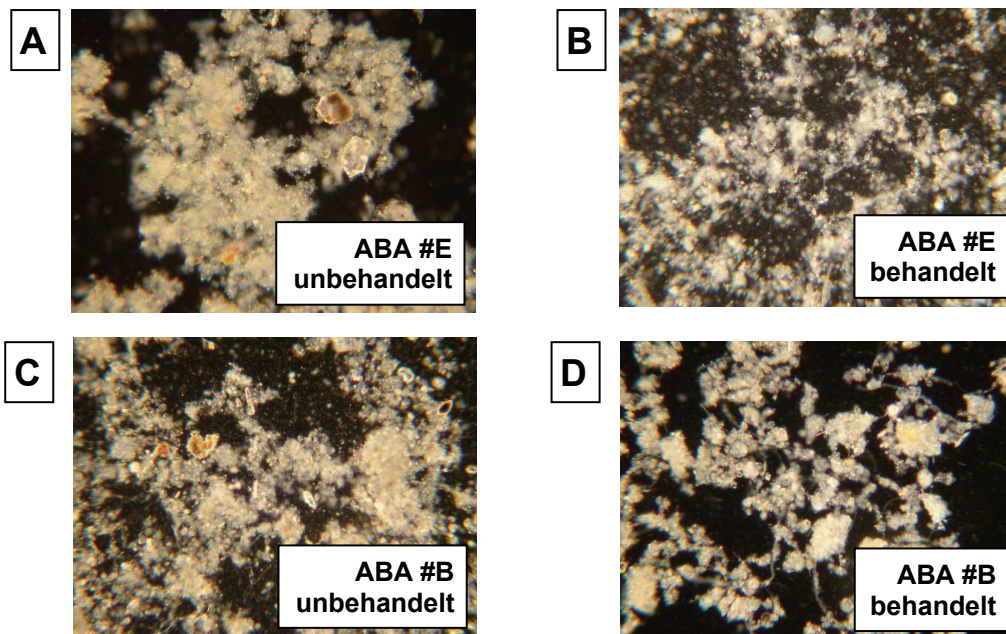


Abbildung 33: Mikroskopisches Bild des unbehandelten und behandelten (pH-Wert 3,7, 10 kg H₂O₂/Mg TR) Klärschlammes der ABA #E (Foto A und B) und #B (Foto C und D)

Der unbehandelte Klärschlamm bestand zum Größtenteil aus offenen voluminösen Flocken. Der Anteil an Suspensa, d.h. von einzeln vorliegenden kleinsten Partikeln, insbesondere bei Klärschlamm der ABA #B, war hoch. Vereinzelt waren auch einige anorganische Partikeln zu erkennen.

Durch die chemische Klärschlammbehandlung war eine Veränderung der Flockenstruktur erkennbar. Der behandelte Klärschlamm bestand aus wesentlich kompakteren Flocken, insbesondere gut beim Klärschlamm der ABA #B erkennbar. Der Anteil an Suspensa hatte sich deutlich vermindert.

Aufgrund der Veränderung im mikroskopischen Bild wurde ebenfalls eine Veränderung in der Partikelgrößenverteilung erwartet, wobei dies nicht bestätigt werden konnte, vgl. Abbildung 34.

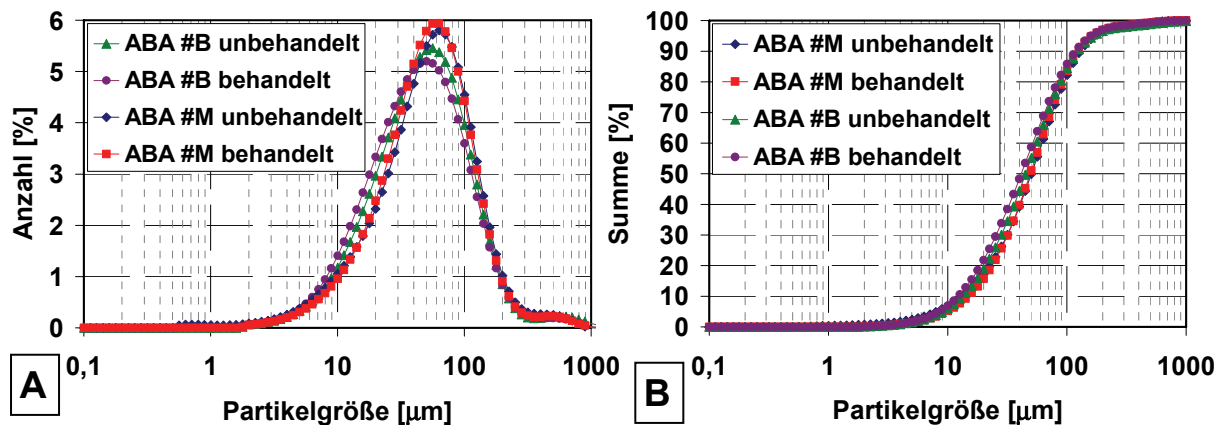


Abbildung 34: Analyse der Partikelgrößenverteilung des unbehandelten und behandelten (pH-Wert 3,7, 10 kg H₂O₂/Mg TR) Klärschlammes, ABA #B und #M, A: Verteilungskurve, B: Summenkurve

Tabelle 15 enthält die Ergebnisse der TR(A)-Wert-Analyse. Die Resultate zeigen, dass durch die chemische Klärschlammkonditionierung eine Erhöhung der TR(A)-Werte erfolgte.

Tabelle 15: Vergleich des TR(A)-Wertes des unbehandelten und behandelten Klärschlammes, ABA #E und #B

Bezeichnung	TR(A)
	%
ABA #E, unbehandelt	22,2
ABA #E, pH-Wert 3,7 u. 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	29,9
ABA #B, unbehandelt	22,7
ABA #B, pH-Wert 3,7 u. 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	32,8

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Auch in der Klärschlammstruktur konnte eine Veränderung durch die chemische Klärschlammbehandlung nachgewiesen werden. Die Formung von kompakteren Flocken bewirkt eine Verbesserung der Entwässerbarkeit, was ebenfalls durch die Änderung des TR(A)-Wertes bestätigt werden konnte.

Die unveränderte Partikelgrößenverteilung konnte bislang nicht abschließend geklärt werden. Es ist denkbar, dass bei der Messung lediglich die aus der Flocke

bestehenden Einzelpartikel erfasst wurden, weshalb es zu keiner Veränderung in der Verteilung kam.

Der TR(A)-Wert gibt einen Hinweis auf die maximale maschinelle Entwässerbarkeit, vgl. KOPP (2001). Durch die chemische Klärschlammbehandlung konnte eine Verbesserung der Entwässerbarkeit um ca. 45 % bei ABA #B und um ca. 35 % bei ABA #E festgestellt werden. Die Ergebnisse bestätigen die Tendenz, dass der Effekt einer Verbesserung der Klärschlamm-entwässerung bei einem eisenhaltigen Klärschlamm (ABA #B) ausgeprägter ist im Vergleich zu einem überwiegend aluminiumhaltigen Klärschlamm (ABA #E).

7.3 Ergebnisse und Diskussion des Betriebs der Versuchsanlage im halbertechnischen Maßstab

7.3.1 Klärschlamm ABA #B

Versuchsziel und -programm

Neben der Optimierung der chemischen Klärschlammkonditionierung, d.h. der Variation des pH-Wertes und der Zugabemenge von Wasserstoffperoxid, musste bei den Versuchen im halbertechnischen Maßstab die Optimierung des Entwässerungsaggregates berücksichtigt werden.

Insbesondere die Entwässerung mittels Dekanter kann durch eine Vielzahl von Parametern, vgl. 6.1.4, beeinflusst werden. Zusammen mit den Parametern zur Optimierung der chemischen Klärschlamm-entwässerung konnte hierfür eine Untersuchungsmatrix erstellt werden, vgl. Tabelle 16, wobei vor allem die maximalen und minimalen Randpunkte definiert wurden. Für die Durchführung aller möglichen Kombinationen zwischen der chemischen Konditionierung und der Entwässerung mittels Dekanter würden sich so $3^5 = 243$ einzelne Versuche ergeben, deren vollständige Durchführung auch aus ökonomischen Gründen kritisch hinterfragt werden muss. Aus diesem Grund wurde die Versuchsplanung mit Hilfe von MODDE 7.0 (MODDE 7.0 2003), einem Softwareprogramm der Fa. Umetrics durchgeführt.

Tabelle 16: Untersuchungsmatrix zur Beurteilung der Entwässerung mittels Dekanter

	<i>chem. Konditionierung</i>		<i>Entwässerung Dekanter</i>		
	pH-Wert	H ₂ O ₂	Polymer	Differenzdrehzahl	Q _{Schlamm}
	-	kg/Mg TR	kg WS/Mg TR	Δ U/min	m ³ /h
min.	3,7	10	8	4,2	1,8
mittel	4,2	15	10	5,45	2,15
max.	4,7	20	12	6,7	2,5

Durch die Eingabe der zu untersuchenden Parameter erstellt das Softwareprogramm eine Untersuchungsmatrix mit den zu untersuchenden Kombinationen, wobei die im Vergleich zu allen möglichen Kombinationen (243) nur wenige Einzelversuche (min. 22, durchgeführt wurden 38) durchgeführt werden müssen.

Nach Versuchsdurchführung und Eingabe in das Softwareprogramm wurden Korrelationen und Abhängigkeiten mittels Mehrfach-Regressionen berechnet. Durch die Ergebnisse einzelner Versuche erfolgte durch das Programm eine Extrapolation, wodurch eine Abschätzung und Optimierung von Prozessen möglich ist. Allerdings müssen die Ergebnisse bei dem nur sehr begrenzten Stichprobenumfang kritisch geprüft und hinterfragt werden. Mit den Ergebnissen können nicht exakte Entwässerungsergebnisse bei bestimmten Randbedingungen prognostiziert werden. Allerdings können Tendenzen über das Klärschlammverhalten bei Variation verschiedener Randbedingungen festgestellt werden.

Im Gegensatz zum Dekanter erfolgt die Optimierung der Entwässerung mittels Kammerfilterpresse vor allem über die Polymerzugabe und der Art der Beschickung (Q_{Schlamm}) in Abhängigkeit vom Druck, vgl. Anhang 3. Die Beurteilung der Entwässerung sollte analog zum Dekanter über die TR-Konzentration des entwässerten Klärschlammes als auch über die TS-Konzentration im Filtrat erfolgen, wobei diese aufgrund des Filtrationsverfahren verglichen mit dem Dekanter nicht so bedeutend ist.

Zum Vergleich der Bucher-Presse mit den konventionellen Entwässerungsaggregaten sollte während einer Versuchsphase eine parallele Entwässerung in allen drei Aggregaten erfolgen. Da es sich bei der Bucher-Presse ebenfalls um einen Filtrationsprozess handelt, ist für die Beurteilung des Entwässerungsergebnisses vor allem die erreichte TR-Konzentration im entwässerten Klärschlamm von Bedeutung.

Versuchsergebnisse

Tabelle 17 enthält eine Zusammenstellung des Säureverbrauchs für die pH-Wert-Einstellung von 3,7 und 4,7. Analog zu den Laborversuchen konnte auch bei den halbtechnischen Versuchen eine vermehrte Schaumentwicklung bei pH-Werten von ca. 6 festgestellt werden.

Tabelle 17: Säureverbrauch für die pH-Wert-Absenkung, ABA #B

pH-Wert	Säureverbrauch
	kg H ₂ SO ₄ /Mg TR
pH-Wert 4,7	≈ 210
pH-Wert 3,7	≈ 260

Abbildung 35 zeigt die Entwässerungsergebnisse des Dekanters bei einer Differenzdrehzahl von 4,2 und einer Polymerkonditionierung von 12 kg/Mg TR. Für den Vergleich der Entwässerungsergebnisse ist es wichtig, dass die Parameter des Entwässerungsaggregats konstant für die jeweilige Versuchsreihe waren, d.h. gleiche Differenzdrehzahl und Polymerdosierung. Abbildung 35 zeigt, dass bei einem pH-Wert von 3,7 mit 10 kg H₂O₂/Mg TR ein Optimum, d.h. im Vergleich zu den anderen Versuchen eine maximale TR- und eine minimale TS-Konzentration, erreicht wurde.

Anhang 12 enthält eine Auflistung der Entwässerungsergebnisse mittels Dekanter, die anschließend mittels MODDE 7.0 ausgewertet wurden, vgl. Anhang 13.

Neben der Erhöhung der TR-Konzentration im entwässerten Klärschlamm zeigte sich die Verbesserung der Klärschlammmentwässerbarkeit auch in der Veränderung der Filtratqualität bzw. im Polymerverbrauch. Zur Einstellung eines optimalen Entwässerungsergebnisses des unbehandelten Klärschlammes, insbesondere auch bezügl. der Filtratqualität, war eine Polymerdosierung von ca. 18 bis 22 kg WS/Mg TR notwendig. Dies bedeutete eine deutliche Abnahme des Polymerbedarfs nach einer chemischen Klärschlammkonditionierung um ca. 40 %.

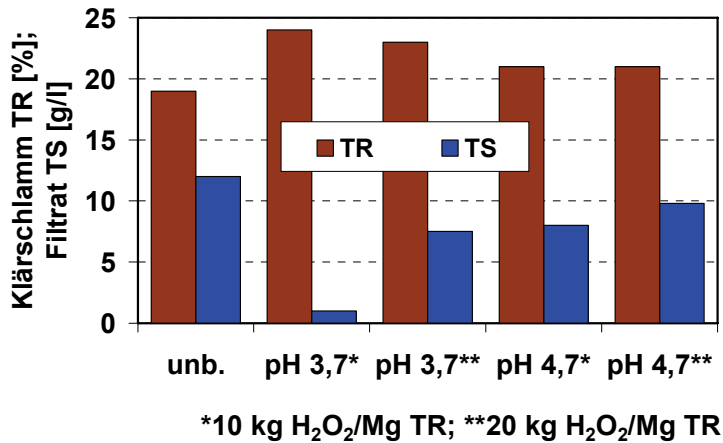


Abbildung 35: Klärschlammmentwässerung ABA #B, Dekanter mit 12 kg Polymer/Mg TR und $\Delta U/\text{min}$ 4,2

Abbildung 36 zeigt die Entwässerungsergebnisse mittels Kammerfilterpresse in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Zugabemenge von Wasserstoffperoxid. Die Polymerzugabe und auch der Betrieb der Kammerfilterpresse wurden bei allen Versuchen konstant gehalten. Ähnlich den Laborversuchen sowie der Entwässerung im Dekanter, zeigte sich, dass das Optimum bei einem pH-Wert von 3,7 verbunden mit einer Zugabe von 10 kg H₂O₂/Mg TR lag. Im Vergleich zum unbehandelten Schlamm konnte die TR-Konzentration um ca. 40 % gesteigert werden.

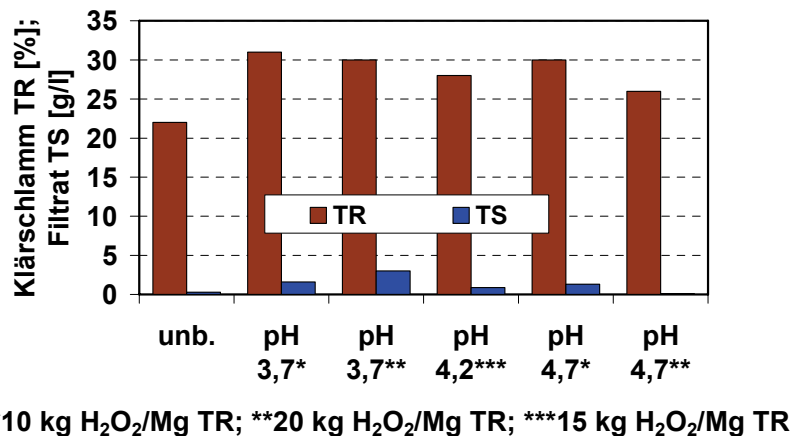


Abbildung 36: Klärschlammmentwässerung ABA #B, Kammerfilterpresse mit 10 kg Polymer/Mg TR, max. 16 bar

Abbildung 37 zeigt die Entwässerungsergebnisse der Bucher-Pressse im Vergleich zur Kammerfilterpresse und zum Dekanter in Abhängigkeit der chemischen Klärschlammkonditionierung. Durch die Bucher-Pressse war es möglich, die TR-Konzentration des unbehandelten Klärschlammes von ca. 22 % mit Kammerfilterpresse auf ca. 26 % mit Bucher-Pressse zu erhöhen. Nach einer chemischen Konditionierung konnte die TR-Konzentration von ca. 34 % mit Kammerfilterpresse auf ca. 41 % mit Bucher-Pressse erhöht werden.

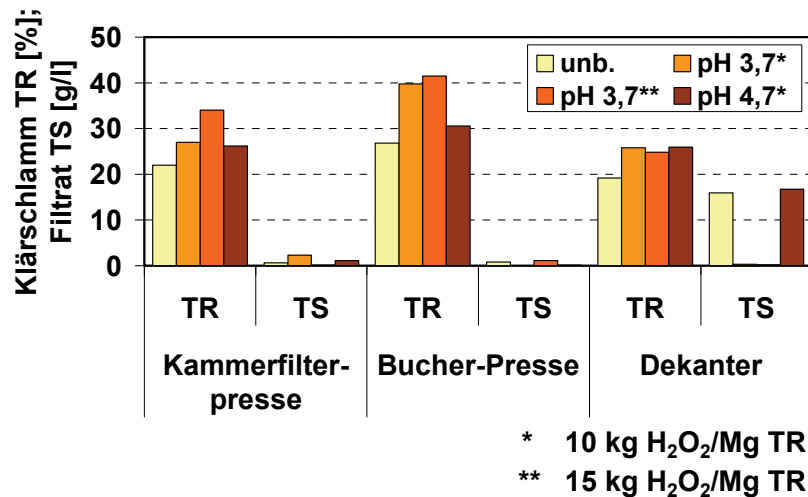


Abbildung 37: Klärschlamm-entwässerung, Klärschlamm ABA #B, Kammerfilterpresse mit 10 kg Polymer/Mg TR, Bucher-Pressse mit 8 kg Polymer/Mg TR, Dekanter mit 15 kg Polymer/Mg TR und $\Delta U/\text{min}$ 4,2

Durch die chemische Klärschlammkonditionierung kommt es zu einer Erhöhung der Phosphor-, Ammonium- und CSB-Konzentration im Filtrat- bzw. Zentratwasser, vgl. Tabelle 18.

Tabelle 18: Zusammensetzung des Filtratwassers nach 0,45 μm Filtration, Klärschlamm ABA #B, vgl. Anhang 20

	NH ₄ -N	CSB	Ca	Fe	Mg	P	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
unbehandelt	1.009	382	51	< 1	19	82	< 1
pH-Wert 3,7 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	1.169	721	848	19	182	279	5

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Analog zu den Laborversuchen konnte durch die **chemische Klärschlammbehandlung die Entwässerbarkeit mit allen untersuchten Entwässerungsagregaten verbessert werden**. Dabei sind die Entwässerungsergebnisse der Kammerfilterpresse direkt mit den TR(A)-Werten vergleichbar, vgl. Kapitel 7.2.7.

Beim Dekanter lag das Entwässerungsergebnis aufgrund des Maschinentyps unter, bei der Bucher-Pressse über den Werten der Kammerfilterpresse. Mit den statistischen Auswertungen, die mittels MODDE 7.0 erstellt wurden, lassen sich fol-

gende Zusammenhänge für die Entwässerung im Dekanter, innerhalb der in Tabelle 16 dargestellten Randwerte, ableiten:

- Variation pH-Wert
Bei gleicher Zugabemenge von Wasserstoffperoxid und konstantem Betrieb des Dekanters, d.h. konstante Polymerzugabe und Differenzdrehzahl, stieg, in Analogie zu den Laborergebnissen, mit abnehmenden pH-Wert die TR-Konzentration im entwässerten Klärschlamm, wobei gleichzeitig die TS-Konzentration im Filtrat sank, vgl. Kapitel 7.2.1.
- Variation Wasserstoffperoxid
Eine Veränderung der Zugabemenge von Wasserstoffperoxid hatte keinen signifikanten Einfluss auf die TR-Konzentration, wobei eine höhere Zugabemenge von Wasserstoffperoxid zu einer Erhöhung der TS-Konzentration führte, was, in Analogie zu den Laborergebnissen, auf eine Verschlechterung der Entwässerbarkeit hindeutet, vgl. Kapitel 7.2.3.
- Variation Durchsatz
Durch eine Erhöhung des Durchsatzes Q_{Schlamm} erhöhte sich die TR-Konzentration, verbunden mit einer gleichzeitigen Erhöhung der TS-Konzentration im Filtrat, wobei dieser Effekt auch in der Literatur beschrieben ist, vgl. ATV-DVWK M 366 (2000).
- Variation Polymer
Eine Erhöhung der Polymerzugabe führte zu einer Erhöhung der TR-Konzentration, einhergehend mit einer Verringerung der TS-Konzentration, wobei dieser Effekt auch in der Literatur beschrieben ist, vgl. ATV-DVWK M 366 (2000).
- Variation Differenzdrehzahl
Eine Verringerung der Differenzdrehzahl führte zu einer Erhöhung der TR-Konzentration, wobei gleichzeitig die TS-Konzentration stieg. Auch dieser Effekt ist in der Literatur beschrieben, vgl. ATV-DVWK M 366 (2000).

Die Bucher-Pressen erzielte eine im Vergleich zur Kammerfilterpresse höhere TR-Konzentration im entwässerten Klärschlamm, was auf die Konstruktion und die Betriebsweise, insbesondere der Wechsel zwischen Pressen und Auflockern, zurückzuführen ist, vgl. Anhang 4

Im Vergleich zum **unbehandelten Klärschlamm konnte die TR-Konzentration des entwässerten Klärschlammes um ca. 35 % (Dekanter - von 18 auf 24 %) bis zu ca. 55 % (Kammerfilterpresse - von 22 auf 34 %, Bucher-Pressen - von 26 auf 41 %) gesteigert werden.**

Durch die chemische Klärschlammbehandlung kam es zu einer **Veränderung des Filtrat- bzw. Zentratwassers**. Bedingt durch die Ansäuerung besitzt das Schlammwasser einen sauren pH-Wert sowie höhere Calcium- und Magnesiumkonzentrationen, im Vergleich zum Schlammwasser des unbehandelten Klärschlammes.

Es ist nicht zu erwarten, dass eine Neutralisation, bedingt durch den sauren pH-Wert des Schlammwassers, notwendig ist. Bei einem Faulschlammanfall von

55 g TR/(E·d) ergibt sich unter der Annahme einer Entwässerung von 3 auf 30 % TR ein Schlammwasseranfall von ca. 1,7 l/(E·d). Mit einer Zulaufmenge von 200 l/(E·d) ergibt sich ein Anteil von ca. 1 %. Unter der Annahme eines Abwassers mit einem pH-Wert von ca. 7,0 und einer Säurekapazität von 5 - 8 mmol/l würde sich bei Rückführung eines Schlammwassers mit einem pH-Wert von 4,0 die Säurekapazität um < 0,01 - 0,02 % verringern.

Es ist zu vermuten, dass sich Calcium zusammen mit dem während der Abwasserbehandlung entstehenden Kohlendioxid zu Calciumhydrogencarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) bindet, welches gelöst über die Wasserphase ausgetragen werden kann. Des Weiteren ist es möglich, dass sich Calcium in die Schlammflocke einlagert oder auch als Calciumsulfat ausfällt, vgl. Kapitel 7.2.2.

7.3.2 Klärschlamm ABA #E

Versuchsziel und -programm

Die Veränderung der Entwässerbarkeit sollte für den Klärschlamm der ABA #E bei einem pH-Wert von ca. 3,7 mit Zugabe von 10 kg H_2O_2 /Mg TR untersucht werden. Aufgrund der im Vergleich zum Klärschlamm der ABA #B geringen Eisenkonzentration, sollte die Möglichkeit einer zusätzlichen Dosierung von Fe^{2+} untersucht werden, vgl. Tabelle 19.

Tabelle 19: Untersuchungsmatrix, Klärschlamm ABA #E

pH-Wert	H_2O_2	Fe^{2+}
-	kg/Mg TR	kg/Mg TR
unbehandelter Klärschlamm	-	-
3,7	10	0
3,7	10	5
3,7	10	10

Versuchsergebnisse

Durch die Zugabe von Eisen verringerte sich die für die pH-Wert-Einstellung notwendige Säuremenge, vgl. Tabelle 20.

Tabelle 20: Säureverbrauch für die pH-Wert Absenkung, ABA #E

pH-Wert	Säureverbrauch
	kg H_2SO_4 /Mg TR
pH-Wert 3,7	≈ 245
pH-Wert 3,7 (nach Zugabe von 10 kg Fe^{2+} /Mg TR)	≈ 225

Abbildung 38 zeigt, dass bei allen Entwässerungsaggregaten durch eine chemische Klärschlammbehandlung die Entwässerung verbessert wurde, wobei die Un-

terschiede beim Dekanter mit lediglich 4 % TR relativ gering waren. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Zentratqualität des Dekanters mit > 10 g/l als sehr schlecht einzustufen ist.

Durch die Zugabe von Eisen konnte nur bei der Entwässerung mittels Bucher-Presse eine Erhöhung der TR-Konzentration erzielt werden.

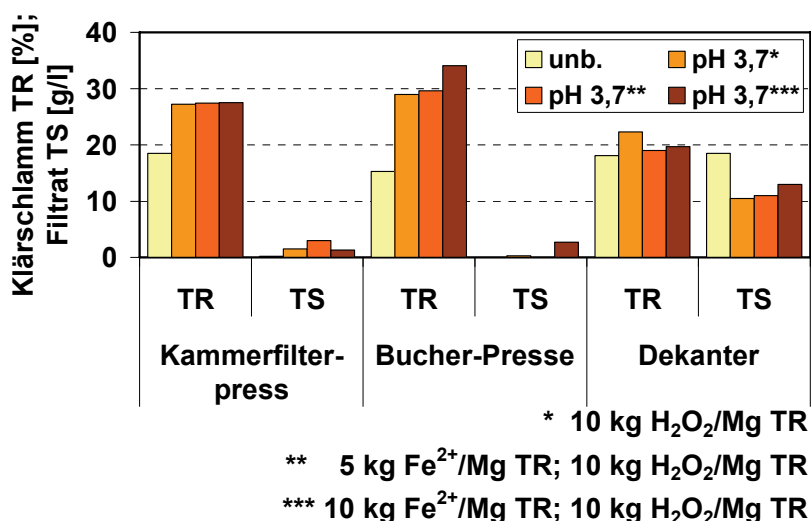


Abbildung 38: Klärschlamm entwässerung ABA #E, Kammerfilterpresse und Bucher-Presse mit 10 kg Polymer/Mg TR, Dekanter mit 15 kg Polymer/Mg TR und $\Delta U/\text{min}$ 4,2

Tabelle 21 enthält die Analyse des Filtrat- bzw. Zentratwassers, wobei durch die Eisenzugabe auch die Eisenkonzentration im Filtrat- bzw. Zentratwasser stieg.

Tabelle 21: Zusammensetzung des Filtratwassers nach 0,45 μm Filtration, Klärschlamm ABA #E

	NH ₄ -N	CSB	Ca	Fe	Mg	P	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
unbehandelt	830	251	14	< 1	4	46	< 1
pH-Wert 3,7 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	960	460	560	30	122	95	2
5 kg Fe ²⁺ /Mg TR pH-Wert 3,7 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	915	397	579	45	116	45	5
10 kg Fe ²⁺ /Mg TR pH-Wert 3,7 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	1.018	491	565	131	113	29	4

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Bedingt durch die Hydrolyse des Eisensulfat-Heptahydrats, vgl. Kapitel 2.3.2, und der damit verbundenen Freisetzung von H⁺-Ionen, vgl. Tabelle 20, konnte bei der pH-Wert-Absenkung Säure eingespart werden. Verglichen mit dem Klärschlamm der ABA #B war für eine pH-Wert-Einstellung von 3,7 etwas weniger Säure notwendig (ABA #B \approx 260 kg H₂SO₄/Mg TR, vgl. Tabelle 17).

Durch die chemische Klärschlammkonditionierung konnte eine Erhöhung des TR-Gehaltes von ca. 22 % beim Dekanter (von 18 auf 22 %) und ca. 42 % bei einer Entwässerung mittels Kammerfilterpresse (von 19 auf 27 %) erzielt werden.

Verglichen mit den Ergebnissen mit Klärschlamm der ABA #B konnte mit einem eisenhaltigen Klärschlamm eine weitergehende Optimierung der Entwässerbarkeit durch eine chemische Klärschlammkonditionierung erzielt werden, TR-Erhöhung um ca. 55 % bei Klärschlamm der ABA #B verglichen mit ca. 42 % bei Klärschlamm der ABA #E.

Die starke Zunahme bei Verwendung der Bucher-Presse ist darauf zurückzuführen, dass bei der Entwässerung des unbehandelten Klärschlammes aufgrund der schlechten Entwässerbarkeit keine Optimierung der Presse erfolgte, wodurch der TR-Gehalt sehr niedrig und unter den Ergebnissen der Kammerfilterpresse lag.

Durch die **Zugabe von Fe^{2+} konnte in Laborversuchen zwar der CST-Wert minimiert werden, vgl. Kapitel 7.2.1, allerdings zeigen die Ergebnisse der halotechnischen Versuchsanlage keine zusätzlichen signifikanten Verbesserungen der Klärschlamm-entwässerung.** Lediglich bei der Bucher-Presse konnte durch die Zugabe von Eisen eine Erhöhung um ca. 17 % erreicht werden (bei einer Zugabe von 10 kg Fe^{2+} /Mg TR).

Analog zu den Untersuchungen des Klärschlammes der ABA #B kam es im Filtrat- bzw. Zentratwasser zu einer leichten Erhöhung der Ammonium- und CSB-Konzentration sowie zu einer Rücklösung von Calcium und Magnesium, vgl. Kapitel 7.3.1. Des Weiteren kam es durch die Eisendosierung zu einer Erhöhung der Eisenkonzentration im Filtrat- bzw. Zentratwasser, was auf eine nicht ausreichende Dosierung von Wasserstoffperoxid zurückzuführen ist, vgl. Kapitel 7.2.3. Bei der Rückführung des Filtrat- bzw. Zentratwassers zur Abwasserbehandlungsanlage kann das gelöste Eisen die chemisch-physikalische Phosphorelimination unterstützen, wodurch Fällmittel eingespart werden kann.

7.4 Kostenkalkulation für die Umsetzung der chemischen Klärschlammkonditionierung

7.4.1 Darstellung der untersuchten Varianten und Annahmen

Im Rahmen eines Fallbeispiels wurden die Kosten für eine Umsetzung der chemischen Klärschlammkonditionierung, auch in Kombination mit zwei unterschiedlichen Entwässerungsaggregaten, auf der ABA #B untersucht, vgl. Kapitel 6.1.2.

Alle Anlagenteile sind für einen jährlichen Klärschlammfall von 1.200 Mg TR/a dimensioniert (Faulschlamm mit 3 % TR). Grundlage der Bemessung sind die in Kapitel 7.3.1 dargestellten Ergebnisse der Versuchsanlage, vgl. Tabelle 22.

Für die Kostenkalkulation wurden verschiedene Varianten untersucht, wobei zum einen Kosten für eine Erweiterung einer bestehenden Klärschlammbehandlung und zum anderen Kosten für eine komplette Neuinstallation, d.h. inklusive Entwässerungsaggregat, berechnet wurden, vgl. Tabelle 23 und Tabelle 24.

Tabelle 22: Erreichbare TR-Konzentrationen als Grundlage der Kostenkalkulation, Klärschlamm ABA #B

Konditionierung	Entwässerungs- aggregat	TR
		%
unbehandelt	Kammerfilterpresse	22
unbehandelt	Bucher-Presse	26
chem. Konditionierung pH-Wert 3,7; 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	Kammerfilterpresse	31
chem. Konditionierung pH-Wert 3,7; 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	Bucher-Presse	41

Tabelle 23: Variante A⁰ - C⁰ ⁽¹⁾ - Kostenkalkulation Ergänzung chemische Konditionierung

Variante A ⁰ bis Variante C ⁰ : Einbau der chemischen Klärschlammkonditionierung als Ergänzung der bestehenden Klärschlammbehandlung, Kosten für die Entwässerungseinheit (Kammerfilterpresse) werden <u>nicht</u> berücksichtigt	
Variante A ⁰	Status Quo
Variante B ⁰	Umsetzung chem. Konditionierung als Neubau
Variante C ⁰	Umsetzung chem. Konditionierung als Erweiterung, d.h. Nutzung vorhandener Bauwerke (Nacheindicker/ Vorlagebehälter) als Reaktor

Tabelle 24: Variante A^K ⁽²⁾ - C^B ⁽³⁾ - Kostenkalkulation gesamte Klärschlammbehandlung

Variante A ^K bis Variante C ^B : Gesamte Kostenkalkulation für die Klärschlammbehandlung inklusive chemischer Konditionierung und Entwässerungseinheit	
Variante A ^K	Status Quo, Entwässerung des „unbehandelten“ Klärschlammes mittels Kammerfilterpresse
Variante B ^K	Umsetzung chem. Konditionierung als Neubau, Entwässerung mittels Kammerfilterpresse
Variante C ^K	Umsetzung chem. Konditionierung als Erweiterung, d.h. Nutzung vorhandener Bauwerke (Nacheindicker/Vorlagebehälter) als Reaktor, Entwässerung mittels Kammerfilterpresse
Variante A ^B	Entwässerung des „unbehandelten“ Klärschlammes mittels Bucher-Presse
Variante B ^B	Umsetzung chem. Konditionierung als Neubau, Entwässerung mittels Bucher-Presse
Variante C ^B	Umsetzung chem. Konditionierung als Erweiterung, d.h. Nutzung vorhandener Bauwerke (Nacheindicker/Vorlagebehälter) als Reaktor, Entwässerung mittels Bucher-Presse

⁽¹⁾ 0 = ohne Entwässerungsaggregat⁽²⁾ K = Entwässerungsaggregat: Kammerfilterpresse⁽³⁾ B = Entwässerungsaggregat: Bucher-Presse

Die Gesamtkosten setzen sich aus den Investitions- und den Betriebskosten zusammen:

□ Investitionskosten

Nach einer Dimensionierung der notwendigen Behältergrößen sowie der zusätzlichen maschinentechnischen Ausrüstung wurden die Kosten über verschiedene Anfragen bei Firmen abgeschätzt, vgl. Anhang 14.

Die finanzmathematische Aufbereitung erfolgte nach den Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA 1998). Die Nutzungsdauer wurde mit $n = 15$ Jahren, der Realzinssatz mit $i = 3 \%$, angesetzt.

Die auf n Jahre verteilten Kapital- bzw. Jahreskosten errechnen sich aus den Investitionskosten durch Multiplikation mit dem Kapitalwiedergewinnungsfaktor (KFAKR) (LAWA 1998):

$$\text{KFAKR}(i;n) = \frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (\text{Gl.-7.1})$$

Mit $n = 15$ Jahren und einem Zins von 3% ergibt sich ein Wert von $\text{KFAKR}(3; 15) = 0,08377$, vgl. LAWA (1998).

□ Betriebskosten

Die Betriebskosten setzen sich vor allem aus den Chemikalienkosten, Kosten für die Elektrizität sowie den Wartungskosten zusammen, vgl. Anhang 14.

Einen Mehr- oder Minderaufwand in den Personalkosten wurde bei der Kostenkalkulation nicht berücksichtigt. Des Weiteren wurde bei allen Varianten vereinfacht davon ausgegangen, dass sich der Polymerbedarf nicht ändert und bei allen Varianten konstant bleibt.

Da durch die Volumenreduktion während der Klärschlammbehandlung Kosten bei der Klärschlammverwertung eingespart werden, wodurch eine Amortisierung der zusätzlichen Investitions- und Betriebskosten möglich wird, erfolgt eine gesonderte Aufstellung dieser Kostenposition.

7.4.2 Kalkulation und Vergleich der Jahreskosten

Tabelle 25 und Tabelle 26 enthalten eine Zusammenstellung der gesamten Jahreskosten, ermittelt aus den Investitions- sowie den Betriebs- und Entsorgungskosten.

Der Vergleich der Var. A^0 - Var. C^0 zeigt, dass sich die zusätzlichen Investitionskosten für den Neubau (Var. B^0) einer chemischen Klärschlammkonditionierung nach ca. 9 Jahren amortisieren. Bei einem Umbau von vorhandenen Ausrüstungsteilen (Var. C^0) verringert sich dieser Zeitraum auf ca. 2,5 Jahre, vgl. Tabelle 25.

Tabelle 26 zeigt die Ergebnisse der Kostenkalkulation für eine Umsetzung einer chemischen Klärschlammkonditionierung in Kombination mit den Kosten für das Entwässerungsaggregat. Aufgrund der Kosteneinsparungen durch die zusätzliche Klärschlammbehandlung amortisieren sich die höheren Jahreskosten bereits nach

2,5 bis 8 Jahren. Bedingt durch die Erzielung einer höheren TR-Konzentration in Kombination mit der Bucher-Presse können höhere jährliche Einsparungen erzielt werden, wobei dies aufgrund der leicht höheren Jahreskosten nicht signifikant auf den Amortisierungszeitraum auswirkt, vgl. Var. C^K und Var. C^B.

Tabelle 25: Vergleich der Jahreskosten der Varianten A⁰ - C⁰

		Var. A ⁰	Var. B ⁰	Var. C ⁰
Investitionskosten	€	-	364.124	154.310
Invest. × KFAKR	€/a	-	30.503	12.927
Betriebskosten	€/a	-	35.025	35.025
Entsorgungskosten	€/a	300.000	194.118	194.118
Gesamtkosten	€/a	300.000	259.646	242.070
Einsparung gegenüber Var. A ⁰	€/a	-	40.354	57.930
Amortisierungszeitraum*	a	-	ca. 9	ca. 2,5

*Division der Investitionskosten durch die jährliche Einsparung

Tabelle 26: Vergleich der Jahreskosten der Varianten A^K - C^B

		Var. A ^K	Var. B ^K	Var. C ^K	Var. A ^B	Var. B ^B	Var. C ^B
Investitionskosten	€	344.453	699.778	492.164	421.453	783.378	571.364
Invest. × KFAKR	€/a	28.854	58.618	41.227	35.304	65.621	47.861
Betriebskosten	€/a	81.852	115.425	115.425	74.652	108.225	108.225
Entsorgungskosten	€/a	300.000	194.118	194.118	253.846	160.976	160.976
Gesamtkosten	€/a	410.706	368.161	350.770	363.802	334.822	317.062
Einsparung	€/a	-	42.545	59.936	46.904	75.884	93.644
Amortisierungszeitraum*	a	-	ca. 8	ca. 2,5	ca. 2	ca. 6	ca. 2,5

*berechnet aus der Differenz der Investitionskosten mit Var. A^K dividiert durch die jährliche Einsparung

Durch die Umsetzung der chemischen Klärschlammkonditionierung, in Abhängigkeit der Art der Umsetzung, d.h. Neubau oder Erweiterung, ist eine Einsparung von ca. 10 bis 15 % bezogen auf Variante A^K möglich. Durch die Kombination mit der Bucher-Presse kann diese auf bis zu 23 % erhöht werden, vgl. Abbildung 39.

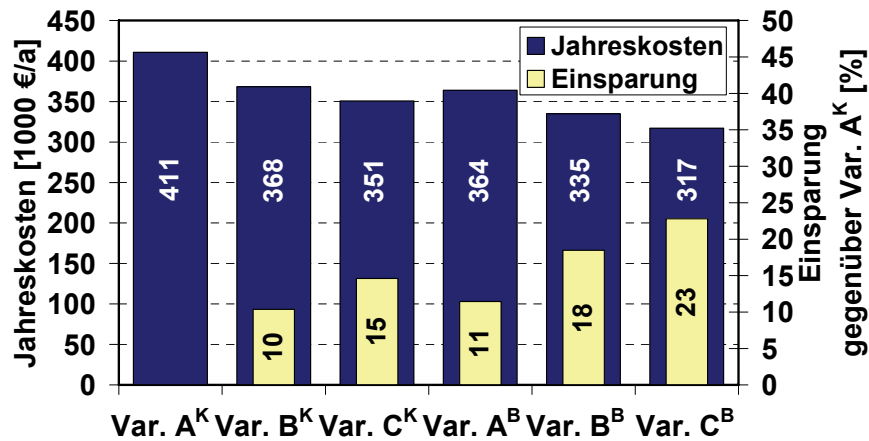


Abbildung 39: Gegenüberstellung der Jahreskosten der einzelnen Varianten bei Entsorgungskosten von 55 €/m³ sowie die Einsparung gegenüber Var. A^K

Am Beispiel der Var. B^K wurde untersucht, ab welchen Entsorgungskosten eine chemische Konditionierung die Jahreskosten der Variante A^K unterschreitet, wozu die Entsorgungskosten zwischen 20 und 80 €/m³ variiert wurden. Die TR-Konzentration des entwässerten Klärschlammes wurde hierbei nicht verändert. Als Gewinnschwelle (Break-even-Point) wurden Entsorgungskosten von ca. 32 €/m³ ermittelt, vgl. Abbildung 40.

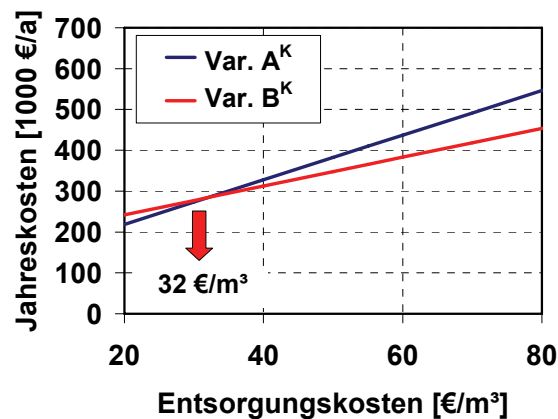


Abbildung 40: Entwicklung der Jahreskosten in Abhängigkeit der Entsorgungskosten am Beispiel der Variante B^K, TR-Konzentration des entwässerten Klärschlammes: 34 %

Um den Einfluss der TR-Konzentration auf die Jahreskosten zu untersuchen, wurde diese für Variante B^K zwischen 22 und 50 % variiert. Die Entsorgungskosten wurden dabei mit 55 €/m³ als konstant angenommen. Abbildung 41 zeigt, dass mit zunehmender TR-Konzentration die Jahreskosten abnehmen. Ab einer TR-Konzentration von ca. 28 % liegen die Jahreskosten der Variante B^K unter denen von Variante A^K. Dort liegt somit die Gewinnschwelle bei der Variation der TR-Konzentration.

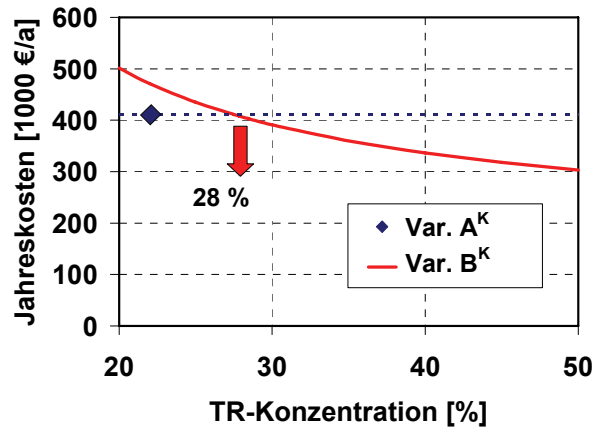


Abbildung 41: Entwicklung der Jahreskosten in Abhängigkeit der erreichten TR-Konzentration am Beispiel der Variante BK, angenommene Entsorgungskosten: 55 €/m³

7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur chemischen Klärschlammkonditionierung

7.5.1 Reaktionsmechanismen der chemischen Klärschlammkonditionierung

Sowohl im Labormaßstab als auch in halbertechnischen Versuchen wurden die Veränderung der Klärschlammmentwässerbarkeit sowie die Reaktionsmechanismen einer chemischen Konditionierung untersucht.

Kern des Verfahrens ist eine Kombination aus pH-Wert-Absenkung und Zugabe von Wasserstoffperoxid:

pH-Wert-Absenkung

Durch eine pH-Wert-Absenkung des Faulschlammes auf einem pH-Wert von ca. 3,0 geht ein Teil des Eisens in Lösung. Aufgrund der reduzierenden Bedingungen während der anaeroben Stabilisierung liegt Eisen als Fe²⁺ vor. Die Eisenkonzentration wird dabei maßgebend durch die verwendeten Fällmittel während der Abwasserbehandlung beeinflusst.

Zugabe von Wasserstoffperoxid

In Verbindung mit dem gelösten Fe²⁺-Ionen kann mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid eine Fenton-Reaktion ausgelöst werden, wodurch Hydroxylradikale entstehen.

Durch diese Reaktion kam es zu einer Veränderung der Schlammflocke, sichtbar im mikroskopischen Bild sowie indirekt nachweisbar durch eine Veränderung im Entwässerungsverhalten.

Neben einer Veränderung der organischen Struktur, nachgewiesen durch eine Abnahme der gelösten Protein-Konzentration, erfolgte eine Veränderung der anorganischen Bestandteile. Einhergehend mit der Rücklösung von Fe²⁺ bildet sich durch Oxidation Fe³⁺, welches als Eisen-Hydroxo-Komplex zusammen mit Phosphor, aber auch mit weiteren negativ geladenen Substanzen, ausfallen kann.

Untersuchungen mit alternativen Oxidationsmitteln wie z.B. Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorit sowie mit verschiedenen Zugabemengen von Eisen, sowohl als Fe^{2+} als auch als Fe^{3+} , haben gezeigt, dass eine Reduktion des CST-Wertes nicht allein auf eine Bildung von Eisen-Hydroxo-Komplexen zurückzuführen ist.

Die Kombination aus pH-Wert-Absenkung und Zugabe von Wasserstoffperoxid führt somit zu einer Aktivierung des im Faulschlamm enthaltenen Eisens, welches eine Veränderung der Klärschlammstruktur, d.h. der organischen und anorganischen Bestandteile, bewirkt.

Bedingt durch die Notwendigkeit einer Rücklösung von Eisen, ist eine Anwendung insbesondere für Klärschlämme sinnvoll, die durch eine Zugabe von Eisensalzen während der Abwasserbehandlung „höhere“ Eisenkonzentrationen aufweisen.

Die chemische Klärschlammkonditionierung bewirkt eine deutliche Verbesserung der Entwässerbarkeit, nachgewiesen im Labor durch eine Minimierung des CST-Wertes sowie eine Erhöhung des TR(A)-Wertes, sowie in halbtechnischen Versuchen durch eine Erhöhung der TR-Konzentration nach einer Entwässerung in einem Dekanter, in einer Kammerfilterpresse sowie mittels Bucher-Pressen.

Abhängig vom Klärschlammtyp (eisen- oder aluminiumhaltig) konnte die TR-Konzentration durch eine chemische Konditionierung um 42 bis 55 % bei einer Entwässerung in einer Kammerfilterpresse oder mittels Bucher-Pressen, gesteigert werden.

Des Weiteren führte die chemische Klärschlammkonditionierung zu einer Veränderung des Rücklaufwassers insbesondere bezüglich des pH-Wertes sowie der gelösten Calcium- und Magnesium-Konzentrationen.

7.5.2 Ökonomische Chancen einer Umsetzung

Bedingt durch eine Verbesserung der Klärschlamm-entwässerbarkeit bewirkt die Erhöhung der TR-Konzentration eine Volumenreduktion des entwässerten Klärschlammes. Durch die Volumenreduktion können Kosten für den Klärschlammtransport und der Klärschlammverwertung unter der Annahme, dass die Kosten nach m^3 Klärschlamm ermittelt werden, eingespart werden.

Der Kosteneinsparung stehen zusätzliche Investitions- und Betriebskosten gegenüber. Für ein Fallbeispiel einer Abwasserbehandlungsanlage mit 90.000 EW konnte gezeigt werden, dass eine Amortisierung der zusätzlichen Kosten bei einer Erweiterung einer bestehenden Klärschlammbehandlung nach ca. 2,5 - 4 Jahren möglich ist. Bei einem Neubau erhöht sich der Amortisierungszeitraum auf ca. 6 bis 9 Jahre, abhängig vom Entwässerungsaggregat.

Die untersuchte chemische Klärschlammkonditionierung bietet somit das Potential einer Kosteneinsparung bei der Klärschlammbehandlung, wobei eine Anwendung insbesondere für schlecht entwässerbare Faulschlämme von Interesse ist.

8 Ergebnisse und Diskussion der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche durch nasschemische Verfahrenstechniken

8.1 Herkunft und Charakteristika der Klärschlammaschenproben

Tabelle 27 enthält eine anonymisierte Zusammenstellung der Zusammensetzung der untersuchten Klärschlammaschenproben nach Königswasseraufschluss (DIN EN 13346 2000) und Analyse mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998), vgl. Kapitel 6.1.3.

Tabelle 27: Zusammensetzung der Klärschlammaschen nach Königswasseraufschluss und Analyse mittels ICP-OES, vgl. DIN EN 13346 (2000), DIN EN ISO 11855 (1998)

Bezeichnung	P	Al	Fe	Ca	Mg	Zn	Cu
	g/kg m_T						
Asche #A	85	114	22	90	12	2,1	1,1
Asche #B	110	80	15	146	18	2,8	1,0
Asche #C	78	49	129	97	12	2,8	0,8
Asche #D	80	40	138	145	11	1,8	1,9
Asche #E	100	53	120	151	19	2,8	0,7
Asche #F	90	55	87	119	17	3,5	0,9
Asche #G	92	34	100	136	11	3,0	2,3
Asche #H	72	72	115	91	10	2,5	0,7
Asche #I	40	36	132	235	14	1,3	0,4
Asche #J	26	59	23	122	6	0,9	0,3
Asche #K	51	59	107	84	-	2,4	0,7
Asche #L	66	109	22	235	7	0,5	0,7
Asche #M	86	42	86	154	14	2,1	1,1
Asche #N	32	21	66	232	10	3,2	0,3
Asche #O	43	41	110	250	18	10,4	0,8

Die Erfassung der Genese des Klärschlammes, d.h. die Art der Abwasserbehandlung, war nur bedingt und teilweise möglich, da meist eine Vielzahl unterschiedlicher Schlämme verbrannt werden. Ausnahmen sind die auf großen Abwasserbehandlungsanlagen installierten Verbrennungsanlagen, wobei der Einfluss der Abwasserbehandlung auf die Aschenzusammensetzung bereits weitgehend von WIEBUSCH (1999) aber auch von HELMERS UND WIPPLER (1999) untersucht wurde, vgl. Kapitel 4.3.6.

Der Trockenrückstand (m_T), vgl. DIN EN 12880 (2000) sowie Kapitel 6.1.3, aller untersuchter Klärschlammaschen lag im Mittel bei ca. 99 % bei einem Glühverlust

(GV), vgl. DIN EN 12879 (2000) sowie Kapitel 6.1.3, von im Mittel 0,1 %, vgl. Abbildung 42.

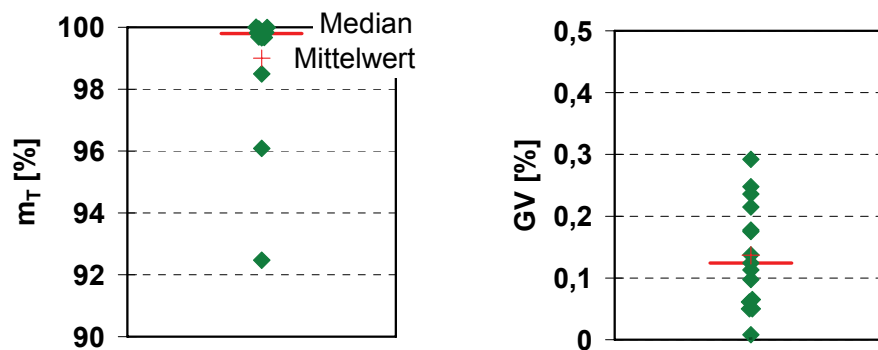


Abbildung 42: Darstellung des Trockenrückstandes (m_T) und des Glühverlustes (GV) der untersuchten Aschen im Scattergram

Da durch den Aufschluss mit Königswasser die Silicate nicht erfasst werden, wurden diese über eine Massenbilanz abgeschätzt, unter der Annahme, dass die Hauptbestandteile Silicium, Calcium, Eisen, Aluminium und Phosphor, jeweils in der Oxidform, 100 % ergeben müssen. Die Nebenbestandteile (Schwermetalle) mit Konzentrationen $\ll 1$ % wurden hierbei vernachlässigt.

Analysen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (SAWYER ET AL. 1994), durchgeführt vom Fachbereich Materialwissenschaft der TU Darmstadt (Fachgebiet Chemische Analytik), der Aschen #A und #C konnten die Ergebnisse der Siliciumkonzentration ± 1 % bestätigen.

Abbildung 43 zeigt die Verteilung der Gehalte der Hauptbestandteile in einem Box-Plot-Diagramm. Durch die Länge der Box wird der Bereich dargestellt in die 50 % aller Werte fallen. Der Vergleich zeigt, dass die Gehalte von Eisen- und Calciumoxid einen größeren Schwankungsbereich innerhalb des 25 bis 75 Perzentils aufweisen als Aluminiumoxid. Der obere Ausreißer beim Siliciumdioxid wurde verursacht durch Asche #J.

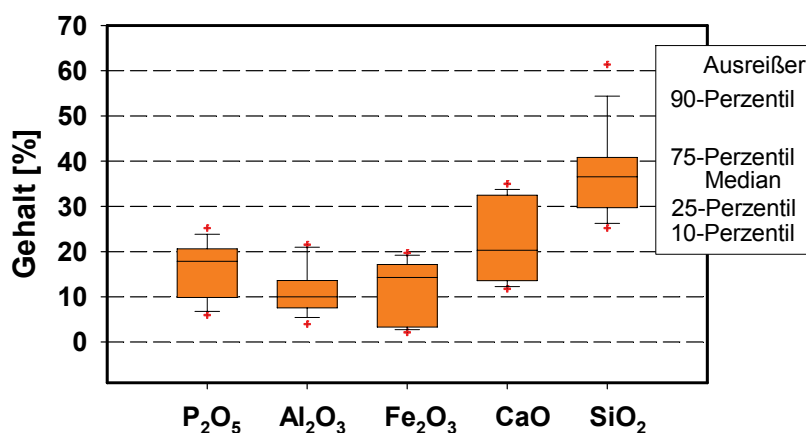


Abbildung 43: Darstellung der Hauptbestandteile der Klärschlammmaschen im Box-Plot-Diagramm

In Abbildung 44 sind die Stoffe Calciumoxid, Eisenoxid und Aluminiumoxid in einem Dreistoffdiagramm aufgetragen. Das Diagramm zeigt, wie sich die drei dar-

gestellten Stoffe prozentual für die jeweilige Asche aufteilen, d.h. für jede Aschenprobe beträgt die Summe von Calcium-, Eisen- und Aluminiumoxid 100 %.

Nach dem Diagramm lassen sich bezüglich der Aluminium- und Eisenkonzentration zwei Aschentypen klassifizieren:

- „**Aluminiumasche**“ - Eine Asche, die sich durch ihren hohen Aluminiumgehalt (Al_2O_3 Anteil > 35 %) in Verbindung mit einem geringen Eisengehalt (Fe_2O_3 Anteil < 10 %) auszeichnet, die sich auch in der gräulichen Aschenfärbung widerspiegelt.
- „**Eisenasche**“ - Eine Asche, die sich durch ihren hohen Eisengehalt (Fe_2O_3 Anteil > 25 %) auszeichnet, die sich auch in der rot-bräunlichen Aschenfärbung widerspiegelt.

Bei allen Aschen liegt der Calciumoxidanteil (CaO) zwischen 30 und 70 %, wobei sowohl der Eisen- als auch der Aluminiumoxidanteil über diese Streubreite variieren.

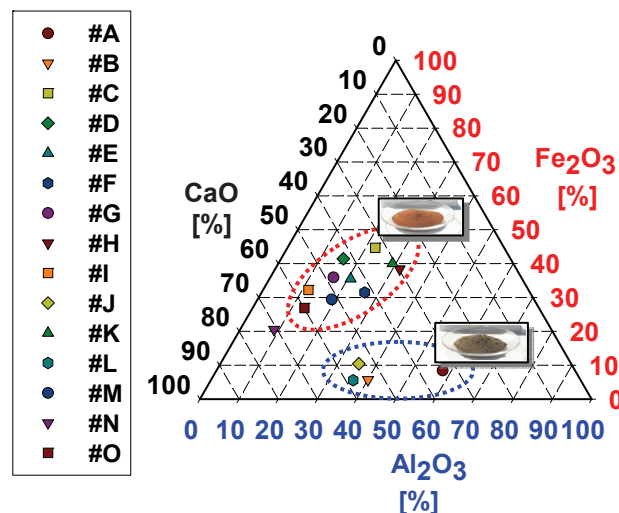


Abbildung 44: Darstellung der Verteilung von Calcium, Eisen und Aluminium in Klärschlammmaschen im Dreistoffdiagramm sowie deren charakteristische Färbung

Um jahreszeitlich bedingte Schwankungen in der Klärschlammmaschenzusammensetzung zu erfassen, wurde Asche #A über ein Jahr regelmäßig beprobt. Bei den Proben handelt es sich jeweils um Mischproben eines Monats, bestehend aus täglichen Einzelproben. Die Analyse der Aschen erfolgte nach Königswasseraufschluss (DIN EN 13346 2000) mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11855 1998). Abbildung 45 zeigt den Jahresgang für die Elemente Phosphor, Aluminium und Eisen. Der Vergleich von Phosphor und Aluminium zeigt, dass beide Kurven direkt korrelieren, was auf die Zufuhr des aluminiumhaltigen Fällmittels zur Phosphorelimination zurückzuführen ist.

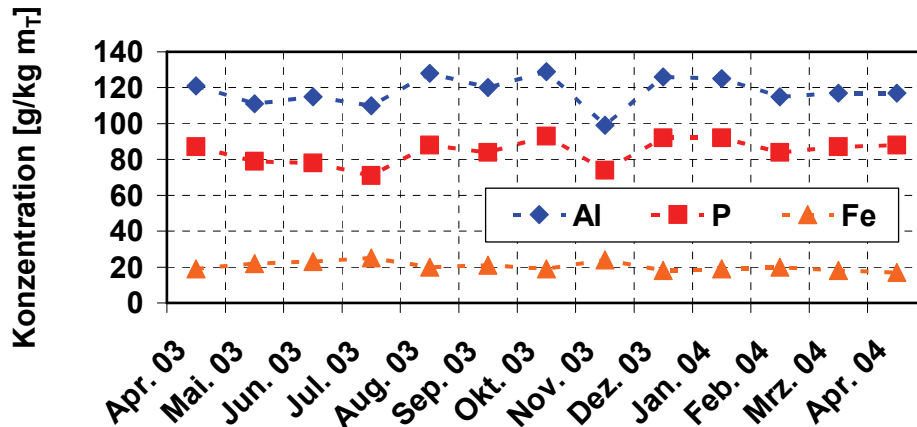


Abbildung 45: Jahresgang Asche #A für Aluminium, Phosphor und Eisen

Für eine Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche sind diese Schwankungen nicht signifikant, da nicht zu erwarten ist, dass sie einen Einfluss auf die Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor haben.

8.2 Ergebnisse der Elutionsversuche

8.2.1 Elutionsversuche zur Identifikation der Umlagerungsprozesse während der Klärschlammverbrennung mittels Reinsubstanzen

Versuchsziel und -programm

Die Monoverbrennung von Klärschlamm bei ca. 850°C bedingt eine annähernd vollständige Verbrennung bzw. Entfernung der organischen Substanz, vgl. Kapitel 8.1, wodurch es zu Umlagerungsprozesse der anorganischen Bestandteile kommen kann. Durch die Umlagerungsprozesse kann sich das Rücklöseverhalten der einzelnen Elemente, insbesondere von Phosphor, im Vergleich zum Klärschlamm signifikant verändern.

Es wurde vermutet, dass für eine Umlagerung und Rücklösung von Phosphor vor allem die Elemente Calcium, Eisen und Aluminium von Bedeutung sind. Um das prinzipielle Lösungsverhalten zu untersuchen, sollten deshalb Versuche mit Reinsubstanzen durchgeführt werden, vgl. Kapitel 6.2.3.

Unter der vereinfachten Annahme, dass Phosphor im Klärschlamm als Aluminium-, Eisen-, oder Calciumphosphat vorliegt, vgl. BAUMANN (2003), sollte die Löslichkeit der Reinsubstanzen bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht werden. Da durch eine thermische Behandlung eine Bildung von Aluminium-, Eisen- und Calciumoxid möglich ist, sollten ebenfalls die Löslichkeiten ermittelt werden, vgl. Kapitel 6.2.3.

Zur Erfassung möglicher Umlagerungsprozesse sollten Glühversuche im Muffelofen erfolgen. Als Ausgangsmaterial für die Glühversuche wurden zwei Reinsubstanzgemische, vgl. Kapitel 8.1 (Eisen- bzw. Aluminiumasche), Eisenphosphat-Calciumcarbonat-Siliciumdioxid sowie Aluminiumphosphat-Calciumcarbonat-Siliciumdioxid, als Modellklärschlämme zusammengestellt, vgl. Kapitel 7.2.2, SCHIRMER (1998), BAUMANN (2003). Nach einer thermischen Behandlung wurde

das veränderte Rücklöseverhalten von Eisen, Aluminium, Calcium und Phosphor untersucht, vgl. Kapitel 6.2.3.

Um den Einfluss der Temperatur sowie die Bedeutung von Calcium für die Umlagerungsprozesse zu erfassen, sollte eine Variation dieser Parameter erfolgen.

Ziel war es, mögliche prinzipielle Umlagerungsprozesse von Eisen, Aluminium, Calcium und Phosphor während einer thermischen Klärschlammbehandlung über ein verändertes Lösungsverhalten aufzuzeigen.

Versuchsergebnisse

Abbildung 46 zeigt das Löseverhalten von Eisen-, Aluminium-, und Calciumphosphat der Reinsubstanzen bei unterschiedlichen pH-Werten. Es ist zu erkennen, dass ab einem pH-Wert von ca. 5 zunächst Calciumphosphat in Lösung ging, gefolgt von Aluminiumphosphat ab einem pH-Wert von ca. 3 sowie Eisenphosphat ab einem pH-Wert von ca. 1,5.

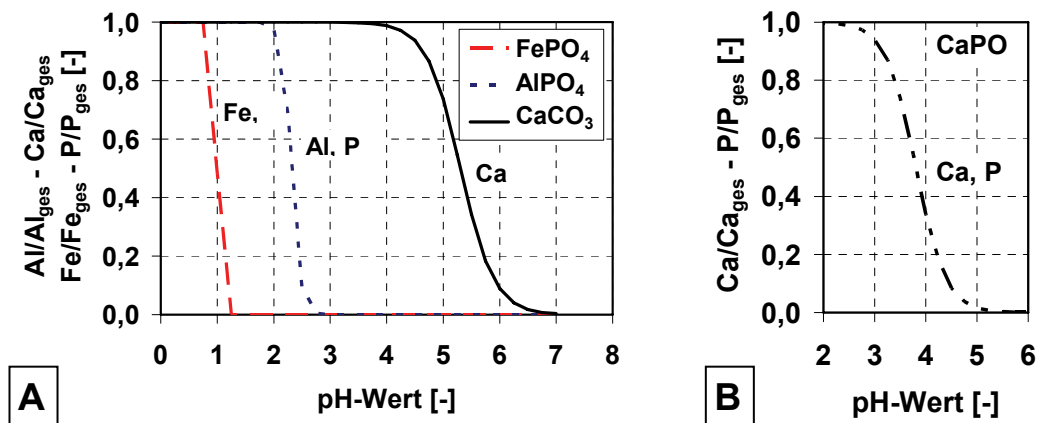


Abbildung 46: Löslichkeit von Aluminium-, Eisen- und Calciumphosphat bei unterschiedlichen pH-Werten, eingestellt mit HCl, Gemische aus Reinsubstanzen: A: Aluminiumphosphat und Calciumcarbonat sowie Eisenphosphat und Calciumcarbonat; B: Calciumphosphat und Calciumcarbonat

Abbildung 47 zeigt die Löslichkeit von Aluminium-, Calcium- und Eisenoxid. In 2 mol/l Salzsäure gingen lediglich ca. 5 % Aluminium und ca. 3 % Eisen in Lösung, wobei Calcium vollständig gelöst wurde. Abbildung 47 zeigt auch die alkalische Reaktion, die bei einer Lösung in v.e. Wasser einen pH-Wert > 13 bedingte, sowie die Pufferwirkung des Calciumoxids.

Im Alkalischen (1 mol/l Natronlauge) lag die Löslichkeit sowohl von Aluminium als auch von Eisen und Calcium << 1 %.

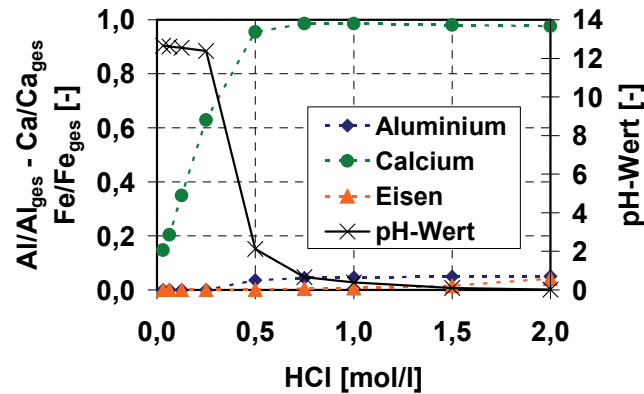


Abbildung 47: Rücklösung von Aluminium, Calcium und Eisen bei Lösung in HCl mit unterschiedlicher Säurekonzentration bei Verwendung von Reinsubstanzen (Aluminium-, Calcium- und Eisenoxid)

Abbildung 48 zeigt das Lösungsverhalten bei unterschiedlichen pH-Werten von Reinsubstanzgemischen nach Glühen im Muffelofen. Nach einer Elution mit 2 mol/l Salzsäure betrug die Rücklösung von Eisen < 10 % und von Aluminium < 20 %, wobei es gleichzeitig zu einer annähernd vollständigen Rücklösung von Phosphor kam. Ebenso ging Calcium vollständig in Lösung.

Nach einer alkalischen Elution mit 1 mol/l Natronlauge lag die Rücklösung bei allen Proben sowohl für Phosphor, Calcium, Aluminium als auch Eisen << 1 %.

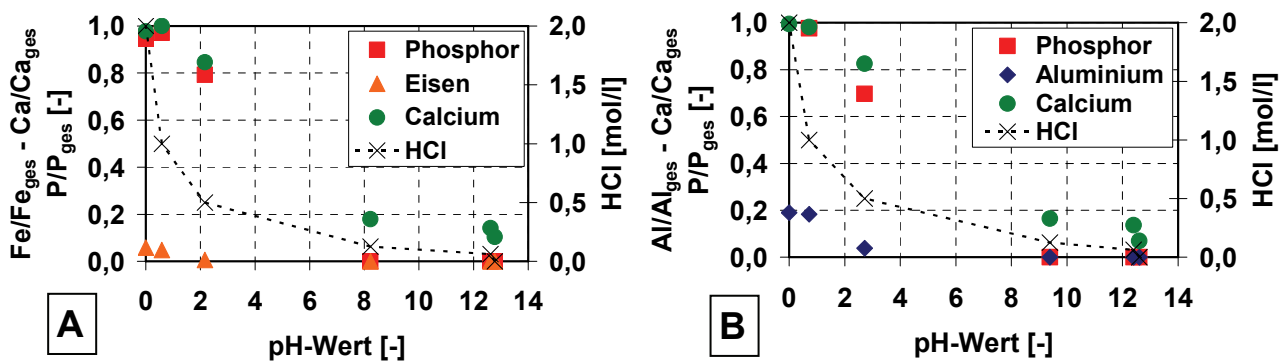


Abbildung 48: Rücklösung von Eisen bzw. Aluminium sowie Calcium und Phosphor nach Glühen (ca. 900 °C) von Reinsubstanzen und Lösung in HCl mit unterschiedlicher Säurekonzentration, A: Eisenphosphat, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid; B: Aluminiumphosphat, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid

Abbildung 49 zeigt die Rücklösung von Aluminium, Calcium und Phosphor bei unterschiedlichen Glühtemperaturen sowie bei einem unterschiedlichen Verhältnis von Phosphor zu Calcium.

Durch eine Temperaturerhöhung kam es sowohl bei einer sauren als auch bei einer alkalischen Elution, zu einer Erniedrigung der Rücklösung von Aluminium. Die Rücklösung von Phosphor wurde durch die Temperaturerhöhung nur im Alkalischen signifikant verändert.

Bei einer höheren Zugabemenge von Calcium kam es im Alkalischen zu einer Verringerung der Rücklösung von Phosphor, bis zu einer Rücklöserate von lediglich < 1 % bei 900°C. Gleichzeitig kam es im Sauren unabhängig von der Behand-

lungstemperatur und dem Calciumgehalt zu einer annähernd vollständigen Rücklösung von Phosphor.

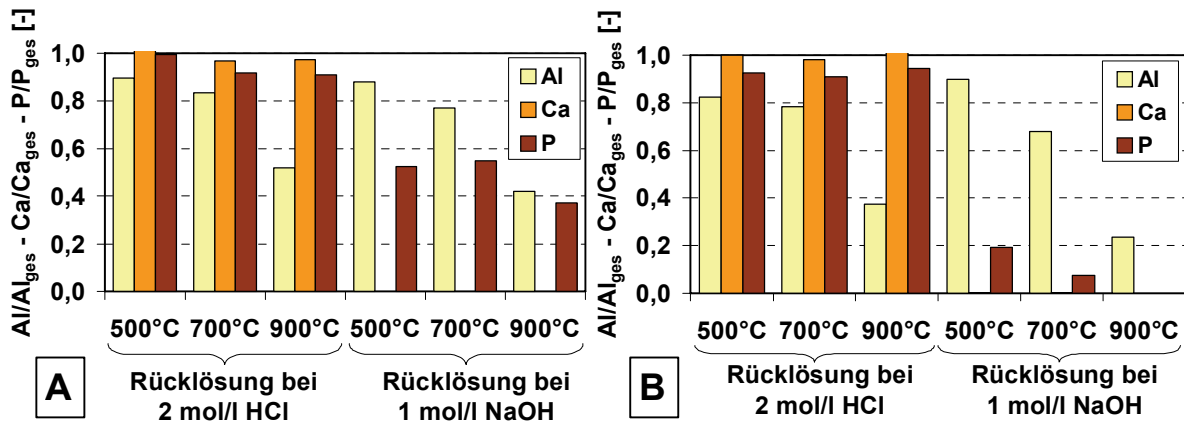


Abbildung 49: Rücklösung von Aluminium sowie Calcium und Phosphor nach Glühen bei 500, 700 und 900°C von Reinsubstanzen (Aluminiumphosphat, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid), A: $\text{P}_{\text{ges}}/\text{Ca}_{\text{ges}} \approx 1 \frac{1}{2}$ [mol/mol]; B: $\text{P}_{\text{ges}}/\text{Ca}_{\text{ges}} \approx \frac{3}{4}$ [mol/mol]

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

SCHIRMER (1998) zeigte durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen von verschiedenen Klärschlammaschen, dass durch die Verbrennung vor allem die kristallinen Strukturen Quarz, Hämatit (Fe_2O_3) sowie Whitlockit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) und Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) nachweisbar sind. In Brennxperimenten mit Reinsubstanzen konnte SCHIRMER (1998) die Bildung eines Calciumphosphates und Anorthit aufzeigen bei Veraschung eines Gemisches aus Aluminiumphosphat, Calciumcarbonat und Quarz. Ebenso konnte er die Bildung eines Calciumphosphates und Hämatit bei Veraschung eines Gemisches aus Eisenphosphat und Calciumcarbonat nachweisen. Als Calciumphosphatphase wies er sowohl Whitlockit als auch Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) nach, wobei er vermutet, dass die Entstehung von den Verbrennungsbedingungen beeinflusst wird.

Die Untersuchungen von SCHIRMER (1998) konnten in den experimentellen Arbeiten durch das veränderte Löslichkeitsverhalten bestätigt werden.

Während der thermischen Behandlung von Aluminiumphosphat-Calciumcarbonat-Siliciumdioxid sowie von Eisenphosphat-Calciumcarbonat-Siliciumdioxid-Gemischen können sich **in Säure schwerlösliche Eisen- und Aluminiumoxide** bilden.

Gleichzeitig lässt das Lösungsverhalten von Phosphor und Calcium darauf schließen, dass unabhängig vom Aschentyp (Aluminium- oder Eisenasche) eine Umlagerung von Phosphor mit einer **Bildung von Calciumphosphat** einhergeht, wobei eine Abhängigkeit von der Glühstemperatur und dem Verhältnis Phosphor zu Calcium festgestellt werden konnte. Bedeutend hierbei ist, dass Calciumphosphat lediglich im Sauren gelöst werden kann, vgl. STUMM UND MORGAN (1996).

8.2.2 Untersuchungen zur Abhängigkeit des pH-Wertes

Versuchsziel und -programm

Ausgehend von den Untersuchungen mit Reinsubstanzen, vgl. Kapitel 8.2.1, sollte eine Untersuchung des Rücklöseverhaltens von Phosphor sowie der Metalle aus Klärschlammasche bei unterschiedlichen pH-Werten und Elutionslösungen erfolgen, Kapitel 6.2.3.

Ziel war die Erfassung des Rücklöseverhaltens von Phosphor und den Metallen, insbesondere unter dem Aspekt einer Phosphorrückgewinnung, sowie die Erfassung des im Vergleich zum Klärschlamm veränderten Rücklöseverhaltens.

Versuchsergebnisse

Bei den Elutionsversuchen mit v.e. Wasser konnte keine signifikante Rücklösung von Phosphor festgestellt werden. Die Rücklöseraten bezogen auf dem Gesamtgehalt nach Königswasseraufschluss lagen für alle Aschen $\ll 1\%$, vgl. Abbildung 50. Abbildung 50 enthält des Weiteren eine Darstellung des pH-Wertes nach einer Elution mit v.e. Wasser, wobei mit einem Mittelwert des pH-Wertes von 10,4 die überwiegende Anzahl der Aschen alkalisch reagierten.

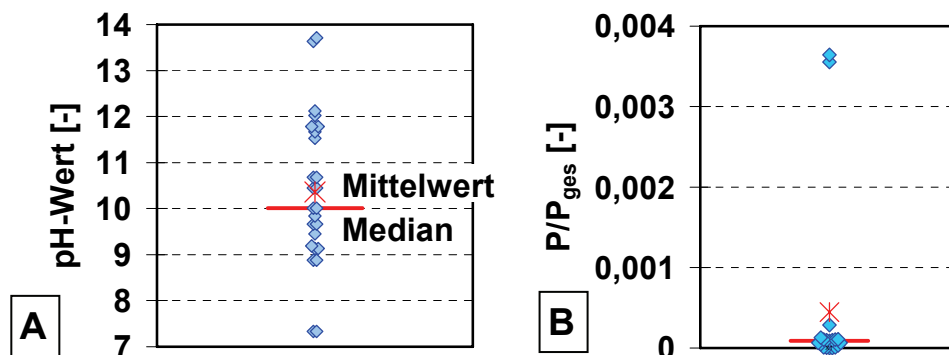


Abbildung 50: Darstellung des pH-Wertes (A) und der Rücklösung von Phosphor (B) aus Klärschlammasche (Aschen #A bis #O) nach Elution mit v.e. Wasser als Scattergramm

Abbildung 51 zeigt den pH-Wert nach einer sauren Elution der Klärschlammaschen mit unterschiedlich konzentrierten Salzsäurelösungen, wobei mit zunehmender Säurekonzentration der pH-Wert sank. Des Weiteren wird die unterschiedliche Pufferung der Aschen deutlich, z.B. ist erkennbar, dass der pH-Wert nach Elution mit einer 0,1 mol/l HCl je nach Asche zwischen ca. 4 und 10 lag.

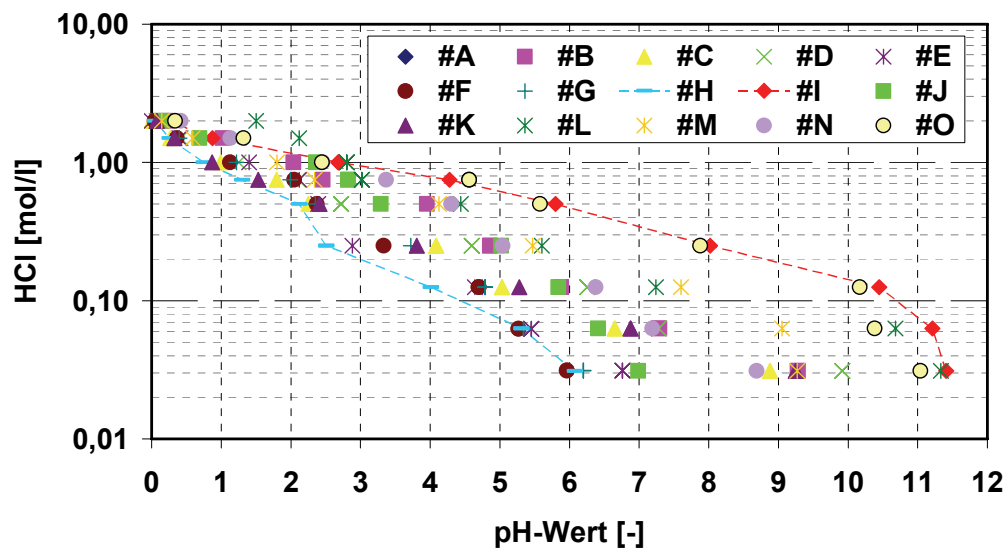


Abbildung 51: Veränderung des pH-Wertes nach Elution der Klärschlammaschen (Aschen #A bis #O) mit Salzsäure in unterschiedlichen Konzentrationen, vgl. Anhang 15

Abhängig vom Aschentyp erfolgte eine Rücklösung von Phosphor ab pH-Werten $< 5 - 4$, wobei das Rücklöseverhalten im pH-Wert-Bereich zwischen 3 und 1,5 sprunghaft stieg, vgl. Abbildung 52. Eine Rücklösung von Calcium konnte bereits im neutralen pH-Wert-Bereich beobachtet werden. Die Rücklösung stieg mit sinkendem pH-Wert, wobei Calcium bei pH-Werten < 2 annähernd vollständig gelöst wurde. Die Rücklösung von Aluminium erfolgte in einem pH-Wert-Bereich zwischen 3 und 2, wobei die maximale Rücklösung zwischen 50 und 90 % bezogen auf Al_{ges} variierte. Bei pH-Werten < 2 erfolgte eine Rücklösung von Eisen, wobei lediglich zwischen 10 bis max. 50 % bezogen auf Fe_{ges} gelöst wurden, vgl. Abbildung 52.

Exemplarisch für die Rücklösung von Schwermetallen aus Klärschlammasche zeigt Abbildung 52 die Rücklösung von Kupfer und Zink. Eine Rücklösung von Kupfer und Zink begann bei pH-Werten < 4 und stieg mit sinkendem pH-Wert, wobei die maximale Rücklösung zwischen 10 und 80 % bezogen auf Cu_{ges} bzw. Zn_{ges} variierte.

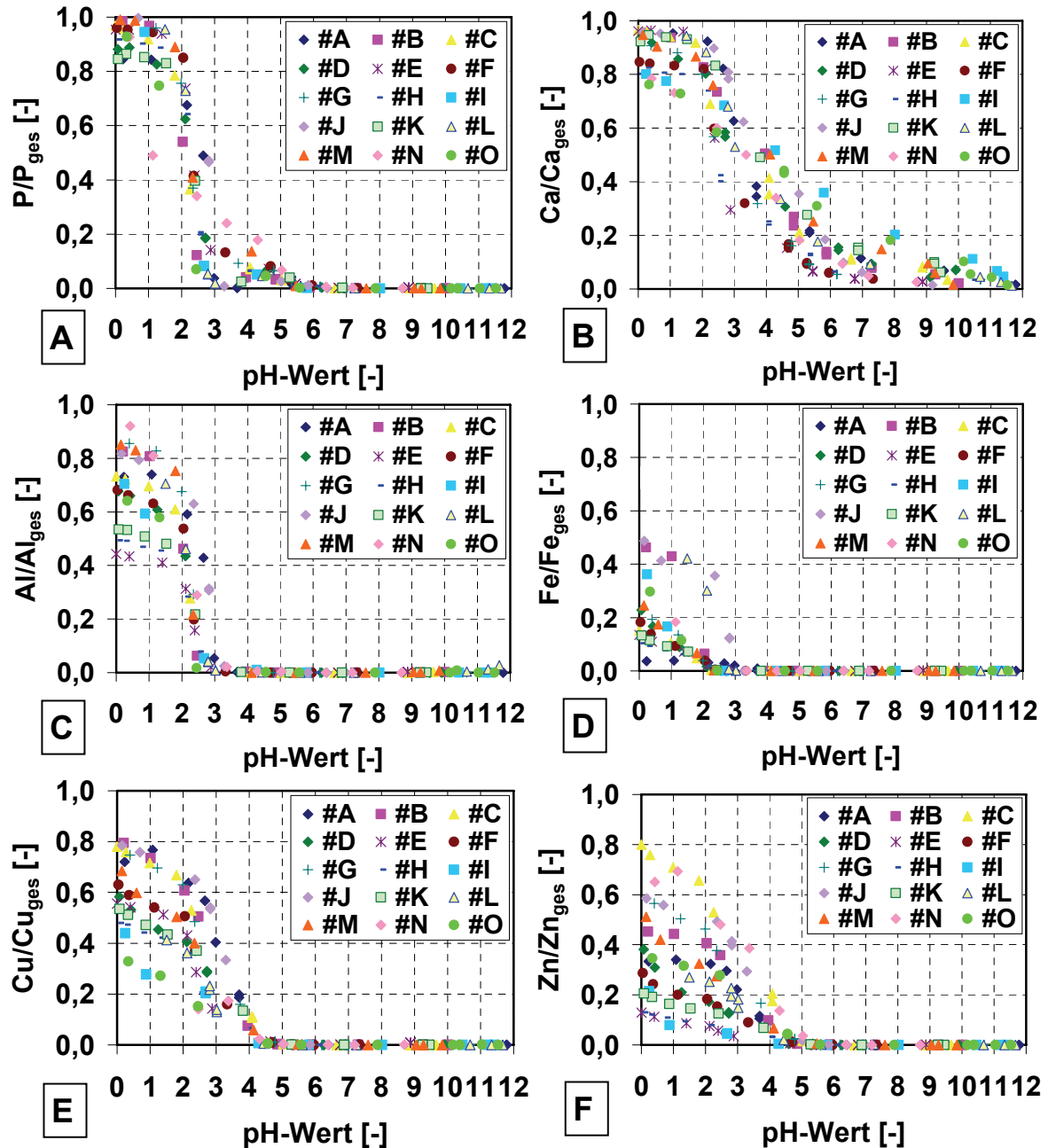


Abbildung 52: Rücklösung von Phosphor, Calcium, Aluminium, Eisen, Kupfer und Zink aus Klärschlammasche (jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt) bei unterschiedlichen pH-Werten, Elution der Aschen #A bis #O mit HCl, vgl. Anhang 15

Abbildung 53 zeigt, dass die Rücklösung von Phosphor bei einer alkalischen Elution limitiert war. Im Mittel konnte eine Rücklösung von lediglich ca. 10 % bezogen auf P_{ges} festgestellt werden, mit einer Streubreite von min. < 1 bis max. 30 %, vgl. Anhang 15. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass vor allem bei Aschen mit geringen Calciumkonzentrationen, d.h. einem großen Verhältnis von P_{ges} zu Ca_{ges} , eine höhere Rücklösung von Phosphor beobachtet wurde, vgl. Abbildung 53.

Durch die alkalische Elution wurden die meisten Schwermetalle nicht gelöst. Lediglich für Zink konnte eine Rücklösung festgestellt werden, wobei diese im Mittel bei ca. 5 % bezogen auf Zn_{ges} lag, vgl. Abbildung 53 und Anhang 15.

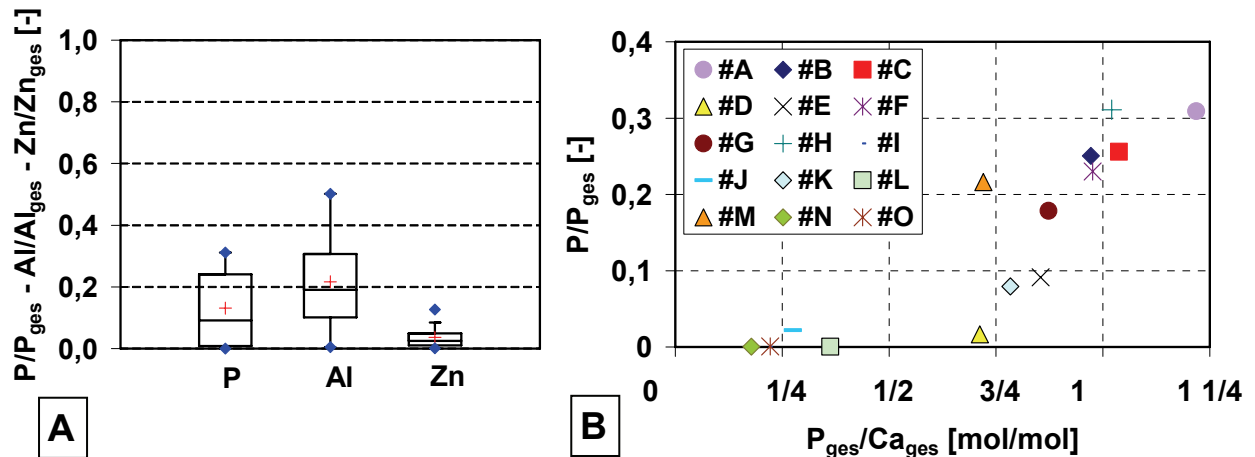


Abbildung 53: A: Rücklösung von Phosphor, Aluminium und Zink nach Elution von Klärschlammasche (Aschen #A bis #O) mit 1 mol/l Natronlauge, Darstellung als Boxplot; B: Abhängigkeit der Rücklösung von Phosphor vom Calciumgehalt der Asche

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Die Untersuchungen mit Reinsubstanzen, vgl. Kapitel 8.2.1, haben gezeigt, dass während der Verbrennung eine Umlagerung von Phosphor erfolgen kann, was sich im Vergleich zum Klärschlamm im veränderten Rücklöseverhalten von Phosphor, aber auch von Aluminium, Eisen und Calcium widerspiegelt.

In den Elutionsversuchen mit Klärschlammasche konnte gezeigt werden, dass es trotz **limitierter Rücklösung von Aluminium und Eisen** möglich ist, **Phosphor bei pH-Werten < 1,5, unabhängig vom Aschetyp (Aluminium- oder Eisenasche) annähernd vollständig in Lösung zu bringen**. Dabei bestätigen die limitierten Rücklöseraten von Aluminium und Eisen, auch im Vergleich zum Rücklöseverhalten aus Klärschlamm, die Vermutung, dass schwerlösliche Oxide unter gleichzeitiger Bildung von Calciumphosphat bei der Klärschlammverbrennung gebildet werden.

Insbesondere die Rücklösung von Phosphor nach einer alkalischen Elution zeigt in Analogie zu den Versuchen mit Reinsubstanzen, vgl. Kapitel 8.2.1, dass insbesondere bei den Aschen, die eine niedrige Calciumkonzentration aufweisen die Rücklösung von Phosphor höher war.

Aufgrund der Bildung von Calciumphosphaten kann eine **Rücklösung mit v.e. Wasser nicht Erfolg versprechend** sein. Zwar erzielte MATSUO (1996) mit künstlich erzeugten Aschen bei Elutionsversuchen mit Wasser eine hohe Rücklösung von Phosphor (ca. 90 %), wobei die Phosphorelimination während der Abwasserbehandlung mit künstlichem Abwasser der Laboranlage lediglich biologisch erfolgte. Sobald dem Abwasser Eisensalze zur chemisch-physikalischen Phosphorelimination zugegeben wurde, verringerte sich die Rücklöserate rapide, womit das Ergebnis mit den dargestellten Untersuchungen vergleichbar ist.

Um die Ergebnisse der Rücklösung von Phosphor, Calcium, Aluminium und Eisen zusammenzufassen, sollte der Verlauf der Rücklösung mathematisch beschrieben werden.

Der Verlauf der Rücklösung von Phosphor und Calcium über den pH-Wert kann über die allgemeine Formel zur Rücklösung von Metallhydroxiden nach SPOSITO (1984), vgl. Kapitel 7.2.2, beschrieben werden:

$$\text{nach SPOSITO (1984):} \quad \frac{P}{P_{\text{ges}}} \text{ bzw. } \frac{Ca}{Ca_{\text{ges}}} = \frac{1}{1 + e^{a+b \cdot \text{pH}}} \quad (\text{Gl.-8.1})$$

Die nichtlineare Regression zeigte, dass sich das Rücklöseverhalten für Phosphor und Calcium mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 > 0,9$ sehr gut mit Gl.-8.1 beschreiben lässt, vgl. Tabelle 28.

Um den signifikanten Sprung der Rücklösung von Aluminium zwischen pH-Wert 2 und 3 abbilden zu können, erfolgte eine Modifikation der Gl.-8.1:

$$\text{Anpassung für Rücklösung von Aluminium:} \quad \frac{Al}{Al_{\text{ges}}} = c \cdot \frac{1}{1 + e^{a+b \cdot \text{pH}}} \quad (\text{Gl.-8.2})$$

Für Eisen war weder mit Gl.-8.1 noch mit Gl.-8.2 eine Anpassung mit einem Korrelationskoeffizienten $> 0,9$ möglich. In beiden Fällen lag der Korrelationskoeffizient bei $R^2 = 0,5$.

Tabelle 28 enthält die Ergebnisse der nichtlinearen Regression. Abbildung 54 zeigt die Rücklösung von Phosphor, Calcium, Aluminium und Eisen aus Klärschlammasche bei unterschiedlichen pH-Werten, wobei das Rücklöseverhalten weitestgehend unabhängig vom Aschentyp erfolgt (Aluminium- bzw. Eisenasche).

Tabelle 28: Ergebnisse der nichtlinearen Regression zur Rücklösung von Phosphor, Calcium, Aluminium und Phosphor aus Klärschlammasche bei unterschiedlichen pH-Werten

	a	b	c	R ²
Phosphor	-5,56	2,47	-	0,91
Calcium	-2,67	0,76	-	0,94
Aluminium	- 9,27	4,08	0,67	0,91
Eisen-A	1,04	0,78	-	0,50
Eisen-B	7,75	0,67	605,48	0,50

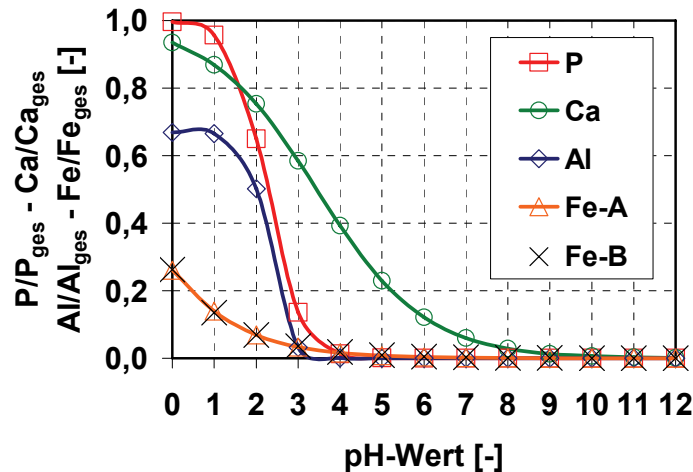


Abbildung 54: Rücklösung von Phosphor, Calcium, Aluminium und Eisen aus Klärschlammmasche bei unterschiedlichen pH-Werten nach einer nichtlinearen Regression

8.2.3 Variation der Elutionsparameter

Versuchsziel und -programm

Neben Salzsäure sollten Elutionsversuche mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure durchgeführt werden. Zur Analyse der Rücklösekinetik sollten die Eluierzeiten variiert werden. Durchgeführt wurde dieser Versuch mit 1 mol/l Schwefelsäure, das Verhältnis Asche zu Säure betrug 1:10. Des Weiteren sollte das Verhältnis Asche zu Elutionslösung variiert werden. Alle Versuche wurden exemplarisch mit Asche #A durchgeführt, vgl. Kapitel 8.2.3.

Ziel der Untersuchungen war es durch die Variation der Randbedingungen, das Elutionsverfahren zu optimieren.

Versuchsergebnisse

Abbildung 55 zeigt die Rücklösung von Phosphor und Aluminium aus Klärschlammmasche mit unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen. Sowohl mit Salzsäure als auch mit Salpeter- und Schwefelsäure konnte eine Rücklösung von Phosphor von > 80 % erzielt werden. Bei Verwendung von Schwefelsäure konnten höhere Rücklöseraten, insbesondere von Phosphor, festgestellt werden.

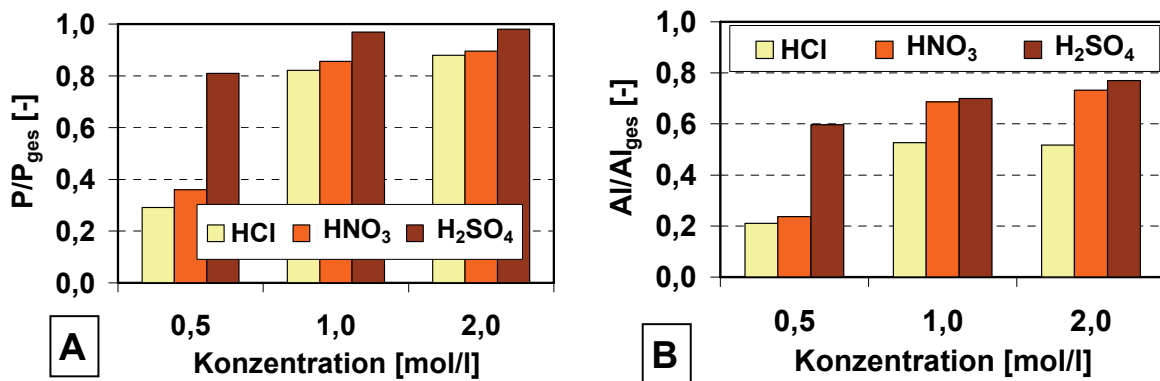


Abbildung 55: Rücklösung von Phosphor (A) und Aluminium (B) nach Elution mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, Asche #A, Verhältnis Asche zu Elutionslösung 1:10

Tabelle 29 zeigt die gelöste Calciumkonzentration bei Verwendung von Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Es ist zu erkennen, dass bei einer Elution mit Schwefelsäure deutlich weniger Calcium gelöst wurde.

Tabelle 29: Veränderung der Calciumkonzentration bei unterschiedlichen Säuren und Konzentrationen, Asche #A, Verhältnis Asche zu Elutionslösung 1:10

Säurestärke	Ca-Konzentration bei Elution mit		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
mol/l	g/l	g/l	g/l
0,5	5,6	6,7	0,5
1,0	8,3	8,7	0,6
2,0	8,6	8,7	0,2

Durch eine Elution der Klärschlammasche mit Phosphorsäure ist ebenfalls eine Rücklösung von Phosphor und den Metallen möglich, vgl. Abbildung 56. Bedingt durch die Säure lag Phosphor bereits in der Ausgangslösung in Konzentrationen von ca. 55 g P/l vor (2 mol/l H₃PO₄). Durch die Elution der Asche konnte diese auf 64 g P/l erhöht werden.

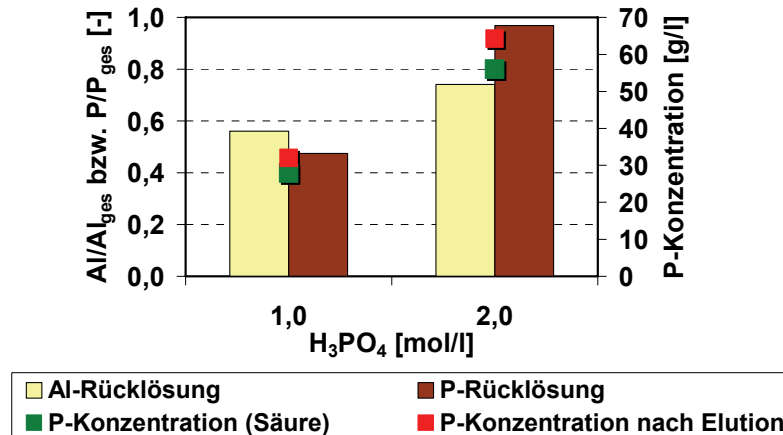


Abbildung 56: Rücklösung von Aluminium und Phosphor nach Elution mit Phosphorsäure, Berechnung der Rücklösung von Phosphor: $\Delta P = P_{\text{nach Elution}} - P_{\text{Säure}}$ (1 mol/l H₃PO₄: theoretisch 31 g/l P - gemessen: 28 g/l P), Asche #A, Verhältnis Asche zu Elutionslösung 1:10

Abbildung 57 stellt die zeitliche Abhängigkeit der Rücklösung von Phosphor, Aluminium und Eisen aus Asche #A dar. Es wird deutlich, dass die Rücklösung nach ca. 20 Minuten praktisch vollständig erfolgt war und für die untersuchten Parameter ähnlich war.

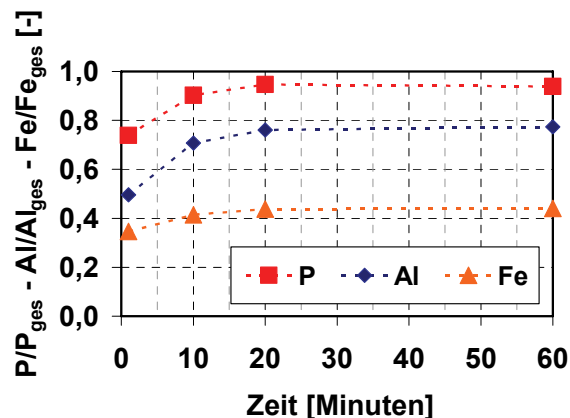


Abbildung 57: Variation der Reaktionszeit, 1 mol/l Schwefelsäure, Asche #A, Verhältnis Asche zu Elutionslösung 1:10

Durch Erhöhung des Verhältnisses der Asche zur Elutionslösung von 1:10 auf 1:20 stieg die Rücklösung von Phosphor, wobei sich gleichzeitig die Phosphorkonzentration in der Lösung halbierte, vgl. Abbildung 58.

Ähnliches gilt für die Reduktion des Verhältnisses von 1:10 auf 1:5. Bei einem Verhältnis von 1:5 betrug die Feststoffkonzentration 200 g m_T/l. Durch die Wasserbindung der Asche, verbunden mit einer Rücklösung von Kationen und Anionen durch die Elution, ist eine weitere Verminderung des Verhältnisses von Asche zu Elutionslösung aufgrund der nachfolgenden fest-flüssig Trennung problematisch.

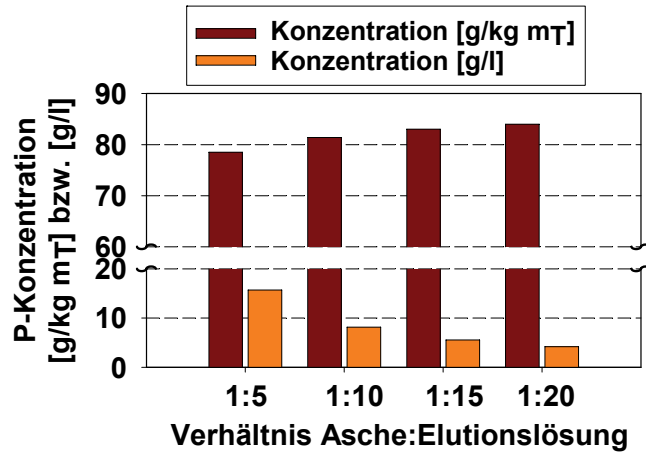


Abbildung 58: Variation des Verhältnisses Asche zu Elutionslösung (1 mol/l Schwefelsäure), Asche #A

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Da Schwefelsäure im Gegensatz zur Salzsäure und Salpetersäure eine zweiprotonige Säure ist, erreicht man bereits mit einer 0,5 mol/l Schwefelsäure eine Rücklösung von Phosphor von ca. 80 %. Dies zeigt, dass die **Reaktion hauptsächlich pH-Wert-Abhängig** ist.

Vermutlich **bildet sich durch die Verwendung von Schwefelsäure Calciumsulfat**, vgl. STUMM UND MORGAN (1996). Erkennbar ist dies insbesondere an den abnehmenden Calciumkonzentrationen bei zunehmender Konzentration der Schwefelsäure zur Elution der Klärschlammasche, vgl. Tabelle 29.

Im Gegensatz zur Salz-, Schwefel- und Salpetersäure, mit pK_s -Werten < 0 , d.h. vollständig dissoziiert (MORTIMER 2001), ist die Phosphorsäure mit einem pK_s -Wert von 2,1 (MORTIMER 2001) die schwächste Säure. Dies bedingt, dass erst bei einer 2 mol/l Phosphorsäure eine Rücklösung von > 80 % erreicht wird, obwohl es sich um eine dreiprotonige Säure handelt. Mit einer Phosphorkonzentration von ca. 55 g/l P bei einer 2 mol/l H_3PO_4 erhöht sich durch die Elution die Konzentration um lediglich ca. 13 %, vgl. Abbildung 56.

Die Versuche zeigten, dass die Rücklösung von Phosphor mit einer **Reaktionszeit von max. 20 min. schnell abläuft**.

Durch eine **Erhöhung des Verhältnisses Asche zu Elutionslösung von 1:5 auf 1:20 konnte die Rücklösung von Phosphor von 92 % auf 99 % gesteigert werden**, vgl. Abbildung 59. Bei einem Verhältnis Asche zu Elutionslösung von 1:5 ist aufgrund der hohen Feststoffkonzentration bereits ein Rühren und auch eine fest-flüssig Trennung problematisch. Bei einem Verhältnis von 1:10 sind diese Probleme deutlich minimiert bei einer gleichzeitig relativ hohen Phosphorkonzentration von 8 g P/l und einer Rücklösung von Phosphor von > 95 %, weshalb für die meisten Versuche dieses Verhältnis gewählt wurde.

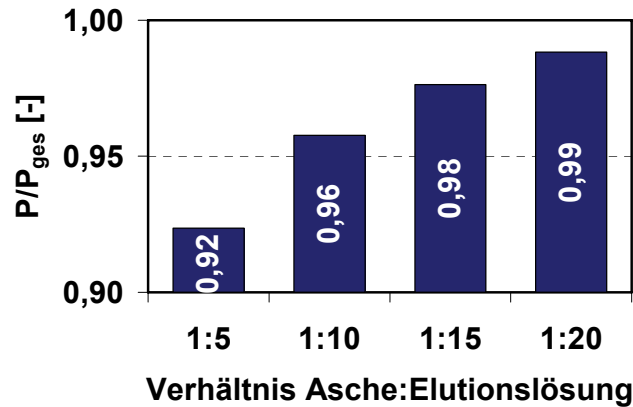


Abbildung 59: Rücklösung von Phosphor nach einer Variation des Verhältnisses Asche zu Elutionslösung (1 mol/l Schwefelsäure), Asche #A

8.3 Möglichkeiten einer Trennung von Phosphor und den Metallen

8.3.1 Abtrennung mittels sequentieller Fällung

Versuchsziel und -programm

Ausgehend von den Untersuchungen einer sauren Behandlung von Klärschlamm-
asche sollte eine sequentielle Fällung von Phosphor untersucht werden. Hierzu
wurde der pH-Wert im Filtrat nach einer sauren Klärschlammaschenbehandlung
(Elution mit 1 mol/l H₂SO₄) stufenweise mit Natronlauge angehoben.

Ziel war eine Trennung von Phosphor und den Schwermetallen zur Gewinnung
eines schwermetallarmen und verwertbaren phosphorhaltigen Rohstoffs.

Versuchsergebnisse

Abbildung 60 zeigt eine graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufes von
Aluminium, Eisen und Phosphor in Abhängigkeit vom pH-Wert für Asche #A (Alu-
miniumasche) und Asche #C (Eisenasche).

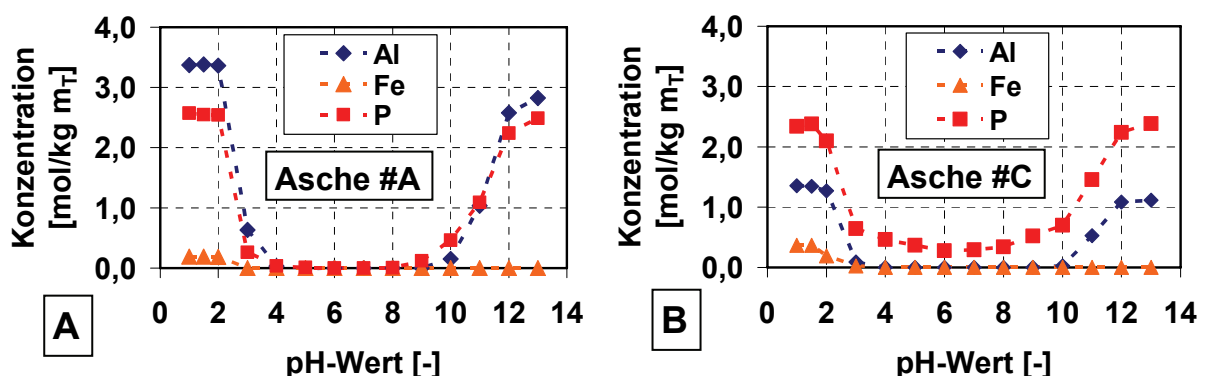


Abbildung 60: Sequentielle Fällung durch pH-Wert-Anhebung nach Elution mit 1 mol/l H₂SO₄, A: Asche #A, B: Asche #C

Bei Betrachtung der Schwermetallkonzentrationen der Eluate konnte festgestellt
werden, dass die Schwermetalle im pH-Wert-Bereich zwischen 2 und 3 überwie-

gend in Lösung blieben, vgl. Abbildung 61. Dies ermöglichte durch Fällung bei pH-Werten $< 3,5$ ein schwermetallabgereichertes Fällprodukt zu erzeugen.

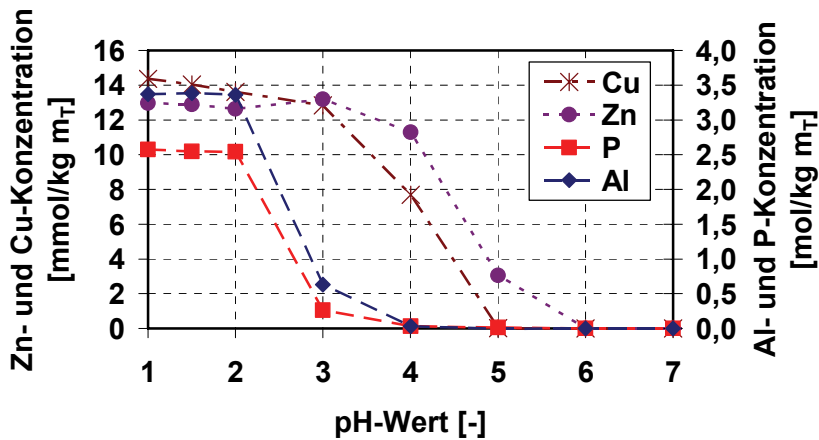


Abbildung 61: Verhalten von Kupfer und Zink während einer pH-Wert-Anhebung nach Elution mit 1 mol/l H_2SO_4 , Asche #A

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Verfahrensentwicklung - SEPHOS-Verfahren

Aluminium und Phosphor lagen sowohl im Sauren als auch im Alkalischen gelöst vor. Der Verlauf der Phosphor- und Aluminiumkurve war hierbei sehr ähnlich. Somit konnte vermutet werden, dass durch die **pH-Wert-Anhebung im pH-Wert-Bereich von 3 - 4 ein amorphes Aluminiumphosphat ausfällt, das im Alkalischen wieder in Lösung geht**. Der Kurvenverlauf entspricht dem der Löslichkeitskurve von Aluminiumphosphat, vgl. Kapitel 8.2.1 sowie STUMM UND MORGAN (1996).

Beim Vergleich des molaren Verhältnisses der Summe von Aluminium und Eisen zu Phosphor der beiden Aschen fällt auf, dass dieses bei Asche #A > 1 und bei Asche #C < 1 war (bei pH-Wert 1,0). Dies bedingte, dass bei Asche #C Phosphor mangels Kationen nicht vollständig ausfallen konnte.

Basierend auf diesen Untersuchungen wurde eine mögliche Verfahrenskombination wie in Abbildung 62 dargestellt entwickelt, das so genannte **SEPHOS-Verfahren - Sequential Precipitation of Phosphorus**, vgl. CORNEL ET AL. (2004b, 2006), SCHAUM UND CORNEL (2005). Klärschlammasche wird hierbei zunächst mit Schwefelsäure eluiert. Nach einer Abtrennung der ungelösten Reststoffe erfolgt eine pH-Wert-Anhebung im Filtrat, wodurch es zu Ausfällungen kommt. Das phosphorreiche und gleichzeitig schwermetallarme Fällprodukt kann schließlich einer weiteren Verwertung zugeführt werden.

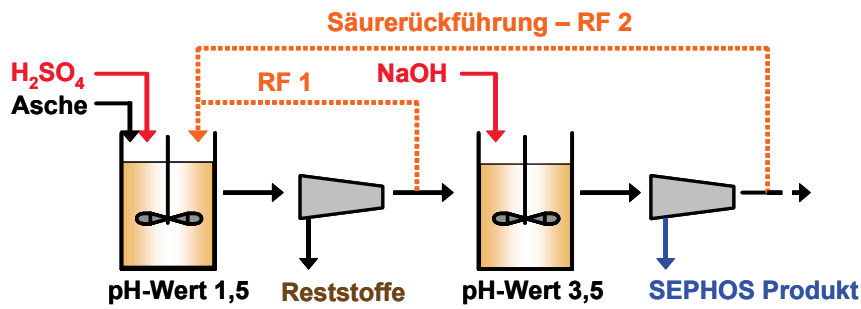


Abbildung 62: SEPHOS-Verfahren (Sequential Precipitation of Phosphorus)

Durch eine Säurerückführung ist es möglich, Schwefelsäure einzusparen. Abbildung 63 zeigt, dass durch eine Säurerückführung (RF 1) nach einer Abscheidung der Restasche (Sand) der spezifische Säureverbrauch von 600 auf 500 kg H₂SO₄/Mg m_T abgesenkt werden konnte. Durch die Säurerückführung war es des Weiteren möglich, die Phosphorkonzentration im Filtrat zu erhöhen, wobei die übrigen Metallkonzentrationen ebenfalls linear stiegen.

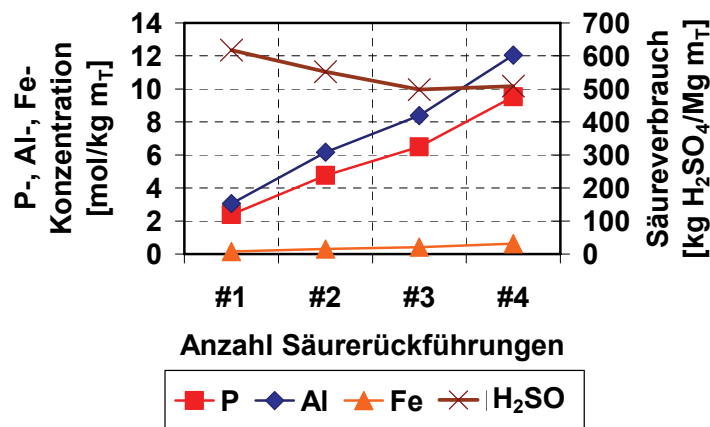


Abbildung 63: Säurerückführung RF 1, Asche #A (Verhältnis Asche:Elutionslsg. = 1:10)

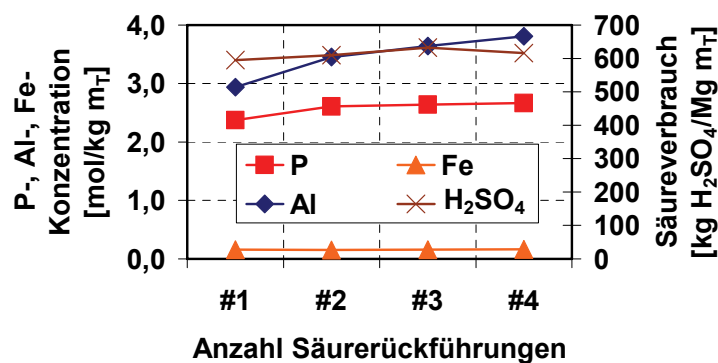


Abbildung 64: Säurerückführung RF 2, Asche #A (Verhältnis Asche:Elutionslsg. = 1:10)

Abbildung 65 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen zur Säurerückführung RF 2, d.h. nach einer pH-Wert-Anhebung auf ca. 3,0 und Abtrennung des Fällproduktes wurde das filtrierte Eluat wieder für eine Elution von Asche eingesetzt. Im

Gegensatz zur Säurerückführung RF 1 konnte der Säureverbrauch nicht signifikant reduziert werden.

Durch die Säurerückführungen wurde die Salzkonzentration im Filtrat erhöht, welche durch die Analyse des Abdampfrückstandes näherungsweise erfasst werden konnte. Hierzu wurde filtriertes Eluat aus der Säurerückführung RF 2 bei 105°C getrocknet. Um den Einfluss von Kristallwasser, aber auch der Schwefelsäure bei der Analyse zu reduzieren, wurde in einem nächsten Schritt zusätzlich eine Trocknung bei 500°C durchgeführt. Abbildung 65 zeigt deutlich, dass die Salzkonzentration mit der Anzahl der Säurerückführungen stieg. Die Effekte waren sowohl bei der Trocknung bei 105°C als auch bei 500°C erkennbar. Der Abdampfrückstand stieg von ca. 10 auf ca. 24 % bei 105°C bzw. von 6 auf 14 % bei 500°C. Zum Vergleich beträgt der Trockenrückstand einer gesättigten Kochsalzlösung ca. 36 % (MUTSCHMANN UND STIMMELMAYR 1995).

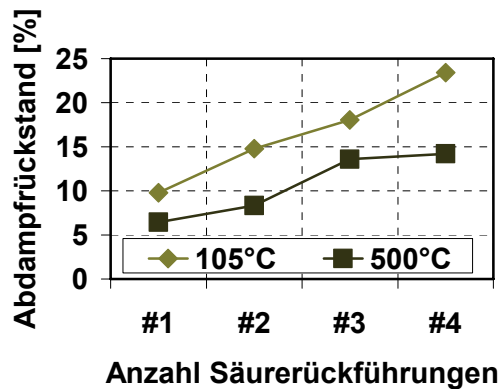


Abbildung 65: Analyse des Abdampfrückstandes im filtrierten Eluat nach Säurerückführung RF 2, Asche #A (Verhältnis Asche:Elutionslsg. = 1:10 = konst.)

Produktuntersuchung - SEPHOS-Verfahren

Die Zusammensetzung des Fällproduktes wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und über einen Königswasseraufschluss analysiert, vgl. Tabelle 30. Mittels röntgendiffraktometrischer Untersuchungen konnten in dem Fällprodukt Aluminiumphosphatphasen detektiert werden.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wies zudem ca. 20 % SO_3 und 10 % Na_2O als Bestandteile des Fällproduktes auf als Folge der verwendeten Säure und Lauge zur Elution und der pH-Wert-Anhebung. Durch Verfahrensoptimierung erscheint es möglich, die Schwefel- und Natriumkonzentrationen zu reduzieren, z.B. durch eine Wäsche des Fällproduktes (CORNEL ET AL. 2006). **Im Vergleich zur Klärschlammasche wurde eine Verminderung der Schwermetallkonzentration zwischen 70 und 90 % erreicht.**

Tabelle 30: Zusammensetzung des Fällproduktes (pH-Wert-Bereich 3,0 - 3,5), im Vergleich zur Klärschlammasche (Asche #A) und zum Rohphosphat

	P	Al	Fe	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd
	g/kg m _T			mg/kg m _T					
Rohphosphat vgl. LIJMBACH (2004)	130 - 170	k.A.	< 10	10	10 - 100	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Klärschlammasche	85	114	22	1.100	2.100	64	60	190	5
Fällprodukt aus SEPHOS ohne sulfidische Fällung	120	130	17	400	300	19	4	14	1,5
Fällprodukt aus SEPHOS mit sulfidischer Fällung	120	130	17	< 10	< 10*	19	4	k.A.	< 1,5

*bei pH-Wert von ca. 2,0, vgl. Tabelle 31

Mit einem P₂O₅-Gehalt von ca. 30 % (entsprechend 12 % P) ist der Phosphorgehalt mit Rohphosphat vergleichbar. Lediglich die Konzentrationen von Eisen (Rohphosphat: < 1 %), Kupfer (Rohphosphat: 10 mg/kg) und Zink (Rohphosphat: 10 - 100 mg/kg) sind im Fällprodukt höher als im Rohphosphat (LIJMBACH 2004).

Eine **Verwertung des Fällproduktes als Ersatzrohstoff in der elektrothermischen Phosphatindustrie** erscheint generell möglich, wobei eine Reduzierung von Natrium und Schwefel vorteilhaft wäre. Die hohen Aluminiumkonzentrationen würden hierbei nicht stören (SCHIPPER 2004, SCHIPPER ET AL. 2005b).

Aufgrund der hohen Aluminiumgehalte erscheint dagegen eine direkte Verwertung in der Landwirtschaft nicht Erfolg versprechend. Abhängig vom Bodentyp kann es durch Aluminium zu Wurzelschädigungen kommen, vgl. MENGEL UND KIRKBY (2001).

Durch den Einsatz einer sulfidischen Fällung vor einer pH-Wert-Anhebung (pH-Wert ca. 1,0) war es möglich, die Gehalte von Cadmium (um ca. 50 %) und Kupfer (um bis zu 99 %) nochmals deutlich zu reduzieren, vgl. Tabelle 31. In einer Kombination mit einer pH-Wert-Anhebung auf pH-Wert 2,0 lies sich des Weiteren Zink nahezu vollständig entfernen, vgl. Tabelle 31. Allerdings wurde hierbei teilweise Phosphor mitgefällt.

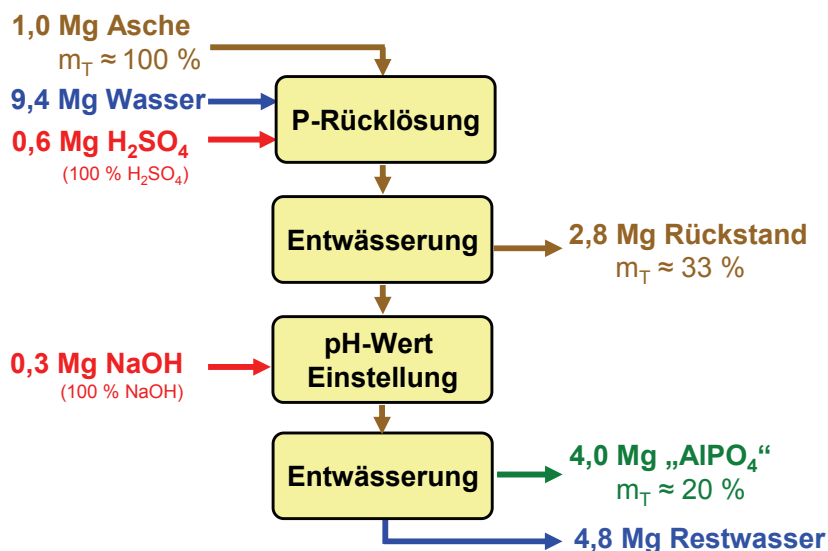
Die sulfidische Fällung der anderen Schwermetalle erfolgt erst in dem pH-Wert-Bereich, in dem auch Phosphor ausfällt, vgl. METCALF & EDDY (2003), STUMM UND MORGAN (1996), wodurch eine weitere Trennung nicht möglich ist. Für Kupfer und Zink wäre es dementsprechend möglich, Konzentrationen im Fällprodukt zu erreichen, die direkt mit Rohphosphat vergleichbar sind.

Tabelle 31: Sulfidische Fällung in Kombination mit einer pH-Wert-Anhebung im filtrierten Eluat der Asche #A

pH-Wert	Na ₂ S	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	P	Al	Fe
		mg/kg m _T					g/kg m _T		
1,0	-	6,0	16	964,1	10	759	79,7	88,1	10,2
1,0	Na ₂ S	2,3	16	< 0,1	10	692	76,9	86,6	10,0
Reduktion der Schwermetalle bezogen auf Eluat (pH 1,0) in [%]		62	1	99	1	9	4	2	2
2,0	-	5,8	15	943,0	10	747	78,7	87,9	10,1
2,0	Na ₂ S	1,7	13	< 0,1	9	5	64,4	76,4	7,6
Reduktion der Schwermetalle bezogen auf Eluat (pH 1,0) in [%]		72	15	99	6	99	19	13	25

Abschätzung der Chemikalienverbräuche - SEPHOS-Verfahren

Abbildung 66 enthält eine auf Laborversuchen basierende Massenbilanz des SEPHOS-Verfahrens für die Behandlung von einem Mg Klärschlammasche. Als Chemikalien werden vor allem Schwefelsäure und Natronlauge benötigt. Des Weiteren erfolgt die Elution mit einer wässrigen Lösung, wodurch Wasser benötigt wird und Restwassermengen anfallen. Durch Prozessoptimierungen ist es allerdings denkbar, diesen Teilstrom zu recyceln und wieder für die Elution zur Verfügung zu stellen. Die Massenbilanz basiert auf Untersuchungen mit Asche #A.

**Abbildung 66:** Massenbilanz SEPHOS-Verfahren (für Asche #A)

Die fest-flüssig Trennung, sowohl für die Abtrennung der Rückstände als auch des Fällproduktes, erfolgte mittels einer Laborzentrifuge. Ausgehend von der durchgeführten Massenbilanz konnten die Kosten für die Schwefelsäure und Natronlauge

abgeschätzt werden, vgl. Tabelle 32. Die Kalkulation erfolgte jeweils für 100 %-ige Schwefelsäure bzw. Natronlauge.

Tabelle 32: Abschätzung der Chemikalienkosten im SEPHOS-Verfahren

	Verbrauch	Kosten	Kosten
	Mg/Mg Asche	€/Mg Säure bzw. Lauge	€/Mg Asche
Schwefelsäure	0,6	75	45
Natronlauge	0,3	200	60

Für die Aufbereitung von 1 Mg Asche fallen Chemikalienkosten von ca. 105 €/Mg m_T , bzw. von ca. 1.310 €/Mg P (bei einem Phosphorgehalt der Asche von ca. 80 kg P/Mg m_T) an. Verglichen mit Rohphosphat mit einem Preis von ca. 300 €/Mg P, vgl. Kapitel 4.3.6, bedeutet dies derzeit einen ca. 4-fach höheren Preis.

Durch Verfahrensoptimierungen wie z.B. der Säurerückführung ist es möglich, den Verbrauch an Schwefelsäure um ca. 20 % zu reduzieren. Des Weiteren ist es möglich, auf eine nahezu vollständige Rücklösung von Phosphor bei pH-Werten < 1,5 zu verzichten, um Chemikalien einzusparen. Für eine pH-Wert-Einstellung von 2 kann der Verbrauch von Schwefelsäure um ca. 30 % reduziert werden. Allerdings verringert sich dabei auch die Rücklöserate von Phosphor um ca. 25 %, womit die spezifische Einsparung an Schwefelsäure gering ist.

Für die Kostenkalkulation bleiben die Betriebs- sowie Investitionskosten unberücksichtigt. Bei einer Gesamtkalkulation muss außerdem der veränderten Klärschlammaschenentsorgung Rechnung getragen werden. Ebenso müssen bei einer Gesamtkalkulation mögliche Gutschriften für das gewonnene „Aluminiumphosphat“ berücksichtigt werden.

Produktaufbereitung - Entwicklung des erweiterten SEPHOS-Verfahrens

Durch eine **alkalische Elution des Fällproduktes (z.B. mit Natronlauge) ist es möglich, Phosphor als Calciumphosphat zu gewinnen.** Abbildung 67 enthält eine schematische Darstellung des **erweiterten SEPHOS-Verfahrens** für eine Aufbereitung des Fällproduktes.

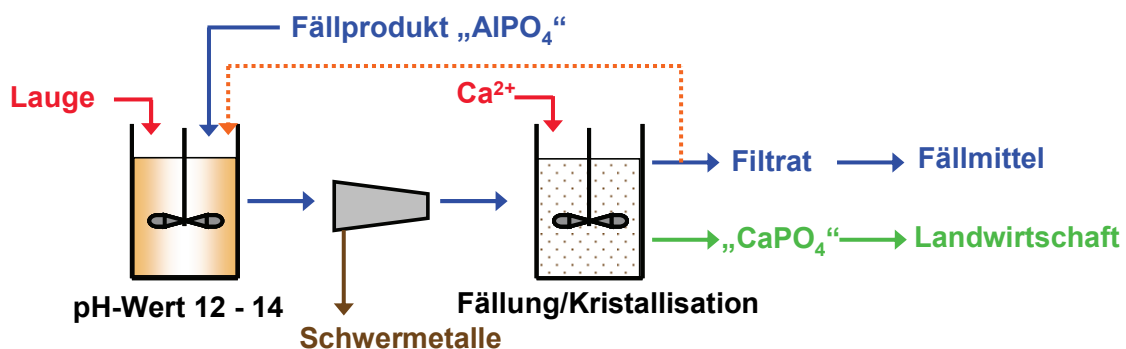


Abbildung 67: Erweitertes SEPHOS-Verfahren: Aufbereitung des Fällproduktes

Bei einer alkalischen Behandlung des Fällproduktes gehen sowohl Aluminium als auch Phosphor in Lösung. Die meisten noch vorhandenen Schwermetalle werden nicht gelöst und verbleiben als Reststoff. Durch die Zugabe von Calcium ist es möglich, Phosphor als Calciumphosphat zu fällen. Ebenfalls denkbar ist es, z.B. mit Calcium-Silicat-Hydrat (CSH) als Kristallisationskeim Phosphor mittels Kristallisationsprozesse abzuscheiden, vgl. BERG ET AL. (2005), BERG (2005). Durch die Abscheidung von Phosphor verbleibt Aluminium in Lösung, welches als Fällmittel in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden kann.

Abbildung 68 zeigt Versuchsergebnisse zum Ausfällungsverhalten von Calciumphosphat. Für die Versuche wurde Aluminiumphosphat mit Natronlauge eluiert, wodurch Aluminium und Phosphor gelöst wurden. Anschließend wurde durch Variation der Zugabe von Calcium (als Calciumchlorid) Phosphor ausgefällt. Es wird deutlich, dass ab einem molaren Verhältnis von Ca:P = 1,5 - 1,7 Phosphor vollständig ausfiel, d.h. dies entspricht einer für Hydroxylapatit charakteristischen Stöchiometrie von Ca:P von 1,67, vgl. BERG (2001). Mittels röntgendiffraktometrischen Untersuchungen konnten Hydroxylapatitphasen nachgewiesen werden, vgl. Abbildung 69. Des Weiteren zeigt Abbildung 68, dass Aluminium gelöst blieb.

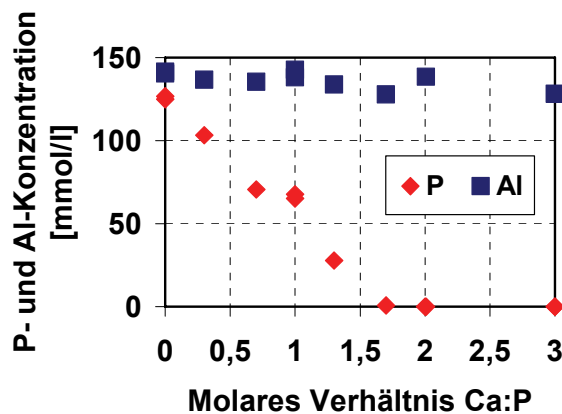


Abbildung 68: Erweitertes SEPHOS-Verfahren: Untersuchung der Ausfällung von Phosphor durch Variation der Zugabe von Calcium (Calciumchlorid), Reaktionszeit: 2 Stunden

In einem nächsten Versuchsabschnitt wurde der Einfluss von CSH-Phasen auf eine Kristallisation/Fällung von Phosphor untersucht. Der Versuchsaufbau folgte dem bereits beschriebenen Aufbau, wobei zusätzlich die Konzentration der CSH-Phasen variiert wurde.

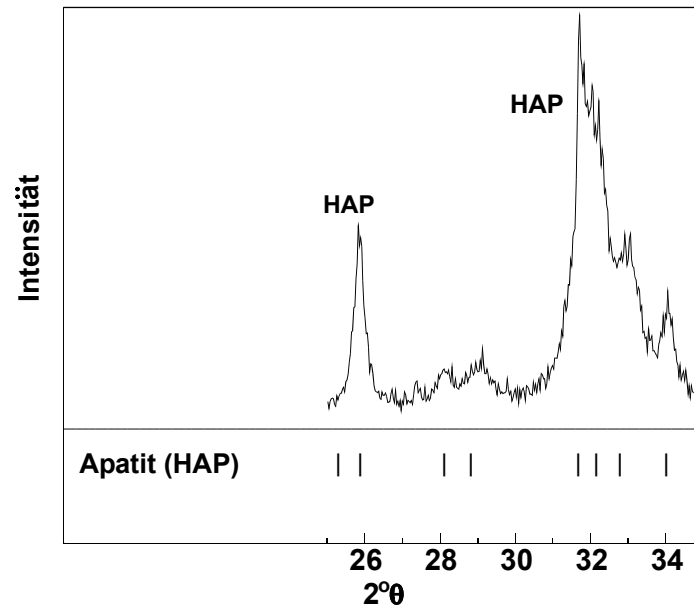


Abbildung 69: Erweitertes SEPHOS-Verfahren: Röntgendiffraktogramm des Fällproduktes

Abbildung 70 zeigt, dass die Zugabe von CSH-Phasen keinen signifikanten Vorteil gegenüber einer alleinigen Dosierung von Calcium brachte. Unter den alkalischen Bedingungen bei der Elution von Aluminiumphosphat mit Natronlauge ist die Ausfällung von Calciumphosphat durch die Zugabe von Calcium kinetisch begünstigt, da eine Freisetzung von Calcium aus den CSH-Phasen in diesem pH-Wert-Bereich langsamer abläuft als die Spontanfällung von Calciumphosphat mit bereits gelöstem Calciumzusatz.

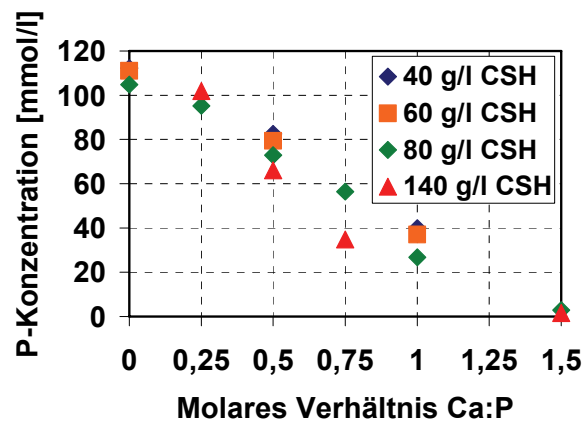


Abbildung 70: Erweitertes SEPHOS-Verfahren: Untersuchung der Kristallisation/Ausfällung von Phosphor durch Variation der Zugabe von Calcium-Silicat-Hydrat und Calcium (Calciumchlorid), Reaktionszeit: 2 Stunden

Aufgrund der Abschätzung der Chemikalienkosten für das SEPHOS-Verfahren, die derzeit bereits ca. 4-fach über den Preisen von Rohphosphat liegen, wurde auf eine Kostenabschätzung für das erweiterte SEPHOS-Verfahren verzichtet.

8.3.2 Untersuchung von unterschiedlichen Ionenaustauscherharzen

Versuchsziel und -programm

Nach einer sauren Elution von Klärschlammasche sollte untersucht werden, inwieweit eine Abtrennung der Kationen mittels Kationenaustauscherharzen möglich ist. In gleicher Weise wurde die Anwendung von Anionenaustauscherharzen zur selektiven Abtrennung von Phosphor untersucht, vgl. 6.2.4.

Ziel war die Trennung von Phosphor und den Metallen für eine Produktion eines phosphorhaltigen Produktes.

Versuchsergebnisse

Anhang 16 enthält die Ergebnisse der Untersuchungen der drei verschiedenen Kationenaustauscherharze. Es zeigt sich, dass nach max. 4 bis 5 BV eine Erschöpfung der Harze eintrat, wobei die Aufnahme und die Erschöpfung zwischen den verschiedenen Harzen leicht variierte. Nach einer Regeneration verschlechterte sich die Aufnahme signifikant, ein Durchbruch setzte bereits nach ca. 2 BV ein.

Anhang 16 zeigt des Weiteren die Durchbruchskurven von Phosphat und Sulfat bei drei unterschiedlichen Anionenaustauscherharzen, wobei der Kurvenverlauf bei allen Harzen vergleichbar war. Sowohl bei Verwendung von Salzsäure als auch Schwefelsäure erfolgte nur eine limitierte Aufnahme von Phosphor.

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Einsatz von Kationenaustauschern

Versuche mit unterschiedlichen Kationenaustauschern haben gezeigt, dass es möglich war, die Metalle aus dem Eluat zu separieren. Die Anionen (Phosphat, Sulfat) wurden dabei durch das Harz nicht aufgenommen, vgl. MEDA (2004).

Bereits die theoretische Berechnung der Erschöpfung zeigt, dass mit einer äquivalenten Kationenkonzentration von 0,4 val/l in der Feed-Lösung und einer Totkapazität der Kationenaustauscherharze zwischen 1,7 und 2,0 val/l (Herstellerangaben (DOW 2002, DOW 2003, BAYER 2004)) bereits nach max. 5 Bettvolumen (BV) eine Erschöpfung der Harze zu erwarten ist.

Tabelle 33: Berechnung der äquivalenten Konzentration der Lsg._K_1, vgl. Kapitel 6.2.4

	Einheit	Al	Fe	Ca	Mg
Konzentration	g/l	2,3	1,1	0,8	0,5
rel. Atommasse	g/mol	27	56	40	21
Wertigkeit	-	3	3	2	2
Äquivalente Konzentration	val/l	0,26	0,06	0,04	0,05

Die verschlechterte Aufnahme der Kationen nach der Regeneration zeigte, dass die Regeneration mit 5 BV unzureichend war. Durch eine Optimierung der Rege-

neration ist zu erwarten, dass eine Erhöhung der Aufnahmekapazität erreicht werden kann, wobei die Regenerierung eine Verdünnung der Metallkonzentration verursacht, wodurch eine Verwertung kritisch hinterfragt werden muss.

Durch die Versuche konnte gezeigt werden, dass der **Einsatz von Kationenaustauschern technisch machbar ist**. Allerdings ist der **ökonomische Betrieb aufgrund der hohen Beladung als fragwürdig** einzustufen. Des Weiteren erfordert die Regeneration ebenfalls einen hohen Chemikalieneinsatz. Das Regenerat (enthält vor allem Aluminium und Eisen) lässt sich ggf. als Fällmittel für die Abwasserbehandlung einsetzen, wobei eine detaillierte Massenbilanz vor allem den Verbleib der Schwermetalle (werden ebenfalls durch den Kationenaustauscher aufgenommen) aufzeigen müsste.

Einsatz von Anionenaustauschern

Eine Anwendung von **konventionellen als auch von phosphorselektiven Anionenaustauscherharzen war nicht erfolgreich**, da die **konkurrierenden Anionen** (Sulfat, Chlorid) unter diesen pH-Wert-Bedingungen bevorzugt aufgenommen werden, vgl. METCALF & EDDY (2003). Bei pH-Werten < 2 liegt gemäß der Dissoziation der Phosphorsäure Phosphor **überwiegend als H_3PO_4 vor (ROQUES 1995)**, was die **behinderte Aufnahme, insbesondere auch von den phosphorselektiven Harzen, durch die Anionenaustauscher erklärt**, vgl. Kapitel 4.3.6. Durch eine pH-Wert-Anhebung könnte man theoretisch eine verbesserte Phosphoraufnahme erzielen, was allerdings durch die damit verbundene Ausfällung praktisch nicht durchführbar ist, vgl. Kapitel 8.3.1, bzw. eine weitgehende Kationenreduktion z.B. durch den Einsatz von Kationenaustauschern erfordert.

Die Versuche zeigten, dass es technisch problematisch ist, durch den Einsatz von Anionenaustauscherharzen Phosphor zu separieren, insbesondere aufgrund der Ladungsneutralität von H_3PO_4 sowie der Konkurrenzreaktion mit den ebenfalls gelösten Anionen durch die verwendete Säure zur Elution der Klärschlammasche.

Eventuell besteht die Möglichkeit einer Verfahrensoptimierung durch die Anwendung von Anionenaustauschern zur Säureretardation, vgl. GRÄF (1998), wodurch ggf. auch eine Rückgewinnung der Schwefelsäure denkbar ist. Die Erfolgsaussichten scheinen aber auch hier gering zu sein.

8.3.3 Abtrennung der Metalle mittels Kationenaustauschermembran

Versuchsziel und -programm

Durch den Einsatz einer Kationenaustauschermembran sollte die Möglichkeit einer Abtrennung der Kationen exemplarisch aus einer sauren Aluminiumphosphat-Lösung untersucht werden, vgl. Kapitel 6.2.4.

Ziel war die Abtrennung von Aluminium, um einen möglichst metallarmen und gleichzeitig phosphorreichen Teilstrom für eine Weiterbehandlung zu erhalten.

Versuchsergebnisse

Die Versuche mit einer Kationenaustauschermembran zeigten, dass eine Abtrennung von Aluminium prinzipiell möglich ist, vgl. Abbildung 71.

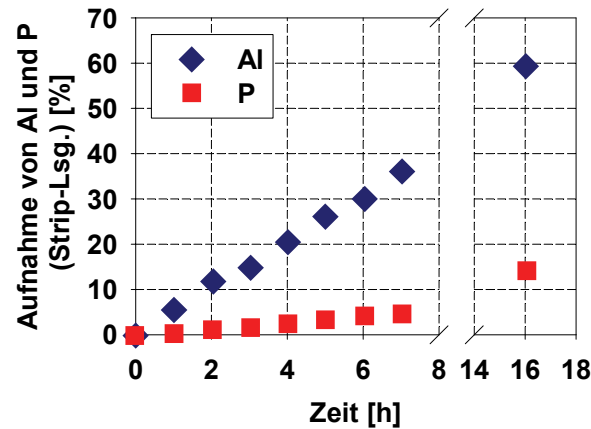


Abbildung 71: Aufnahme von Aluminium und Phosphor durch die Strip-Lösung

Des Weiteren führte der osmotische Druck zwischen den beiden Lösungen zu einer deutlichen Volumenänderung der beiden Lösungen, vgl. Tabelle 34.

Tabelle 34: Volumenänderung aufgrund des osmotischen Druckes

	Strip-Lösung 5 mol/l H ₂ SO ₄	Feed-Lösung AlPO ₄ in 1 mol/l H ₂ SO ₄
	ml	ml
Ausgangsvolumen (0 h)	500	500
Endvolumen (nach 16 h)	800	200

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Eine **Abtrennung von Aluminium war zwar mittels Kationenaustauschermembran möglich, allerdings bedingt die Kinetik ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis**. Des Weiteren könnte für eine großtechnische Umsetzung die Volumenänderung aufgrund des osmotischen Druckes problematisch sein, vgl. BÄLZ (1972).

Eine Optimierung des gesamten Prozesses ist eventuell durch die Erweiterung als Elektrolyse denkbar, vgl. LEVLIN (2004). Allerdings bleibt der Prozess aufwändig und eine Umsetzung auch unter ökonomischen Aspekten fragwürdig.

8.3.4 Selektive Abtrennung von Phosphor mittels Nanofiltration

Versuchsziel und -programm

Nach einer sauren Elution von Klärschlammasche sollte die Möglichkeit einer Trennung von Phosphor mittels Nanofiltration untersucht werden, vgl. Kapitel 6.2.4.

Ziel war es Phosphor direkt mittels Nanofiltration als möglichst metallarme Phosphorsäure zu gewinnen.

Ergebnisse am Prüfstand der Fa. Amafilter Deutschland

Die Ergebnisse der Untersuchungen am Prüfstand der Fa. Amafilter Deutschland haben gezeigt, dass eine signifikante Abtrennung von Phosphor nicht erreicht wurde, der Phosphorrückhalt lag bei > 90 %. Ebenso wurden die mehrwertigen Ionen wie z.B. Aluminium, Eisen, Calcium und Zink zu über 98 % zurückgehalten, vgl. Anhang 18. Lediglich Natrium, d.h. ein einwertiges Ion, konnte die Membran passieren. Zum Ladungsausgleich konnte vor allem Nitrat in das Permeat überführt werden, welches bedingt durch die Verwendung als Elutionslösung in hohen Konzentrationen in der Ausgangslösung vorhanden war.

Ergebnisse mit der Rührtestzelle der RWTH Aachen

Die Untersuchungen mit einer Rührtestzelle der RWTH Aachen haben gezeigt, dass eine Anwendung zur Phosphorseparation möglich sein kann. Bei Asche #A passierten lediglich 25 - 30 % des Phosphors die Membran, bei Asche #C hingegen lag der Durchlass bei ca. 50 %, wobei sowohl Eluate aus Schwefelsäure als auch aus Salpetersäure untersucht wurden.

Ähnlich zu den Versuchen am Prüfstand der Fa. Amafilter Deutschland konnten insbesondere die einwertigen Kationen (Natrium) sowie zum Ladungsausgleich die Anionen Chlorid, Sulfat und Nitrat zum überwiegenden Teil die Membran passieren, vgl. Anhang 18.

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Insbesondere die Ergebnisse mit der Rührtestzelle zeigen, dass **es möglich sein kann, Phosphor selektiv mittels Nanofiltration zu trennen**, wobei zu erwarten ist, dass die Phosphordurchlässigkeit mit der Weiterentwicklung von Membranen erhöht wird.

Eine Umsetzung der Nanofiltration zur Phosphorseparation würde eine weitgehende Abtrennung der Feststoffe nach einer Elution der Klärschlammasche bedingen, z.B. durch den Einsatz einer Mikrosiebung als Vorstufe. Ein Permeatfluss konnte bei beiden Membranen erst bei Drücken von 60 bis 70 bar erzielt werden, was einen **hohen Energieeinsatz** erfordert.

Aufgrund der relativ geringen Phosphorkonzentrationen im Permeat sowie des Vorhandenseins weiterer Anionen (Nitrat, Sulfat, Chlorid, abhängig von der Säure zur Elution der Klärschlammasche) erscheint eine **direkte Verwertung als Phosphorsäure eher unwahrscheinlich**, was weitere Aufbereitungsschritte, z.B. durch eine Fällung als Calciumphosphat oder MAP, bedingt. Des Weiteren muss eine Entsorgung bzw. Verwertung des „Restwassers“ (Feed-Lösung) geprüft werden. Sicherlich ist ein Recycling als Elutionslösung möglich. Allerdings wird dies nicht dazu führen auf eine Trennstufe, z.B. durch eine Hydroxidfällung der gelösten Kationen, verzichten zu können.

8.3.5 Separierung mittels reaktiver flüssig-flüssig-Extraktion

Versuchsziel und -programm

Durch den Einsatz von organischen Extraktionsmitteln sollte die Abtrennung von Phosphor bzw. der Metalle untersucht werden, vgl. Kapitel 6.2.4.

Versuchsergebnisse

Extraktion von Phosphor nach Elution von Asche mit Schwefelsäure

Lediglich bei Verwendung von TOPO konnte bei einem Phasenverhältnis von Abgeberphase „a“ (schwefelsaures Eluat der Asche #A) zu Extraktionsmittel „o“ (in Kerosin gelöstes TOPO) von 1:10 eine Phosphorextraktion von ca. 15 % beobachtet werden. Kationen wurden dabei nicht aufgenommen und verblieben im Raffinat¹. Bei einem Phasenverhältnis von a:o von 1:4 konnte keine Extraktion festgestellt werden, vgl. Anhang 19.

Bei einem Phasenverhältnis von a:o von 1:1 konnte bei Verwendung von TBP keine Extraktion beobachtet werden, wobei eine Phasentrennung nur sehr langsam erfolgte. Bei Verwendung einer in 1 mol/l Schwefelsäure verdünnten Phosphorsäure konnte eine Extraktion von ca. 11 % beobachtet werden bei einer deutlich verbesserten Phasentrennung. Es ist zu vermuten, dass insbesondere die hohen Metallkonzentrationen im Eluat eine Extraktion behinderten, vgl. ACKERMANN (2004).

Extraktion von Aluminiumphosphat in Salzsäure

Bei Verwendung einer in Salzsäure gelösten Aluminiumphosphat-Lösung konnte mit TOPO bei einem Phasenverhältnis von a:o = 1:5 eine Phosphorextraktion von ca. 40 % festgestellt werden. Aluminium wurde dabei durch die organische Extraktionslösung nicht aufgenommen, vgl. Anhang 19.

Eine Extraktion von Aluminium oder Phosphor war bei Verwendung von D2EHPA nicht möglich.

Extraktion von Aluminiumphosphat in Natronlauge

Im Alkalischen war eine Extraktion von Aluminium mittels D2EHPA möglich. Bei einem Phasenverhältnis von a/o von ca. 1:4 konnte eine annähernd 100 % Extraktion von Aluminium erreicht werden. Phosphor wurde dabei nicht aufgenommen und blieb im Raffinat erhalten. Als Verdünnungsmittel für D2EHPA wurde sowohl Kerosin als auch Escaid verwendet, vgl. Anhang 19.

Sowohl die Verwendung von TBP als auch von TOPO waren im Alkalischen nicht erfolgreich.

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Bedingt durch die relative geringe Phosphorkonzentration von ca. 8 g/l im Eluat, nach einer Elution von Klärschlammasche mit 1 mol/l Schwefelsäure, erscheint

¹ Raffinat: Abgebende Phase, z.B. schwefelsaures Eluat der Asche #A, nach der Extraktion

eine **Abtrennung von Phosphor mittels reaktiver flüssig-flüssig-Extraktion nur sehr begrenzt möglich** zu sein. Daneben scheinen sich die hohen Metallkonzentrationen störend auf den Prozess auszuwirken.

Im Alkalischen ist eine Abtrennung von Aluminium mittels D2EHPA möglich, wobei eine verfahrenstechnische Umsetzung kritisch hinterfragt werden muss, da eine Trennung von Aluminium und Phosphor ebenso durch eine einfachere Calciumphosphatfällung, vgl. Kapitel 8.3.1, möglich ist.

8.3.6 Separation von Aluminium als Zeolith in einer alkalischen Lösung

Versuchsziel und -programm

Nach einer Elution der Asche mit Natronlauge gehen vor allem Phosphor und Aluminium in Lösung. Durch die Zugabe von Natronwasserglas (Na_2SiO_3) können Zeolithe (Aluminiumsilicate) entstehen, vgl. TAKAHASHI (2001b), die sedimentierbar und damit abtrennbar sind, vgl. Kapitel 6.2.4.

Ziel war es aus einer alkalischen Aluminiumphosphat-Lösung Aluminium zu separieren, um einen metallarmen phosphorreichen Teilstrom für eine Phosphorverwertung zu erhalten.

Versuchsergebnisse

Abbildung 72 zeigt, dass durch die Zugabe von Natronwasserglas die Aluminiumkonzentration zu über 95 % reduziert werden konnte. Phosphor blieb hingegen weitestgehend in Lösung.

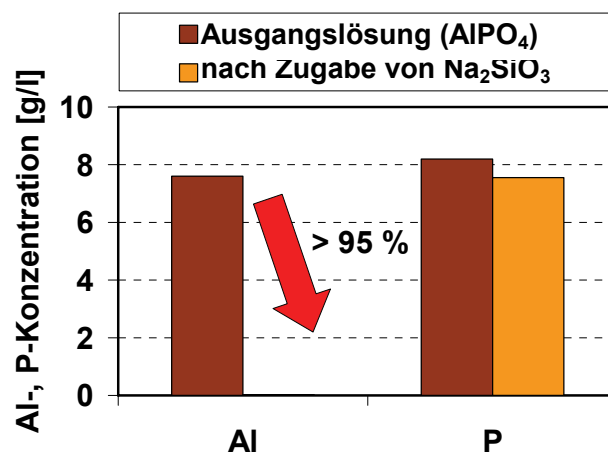


Abbildung 72: Abtrennung von Aluminium durch Zugabe von Natronwasserglas

Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse

Durch die **Zugabe von Natronwasserglas ist eine Abscheidung von Aluminium aus einer alkalischen Aluminiumphosphat-Lösung möglich**. Allerdings muss eine Nutzung der Zeolithe sowie auch eine Verwertbarkeit der phosphorhaltigen Lösung kritisch hinterfragt werden.

8.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche

8.4.1 Rücklösung von Phosphor aus Klärschlammasche

Durch eine thermische Klärschlammbehandlung kommt es zu Umlagerungsprozessen, insbesondere von Phosphor, Calcium, Aluminium und Eisen.

Durch Glüh- und Elutionsversuche mit Reinsubstanzen konnte gezeigt werden, dass es unabhängig vom Aschentyp (Aluminium- bzw. Eisenasche) zu einer Bildung von Calciumphosphat kommt, wobei der Prozess durch die Calciumkonzentration im Klärschlamm und der Glühtemperatur beeinflusst werden kann. Gleichzeitig bilden sich sowohl im Sauren als auch im Alkalischen schwerlösliche Aluminium- und Eisenoxide.

Laborversuche mit 15 Aschen aus Monoklärschlammverbrennungsanlagen konnten folgende Zusammenhänge aufzeigen:

- Bei der **Elution der Klärschlammasche mit Säure** erfolgte unabhängig vom Aschentyp ab einem pH-Wert von ca. 1,5 eine annähernd vollständige Rücklösung von Phosphor. Die Rücklösung von Eisen sowie Aluminium variierte stark, war aber in den meisten Fällen limitiert auf ca. 10 - 20 % bezogen auf Fe_{ges} bzw. 50 - 80 % bezogen auf Al_{ges} .

Durch die saure Elution erfolgte eine Freisetzung von Schwermetallen, wobei die Rücklösung zwischen 10 und 80 % variierte, bezogen auf Cu_{ges} bzw. Zn_{ges} .

- Die Rücklösung von Phosphor nach einer **alkalischen Elution** erfolgte nur sehr begrenzt und lag im Mittel bei ca. 10 % bezogen auf P_{ges} , wobei eine Abhängigkeit vom Calciumgehalt festgestellt werden konnte. Vorteil einer alkalischen Elution ist, dass die Schwermetalle überwiegend ungelöst bleiben.
- Aufgrund der dargestellten Umlagerungsprozesse erfolgte durch eine **Elution mit Wasser** keine signifikante Freisetzung von Phosphor.

Die experimentellen Arbeiten haben gezeigt, dass eine vollständige Rücklösung von Phosphor ausschließlich durch eine pH-Wert-Absenkung erzielt werden kann, wobei ebenfalls Metalle, insbesondere Aluminium, gelöst werden. Eine Verwendung von Lauge erscheint aufgrund der sehr limitierten Rücklösung von Phosphor nicht Erfolg versprechend.

8.4.2 Überführung des gelösten Phosphors in ein verwertbares Produkt

Nach einer sauren Elution der Klärschlammasche stehen Verfahren im Vordergrund, die eine Überführung des gelösten Phosphors in ein für die Landwirtschaft oder die Düngemittelindustrie verwertbares, d.h. vor allem ein im Vergleich zur Asche schwermetallabgereichertes Produkt ermöglichen.

- Durch eine **sequentielle pH-Wert-Anhebung (SEPHOS-Verfahren)** war es möglich, eine Trennung von Phosphor und den Schwermetallen zu erreichen. Bei dem Fällprodukt handelt es sich überwiegend um ein amorphes Aluminiumphosphat. Eine Kostenabschätzung der Chemikalien (Schwefelsäure und

Natronlauge) ergab Kosten, die derzeit noch um den Faktor 4 über den Rohphosphatpreisen liegen.

Durch eine weitere alkalische Aufbereitung des Fällproduktes war eine Aufbereitung zu Calciumphosphat möglich (**erweitertes SEPHOS-Verfahren**), wobei das gelöste Aluminium als Fällmittel recycelt werden kann.

- Mittels **Ionenaustauschern, einer Kationenaustauschermembran, der flüssig-flüssig Extraktion** war eine Abtrennung der Metalle, bzw. von Phosphor, (teilweise) möglich. Aufgrund der hohen Ionenkonzentrationen erscheint eine Anwendung ökonomisch fragwürdig.
- Die **Nanofiltration** bietet die Möglichkeit der Gewinnung eines sehr reinen Produktes, da die mehrwertigen Kationen die Membran nicht passieren können. Nach einer Nanofiltration erhält man eine phosphorhaltige Lösung. Eine direkte Verwertung, auch unter dem Aspekt der relativ geringen Phosphorkonzentrationen im Permeat, ist fraglich, wodurch zusätzliche Aufbereitungsschritte notwendig werden, z.B. eine Fällung als Calciumphosphat oder MAP.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der Rückhalt von Phosphor derzeit bei min. 50 % liegt, verbunden mit notwendigen Drücken von bis zu 70 bar. Durch Weiterentwicklungen von Membranen könnten sich hier in Zukunft weitere Möglichkeiten eines Einsatzes zur Phosphorrückgewinnung ergeben.

9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

9.1 Möglichkeiten und Grenzen einer chemischen

Klärschlammkonditionierung zur Optimierung der Entwässerbarkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das so genannte Kemicond-Verfahren untersucht, ein Verfahren zur chemischen Klärschlammkonditionierung mit dem Ziel eine weitergehende Entwässerung zu erreichen. Das sauer-oxidative Verfahren kann dabei in zwei **Prozessmechanismen** unterteilt werden:

(1) *Ansäuerung des Klärschlammes durch Zugabe von Schwefelsäure*

Durch eine pH-Wert-Absenkung auf ca. 3 - 4 im Faulschlamm geht Eisen, welches bedingt durch die anaerobe Stabilisierung als Fe^{2+} vorliegt, in Lösung. Die Eisen-Konzentration hängt maßgeblich von dem Gesamteisengehalt des Klärschlammes ab, der durch die verwendeten Fällmittel während der Abwasserbehandlung beeinflusst wird. Neben Eisen gehen noch weitere Bestandteile in Lösung wie z.B. Calcium, Magnesium oder Phosphor.

(2) *Oxidation des Klärschlammes durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid*

In Kombination mit dem gelösten Eisen (Fe^{2+}) und der Dosierung von Wasserstoffperoxid wird eine Fenton-Reaktion initiiert, d.h. durch die katalytische Wirkung des gelösten Eisens kommt es zur Bildung von Hydroxylradikalen.

Die Fenton-Reaktion bedingt zum einen eine Oxidation von organischer Substanz und zum anderen eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , welches als Eisen-Hydroxo-Komplex ausfällt.

Durch Untersuchungen mit alternativen Oxidationsmitteln (Kaliumpermanganat, Natriumhypochlorit) sowie durch Zugabe von Eisen als Fe^{3+} konnte gezeigt werden, dass beide Prozesse, Oxidation und Fällung/Flockung, zu einer Veränderung der Klärschlammstruktur beitragen, die eine Verbesserung der Klärschlammmentwässerung bewirkt.

Versuche im Labormaßstab zeigten, dass es durch die chemische Behandlung zu einer Verbesserung der Klärschlammmentwässerung kommt, was sowohl durch eine Abnahme des CST-Wertes (Kapillare Fließzeit) um > 90 % als auch in einer Zunahme des TR(A)-Wertes (Kennwert der maximalen maschinellen Entwässerbarkeit) um ca. 40 % von ca. 22 % auf ca. 31 % nach einer chemischen Klärschlammkonditionierung nachgewiesen werden konnte, wobei die Werte abhängig vom Klärschlamm leicht variieren.

Entwässerungsversuche im halbtechnischem Maßstab konnten diese Ergebnisse für einen eisenhaltigen Klärschlamm bestätigen. Durch die Verbesserung der Klärschlammmentwässerung konnte die TR-Konzentration bei einer Entwässerung mittels Kammerfilterpresse um ca. 55 % von 22 auf 34 % nach einer chemischen Konditionierung gesteigert werden. Untersuchungen mit der Bucher-Presse, einem relativ neuen Verfahren zur Klärschlammmentwässerung aus der Fruchtsaftindustrie, haben ähnliche Steigerungsraten gezeigt, wobei verfahrensbedingt die absoluten TR-Konzentrationen mit ca. 26 % im unbehandelten Klärschlamm und 41 % nach einer chemischen Klärschlammbehandlung über denen der Kam-

merfilterpresse lagen. Bei einem aluminiumhaltigen Klärschlamm konnte lediglich eine Steigerungsrate der TR-Konzentration von ca. 42 % bei einer Entwässerung mittels Kammerfilterpresse erreicht werden.

Das Verfahren erfordert eine Aktivierung des im Klärschlamm enthaltenen Eisens durch die Kombination aus pH-Wert-Absenkung und Dosierung von Wasserstoffperoxid. Sowohl im Labor als auch in den halbtechnischen Versuchen konnte gezeigt werden, dass bei einem aluminiumhaltigen Klärschlamm, d.h. einem Klärschlamm aus einer Abwasserbehandlungsanlage ohne Dosierung von Eisensalzen, die Wirkung der chemischen Klärschlammbehandlung begrenzt ist.

Durch die chemische Klärschlammbehandlung kam es zu einer Veränderung der **Zusammensetzung des Rücklaufwassers** (Filtrat- bzw. Zentratwasser), die ggf. bei einer großtechnischen Umsetzung beachtet werden muss. Neben einer Erhöhung der CSB- und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration wurden vor allem Calcium und Magnesium fast vollständig aus der Schlammflocke gelöst. Bedingt durch die Ansäuerung des Klärschlammes lag der pH-Wert bei ca. 4.

Anhand einer **Kostenkalkulation** für die exemplarische Umsetzung einer chemischen Klärschlammbehandlung auf einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage mit 90.000 EW, konnte gezeigt werden, dass eine Amortisierung der zusätzlichen Kosten bei der Erweiterung einer bestehenden Klärschlammbehandlung nach ca. 2,5 - 4 Jahren möglich ist. Bei einem Neubau erhöht sich der Amortisierungszeitraum auf ca. 6 bis 9 Jahre, abhängig vom Entwässerungsaggregat.

Die Ökonomie des Verfahrens hängt maßgeblich von der Entsorgungsstruktur und den -kosten der jeweiligen Abwasserbehandlungsanlage ab. Eine Anwendung des Verfahrens erscheint insbesondere für solche Abwasserbehandlungsanlagen interessant, die einen relativ schlecht zu entwässernden Klärschlamm haben, da hier durch die chemische Klärschlammbehandlung mit einer signifikanten Verbesserung der Entwässerbarkeit und damit auch der Betriebsabläufe zu rechnen ist.

Die experimentellen Arbeiten zeigten, dass durch die chemische Klärschlammbehandlung eine Veränderung der Klärschlammflocke sowie der organischen Struktur erfolgte. Im Blickfeld **zukünftiger Forschungsarbeiten** sollte der Einfluss der EPS auf die Entwässerbarkeit sowie die Veränderung durch eine chemische Konditionierung sein. Die Beschreibung, Charakterisierung und Erforschung der Zusammensetzung von Klärschlamm ist derzeit Bestandteil weltweiter Forschung. Neuere Ansätze, wie die Beschreibung der Klärschlammstruktur über die rheologischen Eigenschaften, sollten weiter verfolgt und angewandt werden. Obgleich die Methodik für Klärschlamm meist angepasst werden muss, bietet sie das Potential zukünftig Veränderungen durch eine chemische Konditionierung besser erfassen und beschreiben zu können.

Neben der Untersuchung der Prozessmechanismen gilt es zukünftig weitere Prozessoptimierungen zu finden. Eine Möglichkeit besteht in einer kontinuierlichen Verfahrensführung, wodurch die Reaktorengrößen minimiert werden können. Vorversuche haben gezeigt, dass durch eine direkte Dosierung von Wasserstoffperoxid in die Rohrleitungen unter Nutzung von so genannten „Inline-Mixern“, sogar ganz auf Reaktoren verzichtet werden kann.

Durch eine wissenschaftliche Begleitung großtechnischer Umsetzungen der chemischen Klärschlammkonditionierung könnten die langfristigen Auswirkungen der veränderten Filtrat- bzw. Zentratwasserzusammensetzung auf die Abwasserbehandlungsanlage untersucht werden. Ebenso könnten jahreszeitliche Schwankungen und deren Auswirkungen auf den sauer-oxidativen Prozess erfasst werden.

9.2 Möglichkeiten und Grenzen einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche durch nasschemische Verfahrenstechniken

Aufgrund der Zusammensetzung von Klärschlammmaschen konnten in Abhängigkeit vom verwendeten Fällmittel während der Abwasserbehandlung zwei **Aschentypen klassifiziert** werden. Die Aluminiumasche ist geprägt durch eine gräuliche Aschenfärbung verursacht durch einen hohen Aluminiumgehalt. Im Gegensatz dazu besitzt die Eisenasche durch einen hohen Eisengehalt eine bräunlich-rote Färbung.

Für eine Rückgewinnung von Phosphor aus Aschen einer Monoklärschlammverbrennung wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene nasschemische Möglichkeiten untersucht, wobei zwei prinzipielle Verfahrensschritte unterschieden werden können:

(1) Rücklösung von Phosphor durch Säure oder Lauge

In Glüh- und Elutionsversuchen mit Reinsubstanzen konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von den Verbrennungsbedingungen und der Zusammensetzung der Klärschlämme bei der Verbrennung zu einer Umlagerung von Phosphor kommt, welche eine Bildung von Calciumphosphat sowie Aluminium- und Eisenoxid initiiert. Die Umlagerungsprozesse haben damit Einfluss auf die Rücklösung von Phosphor bei Verwendung von Säure oder Lauge.

Durch die Verwendung von Säure war es möglich Phosphor zu > 90 % aus der Asche in Lösung zu bringen, wobei ebenfalls ein Teil der Metalle in Lösung ging. Für eine Rücklösung musste hierzu ein pH-Wert < 1,5 eingestellt werden.

Durch eine alkalische Elution, welche den Vorteil bietet, dass lediglich die amphoteren Elemente wie Phosphor und Aluminium in Lösung gehen, konnten abhängig vom Aschetyp max. 30 % des Phosphors (P_{ges}) gelöst werden.

(2) Separation von Phosphor aus der flüssigen Phase

Die Ergebnisse zur Rücklösung von Phosphor haben gezeigt, dass lediglich bei pH-Werten < 1,5 eine annähernd vollständige Rücklösung erreicht werden kann, wobei ebenfalls ein Großteil der Metalle gelöst werden. Aus diesem Grund wurden Verfahren untersucht, die eine Separation von Phosphor und den Metallen aus der flüssigen Phase ermöglichen.

Sequentielle Fällung (SEPHOS-Verfahren)

Nach einer Elution der Klärschlammmasche und einer fest-flüssig-Trennung war es möglich, durch eine gezielte pH-Wert-Anhebung auf ca. 3,5 Phosphor aus dem Filtrat als Aluminiumphosphat sequentiell zu fällen. Durch die pH-Wert-Steuerung verblieb ein Großteil der Schwermetalle in Lösung, womit ein

schwermetallarmens Fällprodukt gewonnen werden konnte. Aluminiumphosphat kann direkt als Rohstoff in der phosphatverarbeitenden Industrie verwertet werden.

In einem weiteren Verfahrensschritt (*erweitertes SEPHOS-Verfahren*) war es möglich, das gewonnene Fällprodukt aufzubereiten. Durch eine alkalische Behandlung gingen hierbei sowohl Phosphor als auch Aluminium in Lösung. Phosphor konnte durch eine Calciumphosphatfällung als Hydroxylapatit zurückgewonnen werden, welches sowohl in der phosphatverarbeitenden Industrie als auch bedingt in der Landwirtschaft verwertet werden kann. Des Weiteren verblieb Aluminium in Lösung, welches als Fällmittel für die Phosphorelimination während der Abwasserbehandlung recycelt werden kann.

Alternative Verfahren zur Separation von Phosphor

Die relativ hohen Konzentrationen an Kationen und Anionen bedingen, dass eine Abtrennung mittels *Ionenaustauschern* aufgrund der schnellen Erschöpfung und häufigen Regeneration nur begrenzt einsetzbar ist. Eine Abtrennung von Phosphor mittels Anionenaustauschern ist aufgrund der Dissoziation der Phosphorsäure bei pH-Werten < 2 nicht möglich, da Phosphor überwiegend ladungsneutral als H_3PO_4 vorliegt. Durch eine pH-Wert-Anhebung wäre eine Aufnahme möglich, wobei dies, sofern keine weitgehende Reduktion der Kationen z.B. durch Kationenaustauscher erfolgte, eine Ausfällung von Metallphosphat bedingt.

In Versuchen konnte gezeigt werden, dass im Sauren eine Separation von Phosphor mittels *reaktiver flüssig-flüssig-Extraktion* (Extraktionsmittel: TOPO, TBP, D2EHPA) nur bedingt erfolgreich ist. Eine Anwendung erscheint deshalb fragwürdig. Gleiches gilt für die Umsetzung einer *Kationenaustauschermembran*, mit der prinzipiell die Möglichkeit einer Abtrennung von Aluminium gezeigt werden konnte.

Die Untersuchungen zur Abtrennung von Phosphor mittels *Nanofiltration* zeigten, dass abhängig von der Zusammensetzung des Aschenelutates und vom Membrantyp der Rückhalt zwischen 50 bis 90 % liegt. Der Vorteil der Membranen ist, dass der Rückhalt für alle mehrwertigen Metalle über 95 % lag, was die Gewinnung eines sehr schwermetallarmen Produktes ermöglicht. Eine direkte Verwertung der gewonnen Phosphorsäure ist aufgrund der geringen Phosphorkonzentrationen fragwürdig, wodurch weitere Aufbereitungsschritte, z.B. Fällung als Calciumphosphat oder Magnesium-Ammonium-Phosphat, erforderlich werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche mittels nasschemischen Verfahren möglich ist. Bereits die Abschätzung der Chemikalienkosten zeigt jedoch, dass eine **ökonomische Umsetzung** derzeit noch nicht möglich ist. Selbst wenn derzeit die entwickelten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung ökonomisch noch nicht mit mineralischen Düngemitteln bzw. Rohphosphat konkurrenzfähig sind, so ist es aus Sicht einer nachhaltigen Bewirtschaftung sinnvoll, weiter an Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor zu forschen.

In **weiteren Forschungsarbeiten** sollte untersucht werden, ob durch eine gezielte Beeinflussung der Klärschlammzusammensetzung, z.B. durch Verwendung künstlicher Abwässer oder durch Zuschlagstoffe während der Abwasser- und Klärschlammbehandlung, in Kombination mit einer Veränderung der Verbrennungsbedingungen, z.B. der Temperatur oder durch Zugabe von Zuschlagsstoffen, die Rücklösung von Phosphor und den Metallen beeinflussbar ist.

Obwohl der Einsatz der Nanofiltration einen erheblichen Energieeinsatz erfordert, sollten nach weiteren Membranen zur Phosphorseparation geforscht werden. Ebenso müssen zukünftige Arbeiten die Integration der neu entwickelten Verfahrenstechniken auf Abwasser- oder Klärschlammbehandlungsanlagen betrachten. Von Bedeutung ist hierbei die Frage nach der Verwertung bzw. Behandlung der weiteren anfallenden Restströme bzw. Restwässer.

Im Rahmen zukünftiger Arbeiten sollten des Weiteren die entwickelten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung im Rahmen einer Ökobilanz mit den konventionellen Verfahren zur mineralischen Düngemittelherstellung verglichen werden.

10 Literaturverzeichnis

- AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung, Fassung vom 15.04.1992, aus: www.umwelt-online.de
- AbwV (1999): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung), Fassung vom 09.02.1999, aus: www.umwelt-online.de
- Ackermann, V. (2004): Möglichkeiten und Grenzen der sulfidischen Fällung sowie der reaktiven flüssig-flüssig Extraktion zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, Institut WAR, Darmstadt
- Amafilter (1995): Prüfstände, Firmenprospekt der Fa. Amafilter Deutschland GmbH
- Antakyali, D.; Krampe, J.; Rott, U. (2005): Nitrogen recycling from sludge liquor in form of MAP - Applications in a mobile unit, *Tagungsunterlagen*, Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, 9 - 12 August 2005, Johannesburg, Südafrika
- ATV (1992a): Entwässerungskennwerte, *Arbeitsbericht* des ATV/BDE/VKS-Fachausschusses 3.1, KA - Abwasser, Abfall, 39, Nr. 3, Hennef
- ATV (1992b): Auswahl und Einsatz von organischen Flockungshilfsmitteln - Polyelektrolyten - bei der Klärschlammmentwässerung, *Arbeitsbericht* des Fachausschusses ATV/BDE/VKS 3.2, KA - Abwasser, Abfall, 39, Nr. 4, Hennef
- ATV (1996): ATV-Handbuch: Klärschlamm, 4. Auflage, Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin
- ATV (1998): Eindickung von Klärschlamm, *Arbeitsbericht* der ATV Fachausschusses 3.2, KA - Abwasser, Abfall, 45, Nr. 1, Hennef
- ATV (2000): Verfahren und Anwendungsgebiete der mechanischen Klärschlamm-desintegration, *Arbeitsbericht* der ATV Arbeitsgruppe Ak-1.6, KA - Abwasser, Abfall, 47, Nr. 4, Hennef
- ATV-DVWK (2000): Rückbelastung aus der Schlammbehandlung - Menge und Beschaffenheit der Rückläufe, KA - Abwasser, Abfall, 47, Nr. 8, Hennef
- ATV-DVWK A 131 (2000): Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, Hennef
- ATV-DVWK A 198 (2003): Vereinheitlichung und Herleitung von Bemessungswerten für Abwasseranlagen, Hennef
- ATV-DVWK M 366 (2000): Maschinelle Schlammmentwässerung, Hennef
- ATV-DVWK M 379 (2004): Klärschlamm-trocknung, Hennef
- ATV-DVWK (2001): Verfahrensvergleich und Ergebnisse der mechanischen Klärschlamm-desintegration, KA - Abwasser, Abfall, 48, Nr. 3, Hennef
- ATV-DVWK (2002a): Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen, Vorkommen, Verbleib und Wirkung, *Arbeitsbericht* der ATV-DVWK IG-5.4, www.dwa.de, Hennef

- ATV-DVWK (2002): Aufbereitung von Industrieabwasser und Prozesswasser mit Membranverfahren und Membranbelegungsverfahren - Teil 1: Membranverfahren, *Arbeitsbericht* der ATV-DVWK Arbeitsgruppe IG-5.5, KA-Abwasser, Abfall, 49, Nr. 10, Hennef
- ATV-DVWK (2003a): Thermische, chemische und biochemische Desintegrationsverfahren, KA - Abwasser, Abfall, 50, Nr. 6, Hennef
- ATV-DVWK (2003b): Phosphorrückgewinnung, *Arbeitsbericht* der ATV-DVWK Arbeitsgruppe Ak-1.1, KA - Abwasser, Abfall, 50, Nr. 6, Hennef
- ATV-DVWK (2005): Rückbelastung aus der Schlammbehandlung - Verfahren zur Schlammwasserbehandlung, *Arbeitsbericht* der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.3 „Rückbelastung aus der Schlammbehandlung“, www.dwa.de, Hennef
- Ayol, A.; Dentel, S. K.; Filibeli, A. (2005): Toward Efficient Sludge Processing Using Novel Rheological Parameters: Dynamic Rheological Testing, *Tagungsunterlagen*, Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, 09.-12.08.2005, Johannesburg, Südafrika
- Balmér, P. (2003): Phosphorus recovery, an overview of potentials and possibilities, *Tagungsunterlagen*, IWA Specialist Conference, Wastewater Sludge as a Resource, 23.-25. Juni 2003, Trondheim, Norwegen
- Bälz, U. (1972): Donnan-Osmose an Kationenaustauschermembranen, *Dissertation*, Institut für Physikalische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, München
- Baran, E. (1985): Zusammensetzung und Düngewirkung von Phosphat-Fällungsprodukten aus der dritten Abwasserreinigungsstufe, *Dissertation*, Institut für Agrikulturchemie, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen
- Bartels, J.J. und Gurr, Th. M. (1991): Minerals Yearbook - Phosphate Rock, U.S. Geological Survey, Reston (Virginia), USA
- Battistoni, P.; Boccadoro, R.; Fatone, F.; Pavan, P. (2004): Auto-Nucleation and Crystal Growth of Struvite in an Demonstrative Fluidized Bed Reactor (FBR), *Tagungsunterlagen*, Struvite: Its Role in Phosphorus Recovery and Reuse, 17.-18.06.2004, Cranfield, Großbritannien
- Baumann, P. (2003): Phosphatelimination aus Abwasser, Oldenbourg Industrieverlag, München
- Bayer (2004): Lewatit, Bayer Ion Exchange Technology, *Firmenbroschüre*, Leverkusen
- Bayer (1993a): Baysolvex-TBP für die Flüssig-flüssig-Extraktion, *Firmenbroschüre*, Bayer AG, Leverkusen
- Bayer (1993b): Baysolvex-D2EHPA für die Flüssig-flüssig-Extraktion, *Firmenbroschüre*, Bayer AG, Leverkusen
- BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Fassung vom 12.07.1999, aus: www.umwelt-online.de
- Berg, U. (2001): Die Kalzitapplikation als interne Restaurierungsmaßnahme für eutrophierte Seen - ihre Optimierung und Bewertung, *Dissertation*, Schriftenreihe des Instituts für Mineralogie und Geochemie, Nr. 20, Karlsruhe

- Berg, U. (2005): P-RoC - Ein Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwässern durch Abscheidung von Calciumphosphat-Mineralphasen an Tobermorit, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Berg, U.; Knoll, G.; Kaschka, E.; Donnert, D. (2005): Is phosphorus recovery from waste water feasible?, *Tagungsunterlagen*, IWA Specialized Conference Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams, 19. - 21.09.2005, Krakau, Polen
- Bergs, C.-G. (2006): Zukunft der Klärschlammverwertung in Deutschland, DWA-Tagung, Landwirtschaftliche und landschaftsbauliche Verwertung von Klärschlämmen und Bioabfällen, *Tagungsunterlagen*, 07.-08.11.2006, Magdeburg
- Bischofsberger, W. (1981): Herkunft und Verbleib von Schwermetallen im Abwasser und Klärschlamm der Landeshauptstadt München, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, TU München, Nr. 34, München
- Bennett, E. und Carpenter, S. (2002): P Soup - The global phosphorus cycle, *World Watch Magazine*, März/April, Washington, USA
- Berkowitz, S. und Mohr, R. A. (1983): Method of purifying phosphoric acid, United States Patent, 4.394.361, USA
- Bernhard, O. (2006): Klärschlamm Entsorgung am Beispiel des Freistaates Bayern, in: Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme, Hrsg. J. Pinnekamp und H. Friedrich, Siedlungswasser- und Siedlungswirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 3, Aachen
- Bertsche, A. (2003): Vergleich verschiedener Bewertungsmethoden für Sekundärrohstoffdünger, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, Institut WAR, Darmstadt
- BGR (1999): Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und die staatlichen geologischen Dienste in der BRD, *Geologisches Jahrbuch*, Reihe H, Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe, Teilstudie Phosphat, Hannover
- BLFUW (2004): Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft der Bundesrepublik Österreich, Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphatrückgewinnung aus Abwässern mittels „Aktivfiltration“, *Forschungsbericht*, Wien Österreich
- Blöcher, C; Koh, C. N.; Meier, J.; Melin, T.. (2005): Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm über Nassoxydation und Nanofiltration, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- BMU/BMVEL (2002): Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL): Gute Qualität für sichere Erträge - Wie sichern wir die langfristige Nutzbarkeit unserer landwirtschaftlichen Böden?, Berlin
- BMU (2004): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Nationaler Allokationsplan für die Bundesrepublik Deutschland 2005 - 2007, Berlin

- BMU (2005): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Emissionshandel - Mehr Klimaschutz durch Wettbewerb, Berlin
- BMFT (1988): Verfahren zur Trennung und Wiedergewinnung von Phosphor, Eisensalzen sowie Schwermetallen aus Nachfällungsschlämmen der Phosphatelimination, Bundesministerium für Forschung und Technologie, *Forschungsbericht 02 WS 8576/5*, Bonn
- BMFT (1991): Phosphatelimination unter Verwendung von Kalk, Teilprojekt: Nachfällung, Neutralisation mit Rauchgas, Bundesministerium für Forschung und Technologie, *Zwischenbericht 02 WA 89562*, Bonn
- Bock, R. (2001): Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- Boehler, M.; Pinnow, D.; Krauss, W.; Brauchlil, H.; Siegrist, H. (2004): An innovative application for an established technology to improve sludge dewatering, 2nd Leading-Edge-Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Bogner, R.; Mocker, M.; Quicker, P.; Faulstich, M. (2006): Klärschlamm effizient verwerten, UmweltMagazin, Januar/Februar, Düsseldorf
- BR (2002): Entschließung des Bundesrates über die Zukunft der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm, Beschluss des Bundesrates vom 26.04.2002, Drucksache 313/02, Berlin
- Brett, S.; Guy, J.; Morse, G. K.; Lester, J. N. (1997): Phosphorus Removal and Recovery Technologies, Selper Ltd., London, Großbritannien
- Breuer, J. und Müller, T. (2005): Anforderungen an die Nutzung von rückgewonnenem Phosphor aus Sicht der Landwirtschaft, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Büchel, K. H.; Moretto, H.-H.; Woditsch, P. (1999): Industrielle Anorganische Chemie, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim
- Bucher (2006): Informationsmaterial/Berichte der Fa. Bucher, unveröffentlicht
- Buer, T und Montag, D. (2003): Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung im Abwasserbereich, *Tagungsunterlagen*, Symposium Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall, 06.-07.02.2003, Berlin
- Burgbacher, C. (2005): Klärschlammvergasung - Kläranlage Balingen, *Tagungsunterlagen*, 4. Klärschlammtagung, 04.-06.04.2005, Würzburg
- Buyukkamaci, N. (2004): Biological sludge conditioning by Fenton's reagent, *Process Biochemistry*, 39, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- BW (2003): Zukünftige Klärschlammentsorgung in Baden-Württemberg, Auswirkung der thermischen Entsorgung auf die Abwassergebühr, *Studie*, www.uvm.baden-wuerttemberg.de (abgerufen: 04.01.2003)
- CEEP (1997): Phosphate, European Chemical Industry Council, Centre Européen d'Études des Polyphosphates, Brüssel

- CEEP (2001): Conference Summary, 2nd International Conference on Phosphate Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, 12.-13.03.2001, Noordwijkerhout, Niederlande
- Cornel, P. und Schaum, C. (2004): Wertstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen, ATV-DVWK-WasserWirtschaftskurs L/4, *Tagungsunterlagen*, 13.-15.10.2004, Kassel
- Cornel, P.; Schaum, C.; Voigt, A.; Karlsson, G.; Recktenwald M. (2004a): Kemi-cond - Acid Oxidative Sludge Conditioning Process, *Tagungsunterlagen*, 2nd IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, 01.-04.06.2004, Prag, Tschechien
- Cornel, P.; Jardin, N.; Schaum, C. (2004b): Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche, Teil 1: Ergebnisse von Laborversuchen zur Extraktion von Phosphor, GWF Wasser Abwasser, Nr. 9, Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München
- Cornel, P.; Jardin, N.; Schaum, C. (2006): Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche, Teil 2: Ergebnisse von Laborversuchen zur Rückgewinnung von Phosphor, GWF Wasser Abwasser, Nr. 1, Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München
- Cornwell und Zoltek (1977): Recycling of alum used for phosphorus removal in domestic wastewater treatment, *Journal Water Pollution Control Federation*, 49, Nr. 4, USA
- de Laat, J. und Gallard, H. (1999): Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) solution in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modelling, *Environmental Science & Technology*, 33, Nr. 16, American Chemical Society, USA
- Dentel, S. K. (2004): Landmark advances in sludge conditioning and dewatering, *Tagungsunterlagen*, 2nd IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, 01.-04.06.2004, Prag, Tschechien
- DEV (1979): Anwendung statistischer Methoden zur Beurteilung von Analyseergebnissen in der Wasseranalytik, *Deutsches Einheitsverfahren*, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- Dhouib-Sahnoun, R.; Feki, M.; Ayedi, H. F. (2000): Extractive purification of wet phosphoric acid with tributyl phosphate: study of the impurities distribution, *Journal de la Société de Tunisie*, IV, Nr. 8, Tunesien
- DIN 38404-6 (1984): Bestimmung der Redox-Spannung, DEV C 6, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN 38414-2(1985): Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz, DEV S 2, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN 38414-4 (1984): Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser, DEV S 4, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN EN 1085 (2005): Abwasserbehandlung - Wörterbuch, Entwurf, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN EN 1189 (1996): Bestimmung von Phosphor, DEV D 11, Beuth Verlage GmbH, Berlin

- DIN EN 12832 (1999): Schlammverwertung und -entsorgung, Wörterbuch, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN EN 12879 (2000): Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse, DEV S 3a, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN EN 12880 (2000): Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes, DEV S 2a, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN EN 13346 (2000): Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor, DEV S 7a, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN EN ISO 11885 (1998): Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie, DEV E 22, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- DIN ISO 15705 (2003): Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) Küvettentest, DEV H 45, Beuth Verlage GmbH, Berlin
- Diosady, L. L. (1974): Recycling of incinerator ash, *Forschungsbericht*, Nr. 73-5-5, Ontario Ministry of the Environment, Pollution Control Branch, Toronto, Kanada
- Doerffel, K. (1990): Statistik in der analytischen Chemie, 5. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig
- Dorfner, K. (1970): Ionenaustauscher, 3. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin
- Donnert, D.; Eberle, S. H.; Metzger, H.; Endres, G.; Sapandowski, H. P. (1978): Untersuchungen über die Rückgewinnung von Phosphaten aus Abwässern mittels Aluminiumoxid, Vom Wasser, Nr. 50, Wiley-VCH, Weinheim
- Donnert, D.; Peter-Fröhlich, A.; Sarfert, F. (1993): Betriebsergebnisse der biolog. und chem. Phosphorentfernung in Berliner Klärwerken sowie Versuchsergebnisse einer Pilotanlage zur adsorptiven Rest-P-Entfernung mittels Aktivtonerde aus kommunalem Abwasser, 7. Karlsruher Flockungstage, Schriftenreihe, Band 68, Karlsruhe
- Dow (2002): Dowex Marathon C, Ion exchange resin, *Firmenprospekt*
- Dow (2003): Homepage der Fa. Dow, www.dow.com
- Durth, A.; Schaum, C.; Meda, A.; Wagner, M.; Hartmann, K.H.; Jardin, N.; Kopp, J.; Otte-Witte, R. (2005): Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung, KA - Abwasser, Abfall, 52, Nr. 10, Hennef
- DWA (2003): Stand der Klärschlammbehandlung und -entsorgung in Deutschland, Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung 2003, erschienen 2005, Schriftenreihe, DWA-Themen, Hennef
- DWA (2004): Klärschlämme - Inhaltsstoffe und Bewertung, Schriftenreihe, DWA-Themen, Hennef
- DWA (2006): Organische Schadstoffe in Klärschlämmen und anderen Düngemitteln, Entwurf 2006, DWA-Themen, Hennef
- Emsley, J. (1980): The Phosphorus Cycle, in: The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York
- Emsley, J. (2001): Phosphor - ein Element auf Leben und Tod, Wiley-VCH, Weinheim

- EFMA (1995): European Fertilizer Manufactures Association, Production of Phosphoric Acid, Best Available Techniques for the Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Booklet No. 4, Brüssel, Belgien
- EFMA (2000): European Fertilizer Manufactures Association, Production of NPK Fertilizers by the Mixed Acid Route, Best Available Techniques for the Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Booklet No. 8, Brüssel, Belgien
- EFMA (2001): European Fertilizer Manufactures Association, Phosphorus Essential Element for Food Production, Brüssel, Belgien
- Eggers, E. und van Dijk, J. C. (1986): Entfernung von Phosphaten durch einen Kornreaktor: Eine viel versprechende niederländische Entwicklung, Hoechst-Symposium: Entfernung von Phosphaten aus Abwässern und Nutzbarmachung von Klärschlämmen, *Tagungsunterlagen*, 28.11.1986, Hoechst AG, Hürth
- EPA (1980): Removal and recovery of metals and phosphates from municipal sewage sludge, *Forschungsbericht*, EPA-600/2-80-037, Municipal Environmental Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA
- EU (2003): Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13.10.2003 über ein System für den Handel mit Treibhausemissionszertifikaten in der Gemeinschaft, Amtsblatt der Europäischen Union
- Feller, P. (2006): Standpunkt der Lebensmittelindustrie zur Klärschlammdüngung, in: Klärschlammentsorgung: Eine Bestandsaufnahme, Hrsg. J. Pinnekamp und H. Friedrich, Siedlungswasser- und Siedlungswirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 3, Aachen
- Filippeli, G. M. (2002): The Global Phosphorus Cycle, Mineralogical Society of America, 48, Washington, USA
- Fink, A. (1979): Dünger und Düngung, Grundlagen, Anleitung zur Düngung von Kulturpflanzen, Verlag Chemie, Weinheim
- Fittschen und Hahn (1998): Characterization of the municipal wastewater part human urine and preliminary comparison with liquid cattle excretion, *Water Science and Technology*, 38, Nr. 6, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Fleckenstein, J.; Haneklaus, S.; Schnug, E. (1998): Phosphordüngung mit Klärschlammaschen im Gefäßversuch, *Tagungsunterlagen*, Einfluss von Erzeugung und Verarbeitung auf die Qualität landwirtschaftlicher Produkte, 14.-18.09.1998, VDLUFA-Verlag, Darmstadt
- Fowle, P. J. A. und Stepko, W. E. (1978): Sludge incineration and precipitant recovery - volume II, *Forschungsbericht*, Nr. 72-3-4, Ontario Ministry of the Environment, Pollution Control Branch, Toronto, Kanada
- Franck, H. H.; Bredig, M. A.; Frank, R. (1936): Untersuchungen über Kalk-Alkaliphosphate I - Ein Beitrag zur Kenntnis des Rhenianphosphates, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 230, Nr. 1-2, Leipzig
- Franck, H. H.; Bredig, M. A.; Kanert, E. (1938): Untersuchungen über Kalk-Alkaliphosphate II - Über Calcium - Kalium - Phosphate, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 237, Leipzig

- Gabler, R. und Neylan, D. (1977): Extraction of metals and phosphorus from incinerated municipal sewage sludge, *Tagungsband*, 6th Industrial Waste Conference, Chelsea, USA
- Giesen, A.; de Boer, R.; Gaillard, A. (2005): Erfahrungen einer Phosphorrückgewinnung aus Abwässern mittels Kristallisation in den Niederlanden, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Gmelin (1964): Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Phosphor, Teil B, Nr. 16, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- Gmelin (1965): Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Phosphor, Teil A, Nr. 16, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- González, M. P.; Navarro, R.; Saucedo, I.; Avila, M.; Revilla, J.; Bouchard, C. (2002): Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration, *Desalination*, 147, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Gräf, R. (1998): Taschenbuch der Abwassertechnik, Umwelttechnik in der Oberflächenveredelung, Carl Hanser Verlag München Wien
- Große und Schwolow, R. (2004): persönliche Mitteilung
- Hamel, E. (2001): Untersuchungen zum Verhalten von Schwermetallen in kommunalen Kläranlagen unter besonderer Berücksichtigung der Metallanreicherung an Belebtschlämmen, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie, Oldenburg
- Hanßen, H. und Rothsprack, J. (2005): Perspektiven der thermischen Klärschlammverwertung, *KA - Abwasser, Abfall*, 52, Nr. 10, Hennef
- Harold, M.K., Randall, D., Wallace, R. M. (2000): Metal Ion Recovery from Aqueous Industrial Wastes, *Firmenprospekt* der Fa. Du Pont, USA
- Hauschild, U.; Werner, W.; Altmann, H. J.; Sarfert, F. (1980): Entwicklung und großtechnische Erprobung eines Verfahrens zur chemisch-thermischen Verarbeitung P-haltiger Klärschlammasche zu Düngerphosphat, *ATV-Jahreshauptversammlung 1980*, Mainz
- Helfferich, F. (1959): Ionenaustauscher, Band 1, Grundlagen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- Helmers, E. und Wippler, K. (1999): Elementgehalte von Klärschlammaschen 1972 - 1994, Trends bei Umwelteinträgen und Klärtechnik, *Vom Wasser*, Nr. 92, Wiley-VCH, Weinheim
- Heinzmann, B. und Engel, G. (2005a): Induced Magnesium Ammonia Phosphate Precipitation to Prevent Incrustations and Measures for Phosphorus Recovery in the Sludge Chain of the Wastewater Treatment Plant Waßmannsdorf, *Tagungsunterlagen*, Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, 09.-12.08.2005, Johannesburg, Südafrika
- Heinzmann, B. und Engel, G. (2005b): Stand der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination der Berliner Wasserbetriebe, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt

- Higgins, M. J. und Novak, J. T. (1997): The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: Laboratory results, *Water Environment Research*, 69, Nr. 2, WEF, Alexandria, USA
- Higgins, M. J.; Tom, L. A.; Sobek, D. C. (2004): Case Study I: Application of the Divalent Cation Bridging Theory to Improve Biofloc Properties and Industrial Activated-Sludge System Performance - Direct Addition of Divalent Cations, *Water Environment Research*, 76, Nr. 3, Alexandria, USA
- Hillenbrand, T.; Böhm, E.; Bartl, J. (1999a): Prozessstabile P- und N-Elimination mit dem erweiterten Phostrip-Verfahren, *KA - Abwasser, Abfall*, 46, Nr. 1, Hennef
- Hillenbrand, T.; Böhm, E.; Bartl, J. (1999b): Bewertung des erweiterten Phostrip-Verfahrens und Vergleich mit anderen Verfahren zur Phosphorelimination, *gwf Wasser Abwasser*, 140, Nr. 2, Oldenbourg Industrieverlag, München
- Hino, A.; Wada, T.; Kunugita, E.; Komazawa, I.; Sonoda, K.; Tokura, K. (1995): The recovery and purification of phosphoric acid from incineration ashes of sewage sludge by solvent extraction, *Tagungsunterlagen, Symposium on Solvent Extraction*
- Hino, A.; Hirai, T.; Komazawa, I. (1998): The recovery of phosphorus value from incineration ashes of sewage sludge using solvent extraction, *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, 24, Nr. 2, Tokio, Japan
- HOAI (1996): Verordnung über die Honorare für Leistungen der Architekten und der Ingenieure, HOAI - Honorarordnung für Architekten und Ingenieure, Fassung vom 04.03.1996, aus: www.umwelt-online.de
- IFA (1998): International Fertilizer Industry Association und United Nations Environment Programme, *The Fertilizer Industry, World Food Supplies and the Environment*, Paris, Frankreich
- Jaffer und Pearce (2004): Phosphorus recovery via struvite production at Slough sewage treatment works, UK, a case study, in: Valsami-Jones, E.; *Phosphorus in Environmental Technology*, IWA-Publishing, London, Großbritannien
- Jander, G. und Blasisus, E. (1995): Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 14. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig
- Jasinski, S. (1998), (1999), (2000), (2001), (2002), (2003), (2004), (2005): Phosphate Rock, U.S. Geological survey minerals yearbook, http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/
- Jansson, K. und Palonen, H. (2001): Effect of pH and oxidation on sludge dewatering, in: Hahn, H. H.; Hoffmann, E.; Ødegaard, H.: *Chemical Water and Wastewater Treatment VII*, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Jardin, N. (1995): Untersuchungen zum Einfluss der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung, *Dissertation*, TH Darmstadt, Schriftenreihe WAR, Band 87, Darmstadt
- Jardin, N. (2002): Phosphorbilanz bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung, 66. Darmstädter Seminar, Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche, Schriftenreihe WAR, Band 147, Darmstadt

- Jardin, N. (2005): Bilanzielle Betrachtung verschiedener Verfahren zur P-Elimination, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Jeanmaire, N. (2001): Recycling of Removed Phosphorus, Analysis of the potential interest in wastewater treatment plants, *Studie*, Office International de l'Eau
- Jeckel, M. (1987): Flockung, DVGW-Fortbildungskurse für Wasserversorgungstechnik für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Kurs 6: Wasseraufbereitung für Ingenieure, 3. Auflage, Eschborn
- Jung, R.; Halsch, E.; Anzer, M.; Faulstich, M. (2003): Potential einer Phosphorrückgewinnung auf Kläranlagen, 36. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Schriftenreihe, GWA, Nr. 190, Aachen
- Kaschka, E. und Weyrer, S. (1999): Phostrip Handbuch, 4. Auflage, Phostrip Abwassertechnik GmbH, Innsbruck, Österreich
- Kato, K.; Momonoi, K.; Saito, M.; Tashiro, Y. (2002): Evaluation of Phosphorus and Flocculant Recovery Method with Alkali Treatment from Sludge, IWA World Water Congress, *Tagungsunterlagen*, Melbourne, Australien
- Kato, F.; Kitakoji, H.; Oshita, K.; Takaoka, M.; Takeda, N.; Matsumoto, T. (2005): Extraction efficiency of phosphate from pre-coagulated sludge with NaHS, *Tagungsunterlagen*, Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, 09.-12.08.2005, Johannesburg, Südafrika
- Kato, K.; Murotani, N.; Matsufuji, H.; Saitoh, M.; Tashiro, Y. (2006): Chemical removal and recovery of phosphorus from excess sludge in a sewage treatment plant, *Environmental Technology*, 27, Selper Ltd., London, Großbritannien
- Keiding, K.; Wybrandt, L.; Nielsen, P. H. (2001): Remember the water - a comment on EPS colligative properties, *Water Science and Technology*, 43, Nr. 6, IWA Publishing, London
- Keil, U. (2004): Herkunft und Verbleib von (Schwer-)Metallen und organischen Schadstoffen während der Abwasserbehandlung, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, Institut WAR, Darmstadt
- Kley, G.; Köcher, P.; Brenneis, R. (2003): Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung, *Tagungsunterlagen*, Symposium Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall, 06.-07.02.2003, Berlin
- Kley, G.; Adam, C.; Brenneis, R.; Simon, F.-G. (2005): Thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern - Das EU-Projekt SUSAN, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Khorfan, S. (2003): Removal of cadmium from phosphoric acid by liquid-liquid extraction with TOPO/kerosine solvent, *Afinidat LX*, 503, Barcelona, Spanien
- Kolisch, G.; Boehler, M.; Siegrist, H.; Krauss, W. (2005): Einsatz eines hydraulischen Presssystems zur Entwässerung kommunaler Faulschlämme, *KA - Abwasser, Abfall*, 52, Nr. 8, Hennef

- Kopp, J. B. (2001): Wasseranteile in Klärschlammuspensionen - Messmethode und Praxisrelevanz, *Dissertation*, TU Braunschweig, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Schriftenreihe, Heft 66, Braunschweig
- Kopp, J. B. (2003): Verfahren zur maschinellen Schlammeindickung und Schlammentwässerung, 1. Fachtagung „Klärschlamm“, *Tagungsunterlagen*, 09.09.2003, Berching
- Kopp, J. (2006): Neue Verfahren zur Verbesserung der Klärschlammmentwässerung, 39. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Schriftenreihe, GWA, Nr. 202, Aachen
- Kratz, S. (2004): Uran in Düngemitteln, Uran - Umwelt - Unbehagen: Statusseminar, *Tagungsunterlagen*, 14.10.2004, Braunschweig
- KTBL (2001): Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes, BMU/BMVEL, Wissenschaftliche Anhörung, 25.-26.10.2001, KTBL-Schrift 404, Darmstadt
- LAWA (1998): Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien), ausgearbeitet vom LAWA Arbeitskreis Nutzen-Kosten-Untersuchungen in der Wasserwirtschaft, Kulturbuchverlag Berlin GmbH, Berlin
- Levlin, E. (2004): Recovery of phosphate from sewage sludge and separation of metals by ion exchange, Homepage Erik Levlin, www.lwr.kth.se, abgerufen im März 2004
- Liberti, L.; Boari, G.; Passino, R. (1979): Phosphates and ammonia recovery from secondary effluents by selective ion exchange with production of a slow-release fertilizer, *Water Research*, 13, Nr. 1, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Liberti, L.; Petruzzeli, D.; de Florio, L. (2001): REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process, *Environmental Technology*, 22, Nr. 11, Selper Ltd., London, Großbritannien
- Licskó, I. (1997): Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III)salts, *Water Science and Technology*, 36, Nr. 4, IWA-Publishing, London, Großbritannien
- Lijmbach, D. (2004): Phosphorus Recycling in the Phosphorus Industry, DWA-Arbeitsgruppe „Phosphorrückgewinnung“ (Ak-1.1), 28. Oktober 2004, Weimar
- Lo, T. C.; Baird, M. H. I.; Hanson, C. (1983): Handbook of solvent extraction, Wiley-Interscience publication, USA
- Lottspeich, F und Zorbas, H. (2006): Bioanalytik, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Lu, M.-C.; Lin, C.-J.; Liao, C.-H.; Ting, W.-P.; Huang, R.-Y. (2001): Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent, *Water Science and Technology*, 44, Nr. 10, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Marjoleine, P. J. W. und Verstraete, W. H. (1989): Evaluation of Current Wet Sludge Disintegration Techniques, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, Großbritannien

- Matsuo, Y. (1996): Release of phosphorus from ash produced by incinerating waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal, *Water Science and Technology*, 34, Nr. 1 - 2, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Maurer, M. und Boller, M. (1999): Modelling of Phosphorus Precipitation in Wastewater Treatment Plants with Enhanced Biological Phosphorus Removal, *Water Science and Technology*, 39, Nr. 1, IWA Publishing, London Großbritannien
- Maurer, M.; Pronk, W.; Larsen, T. A. (2006): Treatment processes for source-separated urine, *Water Research*, 40, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- McNicol, R. D.; Beckett, P. H. T. (1989): The distribution of heavy metals between the principal components of digested sewage sludge, *Water Research*, 23, Nr. 2, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Meda, A. (2004): Möglichkeiten und Grenzen einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche mittels Ionenaustauschern, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, Institut WAR, Darmstadt
- Meda, A.; Schaum, C.; Wagner, M.; Cornel, P.; Durth, A. (2006): Treatment and Quality of Sewage Sludge in Germany - Results of a Survey, IWA Specialized Conference, Sustainable sludge management: state of the art, challenges and perspectives, *Tagungsunterlagen*, 29.-31.05.2006, Moskau, Rußland
- Mengel, K. und Kirkby, E. A. (2001): Principles of Plant Nutrition, 5. Auflage, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London
- Metcalf & Eddy (2003): Wastewater Engineering - Treatment and Reuse, 4. Auflage, McGraw-Hill, New York
- Mielke, F. und Kappa, S. (2005): Mitverbrennungsaktivitäten der Vattenfall Europe Generation AG & Co. KG, DWA-Klärschlammstage, *Tagungsunterlagen*, 04.-06.04.2005, Würzburg
- Mocker, M. und Faulstich, M. (2005): P-Dünger aus Klärschlamm, Schlammaschen und Tiermehl durch Behandlung im Eisenbad, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Möller, U. (1972): Überlegungen zur Wahl und Kombination verschiedener Verfahren bei der Schlammbehandlung - Hinweise zum Stand der Verfahrenstechnik bei der Schlamm-trocknung, Essener Tagung, 28.-30.04.1971, Schriftenreihe Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Nr. 6, 2. Auflage, 1972, Aachen
- Moriyama, K., Kojima, T.; Minawa, Y., Matsumoto, S.; Nakamachi, K. (2001): Development of Artificial Seed Crystal for Crystallization of Calcium Phosphate, *Environmental Technology*, 22, Nr. 11, Selper Ltd., London, Großbritannien
- MODDE 7.0 (2003): Software for Design of Experiments and Optimization, User Guide and Tutorial, Umetrics AB, Umeå, Schweden

- Montag, D.; Pinnekamp, J.; Dittrich, C.; Heil, G. (2005): Phosphor aus Klärschlammaschen, wwt Wasserwirtschaft - Wassertechnik, Special 2005, Huss-Medien GmbH Verlag Bauwesen, Berlin
- Mortimer, C. E. (2001): Chemie, Das Basiswissen der Chemie, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- Moshage, U. (2004): Rheologie kommunaler Klärschlämme - Messmethoden und Praxisrelevanz, *Dissertation*, Veröffentlichung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Braunschweig, Nr. 72, Braunschweig
- Müller, J.; Reinhardt, M.; Günther, L.; Dockhorn, T.; Dichtl, N.; Urban, I.; Weichgrebe, D.; Rosenwinkel, K. H.; Bayerle, N.; Vesterager, N. O. (2005): Fundamentals and Feasibility of Nutrient Recycling using the Seaborne Process, *Tagungsunterlagen*, Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, 09.-12.08.2005, Johannesburg, Südafrika
- Müller, J. (2005): Umsetzung des Seaborne Verfahrens auf der Kläranlage Gifhorn, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Murthy, S. N. (1998): Bioflocculation: Implications for activated sludge properties and wastewater treatment, *Dissertation*, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, USA
- Mustranta, A. und Viikari, L. (1993): Dewatering of activated sludge by an oxidative treatment, *Water Science and Technology*, 28, Nr. 1, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Mutschmann, J. und Stimmelmayer, F. (1995): Taschenbuch der Wasserversorgung, 11. Auflage, Franckh-Kosmos Verlags-GmbH & Co., Stuttgart
- Naito, K. und Suzuki, T. (1962): The mechanism of the extraction of several proton acids by tri-n-butyl phosphate, *The Journal of Physical Chemistry*, 66, American Chemical Society, Columbus, USA
- Naturvårdsverket (1997): Fosfor och energi ur avloppsslam, *Studie*, Rapport 4822, Naturvårdsverket Förlag, Stockholm, Schweden, übersetzt durch Kemira: Recovery of Phosphorus and Energy out of Waste Water Sludge - KREPRO a recycling project, Helsingborg, Schweden
- Nedomlel, H. (2006): Energieerzeugung aus Faulschlamm mit Mikroturbinen anstelle von Blockheizkraftwerken, in: 78. Darmstädter Seminar - Neue maschinen- und verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Einsparung von Betriebskosten bei der Abwasserbehandlung, Schriftenreihe WAR, Nr. 176, Darmstadt
- Nehm, H.-U. (2005): Ergebnisse eines Versuchseinsatzes von bis zu 10 t/h Klärschlamm im Zementofen, Werk Lägerdorf der Holcim AG, DWA-Klärschlammstage, *Tagungsunterlagen*, 04.-06.04.2005, Würzburg
- Neyens, E. und Baeyens, J. (2003): A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, B98, Elsevier Ltd., London, Großbritannien

- Neyens, E.; Baeyens, J.; Weemaes, M.; de Heyder, B. (2003): Pilot-scale peroxidation (H_2O_2) of sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, B98, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Niedersächsisches Umweltministerium (2003): *Machbarkeitsstudie* zum Seaborne-Verfahren, unveröffentlicht
- Niederste-Hollenberg und Otterpohl (2000): Innovative Entwässerungskonzepte, *wwt awt*, Nr. 2, Huss-Medien GmbH Verlag Bauwesen, Berlin
- Nielsen, P. H. und Keiding, K. (1998): Disintegration of activated sludge flocs in presence of sulfide, *Water Research*, 32, Nr. 2, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Niitsu, M. und Sekine, T. (1976): Solvent extraction equilibria of acids II, *Journal of Inorg. Nucl. Chemistry*, 38, Pergamon Press, Großbritannien
- Novak, J. T.; Sadler, M. E.; Murthy, S. N. (2003): Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids, *Water Research*, 37, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- NRW (1998): Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen, Teil A; Berichte zur Umwelt, Band 5, erschienen 2001, Düsseldorf
- NRW (2006): Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme, Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 3 FiW Verlag, Aachen
- Olböter, L. (1993): Charakterisierung von Klärschlamm mittels neuer Entwässerungsparameter, *Dissertation*, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal, Clausthal
- Oliver, B. G. und Carey, J. H. (1976): Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery, *Water Research*, 10, Nr. 12, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Onnen, O. (2001): Umweltschonende Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft P-Wirkung des Klärschlammes in Abhängigkeit von der P-Fällung und vom Substrat, *Dissertation*, Universität-Gesamthochschule Paderborn
- Østergaard, J. J. (2000): Treatment of solutions comprising metals, phosphorous and heavy metals obtained from dissolution of combusted waste materials in order to recover metals and phosphorous, *European patent application*, Patentnummer: WO 0050343, 31.08.2000
- Patyk, A. und Reinhardt, G. A. (1997): Düngemittel - Energie- und Stoffstrombilanzen, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden
- PHöchstMengV (1980): Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln - Phosphathöchstmengenverordnung, www.umwelt-online.de
- Piekema, P. (2001): persönliche Mitteilung

- Piekema, P. und Giesen, A. (2001): Phosphate Recovery by the Crystallisation Process: Experience and Developments, *Tagungsunterlagen*, 2nd International Conference on Phosphate Recovery for Recycling from Sewage and Animal wastes, 12.-13.März 2001, Noordwijkerhout, Niederlande
- Pinnekamp, J. (2002): Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm, *Korrespondenz Abwasser*, 49, Nr. 10, Oktober 2002, Henne
- Pinnekamp und Montag (2005): Phosphorrückgewinnung aus Überschussschlamm, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Poletschny, H. (1991): Akzeptanz von Klärschlamm in der Landwirtschaft, *Abwassertechnik*, 42, Nr. 1
- Prinzhorn, P. (2005a): Phosphordünger aus Klärschlammaschen mit thermischer Schwermetallentfrachtung, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Prinzhorn, P (2005b): Phosphordünger aus Klärschlammaschen mit thermischer Schwermetallentfrachtung, Vortrag im Rahmen des 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, unveröffentlicht, Darmstadt
- Psenner, R.; Pucsko, R.; Sager, M. (1984): Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten, *Archiv für Hydrobiologie*, 70, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Records, A. und Sutherland, K. (2001): *Decanter, Centrifuge Handbook*, 1. Auflage, Elsevier Advanced Technology, Oxford, Großbritannien
- Reicherter, E. (2003): Untersuchungen zu Kennzahlen als Grundlage für Kostenbetrachtungen in der Abwasserentsorgung, *Dissertation*, Universität der Bundeswehr München, Institut für Wasserwesen, Mitteilungen, Heft 84, München
- Recktenwald, M. (2002): KREPRO - Ein Verfahren zur Reduktion des Schlammvolumens und Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe, in: 66. Darmstädter Seminar, Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche, Schriftenreihe WAR, Nr. 147, Darmstadt
- Remy, H. (1960): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 10. Auflage, Band 1, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig
- Richards, I. R. und Johnston, A. E. (2001): The effectiveness of different precipitated phosphates as sources of phosphorus for plants, *Forschungsbericht* im Auftrag der CEEP, EFMA, Anglian Water UK, Thames Water UK und der Berliner Wasserbetriebe
- Ried, M. (1990): Schwermetallelimination aus Klärschlamm - kritische Beurteilung der Möglichkeiten eines Säureverfahrens, Schriftenreihe, Berichte der Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Nr. 92, Technische Universität München, München
- Rieger, J. A. (1987): Untersuchungen zur Phosphatentfernung aus Wasser durch Abscheidung von Calciumphosphat, *Dissertation*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, KfK 4290, Karlsruhe

- Römer, W. und Samie, I. F. (2002): Eisenreiche Klärschlämme sind für das P-Recycling im Ackerbau ungeeignet, *Wasser & Boden*, 54, Nr. 6, Berlin
- Römer, W. (2005): Eignung verschiedener anorganischer Phosphorverbindungen zur Ernährung von Pflanzen, 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13.10.2005, Stuttgart, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184, Stuttgart
- Römer, W. (2006): Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger, *KA - Abwasser, Abfall*, 53, Nr. 5, Hennef
- Römpp (1990): *Römpp-Chemie-Lexikon*, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Roques, H. (1995): *Chemical water treatment, principles and practise*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- Sachs, L. (1999): *Angewandte Statistik, Anwendung statistischer Methoden*, 9. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg
- Sato, T.; Watanabe, H.; Yamatake, M. (1976): Extraction of some mineral acids by tri-n-octyl phosphine oxide, *Journal appl. Chem. Biotechnology*, 26
- Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F. (1994): *Chemistry for environmental engineering*, 4. Auflage, McGraw-Hill International Editions, Singapore
- Schaecke, B.; Kape, E.; Pöplau, R. (2005): Zur Entwicklung des Kupfergehaltes in kommunalen Klärschlämmen Mecklenburg-Vorpommerns, *KA - Abwasser, Abfall*, 52, Nr. 1, Hennef
- Schaum, C. (2002a): Möglichkeiten und Grenzen der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, Institut WAR, Darmstadt
- Schaum, C. (2002b): Diskussion der Verfahren zur P-Rückgewinnung, Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche, *Schriftenreihe WAR*, Nr. 147, Darmstadt
- Schaum, C.; Cornel, P.; Jardin, N. (2004): Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash, in: Hahn, H. H.; Hoffmann, E.; Ødegaard, H.: *Chemical Water and Wastewater Treatment VIII*, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Schaum, C. und Cornel, P. (2005): Möglichkeiten und Grenzen einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche - Untersuchungen aus Deutschland, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, *Schriftenreihe WAR*, Nr. 167, Darmstadt
- Schaum, C.; Cornel, P.; Faria, P.; Recktenwald, M.; Norrlöw, O. (2005): Einfluss einer chemisch-oxidativen Klärschlammbehandlung auf die Entwässerbarkeit sowie die Rücklösung von Phosphor, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, *Schriftenreihe WAR*, Nr. 167, Darmstadt
- Schaum, C.; Schneider, N.; Cornel, P.; Berg, U.; Nüesch, R. (2007): Ein alter Weg wird neu beschriffen - Phosphorgewinnung aus Urin - von der Destillation zum PURINEX-Filter, *GWf Wasser Abwasser*, Nr. 2, Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München

- Scheidig (2005): Kalkphosphat-Dünger aus Klärschlamm und Tiermehlasche durch reduzierendes Schmelzen im Kupolofen, *Präsentation*, 75. Darmstädter Seminar Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, unveröffentlicht
- Schlesw.-Holsstein (2002): Ökobilanzielle Betrachtung von Entsorgungsoptionen für Klärschlamm im Land Schleswig-Holstein, *Studie* im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Natur und Forsten des Landes Schleswig-Holstein
- Schimmel, G. (1986): Verwertung von Klärschlammmaschen, Hoechst-Symposium: Entfernung von Phosphaten aus Abwässern und Nutzbarmachung von Klärschlämmen, 28.11.1986, Hoechst AG, Hürth
- Schink, A. (2006): Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme, in: Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme, Hrsg. J. Pinnekamp und H. Friedrich, Siedlungswasser- und Siedlungswirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 3, Aachen
- Schipper, W. (2001): Phosphate recycling in the phosphorus industry, *Tagungsunteralgen*, 2nd Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Niederlande
- Schipper, W. (2004): Persönliche Mitteilung, Thermphos International B.V., Vlissingen
- Schipper, W. J.; Klapwijk, B.; Potjer, B.; Rulkens, W. H.; Temmink, B. G.; Kiestra, F. D. G.; Lijmbach, A. C. M. (2001): Phosphate recycling in the phosphorus industry, *Environmental Technology*, 22, Nr. 11, Selper Ltd., London, Großbritannien
- Schipper, W. J.; Klapwijk, B.; Potjer, B.; Rulkens, W. H.; Temmink, B. G.; Kiestra, F. D. G.; Lijmbach, A. C. M. (2005a): Phosphorrecycling in der elektrothermischen Phosphorindustrie, 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13.10.2005, Stuttgart, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184, Stuttgart
- Schipper, W. J.; Klapwijk, B.; Potjer, B.; Rulkens, W. H.; Temmink, B. G.; Kiestra, F. D. G.; Lijmbach, A. C. M. (2005b): Phosphorrecycling im Phosphorprozess, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Schirmer, T. (1998): Mineralogische Untersuchungen an Klärschlammmasche und an Ziegeln mit Zusatz von Klärschlammmasche, Phasenbestand, Sinterprozesse und Schwermetallfixierung, *Dissertation*, Berichte aus der Umwelttechnik, Shaker Verlag, Aachen
- Schnug, E.; Rogasik, J.; Haneklaus, S. (2003): Quantitative und qualitative Anforderungen der deutschen Landwirtschaft and Phosphor für die Düngung, Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und Abwasser und Abfall“, Berlin
- Schönborn, C. (1998): Einfluss von Metallionen auf die Wechselwirkungen zwischen biologischen und chemischen Prozessen bei der Phosphatelimination aus kommunalem Abwasser, *Dissertation*, Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der TU Dresden, Dresden

- Scott, D. S. und Horlings, H. (1975): Removal of phosphates and metals from sewage sludge, *Forschungsbericht*, Nr. 73-5-7, Wastewater Technology Centre - Canada Centre for Inland Waters - Environment Canada, Toronto, Kanada
- Scott, D. S.; Horlings, H.; Soupilas, A. (1980): Extraction of Metals from Sewage Sludge, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58, Nr. 5, Kanada
- SenGupta, A.K., Prakash, P. (2002): Process for selective coagulant recovery from water treatment plant sludge, *United States Patent* No. 6495047, USA
- SenGupta, A.K., Prakash, P. (2004): Alum recovery from water treatment works sludges, *Water* 21, Februar 2004, IWA, London, Großbritannien
- Siegrist, H. und Boller, M. (1999): Auswirkungen des Phosphatverbotes in den Waschmitteln auf die Abwasserreinigung in der Schweiz, *KA - Abwasser, Abfall*, 46, Nr. 1, Hennef
- Sievers, M.; Bormann, H.; Ewert, W. (2005): Klärschlammhydrolyse (Cambi) mit anschließender Stickstoffstrippung und basischer Phosphorextraktion, in: 75. Darmstädter Seminar - Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Schriftenreihe WAR, Nr. 167, Darmstadt
- Simons, J. und Clemens, J. (2006): Düngeigenschaften verschiedener Fraktionen aus der Abwasserbehandlung, in: Verwertung von Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern in der Landwirtschaft, *KTBL-Schrift* 444, Darmstadt
- Sobeck, D. C. und Higgins, M. J. (2002): Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation, *Water Research*, 36, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Sposito, G. (1984): *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, USA
- Stadlbauer, A. E.; Bojanowski, S.; Frank, A.; Schilling, G.; Lausmann, R.; Grimmel., W. (2003): Untersuchungen zur thermokatalytischen Umwandlung von Klärschlamm und Tiermehl, *KA - Abwasser, Abfall*, 50, Nr. 12, Hennef
- Stahl, W. H. (2004): *Fest-Flüssig-Trennung, Industrie-Zentrifugen, Band II, Maschinen- & Verfahrenstechnik*, DrM Press, Männedorf, Schweiz
- Stark, K. (2002): Phosphorus release from sewage sludge by use of acids and bases, *Licentiate Thesis*, Department of Land and Water Resources Engineering, Kungl Tekniska Högskolan Stockholm, Schweden
- Stark, K. (2005): Phosphorus release and recovery from treated sewage sludge, *Dissertation*, Department of Land and Water Resources Engineering, Kungl Tekniska Högskolan Stockholm, Schweden
- Statistisches Bundesamt (1998): *Umwelt - Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung*, Fachserie 19, Reihe 2.1, erschienen im August 2001, Wiesbaden
- Statistisches Bundesamt (2000): *Produzierendes Gewerbe*, Fachserie 4, Reihe 8.2, Wirtschaftsjahr 2000/2001, erschienen im November 2001, Wiesbaden

- Statistisches Bundesamt (2001): Umwelt - Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Fachserie 19, Reihe 2.1, erschienen im Oktober 2003, Wiesbaden
- Statistisches Bundesamt (2004): Absatz von Phosphatdüngern stark rückläufig, Pressemitteilung vom 14.10.2004, Wiesbaden
- Staudé, E. (1992): Membranen und Membranprozesse, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- Steen, I. (1998): Phosphorous availability in the 21st century; Management of a non renewable resource, Journal Phosphorus Potassium, Nr. 217
- Stendahl, K. und Järfverström S. (2003): Recycling of sludge with the aqua reci process, *Tagungsunterlagen, Wastewater Sludge as a Resource*, 23. - 25. Juni 2003, Trondheim, Norwegen
- Stumm, W. und Hahn, H. (1967): Kinetik der Flockung, Chemische und physikalische Einflüsse auf die Geschwindigkeit der Flockung durch Eisen (III) und Aluminium (III) Salze. Veröffentlichungen der Abteilung und Lehrstuhles für Wasserchemie der TH Karlsruhe, Nr. 3 98-128, Karlsruhe
- Stumm, W. und Morgan, J. J. (1996): Aquatic Chemistry, 3. Auflage, Wiley-Interscience publication
- Suntheim, L. (2001): Zur Phosphorverfügbarkeit von Klärschlamm, in: Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky, TK-Verlag, Berlin
- Suzuki, Y. (2001): Phosphorus recovery from incinerated sludge, Water 21, Dezember 2001, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Suzuki, Y. (2003): P-recovery from sewage-sludge incineration ash, Scope Newsletter, Nr. 52, CEEP, Brüssel, Belgien
- Svanström, M.; Johansson, K.; Stendahl, K.; (2004): Supercritical Water Oxidation of Sewage Sludge in Combination with Phosphate Recovery, 2nd IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, Prag, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Takács, I.; Murthy S.; Smith, S.; McGrath, M. (2005): Chemical phosphorus removal to extremely low levels - experience of two plants in the Washington D.C. area, *Tagungsunterlagen, IWA Specialized Conference Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams*, 19.-21.09.2005, Krakau, Polen
- Takahashi, M.; Kato, S.; Shima, H.; Sarai, E.; Ichioka, T.; Hatyakawa, S.; Miyajiri, H. (2001a): Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge, Chemosphere, 44, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Takahasi, M.; Kato, S.; Iwaski, S. (2001b): Technology for recovering phosphorus salt and zeolite from incinerated ash of sewage treatment sludge, Journal of Advanced Science, 13, Nr. 3, Society of Advanced Science
- Ta Si (1993): Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen, TA Siedlungsabfall, dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz vom 14.05.1993

- Thews G. und Vaupel, P. (1997): Vegetative Physiologie, 3. Auflage, Springer Verlag, 1997, Berlin
- Thole, S.; Borho, M.; Voswinckel, G.; Jeckel, M. (1992): Einfluss der Wassermatrix auf die Adsorption von Phosphat an Eisenhydroxidschlämmen, Vom Wasser, Nr. 79, Wiley-VCH, Weinheim
- Tennhardt, L. (2004): Potenzial technischer Abwasser- und Klärschlammbehandlungsverfahren zur Elimination endokrin aktiver Substanzen, *Dissertation*, TU Dresden, Dresden
- Ternes, T. A. (2001): Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples, *trends in analytical chemistry*, 20, Nr. 8, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- UBA (1998): Daten zur Anlagentechnik und zu den Standorten der thermischen Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Berlin
- UBA (1999): Maßnahmenplan nachhaltige Wasserwirtschaft - Handlungsschwerpunkte für einen zukunftsorientierten Umgang mit Wasser in Deutschland. *Forschungsbericht 297 21 707*, UBA-FB 99-020
- UBA (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden, Schriftenreihe, Umweltbundesamt Texte 59-01, Berlin
- UBA (2004): Daten zur Anlagentechnik und zu den Standorten der thermischen Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Berlin
- UBA-Österreich (2001): Mitverbrennung von Klärschlamm in kalorischen Kraftwerken, Umweltbundesamt, Schriftenreihe, BE-194, Wien
- Udert, K.M.; Larsen, T.A.; Gujer, W. (2003): Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems, *Water Research*, 37, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- Ueno, Y. (2004): Full scale struvite recovery in Japan, in: Phosphorus in Environmental Technology, Valsami-Jones, E., IWA-Publishing, London, Großbritannien
- UNEP (1998): United Nations Environment Programme, Mineral Fertilizer Production and the Environment, Part 1, The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues, Paris, Frankreich
- UNEP (2001): United Nations Environment Programme und International Fertilizer Industry Association, Environmental Aspects of Phosphate and Potash Mining, Paris, Frankreich
- Uhlmann, D.; Röske, I.; Hupfer, M.; Ohms, G. (1990): A simple method to distinguish between polyphosphate and other phosphate fractions of activated sludge, *Water Research*, 24, Nr. 11, Elsevier Ltd., London, Großbritannien
- UMK (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan, *Abschlussbericht*, Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz, unveröffentlicht, Bonn
- Umweltstiftung (1996): *Endbericht* des Verbundforschungsvorhabens „Verfahrensentwicklung zur simultanen biologischen Stickstoff- und Phosphor-Elimination mit hoher Prozessstabilität, gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (Az 02277), Osnabrück

- UN (2006): UN Conference on Environment and Development, 1992, www.un.org
- Voigt, A. (2004): Untersuchung des Einflusses einer chemischen Klärschlammbehandlung auf die Entwässerbarkeit sowie auf die Rücklösung von Phosphor, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, Institut WAR, Darmstadt
- Vosteen, B. und Weißenberg, H. G. (2000): A new conditioning process for the dewatering of wastewater treatment sludge, *Chemical Engineering Technology*, 23, Nr. 8, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- Wagner, M. (2004): Kosten der Klärschlammbehandlung und -entsorgung, ATV-DVWK WasserWirtschafts-Kurse L/4, *Tagungsunterlagen*, 13.-15.10.2004, Kassel
- Wagner, M.; Cornel, P.; Koch, M. (2003): Desintegration bei der Schlammbehandlung, Prinzip, Verfahren, Einsatz, WAR-Infotag Desintegration, *Tagungsunterlagen*, 15.05.2003, Darmstadt
- Walling, C. und Goosen, A. (1973): Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide, *Journal of the American Chemical Society*, 95:9
- Watanabe, Y. und Kimura, K. (2006): Hybrid membrane bioreactor for wastewater reuse and phosphorus recovery, *Water Science and Technology*, 53, Nr. 7, IWA Publishing, Longon, Großbritannien
- Weideler, A.; Brechtel, K.; Maier, W.; Krampe, J.; Rott, U. (2005): Phosphorrückgewinnung als MAP mittels saurer Rücklösung aus Faulschlamm, 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13.10.2005, Stuttgart, *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 184, Stuttgart
- Wendenburg, H. (2006): Klärschlammverordnung wird novelliert, *KA - Abwasser, Abfall*, 53, Nr. 12, Hennef
- Werner, W. (2001): Zur P-Verfügbarkeit im Klärschlamm - Kenntnisstand, Einflussfaktoren, Interpretationsprobleme, ATV-DVWK-Schriftenreihe, *Klärschlamm aktuell* 1, Hennef
- Wessel, M. (2005): Klärschlamm-trocknung - Praxisbeispiele, DWA-Klärschlamm-tage, *Tagungsunterlagen*, 04. - 06. April 2005, Würzburg
- Wiebusch, B. (1999): Stoffliche Verwertung von Wirbelschichtaschen aus der Klärschlammverbrennung in der grobkeramischen Industrie, *Dissertation*, Veröffentlichung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 108, Hannover
- Wiebusch, B. und Seyfried, C.F. (1998): Stoffliche Verwertung von Klärschlamm und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff, BMBF-Statusseminar, Schriftenreihe ISAH, Nr. 107, Hannover
- Wingender, J.; Neu, T. R.; Flemming, H.-C. (1999): *Microbial Extracellular Polymeric Substances, Characterization, Structure and Function*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Woller, N. (1994): Reaktive flüssig/flüssig Extraktion von Schwermetallen aus Deponiesickerwasser, Charakterisierung und Anwendung, *Dissertation*, Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Forschungszentrum Jülich GmbH
- WTW (1989): *pH-Fibel*, Einführung in die pH- und Redox-Meßtechnik, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim

- Wu, Q. und Bishop, P. L. (2004): Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant, NRC Research Press Website <http://jees.nrc.ca>
- Yadegardjam, F. (1995): Untersuchung des Schadstoffabbaus in Abwasser und Klärschlamm mit Wasserstoffperoxid, *Dissertation*, Fachbereich Chemie, TH Darmstadt, Darmstadt
- Yoon, J.; Cho, S.; Cho, Y.; Kim, S. (1998): The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics, *Water Science and Technology*, 38, Nr. 2, IWA Publishing, London, Großbritannien
- Yoon, J.; Lee, Y.; Kim, S. (2001): Investigation of the reaction of the pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 44, Nr. 5, IWA Publishing, London, Großbritannien
- ZEUS (1996): Projekt: Heißgaszyklon/Aschequalität, ZEUS GmbH Umweltanalytik und Verfahrenstechnik, unveröffentlicht

Anhang 1: Düngemittelherstellung - Massenbilanzen

Im Jahr 1994 wurden weltweit ca. 39 Mio. Mg P_2O_5 abgebaut, wobei ca. 85 % aus sedimentären und ca. 15 % aus magmatischen Lagerstätten stammten (BGR 1999). Der Abbau erfolgt zu ca. 90 % im Tagebau. Die jährliche Flächeninanspruchnahme der in Abbau stehenden Lagerstätten ist wegen des hohen Anteils der ausgedehnten, flachliegenden und geringmächtigen sedimentären Lagerstätten enorm (BGR 1999), vgl. Abbildung A1-2.

Nach dem Abbau erfolgt zunächst eine mechanische Aufbereitung des Rohphosphates bestehend aus Mahlung (vor allem bei magmatischen Erzen), Siebung und einer Flotation zur Konzentrierung des Rohphosphates. Nach einem Transport zur chemischen Aufbereitungsanlage erfolgt die Düngersynthese und anschließend der Transport zum Endverbraucher, vgl. Abbildung A-1.

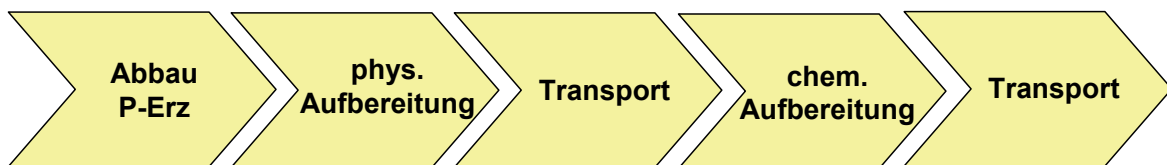


Abbildung A1-1: Übersicht der Herstellung von Düngemitteln

Abbau von P-Erz und physikalische Aufbereitung

Ziel der ersten physikalischen Aufbereitung ist eine Steigerung des P_2O_5 Gehaltes. Das Roherz wird nach einer Zerkleinerung in Brechern auf einem Sieb (3 - 5 mm Maschenweite) nass gesiebt. Der Siebüberlauf stellt Grobberge dar. Der Siebunterlauf wird in einer Läutertrommel weiter aufgeschlossen und gelangt anschließend in Zykclone. In den mehrstufig arbeitenden Zykclonen wird das Roherz bei einer Korngröße von 0,07 bis 0,08 mm klassiert. Der Zyklonüberlauf wird eingedickt und als Schlamm abgestoßen. Der Zyklonunterlauf, der das Konzentrat darstellt, wird in Schleudern auf einen Wassergehalt von 13 - 16 % entwässert und ggf. in Trocknern getrocknet.

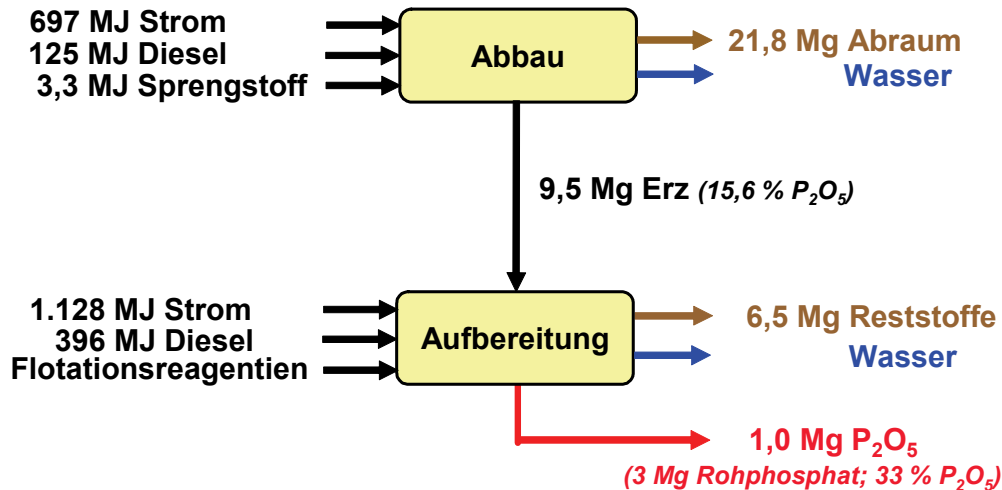


Abbildung A1-2: Massenbilanz Abbau und physikalische Aufbereitung für die Produktion von 1 Mg P_2O_5 Rohphosphat, nach BGR (1999)

Des Weiteren wird oftmals eine Flotation kombiniert, wenn die Phosphatminerale mit den Begleitmineralien fein verwachsen sind. Als Flotationsreagentien werden u.a. Fettsäuren verwendet.

Das in den Aufbereitungen durchgesetzte Wasser kann überwiegend im Kreislauf gehalten werden.

Abbildung A1-2 zeigt den notwendigen Energiebedarf sowie die anfallenden Reststoffe für den Abbau und die Aufbereitung von Phosphaterz.

Transport

Das Rohphosphat wird mit der Bahn (ca. 150 km, z.B. Phosphormine Florida) oder per Pipelines (z.B. Phosphormine Phalaborwa, Südafrika) zur chemischen Aufbereitung transportiert.

Chemische Aufbereitung - Nasschemische Düngemittelherstellung

Für die nasschemische Düngemittelherstellung stehen prinzipiell verschiedene Wege zur Verfügung.

Die Herstellung sowohl von Triplesuperphosphat als auch von Mono- und Diammoniumphosphat basiert auf Phosphorsäure als Zwischenprodukt. Für die Herstellung der Phosphorsäure wird im Wesentlichen zwischen dem Dihydrat- und dem Hemihydratverfahren unterschieden, wobei sich die Bezeichnungen vom Kristallwassergehalt des entstehenden Gipses ableiten (2 bzw. 0,5 mol Wasser pro mol $CaSO_4$) (PATYK UND REINHARDT 1997).

Aufgrund der weniger komplexen Anlagentechnik und der damit geringeren Investitionskosten sowie geringeren Ansprüche an die Qualität des Rohphosphates wird überwiegend das Dihydratverfahren angewandt (PATYK UND REINHARDT 1997).

Abbildung A1-3 zeigt die notwendigen Stoffströme für die Erzeugung von 1 Mg P_2O_5 aus Rohphosphat.

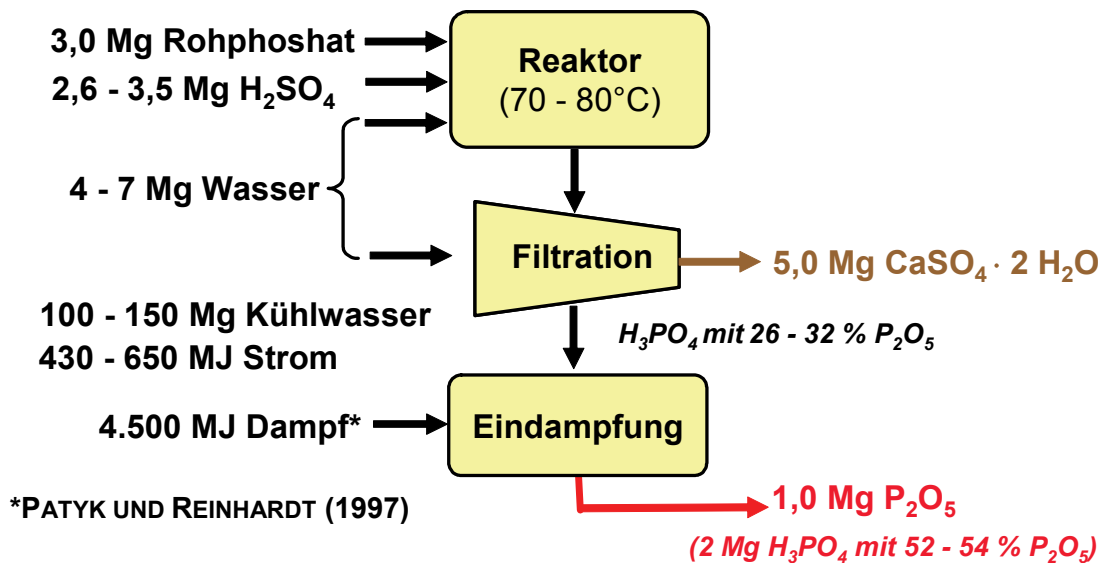


Abbildung A1-3: Massenbilanz Dihydratverfahren für 1 Mg P₂O₅; angenommener Wirkungsgrad für P₂O₅ 100% (tatsächlich zwischen 94 - 96 % (EFMA 1995))

Die chemische Grundlage beruht darauf, dass der im Rohphosphat enthaltene Phosphor durch die Zugabe von Schwefelsäure in Phosphorsäure überführt wird. Calcium fällt dabei als unlösliches Calciumsulfat (Gips) aus (EFMA 1995).



Durch die exotherme Reaktion entsteht Wärme. Die Reaktionsbedingungen beim Dihydratverfahren liegen zwischen 70 und 80°C (EFMA 1995).

Der anfallende Gips wird meist auf Halden gelagert; eine Verwertung ist meist nicht möglich (PATYK UND REINHARDT 1997) (u.a. Belastung an radiokativen Substanzen).

Nach der Herstellung von Phosphorsäure wird diese weiterverarbeitet, meist zu NPK Dünger, Verfahrensbeschreibung vgl. z.B. (BÜCHEL ET AL. 1999, EFMA 2000). Von den im Wirtschaftsjahr 2000/2001 verwendeten phosphathaltigen Düngemitteln wurden ca. 16,4 % PK-, ca. 37,5 NP- und 35,2 NPK-Dünger eingesetzt (STAT. BUNDESAMT 2001).

Transport nach Deutschland

Abhängig von dem Standort der Düngemittelproduktion kann für den Transport von einem Energieverbrauch von ca. 820 (Marokko) bis 2.000 (USA) MJ/Mg Dünger ausgegangen werden, in Anlehnung an BGR (1999).

Anhang 2: Versuchsanlage chem. KS-Konditionierung

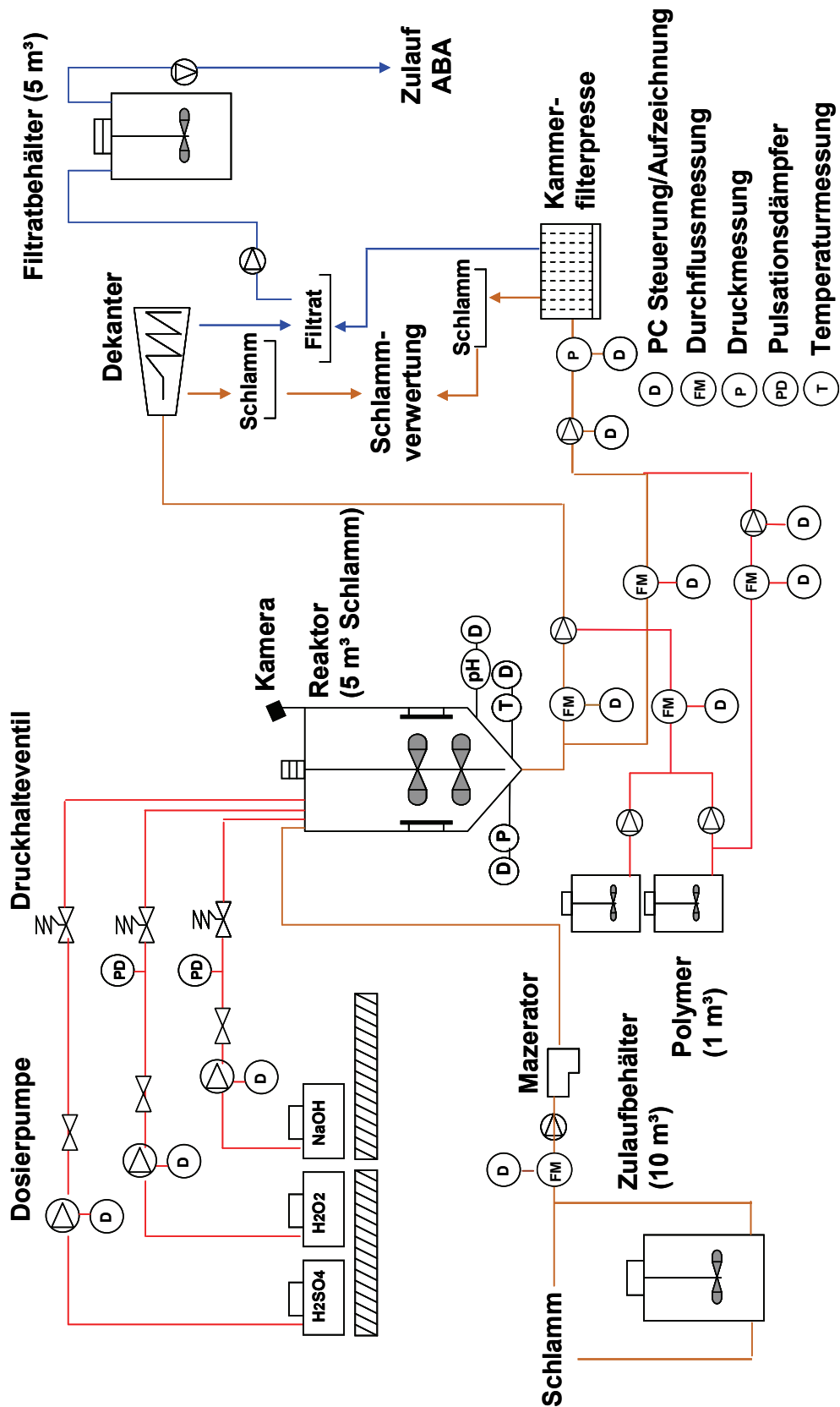
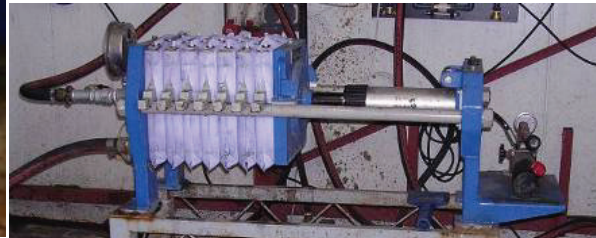


Abbildung A2-1: Fließschema Versuchsanlage zur chem. Klärschlammkonditionierung (ohne Bucher-Press)



Hauptreaktor mit Chemikalien

Kammerfilterpresse



Dekantierzentrifuge

Bucher-Presse



Abbildung A2-2: Fotos Versuchsanlage chem. Klärschlammkonditionierung

Anhang 3: Betrieb Versuchsanlage

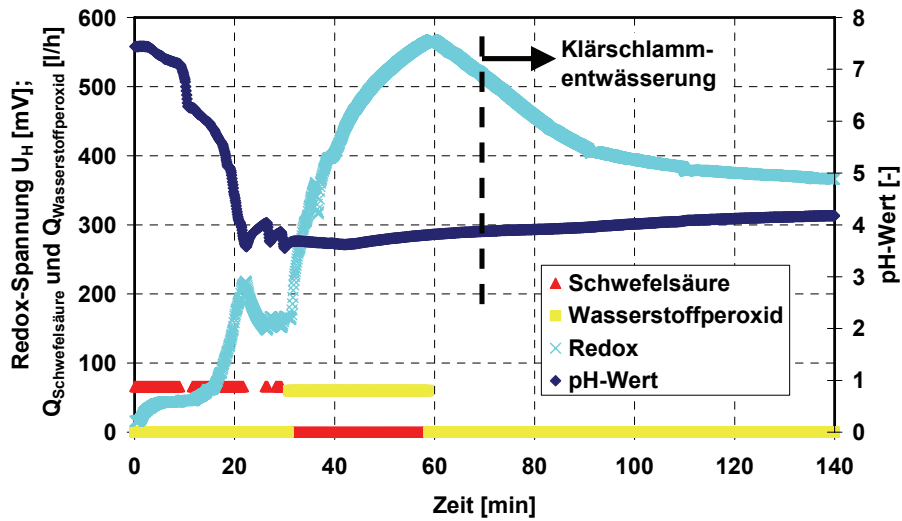


Abbildung A3-1: Erfassung der Chemikaliendosierung sowie die Veränderung des pH-Wertes und der Redox-Spannung, ABA #B, pH-Wert 3,7, 20 kg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ TR

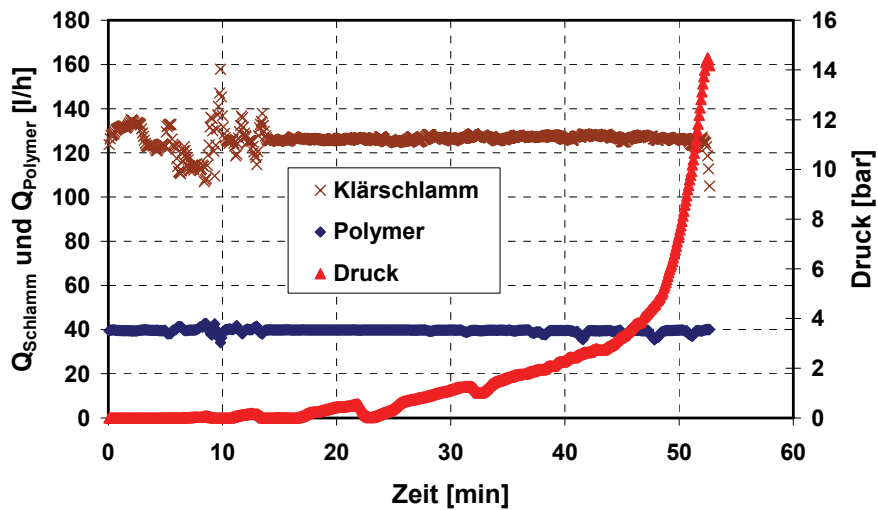


Abbildung A3-2: Veränderung des Druckes während des Betriebes der Kammerfilterpresse, ABA #B, pH-Wert 3,7, 20 kg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ TR

Anhang 4: Funktionsweise Bucher-Press

Das hydraulische Presssystem der Fa. Bucher-Guyer besteht aus einem Zylinder, der mit flexiblen Drainageelementen und einem in Zylinderlängsrichtung verschieblichen Hydraulikkolben ausgestattet ist. Jedes Drainageelement besteht aus einem Drainagekern zum Ableiten des Filtratwassers und einem Filterstrumpf, bestehend aus einem Filtergewebe, ähnlich dem der Kammerfilterpressen.

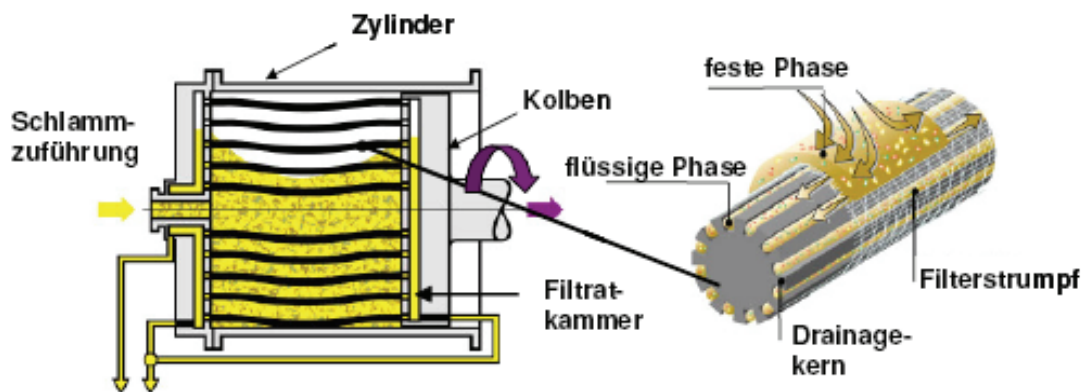


Abbildung A4-1: Hydraulisches Presssystem und Funktionszeichnung der Drainageelemente (KOLISCH ET AL. 2005)

Das Befüllen der Presse erfolgt durch 5 bis 10 Impuls-Füll-Vorgänge. Jeder Impulsvorgang besteht aus dem Einpumpen, Abpressen und Auflockern während der Kolbenbewegung. Wenn ausreichend Filterkuchen aufgebaut ist, geht die Maschine in den Pressvorgang über, in der sich Pressen bis max. 10 bar und Auflockern abwechseln. Während der gesamten Entwässerung wird der Zylinder langsam rotiert, vgl. (KOLISCH ET AL. 2005, BUCHER 2006).

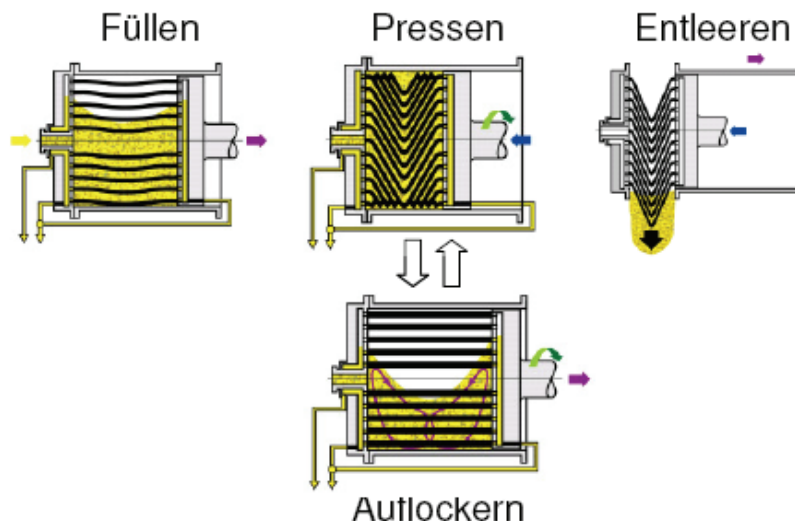


Abbildung A4-2: Prozessschritte der Klärschlamm-entwässerung (BOEHLER ET AL. 2004)

Anhang 5: Analyse der Zusammensetzung der KS-Proben

Tabelle A5-1: ABA #E - Analyse der Hauptbestandteile

Datum	TR	GV	P	Al	Fe	Ca	Mg	Cu	Zn
	%	%	g/kg TR					mg/kg TR	
16.06.04	3,1	61	42	36	8	36	8,5	380	1.250
28.06.04	2,9	59	40	32	8	34	8,6	349	1.310
08.07.04	3,1	59	39	36	8	34	8,5	337	1.250
19.07.04	3,2	59	39	37	8	34	8,7	338	1.290
01.09.04	2,9	57	39	34	10	33	8,9	362	1.370
15.09.04	3,1	57	38	34	10	32	8,8	326	1.350
10.03.05	2,8	61	41	38	7	33	8,6	288	1.280
14.03.05	2,8	61	42	38	7	33	8,5	299	1.311
04.04.05	3,0	63	45	38	7	32	8,7	308	1.349
Mittelwert	3,0	59	41	36	8	33	8,6	332	1.307
RSD [%]	5	3	5	6	14	4	2	9	3

Tabelle A5-2: ABA #B - Analyse der Hauptbestandteile

Datum	TR	GV	P	Al	Fe	Ca	Mg	Cu	Zn
	%	%	g/kg TR					mg/kg TR	
28.05.05	3,6	55	33	32	22	33	8,2	604	1.100
01.08.05	4,1	54	28	19	22	35	8,2	573	968
17.01.06	2,9	57	36	19	29	41	8,0	640	1.170
Mittelwert	3,5	55	32	23	24	36	8,1	606	1.079
RSD [%]	17	3	12	32	17	11	1	6	10

Tabelle A5-3: ABA #M - Analyse der Hauptbestandteile

Datum	TR	GV	P	Al	Fe	Ca	Mg	Cu	Zn
	%	%	g/kg TR					mg/kg TR	
27.09.04	4,0	47	31	20	50	55	7,6	254	1.119
05.07.05	2,8	48	30	20	49	51	7,2	308	1.299
18.07.05	2,3	49	31	19	52	52	7,6	299	1.284
26.10.05	5,7*	48	34	18	56	75	6,2	294	1.119
Mittelwert	-	48	32	19	52	58	7	289	1.205
RSD [%]	-	2	6	5	6	19	9	8	8

*vom Nacheindicker

Anhang 6: Säuretitration ohne Zugabe von H₂O₂

Tabelle A6-1: Klärschlamm ABA #E

pH-Wert	HCl	CST	Al	Ca	Fe	Mg	P	Zn
-	ml/500 g	sec	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7,4	0,0	295	< 1	29	< 1	11	101	< 1
7,0	0,4	-	< 1	38	< 1	28	119	< 1
6,1	3,1	261	< 1	122	< 1	72	141	< 1
5,0	4,5	251	< 1	293	< 1	112	181	< 1
4,0	5,1	239	< 1	476	8	137	201	< 1
3,1	6,0	168	10	666	28	158	192	< 1
2,1	9,0	420	818	819	67	173	969	3
1,0	15,6	560	940	865	98	183	1.095	16

Tabelle A6-2: Klärschlamm ABA #B

pH- Wert	HCl	CST	Al	Ca	Fe	Mg	P	Zn
-	ml/500 g	sec	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7,6	0	378	6	42	6	7	106	< 1
7,1	1,1	-	7	67	7	17	125	< 1
6,1	3,2	382	5	182	21	45	200	< 1
5,0	5,0	306	5	435	96	77	317	< 1
4,0	6,2	249	5	734	218	111	423	< 1
3,0	6,9	177	49	888	299	125	499	3
2,0	9,3	282	352	959	419	166	883	6
1,0	14,2	405	427	995	487	187	990	16

Tabelle A6-3: Klärschlamm ABA #M

pH- Wert	HCl	CST	Al	Ca	Fe	Mg	P	Zn
-	ml/500 g	sec	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7,1	0	207	< 1	202	12	47	14	< 1
6,0	4,0	195	< 1	479	25	64	18	< 1
5,0	5,0	158	< 1	902	263	80	176	< 1
4,1	7,4	196	< 1	1.679	755	100	368	< 1
3,1	8,9	180	36	1.900	1.393	119	628	5
2,0	11,4	284	425	2.045	1.818	135	1.196	10
1,0	17,4	363	504	2.120	1.911	142	1.311	32

Anhang 7: Säuretitration mit Zugabe von H₂O₂

Tabelle A7-1: Klärschlamm ABA #E, Zugabe von 10 kg H₂O₂/Mg TR

pH-Wert	HCl	CST	O ₂	Al	Ca	Fe	Mg	P	Zn
-	ml/500 g	sec	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7,4	0	386	33	< 1	27	< 1	19	109	< 1
6,1	3,6	502	19	< 1	105	< 1	67	134	< 1
5,0	5,0	349	21	< 1	305	< 1	113	146	< 1
4,0	5,8	188	17	< 1	517	< 1	143	167	2
3,1	6,6	114	15	11	704	< 1	161	155	15
2,1	10,0	262	11	877	878	66	180	999	27
1,0	16,9	537	7	967	883	81	182	1.082	31

Tabelle A7-2: Klärschlamm ABA #B, Zugabe von 10 kg H₂O₂/Mg TR

pH-Wert	HCl	CST	O ₂	Al	Ca	Fe	Mg	P	Zn
-	ml/500g	sec	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7,4	0	573	21	< 1	39	< 1	24	93	< 1
6,1	3,8	407	18	< 1	136	< 1	66	119	< 1
5,4	5,4	295	15	< 1	356	< 1	105	170	< 1
4,2	6,6	105	13	< 1	737	13	146	205	< 1
3,0	7,5	31	3	9	896	19	173	195	7
2,1	9,8	73	4	461	992	82	207	679	15
1,0	17,1	253	2	632	1.024	354	238	1.024	27

Tabelle A7-3: Klärschlamm ABA #M, Zugabe von 10 kg H₂O₂/Mg TR

pH-Wert	HCl	CST	O ₂	Al	Ca	Fe	Mg	P	Zn
-	ml/300 g	sec	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7,5	0	250	17	< 1	92	< 1	36	6	< 1
7,0	0,2	253	17	< 1	125	< 1	42	5	< 1
6,0	1,8	124	16	< 1	465	< 1	62	6	< 1
5,0	3,3	60	3	< 1	1.197	66	88	21	< 1
4,0	4,3	34	1	< 1	1.732	377	105	120	2
3,1	5,1	39	1	3	1.944	871	125	237	6
2,1	6,8	100	1	364	2.103	1.318	141	720	18
1,0	10,5	232	4	510	2.116	1.850	150	1.220	37

Anhang 8: Veränderung der TR- und TS-Konzentration

Tabelle A8-1: Analyse TR- und TS-Konzentration, ABA #B

Bezeichnung	pH-Wert	TR	TR _{Mittel}	TS	TS _{Mittel}
	-	%	%	%	%
unbehandelt	7,3	3,77	3,77	3,58	3,82
		3,78	/	4,33	/
		3,75		3,55	
pH-Wert 3,5	3,5	4,77	4,76	3,49	3,50
		4,76	/	3,47	/
		4,75		3,55	
pH-Wert 3,5 und 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR	3,5	4,68	4,69	3,62	3,53
		4,7	/	3,46	/
		-		3,51	

Tabelle A8-2: Analyse der gelösten Bestandteile (Filtrat aus TS-Bestimmung; Filter Schleicher & Schuell GF92), ABA #B

Bezeichnung	CSB	NH ₄ -N	Al	Ca	CaCO ₃ *	Fe	Mg	P
	mg/l							
unbehandelt	1.481	1.193	< 1	45	112	2	13	93
pH-Wert 3,5	-	-	10	1.078	2.693	325	179	449
pH-Wert 3,5 und 10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR"	820	1.413	4	980	2.449	35	150	248

*berechnet aus Ca-Konzentration

Anhang 9: Variation der Zugabe von H₂O₂

Tabelle A9-1: Klärschlamm ABA #E, pH-Wert ca. 3,0

H ₂ O ₂	CST	Fe	P	Zn
kg/Mg TR	sec	mg/l	mg/l	mg/l
0	234	52	198	2
0,4	316	47	196	2
0,8	300	43	191	2
1,0	250	35	187	2
1,6	201	17	177	3
3,2	175	2	152	6

Tabelle A9-2: Klärschlamm ABA #B, pH-Wert ca. 3,0

H ₂ O ₂	CST	O ₂	Redox U _G	Proteine	Fe	P	Cu	Zn
kg/Mg TR	sec	mg/l	mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
0	363	0,2	-	-	207	-	-	< 1
4	56	6,4	57	15	162	334	< 1	5
8	25	4,7	32	13	60	280	< 1	7
12	24	3,8	152	12	3	230	< 1	15
16	25	7,0	362	12	< 1	225	< 1	25
20	35	10,8	412	13	< 1	221	< 1	26
24	50	13,0	426	14	< 1	214	1,4	27
48	64	15,1	465	17	< 1	221	2,8	27

Tabelle A9-3: Klärschlamm ABA #M, pH-Wert ca. 3,0

H ₂ O ₂	CST	O ₂	GV	Fe	P	Cu	Zn
kg/Mg TR	sec	mg/l	%l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
0	373	0,2	47,0	1.656	821	< 1	5
15	46	1,7	47,0	1.170	318	< 1	7
30	18	5,4	47,0	499	86	< 1	12
40	15	1,9	46,5	199	41	< 1	22
50	17	1,4	47,0	25	28	< 1	44
60	19	7,3	47,5	10	35	1,1	53
120	25	44,7	-	10	36	4,1	58

Anhang 10: Untersuchung alternativer Oxidationsmittel

Tabelle A10-1: Untersuchung alternativer Oxidationsmittel, pH-Wert 3,5, ABA #B

Bezeichnung	H ₂ O ₂ *	NaOCl**	KMnO ₄ **	CST	CST
	kg/Mg TR	ml/l	ml/l	sec	sec/%TR
unbehandelt	-	-	-	420	140
pH-Wert 3,5	-	-	-	259	86
KMnO ₄ - A	-	-	6	222	74
KMnO ₄ - B	-	-	12	242	81
KMnO ₄ - C	-	-	16	157	52
NaOCl - A	-	7,5	-	299	100
NaOCl - B	-	15	-	204	68
NaOCl - C	-	30	-	271	50
H ₂ O ₂	10	-	-	23	8

* 100 % H₂O₂

** NaOCl, 12 % aktives Chlor, [ml/l Klärschlamm]

** 0,2 mol/l KMnO₄-Lösung, [ml/l Klärschlamm]

Tabelle A10-2: Untersuchung alternativer Oxidationsmittel, gelöste Bestandteile, pH-Wert 3,5, ABA #B

Bezeichnung	Fe	P	Zn	Proteine
	mg/l			
unbehandelt	6	106	< 1	80
pH-Wert 3,5	285	471	< 1	45
KMnO ₄ - A	102	334	2	-
KMnO ₄ - B	17	261	3	28
KMnO ₄ - C	6	234	3	28
NaOCl - A	214	356	12	-
NaOCl - B	94	302	22	26
NaOCl - C	3	239	22	25
H ₂ O ₂	7	284	4	20

Anhang 11: Zugabe von Eisensalzen

Tabelle A11-1: Zugabe von Fe^{2+} , pH-Wert 3,0, ABA #E

Fe^{2+}	H_2O_2	CST	Al	Ca	Fe	Mg	P	Zn
g/kg TR	g/kg TR	sec/%TR	mg/l					
5	0	69	80	681	208	164	267	5
5	5	6	75	688	61	165	174	8
5	10	9	33	682	4	165	133	16
5	30	19	59	739	3	174	153	36
5	50	26	38	707	2	172	137	36
20	0	105	78	662	588	161	280	4
20	5	35	137	724	436	172	209	10
20	10	6	128	760	228	176	106	6
20	30	5	104	709	4	169	42	31
20	50	8	184	744	6	173	78	38
50	0	90	125	690	1.157	161	310	4
50	5	42	130	709	1.041	169	177	5
50	10	18	233	742	872	170	144	8
50	30	4	370	759	168	174	28	22
50	50	4	439	776	26	178	24	37

Tabelle A11-2: Zugabe von Fe^{3+} , pH-Wert 3,0, ABA #E

Fe	H_2O_2	CST	Al	Ca	Fe	Mg	P	Zn
g/kg TR	g/kg TR	sec/%TR	mg/l					
0	0	55	10	666	28	158	192	< 1
20 Fe^{2+}	0	105	78	662	588	161	280	4
20 Fe^{3+}	0	51	39	740	3	190	4	3
20 Fe^{2+}	10	6	128	760	228	176	106	6
20 Fe^{3+}	10	10	42	731	1	197	2	6

Tabelle A11-3: Zugabe von Fe^{3+} , pH-Wert 3,5, ABA #B

H_2O_2	Fe^{3+}	CST	Al	Ca	Fe	Mg	P	Proteine
g/kg TR	g/kg TR	sec/%TR	mg/l					
0	0	89	8	1.098	262	145	462	61
15	0	6	2	1.081	25	172	258	36
0	20	20	1	971	324	149	170	31

Anhang 12: Klärschlammmentwässerung mittels Dekanter

Tabelle A12-1: Ergebnisse der Entwässerung mittels Dekanter, ABA #B

pH-Wert	H ₂ O ₂	Q _{Schlamm}	Polymer	ΔU/min	TR	TS
-	kg/Mg TR	l/h	kg/Mg TR	-	%	g/l
3,7	10	1.800	8	6,7	18	0,3
3,7	20	1.800	8	4,2	21	7,8
3,7	10	1.800	13	4,2	20	2,2
3,7	20	1.800	13	4,2	23	2,4
3,7	20	1.800	13	4,2	23	2,4
3,7	20	1.800	7	6,7	19	1,8
3,7	10	1.800	13	6,7	16	4,0
3,7	10	1.800	10	4,2	20	1,0
3,7	10	1.800	10	6,7	18	0,3
3,7	10	1.800	8	4,2	19	0,1
4,7	10	1.800	10	4,2	19	3,3
4,7	20	1.800	7	4,2	18	9,1
4,7	10	1.800	13	6,7	20	0,5
4,7	20	1.800	13	4,2	20	0,3
4,7	20	1.800	13	6,7	19	0,2
4,7	10	1.800	13	4,2	21	0,2
4,2	15	2.150	11	5,45	21	0,4
4,2	15	2.150	11	5,45	20	0,3
4,2	15	2.150	11	5,45	21	0,3
4,2	15	2.150	11	4,2	22	0,3
3,7	10	2.500	9	4,2	24	4,7
3,7	20	2.500	11	6,7	21	0,3
3,7	10	2.500	12	6,7	21	0,2
3,7	20	2.500	11	4,2	24	3,9
3,7	20	2.500	13	6,7	21	1,3
3,7	20	2.500	7	4,2	22	11,5
3,7	10	2.500	12	6,7	20	0,3
3,7	10	2.500	12	4,2	24	4,9
3,7	10	2.500	10	6,7	20	2,3
3,7	10	2.500	12	4,2	24	0,7
3,7	10	2.500	11	6,7	21	0,2
4,7	10	2.500	12	6,7	20	0,4
4,7	20	2.500	11	4,2	20	9,9
4,7	10	2.500	12	4,2	21	7,6
4,7	20	2.500	12	4,2	18	11,5
4,7	20	2.500	13	4,2	22	6,3
4,7	20	2.500	11	4,2	21	9,8
4,7	20	2.500	7	6,7	18	11,2

Anhang 13: Datenauswertung mittels MODDE 7.0

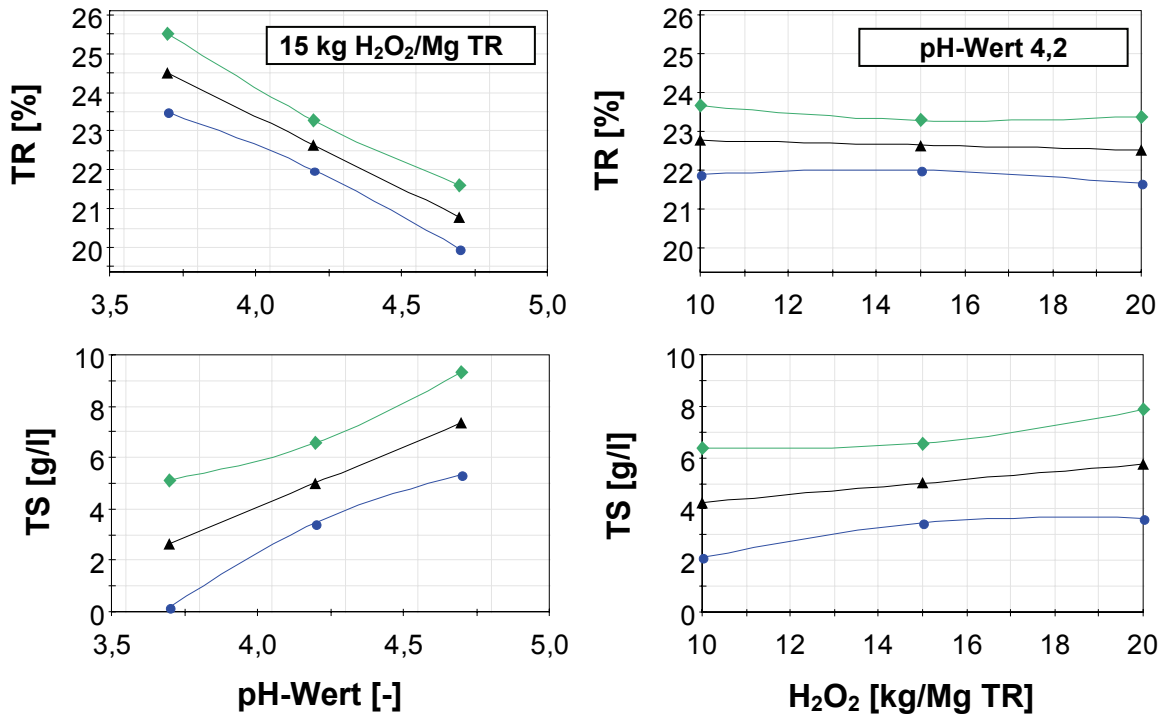


Abbildung A13-1: Datenauswertung mittels MODDE, Polymer 12 kg/Mg TR, $\Delta U/\text{min}$ 4,2, Q_{Schlamm} 2,5 m³/h (obere (Raute) und untere (Punkt) Kurve: 95 % Vertrauensintervall)

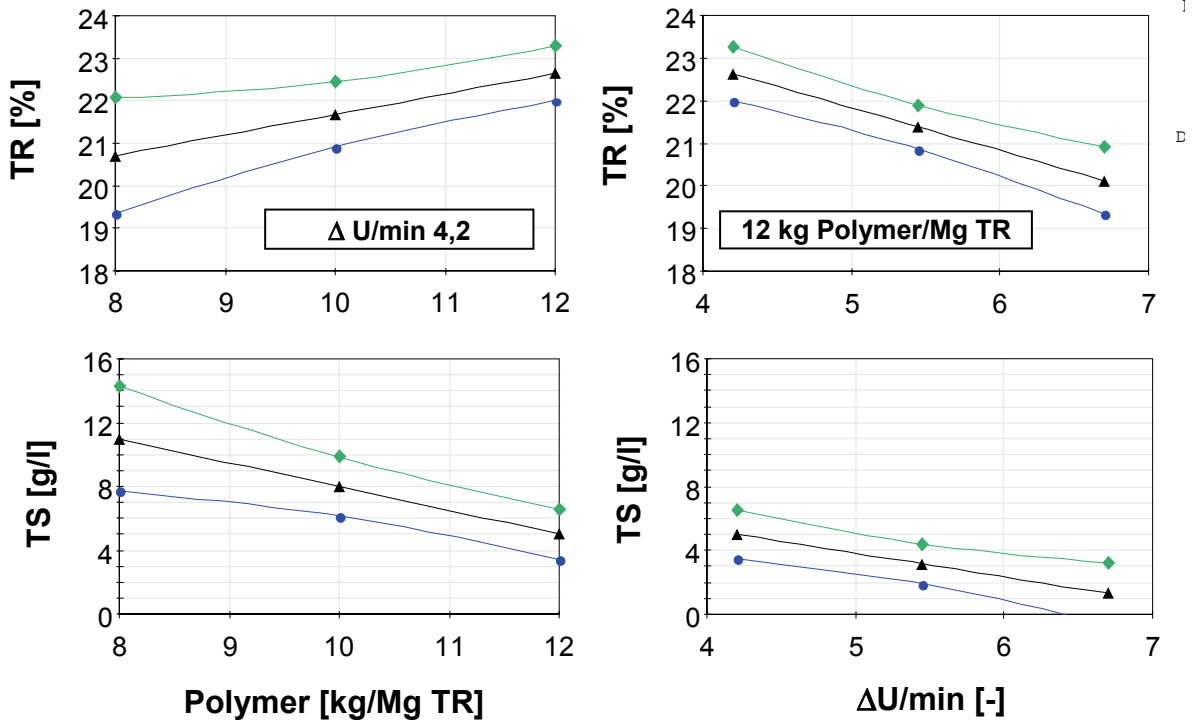


Abbildung A13-2: Datenauswertung mittels MODDE, pH-Wert 4,2, 15 kg H₂O₂/Mg TR, Q_{Schlamm} 2,5 m³/h (obere (Raute) und untere (Punkt) Kurve: 95 % Vertrauensintervall)

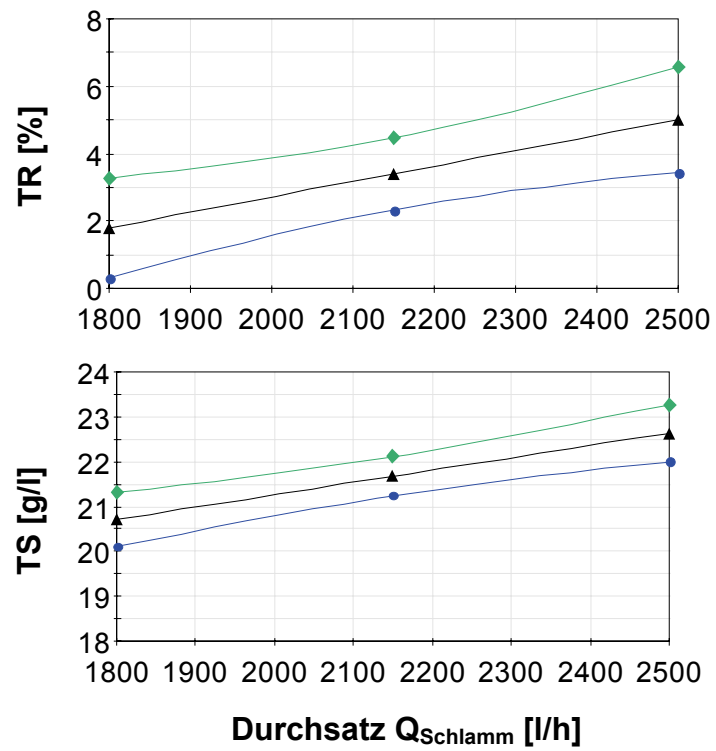


Abbildung A13-3: Datenauswertung mittels MODDE, pH-Wert 4,2, 15 kg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ TR, 12 kg Polymer/Mg TR, $\Delta U/\text{min}$ 4,2 (obere (Raute) und untere (Punkt) Kurve: 95 % Vertrauensintervall)

Anhang 14: Kostenkalkulation - Fallbeispiel ABA #B

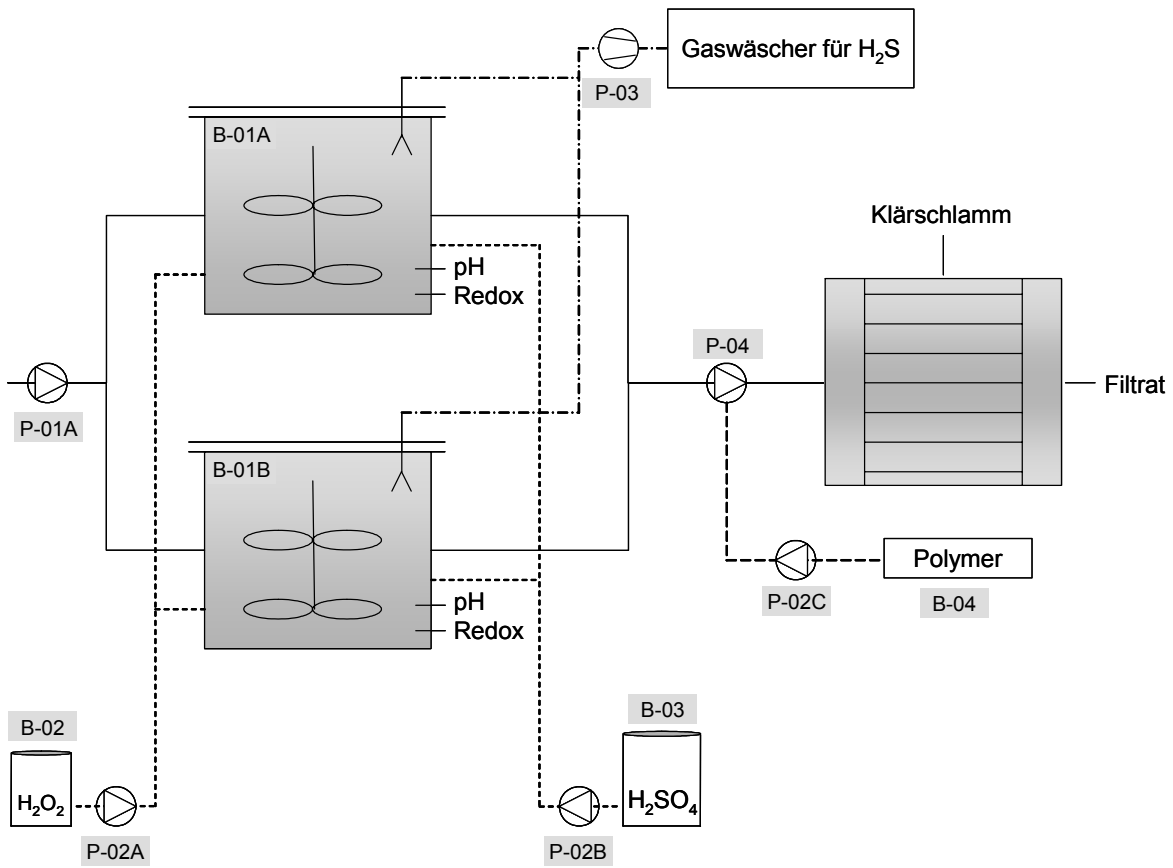


Abbildung A14-1: Schematische Darstellung einer Umsetzungsanlage für die chemische Klärschlammkonditionierung als Neubau

Tabelle A14-1: Zusammenstellung der Einzelpositionen (für Ermittlung Invest.-kosten)

Pos.-Nr.	Bezeichnung	angefragte Firma	Größe	Medium	Preis
					€
B-01A	Reaktor	Dehous	100 m ³	Schlamm	58.200
B-01B	Reaktor	Dehous	100 m ³	Schlamm	58.200
B-02	Speichertank	Christen und Laudon	2 m ³	H ₂ O ₂	16.500
B-03	Speichertank	Christen und Laudon	15 m ³	H ₂ SO ₄	38.500
P-01A	Transferpumpe	Netzsch	110 m ³ /h	Schlamm	16.000
P-02A	Dosierpumpe	ProMinent	200 l/h	H ₂ O ₂	2.334
P-02B	Dosierpumpe	ProMinent	700 l/h	H ₂ SO ₄	2.990
-	Kammerfilterpresse inkl. Steuerung	Netzsch Filtration	-	Schlamm	250.000
-	Bucher-Presse inkl. Steuerung	Bucher	HPX 5000	Schlamm	310.000
P-04 P-02C	Polymeransetzstation	-	-	Polymer	12.854
P-03A	Gaswäscher für H ₂ S	Reinluft Umwelttechnik	-	Gas	7.500

Tabelle A14-2: Mess-, Steuer- und Regeltechnik

Pos.-Nr.	Bezeichnung	angefragte Firma	Preis
			€
MSR	pH-Wert-Messungen	WTW	3.500
MSR	Redox-Messungen	WTW	3.500
MSR	FU Transferpumpe	ABB	1.908
MSR	FU Rührwerk	ABB	813
MSR	Steuertechnik	abgeschätzt (Schaltschrank, Steuerung, etc.)	25.000

Tabelle A14-3: Chemikalienverbrauch und Kosten

Chemikalien	Konz.	Verbrauch	Firma	Preis	Kosten	
					kg/Mg TR	€/Mg TR
H ₂ O ₂	50 %	10	Kemira	650	6,5	7.800
H ₂ SO ₄	96 %	260	Kemira	75	19,5	23.400
Polymer	44 %	8	Kemira	6.500	52	62.400

Tabelle A14-4: Ermittlung der einzelnen Stromverbräuche, Strompreis 0,10 €/kWh

	Jahresleistung	Verbrauch
	h/a	kW
Exzentrerschneckenpumpe	660	22,0
Membranpumpe	660	0,2
Membranpumpe	660	0,6
Gaswäscher	660	1,5
Rührwerk Reaktor	660	11,0
Bucher-Presse	4.000	12,0
Kammerfilterpresse (Pumpe)	1.000	30,0

Tabelle A14-5: Ermittlung der Entsorgungskosten, kalkuliert mit 55 €/m³, Entsorgungskosten für Var. A⁰ bis Var. C⁰ sind entsprechend A^K bis Var. C^K

		Var. A ^K	Var. B ^K	Var. C ^K	Var. A ^B	Var. B ^B	Var. C ^B
TR	%	22	34	34	26	41	41
Klärschlammanfall (gerundet)	m ³ /a	5.455	3.529	3.529	4.615	2.927	2.927
Entsorgungskosten	€/a	300.000	194.118	194.118	253.846	160.976	160.976

Tabelle A14-6: Ermittlung der Investitionskosten Var. A⁰ bis Var. C⁰

Position	Var. A ⁰	Var. B ⁰	Var. C ⁰
	€	€	€
Reaktoren mit Rührwerk		116.400	
Transferpumpe Schlamm		16.000	
Lagertanks H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂		55.000	55.000
Dosierpumpen		5.324	5.324
Gaswäscher H ₂ S		7.500	7.500
Teilsumme 1	0	200.224	67.824
MSR		34.720	34.720
Montage, 10 % Teilsumme 1		20.022	6.782
Verrohrung Kond.*		50.056	16.956
Teilsumme 2	0	305.022	126.282
Ingenieurleistung HOAI § 54, Abs. 1, Nr. 3 und § 56, Abs. 1 (HOAI 1996)		26.000	14.000
Teilsumme 3	0	331.022	140.282
Unsicherheit 10 %		33.102	14.028
Endsumme	0	364.125	154.310

*25 % bezogen Invest.-kosten (Teilsumme 1) für Kemicond-Anlage

Tabelle A14-7: Ermittlung der Betriebskosten Var. A⁰ bis Var. C⁰

	Var. A ⁰	Var. B ⁰	Var. C ⁰
	€/a	€/a	€/a
Stromkosten		2.325	2.325
H ₂ O ₂		7.800	7.800
H ₂ SO ₄		23.400	23.400
Wartung chem. Kond. inkl. Material		1.500	1.500
Summe	0	35.025	35.025

Tabelle A14-8: Ermittlung der Investitionskosten Var. A^K bis Var. C^B

Position	Var. A ^K	Var. B ^K	Var. C ^K	Var. A ^B	Var. B ^B	Var. C ^B
	€	€	€	€	€	€
Reaktoren mit Rühr-		116.400			116.400	
Transferpumpe		16.000			16.000	
Lagertanks		55.000	55.000		55.000	55.000
Dosierpumpen		5.324	5.324		5.324	5.324
Gaswäscher H ₂ S		7.500	7.500		7.500	7.500
Polymerstation	12.854	12.854	12.854	12.854	12.854	12.854
Kammerfilterpresse inkl. Steuerung	250.000	250.000	250.000			
Bucher-Pressen inkl. Steuerung				310.000	310.000	310.000
Teilsumme 1	262.854	463.078	330.678	322.854	523.078	390.678
MSR		34.720	34.720		34.720	34.720
Montage, 10 % Teilsumme 1	26.285	46.308	33.068	32.285	52.308	39.068
Verrohrung Kond.*		50.056	16.956		50.056	16.956
Teilsumme 2	289.139	594.162	415.422	355.139	660.162	481.422
Ingenieurleistung (HOAI 1996)	24.000	42.000	32.000	28.000	52.000	38.000
Teilsumme 3	313.139	636.162	447.422	383.139	712.162	519.422
Unsicherheit 10 %	31.314	63.616	44.742	38.314	71.216	51.942
Endsumme	344.453	699.778	492.164	421.453	783.378	571.364

*25 % bezogen Invest.-kosten für Kemicond-Anlage, vgl. Tabelle A14-6

Tabelle A14-9: Ermittlung der Betriebskosten Var. A^K bis Var. C^B

	Var. A ^K	Var. B ^K	Var. C ^K	Var. A ^B	Var. B ^B	Var. C ^B
	€/a	€/a	€/a	€/a	€/a	€/a
Stromkosten	4.452	5.325	5.325	6.252	7.125	7.125
H ₂ O ₂ (10 kg/Mg TR)		7.800	7.800		7.800	7.800
H ₂ SO ₄ (260 kg/Mg TR)		23.400	23.400		23.400	23.400
Polymer (8 kg/Mg TR)	62.400	62.400	62.400	62.400	62.400	62.400
Wartung KFP inkl. Material	15.000	15.000	15.000			
Wartung Bucher- Presse inkl. Material				6.000	6.000	6.000
Wartung chem. Kond. inkl. Material		1.500	1.500		1.500	1.500
Summe	81.852	115.425	115.425	74.652	108.225	108.225

Anhang 15: Elutionsversuche Klärschlammmaschen

Tabelle A15-1: Elutionsversuche Asche #A

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
11,8	0,000	< 1	145	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
9,5	0,031	< 1	619	< 1	< 1	30	< 1	< 1
7,0	0,063	< 1	1.028	< 1	< 1	100	9	< 1
5,4	0,125	< 1	1.958	< 1	< 1	168	131	< 1
3,7	0,250	21	3.452	21	< 1	270	14	24
3,0	0,500	616	5.634	42	26	460	317	46
2,7	0,750	4.885	7.396	60	606	667	4.160	62
2,2	1,000	6.737	8.311	68	766	743	5.748	68
1,1	1,500	8.439	8.584	81	918	790	7.165	71
0,2	2,000	8.333	8.601	76	860	778	7.184	70

Tabelle A15-2: Elutionsversuche Asche #B

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
10,0	0,000	< 1	296	< 1	< 1	2	< 1	< 1
9,3	0,031	< 1	771	< 1	< 1	33	< 1	< 1
7,3	0,063	< 1	1.135	< 1	< 1	133	3	< 1
5,9	0,125	< 1	2.022	< 1	< 1	309	35	< 1
4,9	0,250	3	3.928	< 1	< 1	477	383	2
4,0	0,500	29	7.386	8	< 1	770	449	27
2,5	0,750	507	10.728	50	2	1.208	1.340	100
2,0	1,000	3.702	12.067	61	97	1.348	5.948	114
1,0	1,500	6.462	13.680	73	645	1.470	10.647	124
0,2	2,000	6.603	13.938	79	695	1.500	10.831	127

Tabelle A15-3: Elutionsversuche Asche #C

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
0,000	9,7	< 1	336	< 1	< 1	3	< 1	< 1
0,031	8,9	< 1	777	< 1	< 1	49	< 1	< 1
0,063	6,7	< 1	1.056	< 1	< 1	142	8	< 1
0,125	5,0	< 1	2.052	< 1	< 1	326	257	5
0,250	4,1	< 1	4.012	9	< 1	483	605	57
0,500	2,3	1.359	6.698	42	53	731	2.849	148
0,750	1,8	2.986	8.904	53	618	886	6.122	184
1,000	1,0	3.409	9.114	57	1.359	921	7.161	198
1,500	0,3	3.540	9.304	61	1.715	954	7.475	212
2,000	0,0	3.589	9.377	62	1.942	968	7.553	224

Tabelle A15-4: Elutionsversuche Asche #D

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
9,1	0,000	< 1	628	< 1	< 1	12	< 1	< 1
9,9	0,031	< 1	1.019	< 1	< 1	6	< 1	< 1
7,3	0,063	< 1	1.307	< 1	< 1	101	5	< 1
6,3	0,125	< 1	2.258	< 1	< 1	218	24	< 1
4,6	0,250	2	4.453	1	< 1	329	543	1
2,7	0,500	182	8.475	55	< 1	531	1.495	24
2,1	0,750	1.738	11.641	77	217	682	4.990	31
1,3	1,000	2.430	12.438	86	1.234	736	6.604	38
0,4	1,500	2.643	13.319	101	2.305	807	7.101	56
0,1	2,000	2.709	13.543	111	3.151	823	7.054	69

Tabelle A15-5: Elutionsversuche Asche #E

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
8,9	0,000	< 1	423	< 1	< 1	30	36	< 1
6,8	0,031	< 1	594	< 1	< 1	196	21	< 1
5,5	0,063	< 1	1.026	< 1	< 1	325	167	< 1
4,6	0,125	< 1	2.306	1	< 1	489	719	2
2,9	0,250	107	4.456	10	< 1	692	1.413	10
2,4	0,500	837	8.501	20	25	959	4.162	16
2,1	0,750	1.661	12.411	30	232	1.199	7.366	21
1,4	1,000	2.176	14.494	36	860	1.320	9.390	24
0,4	1,500	2.302	14.563	38	1.315	1.371	9.544	31
0,0	2,000	2.351	14.518	39	1.617	1.387	9.537	36

Tabelle A15-6: Elutionsversuche Asche #F

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7,3	0,000	< 1	449	< 1	1	35	1	< 1
6,0	0,031	< 1	729	< 1	< 1	220	93	< 1
5,3	0,063	< 1	1.153	< 1	< 1	330	301	< 1
4,7	0,125	1	1.989	1	< 1	609	732	4
3,3	0,250	20	3.802	14	< 1	813	1.195	32
2,4	0,500	1.088	7.115	33	43	1.114	3.732	54
2,1	0,750	2.959	9.758	46	331	1.303	7.655	64
1,1	1,000	3.471	9.906	49	812	1.318	8.497	70
0,4	1,500	3.642	9.999	53	1.199	1.349	8.576	85
0,0	2,000	3.750	10.071	57	1.589	1.376	8.645	100

Tabelle A15-7: Elutionsversuche Asche #G

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
10,7	0,000	< 1	479	< 1	< 1	1	< 1	< 1
6,2	0,031	< 1	737	< 1	< 1	111	55	< 1
5,3	0,063	< 1	1.287	< 1	< 1	185	240	< 1
4,8	0,125	< 1	2.422	3	< 1	293	610	7
3,7	0,250	5	4.327	37	< 1	442	851	50
2,4	0,500	995	7.734	112	35	674	3.402	113
2,0	0,750	2.296	10.899	145	389	854	6.960	139
1,2	1,000	2.818	11.979	160	1.347	928	8.830	151
0,4	1,500	2.910	12.345	172	1.935	988	9.301	170

Tabelle A15-8: Elutionsversuche Asche #H

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
10,5	0,000	14	301	< 1	< 1	< 1	1	< 1
6,1	0,031	< 1	587	< 1	< 1	121	68	< 1
5,3	0,063	< 1	1.146	< 1	< 1	192	295	< 1
4,0	0,125	1	2.180	5	< 1	282	465	8
2,5	0,250	562	3.854	14	11	388	1.487	14
2,1	0,500	2.041	6.724	25	207	566	4.624	20
1,3	0,750	3.281	7.289	30	713	617	6.385	24
0,8	1,000	3.383	7.336	31	881	643	6.495	27
0,3	1,500	3.539	7.504	33	1.067	669	6.779	30
0,1	2,000	3.557	7.299	34	1.186	663	6.604	33

Tabelle A15-9: Elutionsversuche Asche #I

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
12,0	0,000	< 1	690	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
11,4	0,031	< 1	1.084	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
11,2	0,063	< 1	1.567	< 1	< 1	1	< 1	< 1
10,5	0,125	< 1	2.634	< 1	< 1	3	< 1	< 1
8,0	0,250	< 1	4.769	< 1	< 1	70	1	< 1
5,8	0,500	< 1	8.439	< 1	< 1	137	5	< 1
4,3	0,750	36	12.147	< 1	< 1	199	203	1
2,7	1,000	189	16.080	8	3	278	332	6
0,9	1,500	2.138	18.207	11	2.189	354	3.780	10
0,2	2,000	2.534	18.825	18	4.770	559	4.045	28

Tabelle A15-10: Elutionsversuche Asche #J

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
9,2	0,000	< 1	183	< 1	< 1	2	< 1	< 1
7,0	0,031	< 1	751	< 1	< 1	27	2	< 1
6,4	0,063	< 1	1.216	< 1	< 1	42	2	< 1
5,8	0,125	< 1	2.253	< 1	< 1	75	32	< 1
5,0	0,250	2	4.332	< 1	< 1	146	65	2
3,3	0,500	145	7.609	10	2	281	21	26
2,8	0,750	1.853	9.562	16	279	385	1.224	36
2,4	1,000	3.719	10.947	20	821	445	2.617	44
0,7	1,500	4.681	11.630	23	952	486	2.592	50
0,2	2,000	4.821	11.681	24	1121	499	2.656	53

Tabelle A15-11: Elutionsversuche Asche #K

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
9,5	0,000	< 1	523	< 1	< 1	6	< 1	< 1
9,3	0,031	< 1	838	< 1	< 1	57	< 1	< 1
6,9	0,063	< 1	1.299	< 1	< 1	129	10	< 1
5,3	0,125	< 1	2.324	< 1	< 1	218	201	1
3,8	0,250	9	4.118	9	< 1	329	125	16
2,4	0,500	1.281	6.996	26	38	531	2.021	30
1,5	0,750	2.838	7.825	30	769	584	4.232	35
0,9	1,000	2.996	7.888	33	981	606	4.344	39
0,3	1,500	3.145	7.956	36	1.223	629	4.406	46
0,1	2,000	3.155	7.744	37	1.425	626	4.310	49

Tabelle A15-12: Elutionsversuche Asche #L

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
11,7	0,000	296	272	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
11,3	0,031	133	599	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
10,7	0,063	50	1.067	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
7,2	0,125	0	2.175	< 1	< 1	41	6	< 1
5,6	0,250	3	4.158	< 1	< 1	85	58	< 1
4,4	0,500	13	7.888	< 1	< 1	127	302	1
3,0	0,750	94	12.455	10	3	187	124	9
2,8	1,000	450	15.976	16	13	219	360	11
2,1	1,500	5.034	20.741	25	663	260	4.809	13
1,5	2,000	7.685	22.194	29	928	276	6.306	13

Tabelle A15-13: Elutionsversuche Asche #M

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
9,8	0,000	< 1	248	< 1	< 1	1	< 1	< 1
9,3	0,031	< 1	923	< 1	< 1	6	< 1	< 1
9,1	0,063	< 1	1.462	< 1	< 1	9	< 1	< 1
7,6	0,125	< 1	2.283	< 1	< 1	103	2	< 1
5,5	0,250	< 1	3.873	< 1	< 1	384	81	1
4,1	0,500	< 1	7.730	6	< 1	721	1.171	17
2,3	0,750	908	11.706	44	20	991	3.515	69
1,8	1,000	3.165	13.335	55	577	1.086	7.650	81
0,6	1,500	3.486	13.921	66	1.502	1.165	8.488	105
0,1	2,000	3.576	14.587	75	2.110	1.189	8.519	128

Tabelle A15-14: Elutionsversuche Asche #N

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
12,1	0,000	< 1	305	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
8,7	0,031	< 1	587	< 1	< 1	41	< 1	< 1
7,2	0,063	< 1	1.123	< 1	< 1	77	6	< 1
6,4	0,125	< 1	2.173	< 1	< 1	148	21	< 1
5,0	0,250	8	4.231	< 1	< 1	248	217	12
4,3	0,500	13	7.884	1	< 1	413	571	44
3,4	0,750	46	11.608	5	< 1	645	769	123
2,5	1,000	608	13.941	4	4	773	1.089	154
1,1	1,500	1.701	16.967	88	1.212	827	1.568	222
0,4	2,000	1.933	18.211	75	4.758	833	2.965	208

Tabelle A15-15: Elutionsversuche Asche #O

pH-Wert	HCl	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
11,5	0,000	< 1	358	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
11,0	0,031	< 1	1.083	< 1	< 1	1	< 1	< 1
10,4	0,063	< 1	1.383	< 1	< 1	1	< 1	< 1
10,2	0,125	< 1	2.547	< 1	< 1	7	< 1	< 1
7,9	0,250	< 1	4.536	< 1	< 1	136	1	< 1
5,6	0,500	< 1	7.745	< 1	< 1	263	10	1
4,6	0,750	10	11.030	< 1	1	390	198	45
2,5	1,000	71	14.636	12	< 1	536	302	289
1,3	1,500	2.373	18.227	22	1.256	623	3.214	328
0,3	2,000	2.628	19.057	26	3.261	673	3.991	359

Tabelle A15-16: Elution mit Natronlauge (1 mol/l NaOH), Asche #A bis O

Asche	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
#A	3.389	<1	1	2	<1	2.626	5
#B	2.904	<1	1	1	<1	2.756	11
#C	1.462	<1	1	2	<1	1.997	35
#D	758	<1	2	1	<1	133	2
#E	1.010	<1	<1	2	<1	914	1
#F	1.735	<1	1	1	<1	2.070	5
#G	1.328	<1	3	2	<1	1.642	25
#H	1.995	<1	1	3	<1	2.240	3
#I	15	8	<1	<1	<1	2	<1
#J	199	<1	<1	<1	<1	57	<1
#K	984	<1	1	2	<1	404	4
#L	1.948	<1	1	<1	<1	3	2
#M	2.106	<1	1	1	<1	1.859	9
#N	74	6	0	1	0	1	17
#O	46	11	0	<1	<1	3	84

Anhang 16: Separation mittels Ionenaustauscherharzen

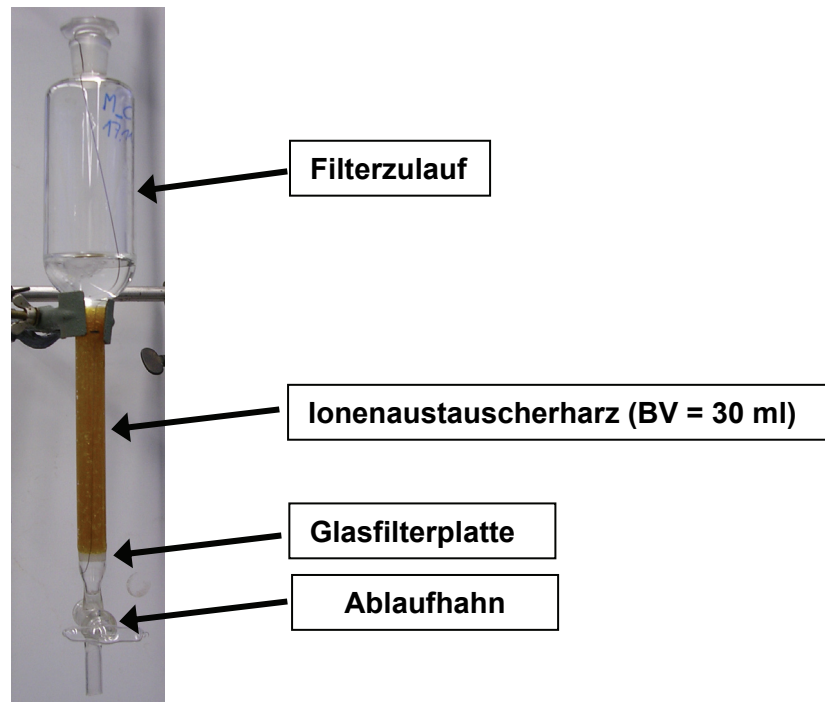


Abbildung A16-1: Versuchsaufbau zur Untersuchung von unterschiedlichen Ionenaustauscherharzen

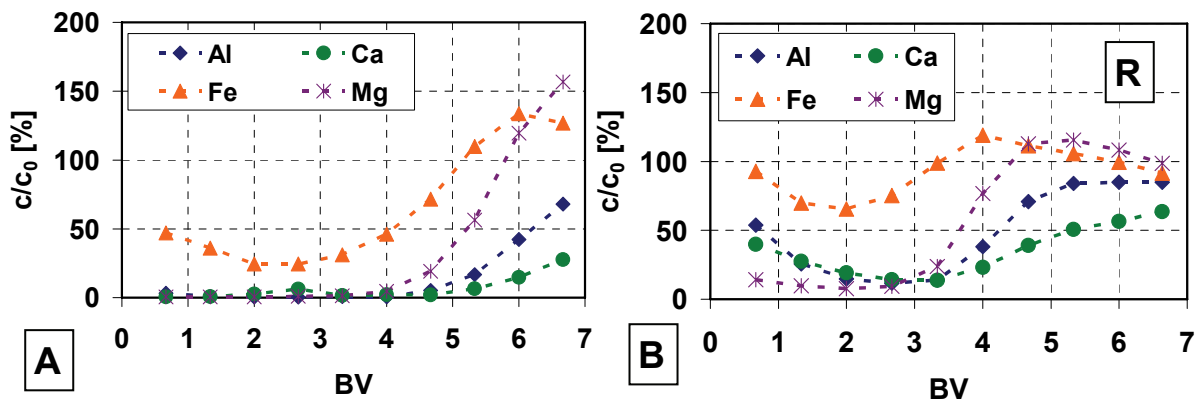


Abbildung A16-2: Dowex Marathon C, neues Harz (A) und nach Regeneration (B)

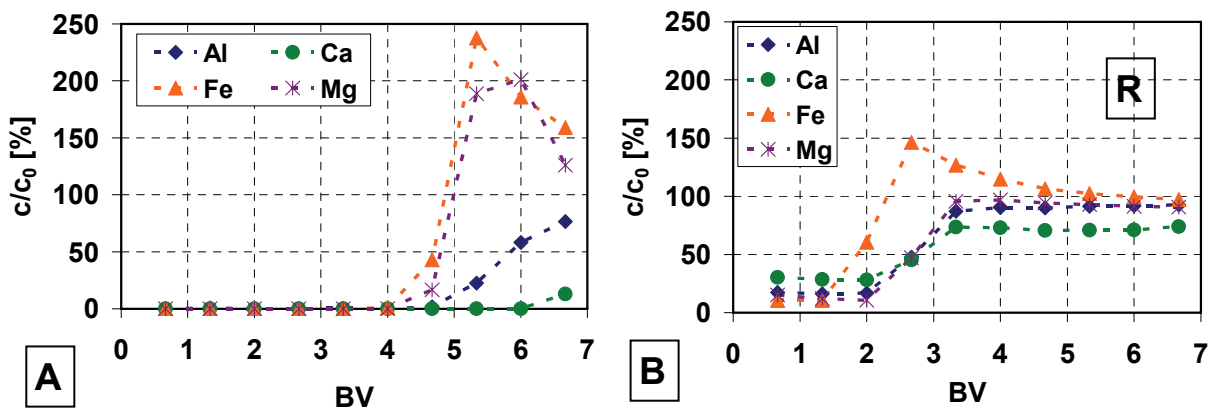


Abbildung A16-3: Dowex Marathon 50WX8-100, neues Harz und nach Regeneration (R)

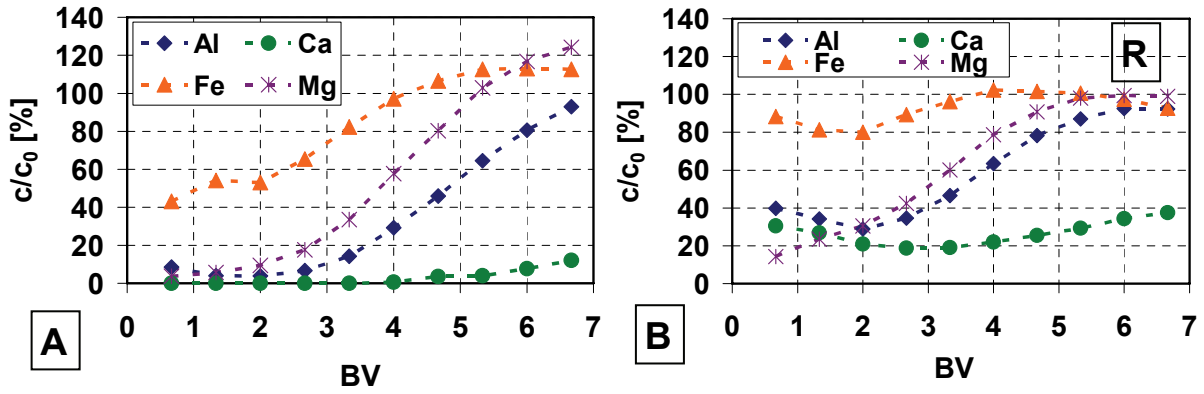


Abbildung A16-4: Lewatit Monoplus SP 112, neues Harz (A) und nach Regeneration (B)

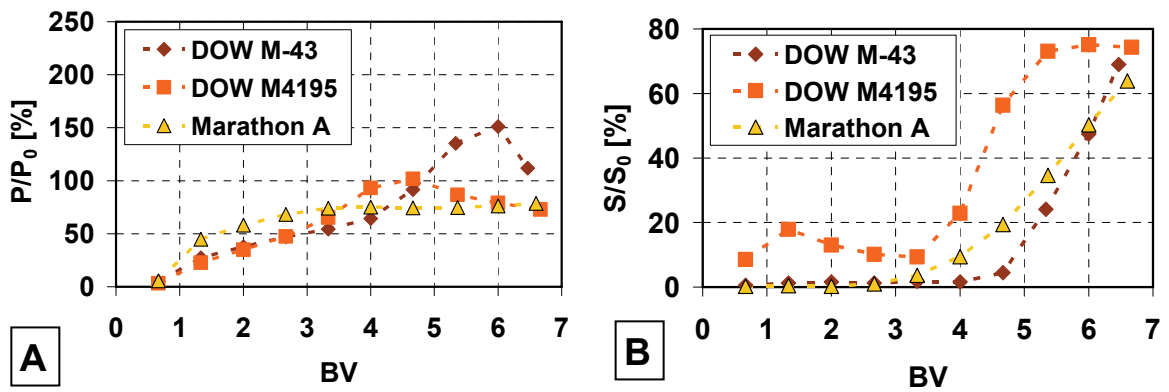


Abbildung A16-5: Vergleich Anionenaustauscher, Durchbruchskurve Phosphor (A) und Schwefel (B), Kaliumhydrogenphosphat gelöst in Schwefelsäure (Lsg._A_1)

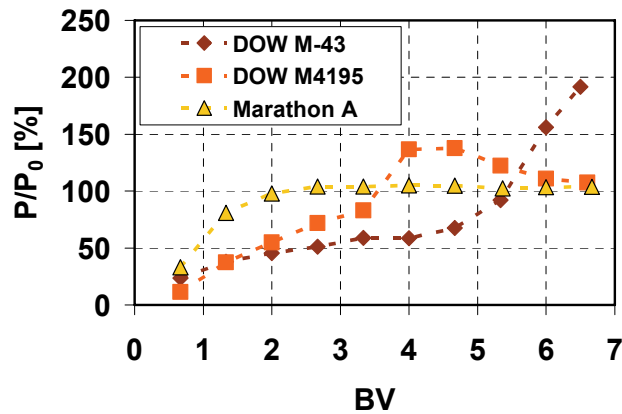


Abbildung A16-6: Vergleich Anionenaustauscher, Durchbruchskurve Phosphor, Kaliumhydrogenphosphat gelöst in Salzsäure (Lsg._A_2)

Anhang 17: Separation mit Kationenaustauschermembran

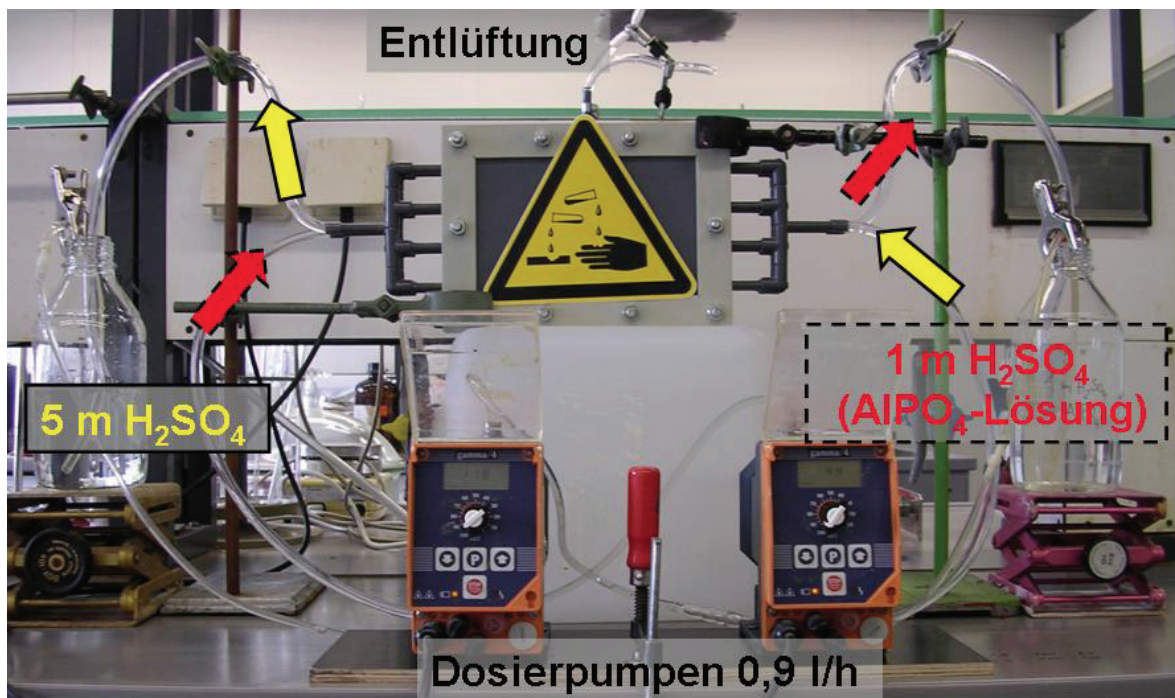


Abbildung A17-1: Versuchsaufbau Kationenaustauschermembran

Anhang 18: P-Rückgewinnung mittels Nanofiltration

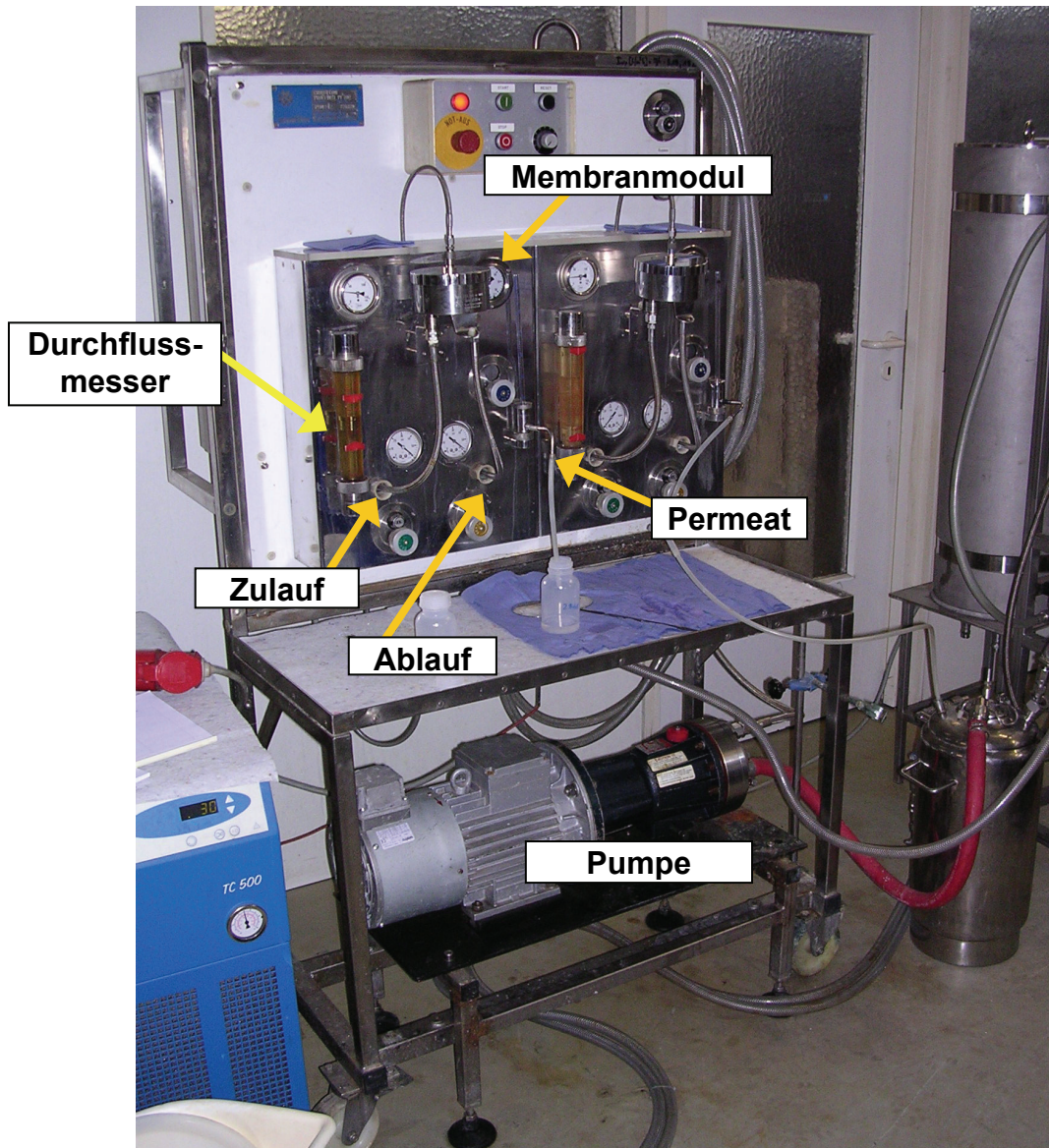


Abbildung A18-1: Darstellung des Prüfstands (Fa. Amafilter Deutschland, Langenhagen/Hannover) zur Untersuchung der Membran (Druckerzeugung über Membran-Hochdruckkolbenpumpe)

Tabelle A18-1: Separierung von Phosphor mittels Nanofiltration, Membranteststand Fa. Amafilter Deutschland

		P	NO ₃ -N	Al	Fe	Na	Ca	Mg	Zn
Feed	mg/l	8.200	29.800	9.400	960	500	990	85	80
Permeat	mg/l	550	15.700	30	4	500	20	1	1
Rückhalt	%	93,3	52,7	99,7	99,6	0,0	98,0	98,8	98,8

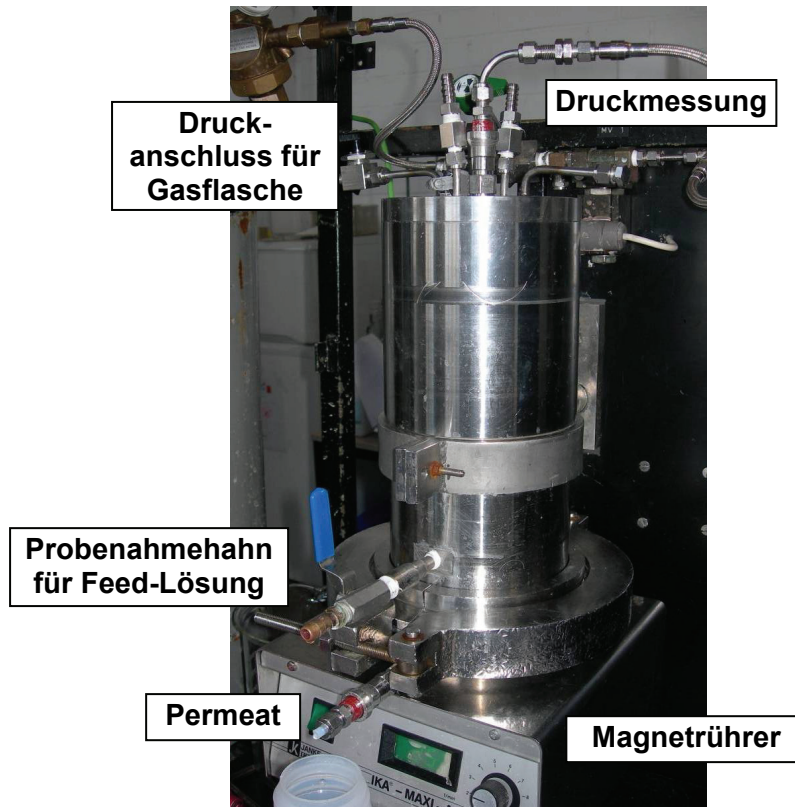


Abbildung A18-2: Darstellung der Rührzelle (RWTH Aachen) zur Untersuchung der Membran (Druckregulierung über Stickstoff, Rührung über Magnetrührer)

Tabelle A18-2: Ergebnis der Membranversuche (Membran: Fa. Osmonics, Desal 5 DK), Analyse der Kationen, Rührzelle RWTH Aachen

Bezeichnung		Druck	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Na	P	Zn
		bar	mg/l							
Asche #A 1 mol/l H ₂ SO ₄	Feed		8.929	488	93	1.147	872	427	8.045	85
	Permeat	72	37	194	14	222	22	425	2.011	8
	Rückhalt		100	60	86	81	98	3	75	92
Asche #A 2 mol/l HNO ₃	Feed		8.856	12.316	88	1.063	856	419	7.961	80
	Permeat	72	30	1.948	33	105	23	527	2.556	9
	Rückhalt		100	85	64	91	97	-24	69	89
Asche #C 1 mol/l H ₂ SO ₄	Feed		3.626	750	66	2.127	960	192	7.536	235
	Permeat	72	14	18	2	50	10	110	3.762	1
	Rückhalt		100	97	97	98	99	42	52	100
Asche #C 2 mol/l HNO ₃	Feed		3.589	11.953	62	1.812	949	192	7.662	215
	Permeat	72	12	1.111	14	75	16	174	3.737	11
	Rückhalt		100	91	79	96	98	9	52	95

Tabelle A18-3: Ergebnis der Membranversuche (Membran: Fa. Osmonics, Desal 5 DK), Analyse der Anionen, Rührzelle RWTH Aachen

Bezeichnung		Cl	SO ₄	NO ₃
		mg/l	mg/l	mg/l
Asche #A, 1 mol/l H ₂ SO ₄	Feed	500	96.000*	-
	Permeat	70	30.000	-
	Rückhalt	86	69	-
Asche #A, 2 mol/l HNO ₃	Feed	< 500	1.000	124.000*
	Permeat	< 500	1.000	73.000
	Rückhalt	0	0	41
Asche #C, 1 mol/l H ₂ SO ₄	Feed	< 500	96.000*	-
	Permeat	< 500	44.000	-
	Rückhalt	0	54	-
Asche #C, 2 mol/l HNO ₃	Feed	1.200	1.800	124.000*
	Permeat	< 500	1.900	92.000
	Rückhalt	-	-	26

*theoretisch berechnet aus verwendeter Säurekonzentration

Anhang 19: P-Separation mittels flüssig-flüssig-Extraktion

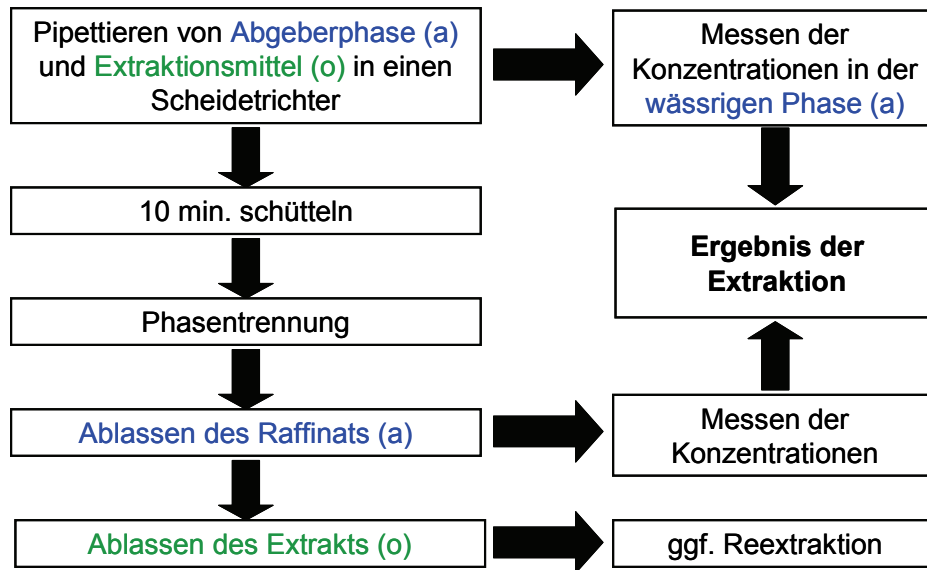


Abbildung A19-1: Versuchsablauf flüssig-flüssig Extraktion

Tabelle A19-1: Ergebnisse der Extraktion mit TOPO, Eluat Asche #A (hergestellt durch Elution mit 1 mol/l Schwefelsäure), Phasentrennung nach ca. 15 min.

	Extraktionsmittel TOPO/Kerosin (a/o = 1:4)			Extraktionsmittel TOPO/Kerosin (a/o = 1:10)		
	„a“ Eluat Asche #A	„r“ Raffinat	Δ „a“ - „r“	„a“ Eluat Asche #A	„r“ Raffinat	Δ „a“ - „r“
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
P	7.925	7.956	-31	7.590	6.451	1.139
Al	9.079	9.640	-561	8.890	9.066	-176
Fe	1.068	1.133	-65	1.032	1.036	≈ 0
Mg	885	942	-58	-	-	-
Ca	603	657	-54	574	576	≈ 0
Zn	69,3	69,5	≈ 0	68,3	70,6	≈ 0
Cu	91,7	89,1	≈ 0	86,7	88,9	≈ 0
Cr	1,7	1,7	≈ 0	-	-	-
Ni	5,5	5,4	≈ 0	-	-	-
Cd	0,4	0,4	≈ 0	0,4	0,5	≈ 0

Tabelle A19-2: Ergebnisse der Extraktion mit TBP, Eluat Asche #A (hergestellt durch Elution mit 1 mol/l Schwefelsäure), Phasentrennung nach ca. 2 h

	Extraktionsmittel TBP/Kerosin (a/o = 1:1)		
	„a“ Eluat Asche #A	„r“ Raffinat	Δ „a“ - „r“
	mg/l	mg/l	mg/l
P	7.925	8.602	≈ 0
Al	9.079	9.885	≈ 0
Fe	1.068	1.170	≈ 0
Mg	885	968	≈ 0
Ca	603	666	≈ 0
Zn	69,3	69,3	≈ 0
Cu	91,7	91,5	≈ 0
Cr	1,7	1,7	≈ 0
Ni	5,5	5,5	≈ 0
Cd	0,4	0,4	≈ 0

Tabelle A19-3: Ergebnisse der Extraktion mit D2EHPA, TBP und TOPO, Abgeberphase: in 2 mol/l Salzsäure gelöstes Aluminiumphosphat

	Phosphor			Aluminium		
	„a“	„r“ Raffinat	Δ „a“ - „r“	„a“	„r“ Raffinat	Δ „a“ - „r“
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
D2EHPA/ Escaid (a/o = 1:5)	3.981	3.982	≈ 0	3.843	3.837	≈ 0
TOPO/ Kerosin (a/o = 1:5)	3.981	2.479	1.502	3.843	3.934	-91

Tabelle A19-4: Ergebnisse der Extraktion mit D2EHPA, TBP und TOPO, Abgeberphase: in 1 mol/l Natronlauge gelöstes Aluminiumphosphat

	Phosphor			Aluminium		
	„a“	„r“ Raffinat	Δ „a“ - „r“	„a“	„r“ Raffinat	Δ „a“ - „r“
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
D2EHPA/ Kerosin (a/o = 1:4)	4.624	5.540	-915	4.613	1	4.612
D2EHPA/ Escaid (a/o = 1:5)	4.094	4.112	-18	3.832	41	3.791
D2EHPA mit Escaid (a/o = 1:13)	4.094	4210	-116	3.832	9	3.823
TBP/Kerosin (a/o = 1:4)	4.625	6.160	-1.535	4.613	5.726	-1.113
TOPO/Kerosin (a/o = 1:5)	4.106	4.058	48	3.800	3.805	≈ 0

Anhang 20: Statistische Auswertung

Versuchsumfang und -aufbau

Um die Reproduzierbarkeit einzelner Analysen aufzuzeigen, wurden sowohl für die Versuche der Klärschlamm- als auch der Klärschlammmaschenbehandlung Versuche mehrfach wiederholt. Aufgrund des enormen analytischen Aufwandes wurde in Anlehnung an (DEV 1979) eine 6-fache (N = 6) Mehrfachbestimmung gewählt.

Folgende Experimente wurden durchgeführt:

- Untersuchungen des unbehandelten Klärschlammes (ABA #B) sowie nach pH-Wert-Einstellung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Der Versuchsaufbau und die verwendeten Analysemethoden sind dem Kapitel 6.1.3 zu entnehmen.

Um mögliche Unterschiede bezüglich der unterschiedlich verwendeten Filterpapiere aufzuzeigen, wurden die Analysen sowohl nach Filtration mittels Filter „Schleicher & Schuell 589/1“ als auch mittels Filter „0,45 µm“ durchgeführt. Der Vergleich dieser Ergebnisse erfolgte sowohl mittels F-Test als auch mittels Mittelwert-t-Test.

- Untersuchung der Elution von Klärschlammmasche (Asche #A und #C) mit 1 mol/l Schwefelsäure (Versuchsdurchführung vgl. Kapitel 6.2.3), Analyse nach 0,45 µm Filtration
- Untersuchung der TR- Und TS-Konzentration bei der Entwässerung im Dekanter, ABA #B, pH-Wert 4,7, 20 kg H₂O₂/Mg TR

Statistische Berechnungsverfahren

- Gesamtzahl der Einzelwerte: N
- Mittelwert (DEV 1979, DOERFFEL 1990, SACHS 1999):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (\text{Gl.-Stat.-1})$$

Nach Test auf Ausreißer erfolgte ggf. eine Neuberechnung des Mittelwertes (Streichung der Ausreißer, unterstrichene Werte).

- Standardabweichung (DEV 1979, DOERFFEL 1990, SACHS 1999):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (\text{Gl.-Stat.-2})$$

Nach Test auf Ausreißer erfolgte ggf. eine Neuberechnung der Standardabweichung (Streichung der Ausreißer, unterstrichene Werte).

- Variationskoeffizient (V) oder relative Standardabweichung (RSD) (DOERFFEL 1990):

$$V \text{ oder RSD} = \frac{s}{\bar{x}}$$

- r_m -Test, Test auf Ausreißer innerhalb einer Datenreihe (Berechnung der Prüfgröße PG) (DEV 1979):

$$PG = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s}; x^* = \text{Ausreißerverdächtiger Wert} \quad (\text{Gl.-Stat.-3})$$

aus Tabellenwerk (DEV 1979) für $N = 6$:
 $P = 90\% \gg 1,729$
 $P = 95\% \gg 1,822$
 $P = 99\% \gg 1,944$

- F-Test, Test auf Unterschiede zwischen den Varianzen aus zwei Datenreihen (Berechnung der Prüfgröße PG) (DEV 1979, DOERFFEL 1990, SACHS 1999):

$$PG = \left(\frac{s_1}{s_2} \right)^2; \text{Bedingung } s_1 > s_2 \quad (\text{Gl.-Stat.-4})$$

F-Tabellen, vgl. DEV (1979), DOERFFEL (1990)

- Mittelwert-t-Test, Test auf Unterschiede zwischen zwei Mittelwerten aus zwei Datenreihen (Berechnung der Prüfgröße PG) (DEV 1979):

$$PG = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \text{ mit } s_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1) \cdot s_1^2 + (N_2 - 1) \cdot s_2^2}{N_1 + N_2 - 1}} \quad (\text{Gl.-Stat.-5})$$

t-Tabellen, vgl. DEV (1979), DOERFFEL (1990)

- Beurteilung der statistischen Prüfverfahren (DEV 1979):

- (A) Zufälliger Unterschied
- (B) Wahrscheinlicher Unterschied
- (C) Signifikanter Unterschied
- (D) Hochsignifikanter Unterschied

r_m -Test

		PG < Tabellenwert (90%);	Fall A
Tabellenwert (90%) ≤		PG < Tabellenwert (95%);	Fall B
Tabellenwert (95%) ≤		PG < Tabellenwert (99%);	Fall C
Tabellenwert (99%) ≤		PG;	Fall D

F-Test, Mittelwert-t-Test

		PG < Tabellenwert (95%);	Fall A
Tabellenwert (95%) ≤		PG < Tabellenwert (99%);	Fall B
Tabellenwert (99%) ≤		PG < Tabellenwert (99,9%);	Fall C
Tabellenwert (99,9%) ≤		PG;	Fall D

Tabelle A20-1: Stat. Auswertung, ABA #B, * Schleicher & Schuell 589/1, ** 0,45 µm

Klärschlamm ABA #B	Al*	Al**	Ca*	Ca**
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
unbehandelt_1	2,46	0,17	57,34	51,26
unbehandelt_2	2,05	0,23	57,69	52,28
unbehandelt_3	1,87	0,39	55,50	50,87
unbehandelt_4	1,92	0,35	55,40	50,91
unbehandelt_5	1,87	0,30	54,57	50,31
unbehandelt_6	1,79	0,20	55,66	50,86
Standardabweichung s	0,10	0,09	1,22	0,66
Mittelwert \bar{x}	1,90	0,27	56,03	51,08
Gesamtzahl Einzelwerte N	5	6	6	6
F-Test - Prüfgröße PG	1,14		3,39	
F-Tabelle (P = 95 %)	6,26		5,05	
Beurteilung F-test	A		A	
Mittelwert t-Test - PG	29,06		8,74	
t-Tabelle (P = 99,9 %)	4,78		4,59	
Beurteilung t-test	D		D	
pH-Wert 3,5_1	7,71	6,31	1.202,24	1.170,71
pH-Wert 3,5_2	12,61	10,41	1.159,36	1.088,36
pH-Wert 3,5_3	11,15	7,61	1.140,39	1.110,40
pH-Wert 3,5_4	7,96	6,29	1.103,74	1.208,90
pH-Wert 3,5_5	8,25	6,68	1.096,23	1.210,64
pH-Wert 3,5_6	8,55	6,56	1.165,82	1.216,89
Standardabweichung s	2,02	0,54	40,04	55,77
Mittelwert \bar{x}	9,37	6,69	1.144,63	1.167,65
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	5	6	6
F-Test - Prüfgröße PG	13,92		1,94	
F-Tabelle (P = 99 bzw. 95 %)	11,39 (P = 99 %) 31,09 (P = 99,9 %)		5,05	
Beurteilung F-test	C		A	
Mittelwert t-Test - PG	2,87		0,82	
t-Tabelle (P = 99 bzw. 95 %)	3,25		2,23	
Beurteilung t-test	B		A	
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_1	3,34	2,94	892,07	894,02
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_2	6,50	6,28	825,61	750,70
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_3	5,74	5,07	854,41	787,10
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_4	4,39	4,25	880,34	864,45
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_5	5,79	5,37	901,31	889,20
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_6	4,91	4,96	1015,56	899,85
Standardabweichung s	1,14	1,13	30,76	63,17
Mittelwert \bar{x}	5,11	4,81	870,75	847,55
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	5	6
F-Test - Prüfgröße PG	1,02		4,22	
F-Tabelle (P = 95 %)	5,05		5,19	
Beurteilung F-test	A		A	
Mittelwert t-Test - PG	0,46		0,75	
t-Tabelle (P = 95 %)	2,23		2,26	
Beurteilung t-test	A		A	

Tabelle A20-2: Stat. Auswertung, ABA #B, * Schleicher & Schuell 589/1, ** 0,45 µm

Klärschlamm ABA #B	Fe*	Fe**	Zn*	Zn**
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
unbehandelt_1	4,21	0,54	0,23	0,02
unbehandelt_2	3,78	0,60	0,20	0,02
unbehandelt_3	3,51	0,88	0,18	0,04
unbehandelt_4	3,59	0,80	0,18	0,04
unbehandelt_5	3,50	0,71	0,18	0,03
unbehandelt_6	3,56	0,61	0,17	0,02
Standardabweichung s	0,11	0,13	0,010	0,007
Mittelwert \bar{x}	3,59	0,69	0,18	0,03
Gesamtzahl Einzelwerte N	5	6	5	6
F-Test - Prüfgröße PG	1,44		1,90	
F-Tabelle (P = 95 %)	6,26		6,26	
Beurteilung F-test	A		A	
Mittelwert t-Test - PG	38,47		30,39	
t-Tabelle (P = 99,9 %)	4,78		4,78	
Beurteilung t-test	D		D	
pH-Wert 3,5_1	330,94	324,70	1,45	1,28
pH-Wert 3,5_2	339,33	339,86	1,94	1,78
pH-Wert 3,5_3	322,61	325,75	1,86	1,67
pH-Wert 3,5_4	326,63	330,66	1,69	1,57
pH-Wert 3,5_5	319,52	326,85	1,65	1,56
pH-Wert 3,5_6	327,84	328,85	1,79	1,66
Standardabweichung s	6,92	2,40	0,17	0,09
Mittelwert \bar{x}	327,81	327,36	1,73	1,65
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	5	6	5
F-Test - Prüfgröße PG	8,32		3,81	
F-Tabelle (P = 99 bzw. 95 %)	11,39		5,19	
Beurteilung F-test	B		A	
Mittelwert t-Test - PG	0,14		0,95	
t-Tabelle (P = 95%)	2,26		2,26	
Beurteilung t-test	A		A	
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_1	22,45	22,07	3,47	3,58
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_2	17,27	16,28	4,98	4,81
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_3	16,19	15,09	4,69	4,65
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_4	22,72	21,59	5,08	5,04
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_5	18,18	17,35	4,85	4,87
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_6	20,95	20,28	4,75	4,83
Standardabweichung s	2,78	2,93	0,16	0,14
Mittelwert \bar{x}	19,63	18,78	4,87	4,84
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	5	5
F-Test - Prüfgröße PG	1,11		1,28	
F-Tabelle (P = 95 %)	5,05		6,39	
Beurteilung F-test	A		A	
Mittelwert t-Test - PG	0,51		0,31	
t-Tabelle (P = 95 %)	2,23		2,306	
Beurteilung t-test	A		A	

Tabelle A20-3: Stat. Auswertung, ABA #B, * Schleicher & Schuell 589/1, ** 0,45 µm

Klärschlamm ABA #B	P*	P**	PO ₄ -P*	PO ₄ -P**
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
unbehandelt_1	83,40	85,71	86,17	82,77
unbehandelt_2	85,20	81,80	88,44	86,17
unbehandelt_3	79,67	83,06	89,00	85,03
unbehandelt_4	80,24	81,38	87,87	85,03
unbehandelt_5	79,16	79,42	83,33	84,47
unbehandelt_6	77,21	80,08	85,03	83,90
Standardabweichung s	2,94	2,26	2,19	1,16
Mittelwert \bar{x}	80,81	81,91	86,64	84,56
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	6	6
F-Test - Prüfgröße PG	1,69		3,59	
F-Tabelle (P = 95%)	5,05		5,05	
Beurteilung F-test	A		A	
Mittelwert t-Test - PG	0,72		2,05	
t-Tabelle (P = 95%)	2,23		2,23	
Beurteilung t-test	A		A	
pH-Wert 3,5_1	494,04	484,35	501,70	496,60
pH-Wert 3,5_2	485,66	481,49	496,60	496,60
pH-Wert 3,5_3	475,00	475,53	491,50	486,39
pH-Wert 3,5_4	472,49	476,90	486,39	493,20
pH-Wert 3,5_5	469,88	477,49	493,20	481,29
pH-Wert 3,5_6	478,14	474,11	474,49	476,19
Standardabweichung s	9,08	3,86	9,42	8,50
Mittelwert \bar{x}	479,20	478,31	490,65	488,38
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	6	6
F-Test - Prüfgröße PG	5,52		1,23	
F-Tabelle (P = 99 bzw. 95 %)	10,97		5,05	
Beurteilung F-test	B		A	
Mittelwert t-Test - PG	0,22		0,44	
t-Tabelle (P = 95 %)	2,23		2,23	
Beurteilung t-test	A		A	
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_1	295,54	296,78	292,52	304,42
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_2	285,32	286,17	291,67	282,31
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_3	282,51	280,40	286,56	285,71
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_4	277,36	276,26	284,01	280,61
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_5	272,11	273,38	278,91	274,66
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_6	275,00	277,03	280,61	287,41
Standardabweichung s	5,41	4,89	5,05	4,97
Mittelwert \bar{x}	278,46	278,65	284,35	282,14
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	5	6	5
F-Test - Prüfgröße PG	1,22		1,03	
F-Tabelle (P = 95 %)	5,19		5,19	
Beurteilung F-test	A		A	
Mittelwert t-Test - PG	0,06		0,73	
t-Tabelle (P = 95 %)	2,26		2,26	
Beurteilung t-test	A		A	

Tabelle A20-4: Stat. Auswertung, ABA #B, * Schleicher & Schuell 589/1, ** 0,45 µm

Klärschlamm ABA #B	NH ₄ -N*	NH ₄ -N**	CSB*	CSB**	Protein*	Protein**
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
unbehandelt_1	985	995	872	366	79,82	22,93
unbehandelt_2	1.010	1.020	794	372	59,82	26,49
unbehandelt_3	1.005	1.010	782	404	62,93	34,04
unbehandelt_4	1.020	1.005	762	392	64,27	27,38
unbehandelt_5	990	1.005	772	386	65,60	29,16
unbehandelt_6	995	1.020	788	370	70,04	26,49
Standardabweichung s	13,2	9,7	12,76	14,83	3,75	3,69
Mittelwert \bar{x}	1.000	1.009	779,60	381,67	64,53	27,75
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	5	6	5	6
F-Test - Prüfgröße PG	1,85		1,35		1,03	
F-Tabelle (P = 95 %)	6,05		5,19		6,26	
Beurteilung F-test	A		A		A	
Mittelwert t-Test - PG	1,25		47,12		16,34	
t-Tabelle (P = 95 bzw. 99,9 %)	3,23		4,78		4,78	
Beurteilung t-test	A		D		D	
pH-Wert 3,5_1	1.160	1.135	684	664	41,16	34,49
pH-Wert 3,5_2	1.130	1.135	810	810	43,38	35,38
pH-Wert 3,5_3	1.190	1.165	834	806	46,49	38,49
pH-Wert 3,5_4	1.200	1.155	722	708	44,27	36,27
pH-Wert 3,5_5	1.215	1.215	772	656	46,49	36,27
pH-Wert 3,5_6	1.250	1.205	826	686	47,38	34,49
Standardabweichung s	42,0	34,5	60,67	69,30	2,36	1,50
Mittelwert \bar{x}	1.191	1.168	774,67	721,67	44,86	35,90
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	6	6	6	6
F-Test - Prüfgröße PG	1,49		1,30		2,49	
F-Tabelle (P = 95 %)	5,05		5,05		5,05	
Beurteilung F-test	A		A		A	
Mittelwert t-Test - PG	1,01		1,41		7,85	
t-Tabelle (P = 95 bzw. 99,9 %)	3,23		2,23		4,59	
Beurteilung t-test	A		A		D	
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_1	1.080	1.150	760	732	18,26	16,72
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_2	1.125	1.130	716	702	16,72	18,26
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_3	1.120	1.140	714	748	20,31	18,77
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_4	1.140	1.145	704	742	17,74	20,82
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_5	1.220	1.205	710	690	20,82	18,26
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_6	1.205	1.240	718	714	20,31	17,23
Standardabweichung s	53,7	43,9	5,55	23,07	1,68	1,43
Mittelwert \bar{x}	1.148	1.168	712,40	721,33	19,03	18,34
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	5	6	6	6
F-Test - Prüfgröße PG	1,50		17,28		1,38	
F-Tabelle (P = 95 %)	5,05		11,39 (P = 99 %) 31,09 (P = 99,9 %)		5,05	
Beurteilung F-test	A		C		A	
Mittelwert t-Test - PG	0,71		0,84		0,76	
t-Tabelle (P = 95 %)	3,23		2,26		2,23	
Beurteilung t-test	A		A		A	

Tabelle A20-5: Stat. Auswertung, ABA #B

Klärschlamm ABA #B	CST	O ₂	Temperatur	Redox U _G
	sec/%TR	mg/l	°C	mV
unbehandelt_1	136,78	0,23	17,4	-157
unbehandelt_2	148,33	0,25	16,4	-165
unbehandelt_3	150,89	0,31	16,9	-165
unbehandelt_4	132,33	0,41	17,5	-166
unbehandelt_5	168,89	0,48	17,8	-166
unbehandelt_6	94,89	0,53	17,7	-169
Standardabweichung s	14,27	0,12	0,53	1,64
Mittelwert \bar{x}	147,44	0,37	17,28	-166,20
Gesamtzahl Einzelwerte N	5	6	6	5
pH-Wert 3,5_1	68,33	1,97	19,9	64
pH-Wert 3,5_2	57,56	2,39	20,8	58
pH-Wert 3,5_3	51,78	3,51	22,0	46
pH-Wert 3,5_4	55,67	2,91	23,9	49
pH-Wert 3,5_5	61,56	2,01	23,2	45
pH-Wert 3,5_6	66,00	2,65	24,1	51
Standardabweichung s	6,33	0,59	1,72	7,41
Mittelwert \bar{x}	60,15	2,57	22,32	52,17
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	6	6
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_1	10,13	7,61	23,1	135
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_2	6,83	7,64	23,8	119
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_3	7,28	5,53	24,3	130
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_4	6,74	7,76	24,3	161
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_5	6,88	4,77	24,7	144
10 kg H ₂ O ₂ /Mg TR_6	6,12	4,04	25,2	141
Standardabweichung s	0,42	1,65	0,73	14,19
Mittelwert \bar{x}	6,77	6,23	24,23	138,33
Gesamtzahl Einzelwerte N	5	6	6	6

Tabelle A20-6: Elution mit 1 mol/l H₂SO₄ im Überkopfschüttler (über Nacht), Asche #A

	P	Al	Fe	Ca	Mg	Zn	Cu
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Asche #A_1	7.734,6	8.784,4	10.054,5	297,0	858,6	78,6	91,3
Asche #A_2	7.601,5	8.667,6	9.891,2	288,9	847,9	77,2	89,9
Asche #A_3	7.573,4	8.587,8	9.841,6	278,5	839,5	76,1	89,7
Asche #A_4	7.797,6	8.828,9	10.057,9	304,5	865,0	79,4	91,5
Asche #A_5	7.668,7	8.710,1	9.961,7	528,6	852,6	79,3	89,9
Asche #A_6	7.663,7	8.713,8	9.937,4	335,9	850,8	77,6	90,3
Standardabweichung s	83,0	85,1	86,9	95,0	8,8	1,3	0,8
Mittelwert \bar{x}	7.673,3	8.715,4	9.957,4	338,9	852,4	78,0	90,4
Gesamtzahl Einzelwerte N	6	6	6	6	6	6	6

Tabelle A20-7: Elution mit 1 mol/l H₂SO₄ im Überkopfschüttler (über Nacht), Asche #C

	P	Al	Fe	Ca	Mg	Zn	Cu
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Asche #C_1	<u>7.049,0</u>	<u>3.402,3</u>	18.336,0	377,5	<u>930,4</u>	216,7	63,1
Asche #C_2	7.138,7	3.436,0	18.454,2	400,7	938,9	217,9	63,7
Asche #C_3	7.126,9	3.433,0	18.430,7	518,7	941,5	218,0	63,8
Asche #C_4	7.148,6	3.438,8	18.570,0	366,3	940,5	219,5	63,8
Asche #C_5	7.117,2	3.434,5	18.441,8	358,9	938,8	217,7	63,8
Asche #C_6	7.158,7	3.443,0	18.473,4	366,0	944,3	218,6	63,9
Standardabweichung s	16,5	3,9	75,3	60,9	2,3	0,9	0,3
Mittelwert \bar{x}	7.138,0	3.437,0	18.451,0	398,0	940,8	218,1	63,7
Gesamtzahl Einzelwerte N	5	5	6	6	5	6	6

Tabelle A20-8: Entwässerung im Dekanter, ABA #B, pH-Wert 4,7, 20 kg H₂O₂/Mg TR

Probenahme	Schlamm	Polymer	Polymer	ΔU/min	TR	TS
min.	l/h	l/h	kg/Mg TR	-	%	g/l
1	2.500	440	11	4,2	19,1	9,1
2	2.500	440	11	4,2	19,8	10,4
3	2.500	440	11	4,2	19,1	9,4
4	2.500	440	11	4,2	19,6	9,9
5	2.500	440	11	4,2	19,6	11,4
6	2.500	440	11	4,2	18,1	11,5
		Mittelwert \bar{x}			19,2	10,3
		Standardabweichung s			0,6	1,0

In der Schriftenreihe WAR sind erschienen:

WAR 1	Brunnenalterung Wassertechnisches Seminar am 13.10.1978, TH Darmstadt, 1980	10,30 €
WAR 2	Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr.-Ing. Günther Rincke. TH Darmstadt, 1979	vergriffen
WAR 3	Gniodorsch, Lothar Georg: Ein Beitrag über den Einfluß der in Abhängigkeit von der verfahrensmäßigen Durchführung der biologischen Abwasserreinigung bedingten Schlamm-eigen- schaften auf die Schlammwässerung und anschließende Verbrennung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1979	vergriffen
WAR 4	Grundwassergewinnung mittels Filterbrunnen. 2. Wassertechnisches Seminar am 11.04.1980, TH Darmstadt, 1981	vergriffen
WAR 5	Rudolph, Karl-Ulrich: Die Mehrdimensionale Bilanzrechnung als Entscheidungsmodell der Wassergütwirtschaft. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1980	vergriffen
WAR 6	Hantke, Hartmut: Vergleichende Bewertung von Anlagen zur Grundwasseranreicherung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1981	vergriffen
WAR 7	Riegler, Günther: Eine Verfahrensgegenüberstellung von Varianten zur Klärschlammstabilisierung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1981	vergriffen
WAR 8	Technisch-wissenschaftliche Grundlagen für Wasserrechtsverfahren in der öffentlichen Wasserversorgung. 3. Wassertechnisches Seminar am 05.und 06.03.1981, TH Darmstadt, 1982	25,60 €
WAR 9	Geruchsemissionen aus Abwasseranlagen. 4. Wassertechnisches Seminar am 15.10.1981, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 10	Stadtplanung und Siedlungswasserwirtschaft in Entwicklungsländern.- Aspekte der Projektdurchführung. Vorträge in den Jahren 1980 - 1981. TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 11	Hierse, Wilfried: Untersuchungen über das Verhalten phosphathaltiger Schlämme unter anaeroben Bedingungen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen

WAR 12	Gossel, Hans: Untersuchungen zum Verhalten von Belebungsanlagen bei Stoßbelastungen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 13	Hanel, Robert: Der Sauerstoffeintrag und seine Messung beim Belebungsverfahren unter besonderer Beachtung der Viskosität und Oberflächenspannung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 14	Cichorowski, Georg: Regionale Differenzierung in der Gewässergüterwirtschaft. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 15	Schreiner Horst: Stofftausch zwischen Sediment und Wasserkörper in gestauten Fließgewässern. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 16	Grundwasserbewirtschaftung - Grundwassermodelle, Grundwasseranreicherung 5. Wassertechnisches Seminar am 08.10.1982, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 17	Rüthrich, Wulf: Abhängigkeit des Verhaltens der Wohnbevölkerung von Verkehrsimmissionen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 18	Hill, Stefan: Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen Porenverstopfung und Filterwiderstand mittels Tracermessungen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1983	25,60 €
WAR 19	Kaltenbrunner, Helmut: Wasserwirtschaftliche Auswirkungen der Kühlverfahren von Kraftwerken und von Abwärmeeinleitungen in Fließgewässern. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1983	25,60 €
WAR 20	Roeles, Gerd: Auswirkungen von Müllverbrennungsanlagen auf die Standortumgebung - Analyse der Wahrnehmungen von Störungen und Belästigungen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1982	vergriffen
WAR 21	Niehoff, Hans-Hermann: Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung mit vorwiegend biologischen Verfahrensschritten unter besonderer Berücksichtigung der Grundwasseranreicherung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1983	vergriffen
WAR 22	Biologische Verfahren in der Wasseraufbereitung. 6. Wassertechnisches Seminar am 06.04.1984, TH Darmstadt, 1985	vergriffen

WAR 23	Optimierung der Belüftung und Energieeinsparung in der Abwassertechnik durch Einsatz neuer Belüftungssysteme. 7. Wassertechnisches Seminar am 16.11.1984, TH Darmstadt, 1985	vergriffen
WAR 24	Wasserverteilung und Wasserverluste. 8. Wassertechnisches Seminar am 30.05.1985, TH Darmstadt, 1985	vergriffen
WAR 25	Professor Dr. rer. nat. Wolters zum Gedächtnis - 1. Januar 1929 bis 26. Februar 1985. Beiträge von Kollegen, Schülern und Freunden. TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 26	Naturnahe Abwasserbehandlungsverfahren im Leistungsvergleich - Pflanzenkläranlagen und Abwasserteiche - 9. Wassertechnisches Seminar am 07.11.1985, TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 27	Heuser, Ernst-Erich: Gefährdungspotentiale und Schutzstrategien für die Grundwasservorkommen in der Bundesrepublik Deutschland. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 28	Rohrleitungen und Armaturen in der Wasserversorgung 10. Wassertechnisches Seminar am 24.04.1986, TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 29	Bau, Kurt: Rationeller Einsatz der aerob-thermophilen Stabilisierung durch Rohschlamm- Vorentwässerung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1986	vergriffen
WAR 30	Wehenpohl, Günther: Selbsthilfe und Partizipation bei siedlungswasserwirtschaftlichen Maßnahmen in Entwicklungsländern -Grenzen und Möglichkeiten in städtischen Gebieten unterer Einkommensschichten. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1987	vergriffen
WAR 31	Stickstoffentfernung bei der Abwasserreinigung - Nitrifikation und Denitrifikation - 11. Wassertechnisches Seminar am 13.11.1986, TH Darmstadt, 1987	vergriffen
WAR 32	Neuere Erkenntnisse beim Bau und Betrieb von Vertikalfilterbrunnen. 12. Wassertechnisches Seminar am 14.05.1987, TH Darmstadt, 1987	vergriffen

WAR 33	Ist die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung nutzbringende Düngung oder preiswerte Abfallbeseitigung?- Standpunkte und Argumente -. 13. Wassertechnisches Seminar am 12.11.1987, TH Darmstadt, 1988	vergriffen
WAR 34	Automatisierung in der Wasserversorgung - auch für kleinere Unternehmen 14. Wassertechnisches Seminar am 09.06.1988, TH Darmstadt, 1988	33,20 €
WAR 35	Erkundung und Bewertung von Altlasten -Kriterien und Untersuchungsprogramme-. 15. Wassertechnisches Seminar am 12.10.1988, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 36	Bestimmung des Sauerstoffzufuhrvermögens von Belüftungssystemen in Reinwasser und unter Betriebsbedingungen. Workshop am 15. u. 16.03.1988, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 37	Belüftungssysteme in der Abwassertechnik - Fortschritte und Perspektiven -. 16. Wassertechnisches Seminar am 10.11.1988, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 38	Farinha, Joao António Muralha Ribeiro: Die stufenweise Versorgung mit Anlagen der Technischen Infrastruktur in Abhängigkeit von der Entwicklung der sozioökonomischen Verhältnisse der Bevölkerung - dargestellt am Beispiel der Bairros Clandestinos der Region Lissabon-. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 39	Sicherstellung der Trinkwasserversorgung Maßnahmen und Strategien für einen wirksamen Grundwasserschutz zur langfristigen Erhaltung der Grundwassergewinnung. 17. Wassertechnisches Seminar am 01.06.1989, TH Darmstadt, 1989	33,20 €
WAR 40	Regenwassernutzung in privaten und öffentlichen Gebäuden -Qualitative und quantitative Aspekte, technische Anlagen-. Studie für den Hessischen Minister für Umwelt und Reaktorsicherheit. TH Darmstadt, 1981	vergriffen
WAR 41	Folgenutzen kontaminierter Betriebsflächen unter besonderer Berücksichtigung der Sanierungsgrenzen. 18. Wassertechnisches Seminar am 11.10.1989, TH Darmstadt, 1989	vergriffen
WAR 42	Privatisierung öffentlicher Abwasseranlagen -Ein Gebot der Stunde ? 19. Wassertechnisches Seminar am 09.11.1989, TH Darmstadt, 1989	30,70 €

WAR 43	Pöpel, H. Johannes; Joachim Glasenapp; Holger Scheer: Planung und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen zur Stickstoffelimination. Gutachten für das Hess. Ministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit, TH Darmstadt, 1990	35,80 €
WAR 44	Abfallentsorgung Hessen. Standpunkte - Gegensätze - Perspektiven Abfallwirtschaftliches Symposium am 31.10.1989, TH Darmstadt, 1990	30,70 €
WAR 45	Brettschneider, Uwe: Die Bedeutung von Sulfaten in der Siedlungswasserwirtschaft und ihre Entfernung durch Desulfurikation. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1990	vergriffen
WAR 46	Grabenlose Verlegung und Erneuerung von nicht begehbaren Leitungen - Verfahren, Anwendungsgrenzen, Erfahrungen und Perspektiven-. 20. Wassertechnisches Seminar am 29.03.1990, TH Darmstadt, 1990	35,80 €
WAR 47	Härtel, Lutz: Modellansätze zur dynamischen Simulation des Belebtschlammverfahrens. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1990	vergriffen
WAR 48	Pflanzenkläranlagen - besser als ihr Ruf? 21. Wassertechnisches Seminar am 18.09.1990, TH Darmstadt, 1990	vergriffen
WAR 49	Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) in der Wasserwirtschaft - administrativer Wildwuchs oder ökologische Keule? Dokumentation der Beiträge zum Interdisziplinären Kolloquium am 23.02.1990 und zum Sachverständigengespräch am 23.02.1990, TH Darmstadt, 1991	vergriffen
WAR 50	UVP in der abfallwirtschaftlichen Planung. 22. Wassertechnisches Seminar am 18.10.1990, TH Darmstadt, 1991	vergriffen
WAR 51	Biologische und chemische Phosphatelimination - Technische Möglichkeiten und Grenzen -. 23. Wassertechnisches Seminar am 15.11.1990, TH Darmstadt, 1991	35,80 €
WAR 52	Pöpel, H. Johannes; Tankred Börner: Wurzelraum-Modellanlage Hofgeismar-Beberbeck -Pilotprojekt des Landes Hessen. Gutachten für das Hess. Ministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit. TH Darmstadt, 1991	vergriffen

WAR 53	Wagner, Martin: Einfluß oberflächenaktiver Substanzen auf Stoffaustauschmechanismen und Sauerstoffeintrag. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1991	35,80 €
WAR 54	Belüftungssysteme in der Abwassertechnik 1991 - Fortschritte und Perspektiven -. 1. gemeinsames Abwassertechnisches Seminar mit der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 11. und 12.04. 1991 in Weimar, TH Darmstadt, 1991	30,70 €
WAR 55	Neuere gesetzliche Anforderungen und moderne technische Lösungen zur Sicherung der Wasserversorgung - Erkennen, Vermeiden und Beseitigen von Schadstoffen - 24. Wassertechnisches Seminar am 16.05.1991 TH Darmstadt, 1991	vergriffen
WAR 56	Zhang, Jiansan: Energiebilanzierung anaerob-mesophiler Stabilisierungsanlagen mit vorgeschalteter aerob-thermophiler Stufe Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1991	vergriffen
WAR 57	Glasenapp, Joachim: Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit von Verfahrensvarianten zur Stickstoffelimination beim Belebtschlammverfahren. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 58	Börner, Tankred: Einflußfaktoren für die Leistungsfähigkeit von Pflanzenkläranlagen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 59	Erzmann, Michael: Untersuchungen zur biologischen Elimination von chlorierten Lösemitteln aus Abwasser. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1992	35,80 €
WAR 60	Erfassung und Sanierung schadhafter Abwasserkanäle. 26. Wassertechnisches Seminar am 28.11.1991 TH Darmstadt, 1992	35,80 €
WAR 61	Realisierung von Entsorgungsanlagen Umsetzungsprobleme und Lösungsansätze aus planerischer, verwaltungsrechtlicher und politischer Sicht. 25. Wassertechnisches Seminar am 07.11.1991, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 62	Koziol, Matthias: Umwelteffekte durch Förderung von Energieeinsparmaßnahmen in innerstädtischen Althausgebieten. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1992	25,60 €

WAR 63	Lautner, Gerd: Einführung in das Bauordnungsrecht. 7. erw. Auflage TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 64	Abwasserkanäle - Bemessung, Ausführung, Sanierung - 2. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 18. und 19.03.1992 in Weimar, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 65	Optimierung der Grundwassergewinnung über Filterbrunnen Neue Bau- und Betriebserkenntnisse - 27. Wassertechnisches Seminar am 21.05.1992, TH Darmstadt, 1992	vergriffen
WAR 66	Kläschlammbehandlung und Klärschlamm Entsorgung -Stand und Entwicklungstendenzen- 31. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 12.11.1992, TH Darmstadt, 1992	35,80 €
WAR 67	Kreislaufwirtschaft Bau - Stand und Perspektiven beim Recycling von Baurestmassen- 32. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 09.03.1993, TH Darmstadt, 1993	30,70 €
WAR 68	Bewertung von Geruchsemissionen und -immissionen 29. Darmstädter Seminar -Immissionsschutz- am 08.10.1992, TH Darmstadt, 1993	25,60 €
WAR 69	Möglichkeiten und Grenzen der Klärschlamm Entsorgung 3. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 31.03. und 01.04.1993, TH Darmstadt, 1993	46,-- €
WAR 70	Sichere Wasserversorgung durch moderne Rohrleitungstechnik 33. Darmstädter Seminar -Wasserversorgungstechnik- am 11.03.1993, TH Darmstadt, 1993	30,70 €
WAR 71	Aktuelle Aufgaben der Abwasserreinigung und Schlammbehandlung 35. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 05. + 06.05.1993, TH Darmstadt, 1993	46,-- €
WAR 72	Raumordnungsverfahren mit Umweltverträglichkeitsprüfung und Umweltleitbilder für die Landes- und Regionalplanung 28. und 30. Darmstädter Seminar -Raumplanung- am 17.09. + 05.11.1992, TH Darmstadt, 1993	40,90 €

WAR 73	Grohmann, Walter: Vergleichende Untersuchungen von Belüftungs- und Durchmischungssystemen zur bioverfahrenstechnischen Optimierung der aerob-thermophilen Stabilisation (ATS). Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1993	35,80 €
WAR 74	Dioxinimmissionen und Quellen 34. Darmstädter Seminar -Immissionsschutz- am 15.04.1993, TH Darmstadt, 1994	30,70 €
WAR 75	Betrieb von Abwasserbehandlungsanlagen Optimierung, Prozeßstabilität, Kosteneinsparung 36. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 04.11.1993 in Darmstadt und 5. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 23. und 24.03.1994 in Weimar, TH Darmstadt, 1994	46,-- €
WAR 76	Umweltgerechte Ausweisung und Erschließung von Gewerbegebieten 4. gemeinsames Seminar -Umwelt- und Raumplanung- mit der Fakultät Architektur, Stadt- und Regionalplanung der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 08. und 09.09.1993 in Weimar, TH Darmstadt, 1994	vergriffen
WAR 77	Von der Umweltverträglichkeitsprüfung zum kooperativen Planungsmanagement. -Das Scoping-Verfahren als erste Stufe!?- 37. Darmstädter Seminar -Umwelt- und Raumplanung- am 11.11.1993, TH Darmstadt, 1994	vergriffen
WAR 78	Modellbildung und intelligente Steuerungssysteme in der Umwelttechnik. 38. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 24.02.1994, TH Darmstadt, 1994	vergriffen
WAR 79	Brauchwassernutzung in Haushalten und Gewerbebetrieben - Ein Gebot der Stunde? 39. Darmstädter Seminar -Wasserversorgungstechnik- am 17.03.1994, TH Darmstadt, 1994	25,60 €
WAR 80	Restabfallbehandlung in Hessen 41. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- mit dem Hessischen Ministerium für Umwelt, Energie und Bundesangelegenheiten -HMUEB- am 16.06.1994, TH Darmstadt, 1994	vergriffen
WAR 81	Umweltbeeinflussung durch biologische Abfallbehandlungsverfahren 42. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- mit dem Institut für Hygiene der FU Berlin und dem Institut für Meteorologie der TH Darmstadt am 08. und 09.09.1994 in Berlin, TH Darmstadt, 1994	46,-- €

WAR 82	Zeitgemäße Planung von Anlagen der Ortsentwässerung -Kanäle, Bauwerke, Sonderbauwerke- 6. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar am 15. und 16.03.1995 in Weimar, TH Darmstadt, 1995	vergriffen
WAR 83	Grundwasseranreicherung -Stand der Technik und neuere Entwicklungen- 44. Darmstädter Seminar -Wasserversorgungstechnik- mit dem Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. -DVGW- am 26.04.1994, TH Darmstadt, 1995	30,70 €
WAR 84	Auswirkungen der Phosphorelimination auf die Schlammbehandlung Theoretische Erkenntnisse und praktische Erfahrungen Workshop vom 24. bis 25. November 1994, TH Darmstadt, 1995	30,70 €
WAR 85	Stickstoffelimination mit oder ohne externe Substrate ? - Erfahrungen und Überlegungen - 43. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- in Abstimmung mit der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. (ATV) am 09.11.1994, TH Darmstadt, 1995	Vergriffen
WAR 85	Stickstoffelimination mit oder ohne externe Substrate ? - Erfahrungen und Überlegungen - 2. Auflage Wiederholung des 43. Darmstädter Seminars -Abwassertechnik- in Abstimmung mit der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. (ATV) am 01.02.1996 in Düsseldorf TH Darmstadt, 1996	35,80 €
WAR 86	Möglichkeiten und Grenzen der Einsparung von Investitions- und Betriebskosten bei der Abwasserbehandlung 47. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 15.11.1995, TH Darmstadt, 1995	40,90 €
WAR 87	Jardin, Norbert: Untersuchungen zum Einfluß der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1996	35,80 €
WAR 88	Thermische Restabfallbehandlung für kleine Planungsräume. 45. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 22.06.1995 in Hanau, TH Darmstadt, 1996	35,80 €
WAR 89	Ferber, Uwe: Aufbereitung und Revitalisierung industrieller Brachflächen in den traditionellen Industrieregionen Europas. Sonderprogramme im Vergleich. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt 1996	25,60 €

WAR 90	Mechanisch-biologische Restabfallbehandlung unter Einbindung thermischer Verfahren für Teilfraktionen. 48. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 29.02.1996, TH Darmstadt, 1996	40,90 €
WAR 91	Neuere Erkenntnisse bei Planung, Bau, Ausrüstung und Betrieb von Abwasserbehandlungsanlagen. 7. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar am 11. und 12.09.1996 in Weimar, TH Darmstadt, 1996	40,90 €
WAR 92	Hygiene in der Abfallwirtschaft. 50. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 17.10.1996, TH Darmstadt, 1996	30,70 €
WAR 93	Europäische Richtlinien und Normen zur Abwassertechnik -Konsequenzen und Folgerungen für die Praxis in Deutschland-. 51. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 14.11.1996, TH Darmstadt, 1996	25,60 €
WAR 94	Dickhaut, Wolfgang: Möglichkeiten und Grenzen der Erarbeitung von Umweltqualitätszielkonzepten in kooperativen Planungsprozessen. -Durchführung und Evaluierung von Projekten-. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt 1996	30,70 €
WAR 95	Lautner, Gerd: Einführung in das Baurecht. 8. erweiterte und aktualisierte Auflage, TH Darmstadt, 1997	15,40 €
WAR 96	Reichert, Joachim: Bilanzierung des Sauerstoffeintrags und des Sauerstoffverbrauchs mit Hilfe der Abluftmethode. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt 1997	46,-- €
WAR 97	Kuchta, Kerstin: Produktion von Qualitätsgütern in der Abfallbehandlung. Dargestellt am Beispiel der Produktion in der thermischen Abfallbehandlung. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt 1997	30,70 €
WAR 98	Görg, Horst: Entwicklung eines Prognosemodells für Bauabfälle als Baustein von Stoffstrom-betrachtungen zur Kreislaufwirtschaft im Bauwesen. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1997	46,-- €
WAR 99	Tiebel-Pahlke, Christoph: Abfallentsorgungsplanung – Beeinflussung der Umweltauswirkungen von Deponien. Dissertation, FB 13, TH Darmstadt, 1997	30,70 €

WAR 100	Wagner, Martin: Sauerstoffeintrag und Sauerstoffverbrauch von Belüftungssystemen und deren Bestimmung mit modernen Meßmethoden. Habilitation, FB 13, TH Darmstadt, 1997	vergriffen
WAR 101	Neue Trends bei der Behandlung und Entsorgung kommunaler und industrieller Klärschlämme. 8. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar am 10. und 11.09.1997 in Weimar, TH Darmstadt, 1997	35,80 €
WAR 102	Senkung der Betriebskosten von Abwasserbehandlungsanlagen. 52. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 06.11.1997 in Darmstadt, TU Darmstadt, 1997	35,80 €
WAR 103	Sanierung und Rückbau von Bohrungen, Brunnen und Grundwassermessstellen. 53. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 13.11.1997 in Darmstadt mit dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. -DVGW-, TU Darmstadt, 1997	30,70 €
WAR 104	Wünschmann, Gabriele: Untersuchungen zur Kompostierbarkeit von Reststoffen der Papierindustrie und Altpapier unter besonderer Berücksichtigung von Schadstoffbilanzierungen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1997	25,60 €
WAR 105	Mechanisch-biologische Restabfallbehandlung unter Einbindung thermischer Verfahren für Teilfraktionen. 54. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 06.02.1998 in Darmstadt mit dem Hessischen Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit und der Südhessischen Arbeitsgemeinschaft Abfall-wirtschaft (SAGA)-. TU Darmstadt, 1998	40,90 €
WAR 106	Zentrale oder dezentrale Enthärtung von Trinkwasser – Konkurrenz oder sinnvolle Ergänzung ? 55. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 14.05.1998 in Darmstadt mit dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. -DVGW- TU Darmstadt, 1998	35,80 €
WAR 107	Dach, Joachim: Zur Deponiegas- und Temperaturentwicklung in Deponien mit Siedlungsabfällen nach mechanisch-biologischer Abfallbehandlung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1998	35,80 €
WAR 108	Einsparung von Kosten für Betriebsmittel, Energie und Personal auf Abwasserbehandlungsanlagen. 9. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- am 16. und 17.09.1998 in Weimar mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar, TU Darmstadt, 1998	40,90 €

WAR 109	Fortschritte in der Abwassertechnik – 15 Jahre Forschungs- und Entwicklungstätigkeit von Prof. Dr.-Ing. H. Johannes Pöpel. 56. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 05.11.1998 in Darmstadt TU Darmstadt, 1998	40,90 €
WAR 110	Qualitativer und Quantitativer Grundwasserschutz –Stand und Perspektiven-. 57. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 10.06.1999 in Darmstadt mit dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. -DVGW- TU Darmstadt, 1999	35,80 €
WAR 111	Schwing, Elke: Bewertung der Emissionen der Kombination mechanisch-biologischer und thermischer Abfallbehandlungsverfahren in Südhessen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999	30,70 €
WAR 112	Schade, Bernd: Kostenplanung zur Analyse der Wirtschaftlichkeit von biologischen Restabfallbehandlungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999	30,70 €
WAR 113	Lohf, Astrid: Modellierung der chemisch-physikalischen Vorgänge im Müllbett von Rostfeuerungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999	25,60 €
WAR 114	Stackelberg, Daniel von: Biologische Festbettdenitrifikation von Grundwasser mit abbaubarem Trägermaterial. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999	30,70 €
WAR 115	Folgerungen aus 10 Jahren Abwasserbeseitigung in den neuen Bundesländern -Erfahrungen und Perspektiven- 10. gemeinsames Seminar –Abwassertechnik- am 01. und 02.09.1999 in Weimar mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar, TU Darmstadt, 1999	40,90 €
WAR 116	Abwasserwiederverwendung in wasserarmen Regionen - Einsatzgebiete, Anforderungen, Lösungsmöglichkeiten -. 58. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik- am 11.11.1999 in Darmstadt, TU Darmstadt, 1999	vergriffen
WAR 117	Reinhardt, Tim: Untersuchungen zur Dynamik biologischer Prozesse in drei-Phasen-Systemen am Beispiel der Restabfallrotte unter besonderer Berücksichtigung anaerober Teilprozesse. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 1999	30,70 €

WAR 118	<p>Umweltfachpläne und Umweltgesetzbuch -Ein Beitrag zur Fortentwicklung des Umweltfachplanungssystems- und „Von der Landschaftsplanung zur Umweltsleitplanung?“ 46. Darmstädter Seminar -Umwelt- und Raumplanung- am 28.09.1995 in Darmstadt, TU Darmstadt, 1999</p>	30,70 €
WAR 119	<p>Herr, Christian: Innovative Analyse und primärseitige Prozeßführungsoptimierung thermischer Abfallbehandlungsprozesse – am Beispiel der Mülleingangsklassifizierung bei der Rostfeuerung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000</p>	33,20 €
WAR 120	<p>Neumüller, Jürgen: Wirksamkeit von Grundwasserabgaben für den Grundwasserschutz – am Beispiel des Bundeslandes Hessen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000</p>	35,80 €
WAR 121	<p>Hunklinger, Ralph: Abfalltechnische Kennzahlen zur umweltgerechten Produktentwicklung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000</p>	30,70 €
WAR 122	<p>Wie zukunftsfähig sind kleinere Wasserversorgungsunternehmen? 60. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 29. Juni 2000 in Darmstadt. TU Darmstadt, 2000</p>	35,80 €
WAR 123	<p>Massnahmen zur Betriebsoptimierung von Pumpwerken, Kanalisations- systemen und Abwasserbehandlungsanlagen. 11. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- in Weimar am 20. und 21. September 2000 mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar. TU Darmstadt, FB 13, 2000</p>	40,90 €
WAR 124	<p>Mohr, Karin: Entwicklung einer on-line Emissionsmeßtechnik zur quasi-kontinuierlichen Bestimmung von Organohalogen-Verbindungen in Abgasen thermischer Prozesse. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000</p>	30,70 €
WAR 125	<p>El-Labani, Mamoun: Optimierte Nutzung bestehender Abfallverbrennungsanlagen durch Errichtung vorgeschalteter Reaktoren zur Behandlung heizwertreicher Abfälle. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000</p>	25,60 €
WAR 126	<p>Durth, Anke: Einfluß von Temperatur, Anlagenkonfiguration und Auslastung auf die Ablaufkonzentration bei der biologischen Abwasserreinigung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000</p>	25,60 €

WAR 127	Meyer, Ulrich: Untersuchungen zum Einsatz von Fuzzy-Control zur Optimierung der Stickstoffelimination in Abwasserbehandlungsanlagen mit vorgeschalteter Denitrifikation. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2000	33,20 €
WAR 128	Kommunale Klärschlammbehandlung vor dem Hintergrund der neuen europäischen Klärschlammrichtlinie. 61. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 09.11.2000 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2000	35,80 €
WAR 129	Mengel, Andreas: Stringenz und Nachvollziehbarkeit in der fachbezogenen Umweltplanung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2001	46,-- €
WAR 130	Kosteneinsparungen durch neuartige Automatisierungstechniken in der Wasserversorgung. 62. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 07.06.2001 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2001	30,70 €
WAR 131	Aktive Zukunftsgestaltung durch Umwelt- und Raumplanung. Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr.-Ing. Hans Reiner Böhm. TU Darmstadt, FB 13, 2001	25,60 €
WAR 132	Aktuelle Ansätze bei der Klärschlammbehandlung und -entsorgung. 12. gemeinsames Seminar -Abwassertechnik- in Weimar am 05. und 06. September 2001 mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar. TU Darmstadt, FB 13, 2001	40,90 €
WAR 133	Zum Bodenwasser- und Stoffhaushalt auf unterschiedlich bewirtschafteten Flächen unter Einbeziehung ökonomischer Aspekte Interdisziplinäre Projektstudie der Technischen Universität Darmstadt (TUD) mit Partner. TU Darmstadt, FB 13, 2001	30,70 €
WAR 134	Neues zur Belüftungstechnik - Probleme, Lösungsmöglichkeiten, Entwicklungen - 64. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 15.11.2001 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2001	35,-- €
WAR 135	Auswirkungen der Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungsanlagen. 63. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 12. und 13.11.2001 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2001	35,-- €
WAR 136	Bockreis, Anke: Infrarot-Thermographie zur Überwachung von Flächenbiofiltern. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2001	35,-- €

WAR 137	Luft, Cornelia: Luftgetragene mikrobielle Emissionen und Immissionen an aeroben mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	30,-- €
WAR 138	Danhamer, Harald: Emissionsprognosemodell für Deponien mit mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen - Schwerpunkt: Modellierung des Gashaushaltes. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	25,-- €
WAR 139	Lieth, Sabine: Stickstoffelimination aus kommunalem Abwasser mit getauchten Festbetten nach Vorbehandlung mit HCR-Reaktoren. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	35,-- €
WAR 140	Streit, Hans-Ulrich: Optimierung des Kombinationsbetriebs eines Advanced Oxidation Process mit einer Stripp-Anlage zur Grundwassersanierung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	25,-- €
WAR 141	Spura, Patrik: Ein Vergleich des anlagebezogenen tschechischen Luftreinehalterechts mit jenem der Europäischen Union vor dem Hintergrund des anstehenden Beitritts. Dissertation, Univ. Frankfurt a.M., 2002	40,-- €
WAR 142	Hilligardt, Jan: Nachhaltige Regionalentwicklung durch freiwillige regionale Kooperation - Faktoren einer erfolgreichen Initiierung untersucht an der Region Starkenburg. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	30,-- €
WAR 143	Heiland, Peter: Vorsorgender Hochwasserschutz durch Raumordnung, interregionale Kooperation und ökonomischen Lastenausgleich. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	30,-- €
WAR 144	Dapp, Klaus: Informationsmanagement in der Planung am Beispiel des vorsorgenden Hochwasserschutzes. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	25,-- €
WAR 145	Schüler, Doris: Untersuchungen an der Technikumsanlage VERONA zur Bildung und zum Abbau von polyhalogenierten Dioxinen und Furanen und anderen Organohalogenverbindungen in Verbrennungsprozessen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	25,-- €
WAR 146	Grundwasserproblematik im Hessischen Ried : Eine unlösbare Aufgabe? 65. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 23.10.2002 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2002	30,-- €

WAR 147	Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche. 66. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 07.11.2002 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2002	35,-- €
WAR 148	Schneider, Andreas: Role of LCA concepts at the Research and Development phase of a new process for waste treatment - The Trefoil Kiln process subject to IPPC and BAT requirements. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	25,-- €
WAR 149	Sonnenburg, Alexander: Untersuchungen zur Denitrifikation von Grundwasser in Schüttungen mit abbaubarem Trägermaterial. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2002	vergriffen
WAR 150	Emissionen aus der Abfallbehandlung. Energie - Emissionen – Messtechnik. 67. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 13. Februar 2003 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2003	35,-- €
WAR 151	Rationalisierungsmaßnahmen in der Wasserversorgung. Umsetzungsstatus und künftige Entwicklungen. 68. Darmstädter Seminar -Wasserversorgung- am 15. Oktober 2003 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2003	vergriffen
WAR 152	Verantwortungspartnerschaft beim vorsorgenden Hochwasserschutz. 69. Darmstädter Seminar - Umwelt- und Raumplanung - am 16. Oktober 2003 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2003	vergriffen
WAR 153	Biofiltration. Renaissance eines Verfahrens durch erhöhte Anforderungen im In- und Ausland ? 70. Darmstädter Seminar -Abwassertechnik- am 06. November 2003 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2003	35,-- €
WAR 154	Seiler, Kainan: Planung der Abwasserentsorgung im ländlichen Raum anhand von räumlichen Einflussfaktoren. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	30,-- €
WAR 155	Ludwig, Thomas: Entwicklung der Emissionsmessanlage DioxinCop Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	25,-- €
WAR 156	Haffner, Yvonne: Sozialwissenschaftliche Modellierung zur Privatisierung der Wasserversorgung. Dissertation, FB 2, TU Darmstadt, 2004	vergriffen

WAR 157	Geruch Messung – Wirkung – Minderung 71. Darmstädter Seminar -Abfalltechnik- am 24. Juni 2004 in Darmstadt, TU Darmstadt, FB 13, 2004	35,-- €
WAR 158	Qualitätssicherung bei Wassergewinnungsanlagen. -Umsetzung und aktuelle Entwicklung im Regelwerk- 72. Darmstädter Seminar –Wasserversorgung– am 06.10.2004 in Darmstadt TU Darmstadt, 2004	vergriffen
WAR 159	Wasserwiederverwendung - eine ökologische und ökonomische Notwendigkeit wasserwirtschaftlicher Planung weltweit ? - 73. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik– am 04.11.2004 in Darmstadt TU Darmstadt, 2004	vergriffen
WAR 160	Weil, Marcel: Ressourcenschonung und Umweltentlastung bei der Betonherstellung durch Nutzung von Bau- und Abbruchabfällen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	35,-- €
WAR 161	Unendlicher Wachstum auf unendlicher Fläche ? 74. Darmstädter Seminar –Umwelt- und Raumplanung– am 27.01.2005 in Darmstadt TU Darmstadt, 2005	vergriffen
WAR 162	Gernuks, Marko: Entwicklung einer Methode zur Bewertung von Umweltaspekten mit der Ableitung von Umweltzielen im Rahmen von EMAS. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	35,-- €
WAR 163	Rother, Elmar: Optimising Design and Operation of the Biofiltration Process for Municipal Wastewater Treatment. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	35,-- €
WAR 164	Hilligardt, Jan: Regionale Kooperation der Landkreise, Städte und Gemeinden Stand – Potenziale – Perspektiven. Habilitation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	30,-- €
WAR 165	Gramel, Stefan: Privatisierung von Wasserversorgungsunternehmen – Auswirkungen auf den Umwelt- und Ressourcenschutz? Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2004	35,-- €
WAR 166	Krause, Stefan: Untersuchungen zum Energiebedarf von Membranbelebungsanlagen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	35,-- €

WAR 167	Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm Konzepte - Verfahren - Entwicklungen 75. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik– am 12./13.12.2005 in Darmstadt TU Darmstadt, 2005	vergriffen
WAR 168	Hora, Maike: Abfallverursacher Elektrogeräte. Ansätze zur prospektiven Bilanzierung von Abfallströmen in der umweltgerechten Produktentwicklung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	30,-- €
WAR 169	Zhang, Wensheng: Ökologische siedlungswasserwirtschaftliche Konzepte für urbane Räume Chinas unter Berücksichtigung deutscher Techniken und Erfahrungen. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	30,-- €
WAR 170	Steinberg, Iris: Untersuchungen zur Effizienzsteigerung von biologischen und nicht-thermi- schen Abluftreinigungsverfahren bei der biologischen Abfallbehandlung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2005	30,-- €
WAR 171	Haupter, Birgit: Transnationale Förderprogramme zur Raumentwicklung. Untersuchungen zur Wirkung für die räumliche Planung zum Hochwasserschutz. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	35,-- €
WAR 172	Ott, Carsten: Straßenkehrrichtentsorgung: Anlagenkonzept und Nachhaltigkeitsanalyse. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	30,-- €
WAR 173	1 Jahr Abfallablagerungsverordnung Wo bleibt der Müll? 76. Darmstädter Seminar –Abfalltechnik– am 1.06.2006 in Darmstadt TU Darmstadt, 2006	35,-- €
WAR 174	Wachstumsregion – Handlungsansätze für mehr Nachhaltigkeit. 77. Darmstädter Seminar –Umwelt- und Raumplanung– am 11.09.2006 in Darmstadt TU Darmstadt, 2006	30,-- €
WAR 175	Interdisziplinarität in der Umwelt- und Raumplanung. - Theorie und Praxis - <i>Festschrift für Professor Böhm</i> TU Darmstadt, 2006	40,-- €
WAR 176	Neue maschinen- und verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Einsparung von Betriebskosten bei der Abwasserbehandlung. 78. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik– am 02.11.2006 in Darmstadt TU Darmstadt, 2006	35,-- €

WAR 177	Einsparpotenziale in der Trinkwasserversorgung durch Optimierung von Wasserverteilungsnetzen. 79. Darmstädter Seminar –Wasserversorgung– am 05.10.2006 in Darmstadt TU Darmstadt, 2006	30,-- €
WAR 178	Meyer, Lutz: Exergiebasierte Untersuchung der Entstehung von Umweltbelastungen in Energieumwandlungsprozessen auf Komponentenebene: Exergoökologische Analyse. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	i. Vorb.
WAR 179	Gasafi, Edgard: Entwicklung einer lebenswegbasierten Screening-Methode zur Entscheidungsunterstützung in frühen Phasen der Verfahrensentwicklung. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	35,-- €
WAR 180	Treskatis, Christoph: Bewirtschaftung von Grundwasserressourcen -Planung, Bau und Betrieb von Grundwasserfassungen-. Habilitation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	45,-- €
WAR 181	Uihlein, Andreas: Modellierung der Kohlenstoffströme zur Untersuchung der Nutzung von Kohlenstoffträgern in Deutschland. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	35,-- €
WAR 182	den Boer, Emilia: A Novel Approach for Integrating Heavy Metals Emissions from Landfills into Life Cycle Assessment - Consideration of Waste Pretreatment, Landfill Processes and Long-Term Effects Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2006	30,-- €
WAR 183	Klimawandel – Anpassungsstrategien in Deutschland und Europa. 80. Darmstädter Seminar –Umwelt- und Raumplanung– am 29.03.2007 in Darmstadt TU Darmstadt, 2007	25,-- €
WAR 184	Stephan, Henrik Bewertungsmethodik für Fertigungsverfahren im Karosseriebau aus Sicht des betrieblichen Umweltschutzes. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	35,-- €
WAR 185	Schaum, Christian A.: Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung -Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche-. Dissertation, FB 13, TU Darmstadt, 2007	35,-- €

Zum Inhalt:

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit zwei Verfahrensansätzen für eine zukünftige Klärschlammbehandlung.

Durch eine chemische Klärschlammbehandlung ist es möglich, die Entwässerbarkeit von Klärschlamm zu verbessern, wodurch Entsorgungskosten eingespart werden können. Maßgebend für die Erhöhung der Entwässerbarkeit ist die durch die pH-Wert-Absenkung und Zugabe von Wasserstoffperoxid initiierte Aktivierung des im Klärschlamm gebundenen Eisens.

Mittels nasschemischen Verfahren ist es eine Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen möglich. Nach einer Elution der Aschen mit Säure ist eine Trennung von Phosphor und den Metallen u.a. mittels sequentieller Fällung (SEPHOS-Verfahren) möglich, wodurch ein verwertbares Produkt hergestellt werden kann.

Zum Autor:

Christian A. Schaum, geboren 1975 in Kassel, studierte an der Technischen Universität Darmstadt und an der Technischen Universität Delft (Niederlande) Bauingenieurwesen mit dem Schwerpunkt Siedlungswasserwirtschaft. Anschließend war er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Abwassertechnik, Institut WAR der Technischen Universität Darmstadt tätig. Schwerpunkt seiner Tätigkeit war die Untersuchung von neuen Verfahrenstechniken für eine zukünftige Klärschlammbehandlung, insbesondere auch unter dem Aspekt einer Rückgewinnung von Phosphor.

ISBN-Nr. 3-932518-81-0