

7. Verbundprojekt RECYPHOS: Recycling von Phosphor – Beitrag zur Nachhaltigkeit in der dezentralen Abwasserbehandlung

Sebastian Hellmann, Eckhard Worch, Dresden
 Claudia Kuke, Cottbus
 Jens Ilian, Penig

1. Einleitung

Im Rahmen des Projektes RECYPHOS wurde eine Strategie entwickelt, Phosphor aus Kleinkläranlagen (KKA) zurückzugewinnen und zu einem marktfähigen Produkt zu verarbeiten. Besondere Herausforderungen stellen dabei die stark schwankenden Zuflussbedingungen an kleinen Kläranlagen, als auch die organischen (bis zu 50 mg/L DOC: Dissolved Organic Carbon) und anorganischen Inhaltsstoffe als potentielle Konkurrenzadsorptive dar. Außerdem sind die Reinigungsleistungen dieser Anlagen, durch Zufluss und Fracht bedingt, Schwankungen unterworfen, die die Modellierung und Auslegung des Adsorbers unter besondere Herausforderungen stellt.

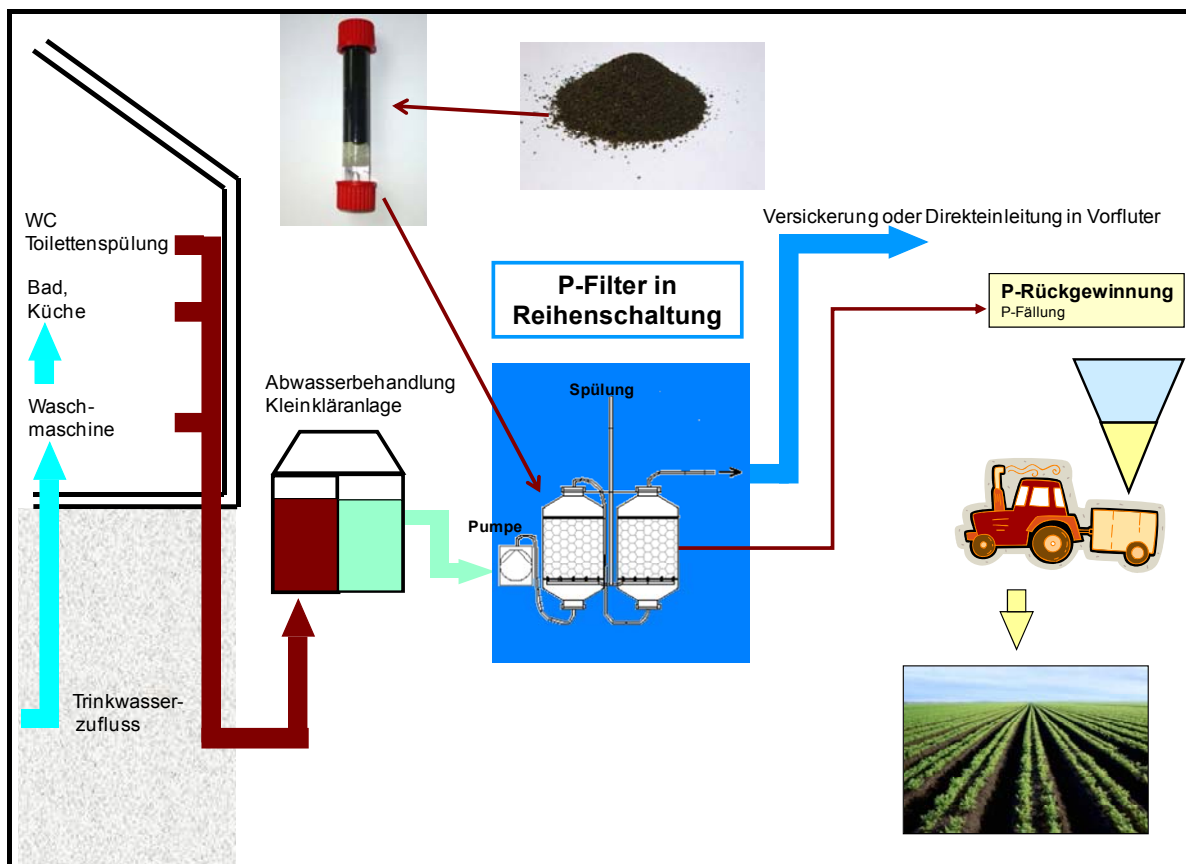


Abb. 1: Gesamtkonzept zur Entfernung und Rückgewinnung von Phosphor aus Kleinkläranlagen

Eine besonders vielversprechende Methode ist daher die Adsorption des Phosphors aus biologisch gereinigtem Abwasser mittels eines geeigneten Adsorbens, das einerseits eine hohe Beladungskapazität für Phosphor aufweist und andererseits häufig wiederverwendet werden kann, um die Behandlungskosten möglichst gering zu halten. Gleiches gilt für die Wahl des Regeneriermittels.

Das zu entwickelnde Modul soll zudem möglichst ohne größeren Aufwand in bestehende KKA integriert werden können.

2. Teilprojekt A: Untersuchung von Adsorptionsmaterialien zur Abtrennung und Fällung von Phosphat, sowie Durchführung eines Pilotversuchs (Teilprojekt A und C)

2.1 Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen wurden verschiedene Adsorbentien auf ihre Eignung getestet, indem Adsorptionsisothermen in verschiedenen Wässern (dotiertes Trinkwasser, künstliches Abwasser und Abwasser aus Kleinkläranlagen) aufgenommen wurden.

Außerdem wurden von den aussichtsreichsten Adsorbentien Durchbruchkurven im Festbettadsorber aufgenommen, um Aussagen zur Standzeit treffen zu können. Daneben sollen mit Hilfe dieser Untersuchungen grundlegende Erkenntnisse für ein späteres Logistikkonzept gewonnen werden. So ist beispielsweise die Frage zu beantworten, zu welchem Zeitpunkt die Module ausgetauscht werden sollen. Als Bemessungsgröße dient der Grenzwert der Ablaufklasse +P (DIBt) mit 2 mg P/L. Demgegenüber stehen die Forderungen nach einer wirtschaftlichen Rückgewinnung des Phosphors, welche eine möglichst hohe Beladung erfordern.

Ebenfalls im Hinblick auf die praktische Umsetzung wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Bergmann Clean (Teilprojekt C) ein Pilotversuch im größeren Maßstab durchgeführt, der vor allem die bei KKA auftretenden tageszeitabhängigen Flussschwankungen simulieren sollte. Den letzten Schritt stellen Untersuchungen zur Desorption des beladenen Adsorbens sowie zu dessen Regenerierung und Wiederbeladungskapazität dar.

Im Folgenden werden zunächst die verwendeten Wässer und Adsorbentien beschrieben sowie die bisher durchgeführten Untersuchungen und die dazugehörige Analytik dargestellt. Im Anschluss werden die wesentlichen Ergebnisse vorgestellt.

2.2 Material und Methoden

2.2.1 Verwendete Wässer

Neben orientierenden Experimenten in Reinst- und Trinkwasser wurden die wichtigsten Untersuchungen mit einem Abwasser durchgeführt, dass in seiner Zusammensetzung dem aus Kleinkläranlagenabläufen entspricht.

Es wurde einerseits Abwasser aus zwei bestehenden Kleinkläranlagen mit biologischer Reinigungsstufe verwendet. Hier treten entsprechend hohe Phosphorgehalte (bis 25 mg P/L) auf. Allerdings ergibt sich der Nachteil, dass die Zusammensetzung des Wassers starken Schwankungen unterliegt. Außerdem können nur beschränkte Probenvolumina auf einmal genommen werden, was Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Versuche nach sich zieht.

Daneben wurde künstliches Abwasser entsprechend DIN 38412 Teil 26 verwendet. Zusätzlich wurde der Phosphorgehalt auf 16,3 mg P/L erhöht sowie NaN_3 in einer Konzentration von 100 mg/L als Biozid verwendet, um einen Abbau des enthaltenen organischen Materials zu verhindern.

Tabelle 1: Zusammensetzung der verwendeten Wässer

	Trinkwasser	Modellabwasser (DIN 38412 Teil 26)	Realabwasser aus KKA
pH	7,5	7,5	7,1 – 9,2
DOC in mg/L	1,7	51,9	12,1 – 20,1
Cl^- in mg/L	9,5	21,3	100,2 – 101,5
SO_4^{2-} in mg/L	31,7	32,1	108,7 – 111,4
PO_4^{3-} in mg P/L	16,3	16,3	11,5 -14,0

2.2.2 Untersuchte Adsorbentien

Es wurden zwei verschiedene Modifikationen des Eisenhydroxids untersucht. Das granuliert Eisenhydroxid (GEH 104) wurde bereits erfolgreich in der Arsen- (Jekel, 2000) und NOM-Entfernung (Teermann, 1999) (Gu, 1994) sowie in der Phosphatadsorption bei niedrigen Konzentrationen ($c_0 \leq 4$ mg P/L) (Genz et al., 2005) untersucht. Es handelt sich hierbei um die β -Modifikation des Eisenhydroxids, die auch als Akaganeit bezeichnet wird. Ein weiteres vielversprechendes Produkt ist die α -Modifikation, der Goethit, welcher unter dem Markennamen BAYOXIDE[®] E33 von der Fa. Lanxess Deutschland GmbH vertrieben wird.

Ein anderes, prinzipiell geeignetes Adsorbens stellt das aktivierte Aluminiumoxid (AA, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) dar. Dieses wurde ebenfalls bereits in der Phosphatadsorption bei niedrigen Konzentrationen ($c_0 \leq 4$ mg P/L) eingesetzt (Urano et al., 1991). Hier wurden zwei Produkte der Fa. ALBEMARLE Martinswerk GmbH untersucht.

Außerdem wurden Stoffe untersucht, die als Recyclingprodukte anfallen und unter Umständen einen Kostenvorteil gegenüber den industriell hergestellten Adsorbentien bieten können.

Dazu gehört ein kommerziell erhältliches eisenhydroxidhaltiges (ca. 50%) Adsorbens welches bei der Behandlung eisenhaltiger Schlämme aus Wasseraufbereitungsprozessen (Flockung) anfällt und bereits käuflich zu erwerben ist (Markenname FerroSorp Plus).

Tabelle 2: Auswahl der untersuchten Adsorbentien

Adsorbens	Hersteller / Markenname	spezifische BET- Oberfläche in m ² /g	Schüttdichte in kg/m ³	Partikel- größe in mm
Akaganeit (β-FeOOH)	GEH Wasserchemie Osnabrück / GEH 104	342	1050 – 1200	0,3 – 2,0
Goethit (α-FeOOH)	LANXESS GmbH			
	BAYOXIDE® E 33	120 – 200*	430 – 530	0,5 – 2,0
	BAYOXIDE® E 33 P	120 – 200*	400 – 600	0,5 – 2,0
	BAYOXIDE® E 33 HC	303	750 – 950	0,5 – 2,0
	BAYOXIDE® E 33 HCF	339	750 – 950	0,1 – 0,5
Aktiviertes Aluminiumoxid (γ-Al ₂ O ₃)	ALBEMARLE Martinswerk GmbH			
	COMPALOX® AN/V -801	267	900	0,3 – 1
	COMPALOX® AN/V -812	257	950	1,0 – 2,5
FerroSorp Plus	HeGo Biotec	241	650	0,5 – 2,0

* Herstellerangabe

2.2.3 Analytik

Zur Erfassung des DOC wurde ein TOC-5000 der Fa. SHIMADZU genutzt. Die Untersuchung erfolgte nach DIN 1484 H3 und erstreckte sich über einen Messbereich von 10 bis 100 mg/L. Für die Analyse der ortho-Phosphatkonzentrationen bei der Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurde die Ionenchromatographie (IC) eingesetzt. Kalibriert wurde mit einem Mischstandard, der Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻- und PO₄³⁻-Ionen enthält. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich

um ein DX-100 der Fa. Dionex. Zusätzlich wurde ein Photometer der Firma SHIMADZU vom Typ UV-1800 für die photometrische Bestimmung von ortho-Phosphat nach DIN EN ISO 6878 genutzt.

Untersuchungen zur Bestimmung der Oberfläche und des Porenvolumens der Adsorbentien nach dem BET-Verfahren wurden mittels der Gasadsorptionsgeräte Autosorb 1 und Autosorb 1C am Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden durchgeführt. Alle Proben wurden vor Untersuchungsbeginn getrocknet und entgast.

2.2.4 Adsorptionsgleichgewichte

Die Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichts diente der Festlegung einer Rangliste der in Tabelle 2 aufgeführten Adsorbentien. Dazu wurden Adsorptionsisothermen in mit Phosphat dotiertem Trinkwasser ermittelt ($c(P) = 16,3 \text{ mg P/L}$).

Die Proben wurden verschlossen auf eine Schüttelplatte gegeben und bei 150 Umdrehungen pro Minute (RPM) geschüttelt oder mit einem Magnetrührer der Marke FishClip® für 13 Tage (kein Lichtausschluss; pH-Wert der Stammlösung 7,2; Raumtemperatur 21 °C) schonend gerührt. Bestimmt wurden der pH-Wert, die Gleichgewichtskonzentration an ortho-Phosphat mittels Photometrie und abhängig vom Versuchsaufbau auch der DOC.

2.2.5 Adsorptionsdynamik im Festbettadsorber

Der Festbettadsorber wurde kontinuierlich im Aufstrom betrieben. Er bestand aus einer Glassäule, die einen Durchmesser von 1,8 cm und eine Höhe von 15 cm aufwies sowie mit dem Adsorbens ($m_{\text{Ads}} = 16,2 \text{ g}$; $BV = 16,5 \text{ cm}^3$) auf eine Schütthöhe von 6,5 cm befüllt wurde. Die Ablaufkonzentration an ortho-Phosphat wurde mit Hilfe des Phosphatanalysators TresCon Uno der Firma WTW online am Auslauf des Festbettadsorbers erfasst. Der Messbereich dieses Gerätes liegt zwischen 0,2 und 20 mg P/L. Die experimentelle Aufnahme der Durchbruchkurven wurde bis zum Erreichen von 90 % der Ausgangskonzentration durchgeführt.

2.2.6 Pilotversuch

Um die Bedingungen einer KKA realistisch darzustellen, wurde der Adsorber über einen größeren Zeitraum betrieben. Der Pilotversuch diente einerseits zum Erkennen von Problemen, die beim UP-Scaling vom Kleinfiltermaßstab auf die Praxismaßstäbe auftreten können. Andererseits wurde der Einfluss ständig wechselnder Volumenströme (bis hin zu längeren stationären Phasen) auf das Durchbruchverhalten sowie eine mögliche Biofilmbildung oder Kolmation des Reaktors untersucht.

Für den Pilotversuch wurde ein Festbettadsorber für eine Standzeit von mindestens 4 Monaten aufgebaut (siehe Abbildung 2).

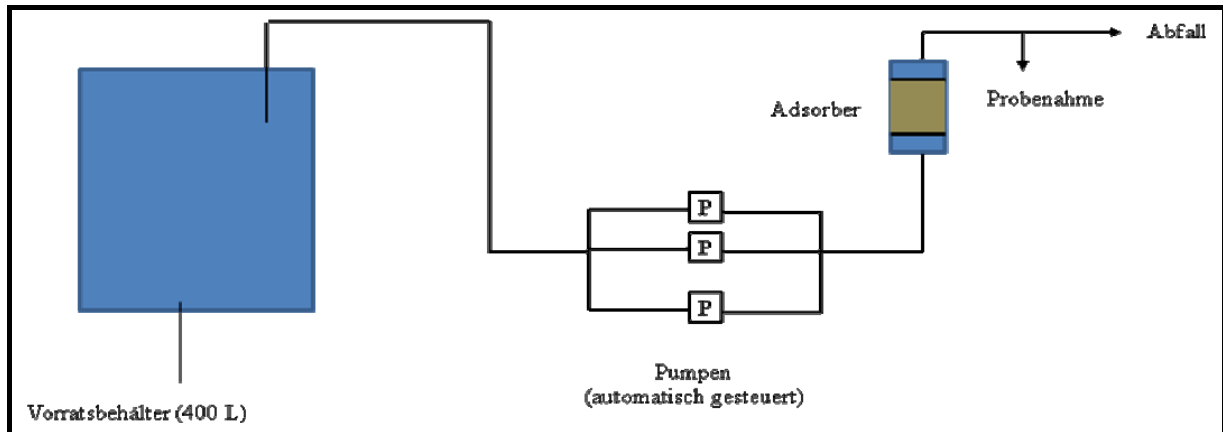


Abb. 2: Schema der Pilotanlage

Der Adsorber bestand aus einer Plexiglassäule ($h = 1 \text{ m}$, $d = 10,5 \text{ cm}$), die mit $3,6 \text{ L}$ Adsorbens gefüllt wurde. Um eine gute Verteilung des Wassers zu gewährleisten, wurden Raschig-Ringe unter das Adsorbens eingebracht. Die Tagesganglinie wurde entsprechend DIN EN 12 566-3 Anhang B, Tabelle B2 eingestellt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Tagesganglinie und Durchfluss bei Gesamtbeschickung von 25 L/d

Förderdauer in h	Prozentualer Anteil des Tagesvolumens in %	Durchfluss in L/h
3	30	2,5
3	15	1,25
6	0	0
2	40	5
3	15	1,25
7	0	0

Die Probenahme erfolgte mindestens einmal täglich auf den Phosphorgehalt, die Konzentrationen des DOC sowie weiterer Anionen (Sulfat, Chlorid, Nitrat). Der Volumenstrom wird ebenfalls täglich überprüft, um durch Cloggingeffekte verursachte Druckverluste zu ermitteln.

Es wurde Abwasser einer KKA verwendet (30 EW), mit einem Phosphorgehalt von $11,5 - 14,0 \text{ mg P/L}$ und einen DOC-Gehalt von $13,7 - 15,0 \text{ mg P/L}$.

2.3 Ergebnisse

2.3.1 Adsorptionsgleichgewichte

Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen zur Ermittlung der Adsorptionsgleichgewichte erfolgte zunächst in Trinkwasser. Anhand dieser Untersuchungen konnte ein Screening der ausgewählten Adsorbentien durchgeführt werden. Mit dem Adsorbens, welches die höchste Maximalbeladung erreichte, wurden weitergehende Untersuchungen im kontinuierlich betriebenen Festbettadsorber mit den ent-

sprechenden Abwässern (Tabelle 1) durchgeführt. In Abbildung 3 sind die Isothermen von fünf ausgewählten Adsorbentien (Tabelle 2) dargestellt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Isothermengleichung nach Langmuir und Freundlich.

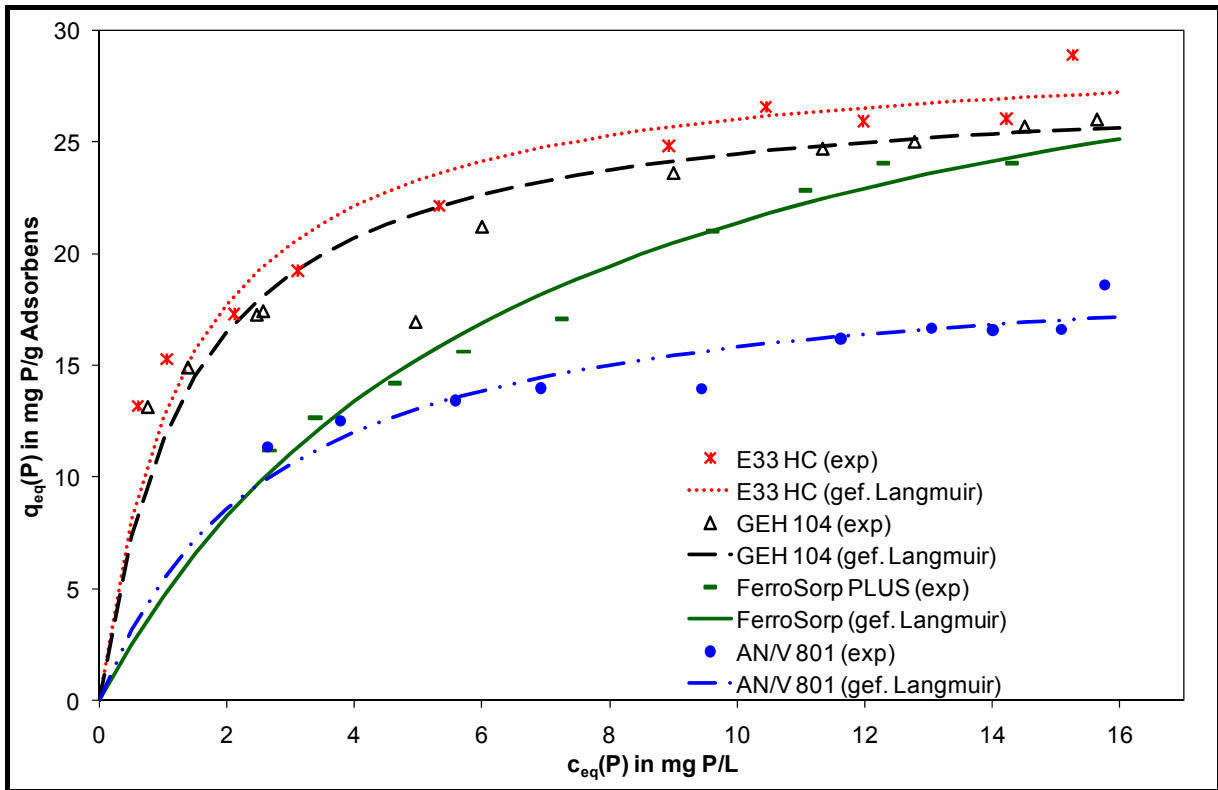


Abb. 3: Experimentelle und gefittete Adsorptionsisothermen verschiedener Adsorbentien (Trinkwasser; $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 13\text{ d}$; $c_0(\text{P}) = 16,7\text{ mg P/L}$; $\text{DOC} = 1,7\text{ mg/L}$)

Tabelle 4 zeigt die berechneten Freundlich- und Langmuir-Koeffizienten. Besonders anschaulich im Hinblick auf den Vergleich der Adsorbentien ist die Maximalbeladung q_m , die man bei der Auswertung nach Langmuir erhält (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Freundlich- und Langmuir-Koeffizienten der untersuchten Adsorbentien (FishClip®-Rührer (150 min^{-1}); $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 13\text{ d}$; Trinkwasser)

	Freundlich			Langmuir		
	K_F in $(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^n$	n_F	R^2	q_m in mg/g	b	R^2
E33 HC	14,86	0,232	0,99	29,45	0,76	0,991
GEH 104	13,98	0,230	0,998	27,84	0,72	0,997
E33 HCF	15,26	0,196	0,989	26,89	1,02	0,996
AN/V 801	8,90	0,239	0,93	20,03	0,37	0,976
E33	8,64	0,069	0,594	10,94	1,29	0,991
E33 P	9,10	0,040	0,36	10,21	4,56	0,994
FerroSorp	6,87	0,484	0,987	35,53	0,15	0,973

Die höchste Maximalbeladung wurde mit 35,53 mg/g bei FerroSorp ermittelt. Etwas geringer war dieser Wert bei E33HC und GEH 104, die im Gegensatz zu FerroSorp auch im Bereich niedriger Gleichgewichtskonzentrationen hohe Beladungen aufwiesen. Daher wurden die weiteren Untersuchungen zunächst mit E33 HC durchgeführt, das die zweithöchste Beladung aufwies.

In einer weiteren Untersuchung wurde der Einfluss des DOC auf das Adsorptionsgleichgewicht untersucht. Hierfür wurden Isothermen in Trinkwasser und in Abwasser einer Kleinkläranlage aufgenommen. Die Unterschiede in der Adsorptionsleistung sind relativ gering (siehe Abbildung 4).

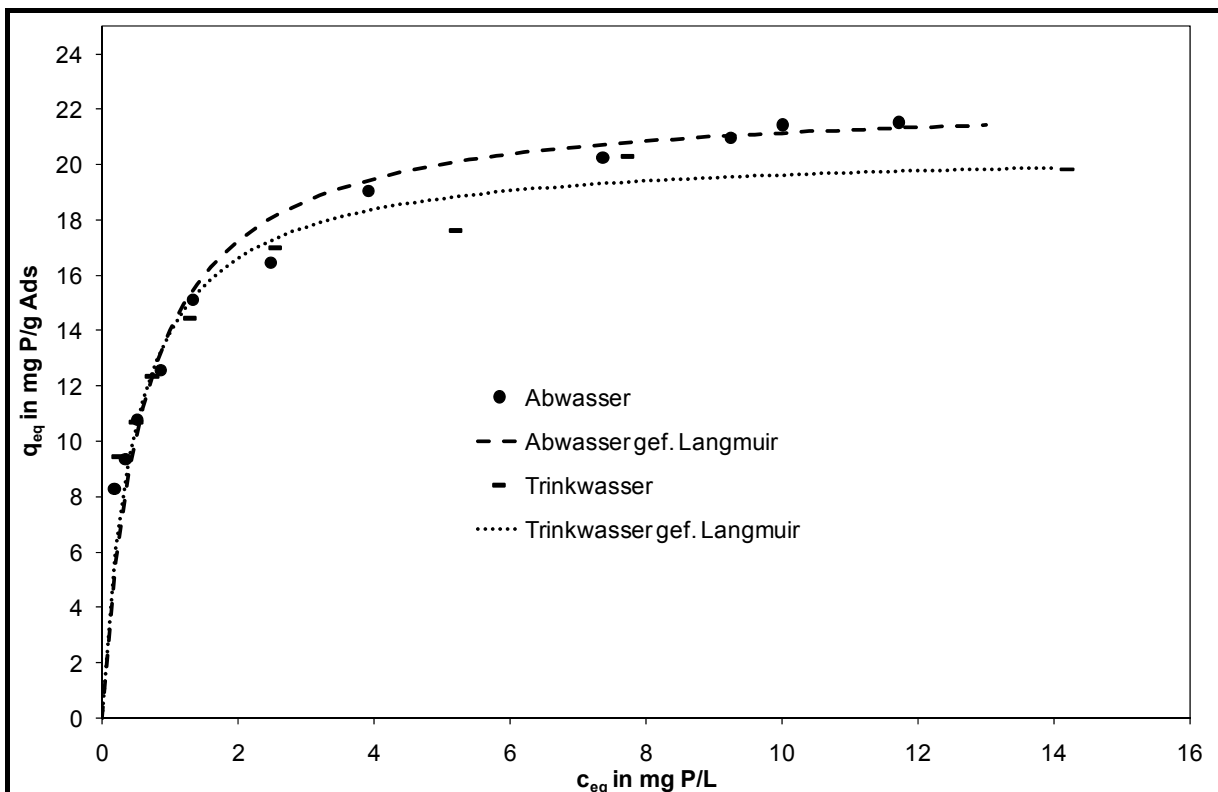


Abb. 4: Gleichgewichtsadsorptionsisothermen für E33 HC in Trinkwasser und Abwasser ($c_0 = 16,7$ mg P/L; $DOC(TW) = 1,7$ mg/L, $DOC(AW) = 11,1$ mg/L)

Nur im Bereich höherer Gleichgewichtskonzentrationen ist die Beladung im Abwasser etwas höher. In anderen Untersuchungen (Sperlich, 2010) wurde dies auf einen erhöhten Calciumanteil zurückgeführt, was möglicherweise auch hier die Erklärung sein könnte. Der DOC des Abwassers hat offensichtlich nur einen geringfügigen Einfluss auf die Gleichgewichtsbeladung.

Ebenso konnte für die meisten Adsorbentien sowohl ein pH- als auch ein Temperatureinfluss auf die Adsorption nachgewiesen werden.

2.3.2 Adsorptionsdynamik im Festbettadsorber

Für die Bewertung des Durchbruchverhaltens im Hinblick auf den geplanten Einsatz in Kleinkläranlagen ist der Durchbruch bei einer Phosphatkonzentration von 6 mg/L

(entspricht 2 mg P/L) als Bewertungsmaßstab von hoher Bedeutung. Dies entspricht der Vorgabe der Ablaufklasse +P. Daher wird im Folgenden diese Konzentration als „Durchbruchkonzentration“ definiert. In Abbildung 5 sind die Durchbruchkurven von E33 HC (Goethit) in Trinkwasser, Modellabwasser und realem KKA-Abwasser dargestellt.

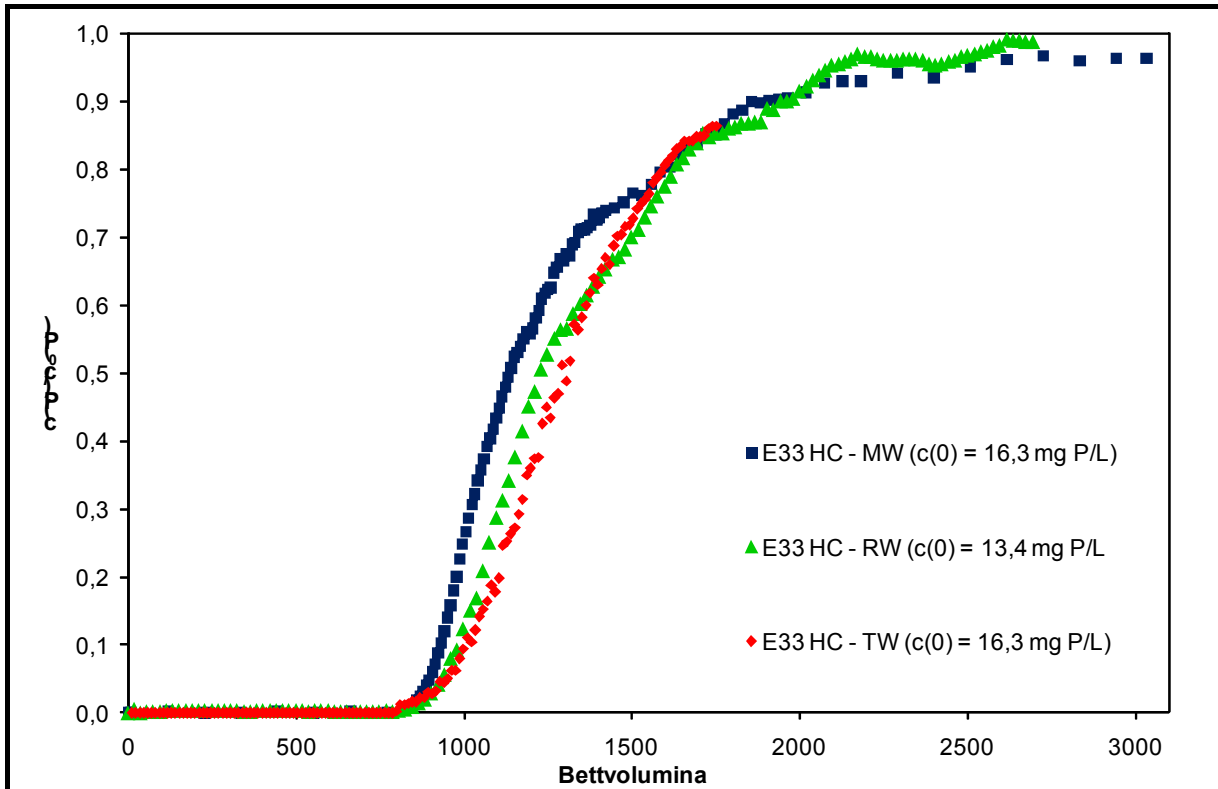


Abb. 5: Durchbruchkurven von E33 HC in verschiedenen Wässern in Abhängigkeit der durchströmten BV (1 BV = 16,5 cm³, DOC(TW) = 1,7 mg/L, DOC(MW) = 57,2 mg/L, DOC(AW) = 11,1 mg/L)

Zu beachten dabei ist, dass das Realabwasser eine geringere Phosphorkonzentration ($c_0(P) = 13,4$ mg/L) aufwies, als die anderen beiden verwendeten Wässer. Damit ist zu erklären, dass der Durchbruch sowohl im Trinkwasser als auch im Realabwasser bei etwa 1000 Bettvolumina (BV) erfolgte. Als gegenläufiger Effekt zur niedrigeren Phosphatkonzentration im Realabwasser wirkt hier die Konkurrenz durch den enthaltenen DOC (11,1 mg/L). Damit ist auch der Durchbruch beim Modellabwasser erklärbar (ca. 950 BV), da hier der konkurrierende Gehalt an DOC mit 57,2 mg/L am höchsten war. Dennoch handelt es sich hier nicht um einen linearen DOC-Einfluss, da dieser im Realabwasser nur etwa ein Viertel des Modellabwassers betrug.

Im Hinblick auf die Praxis ist der Vergleich mit dem Realabwasser bedeutend aussagekräftiger, da sich die Zusammensetzung des DOC (nach der biologischen Reinigungsstufe) relativ stark von dem im definierten Modellabwasser (Pepton, Fleischextrakt, Harnstoff) unterscheidet. Die Ergebnisse zur Ermittlung des Durchbruchverhaltens zeigen eindrucksvoll, dass auch bei erhöhten DOC-Gehalten hohe Adsorberstandzeiten erreicht werden können. Jedoch besteht weiteres Optimier-

ungspotential, da der Adsorber beim Durchbruch erst eine Beladung von 12,9 mg P/g aufweist (bei Verwendung des Realabwassers mit $c_0 = 13,4$ mg P/L). Die maximal erreichbare Beladung $q_{eq}(c_0)$ beträgt mit 25,0 mg P/g etwa das Doppelte.

Tabelle 5: Experimentell ermittelte Anzahl an Bettvolumina von E33 HC bei Erreichen der Durchbruchkonzentration (2 mg P/L) in Abhängigkeit von der verwendeten Wassermatrix

	DOC in mg/L	$c_0(P)$ in mg P/L	Durchbruch nach BV
Trinkwasser	1,7	16,3	1035
Modellabwasser	57,2	16,3	941
Realabwasser (KKA)	11,1	13,4	1020

In Tabelle 5 sind die DOC-Gehalte und Phosphorkonzentrationen der verwendeten Wässer sowie die erreichten Bettvolumina bis zum Erreichen der Durchbruchkonzentration zusammengefasst.

2.3.3 Pilotversuch

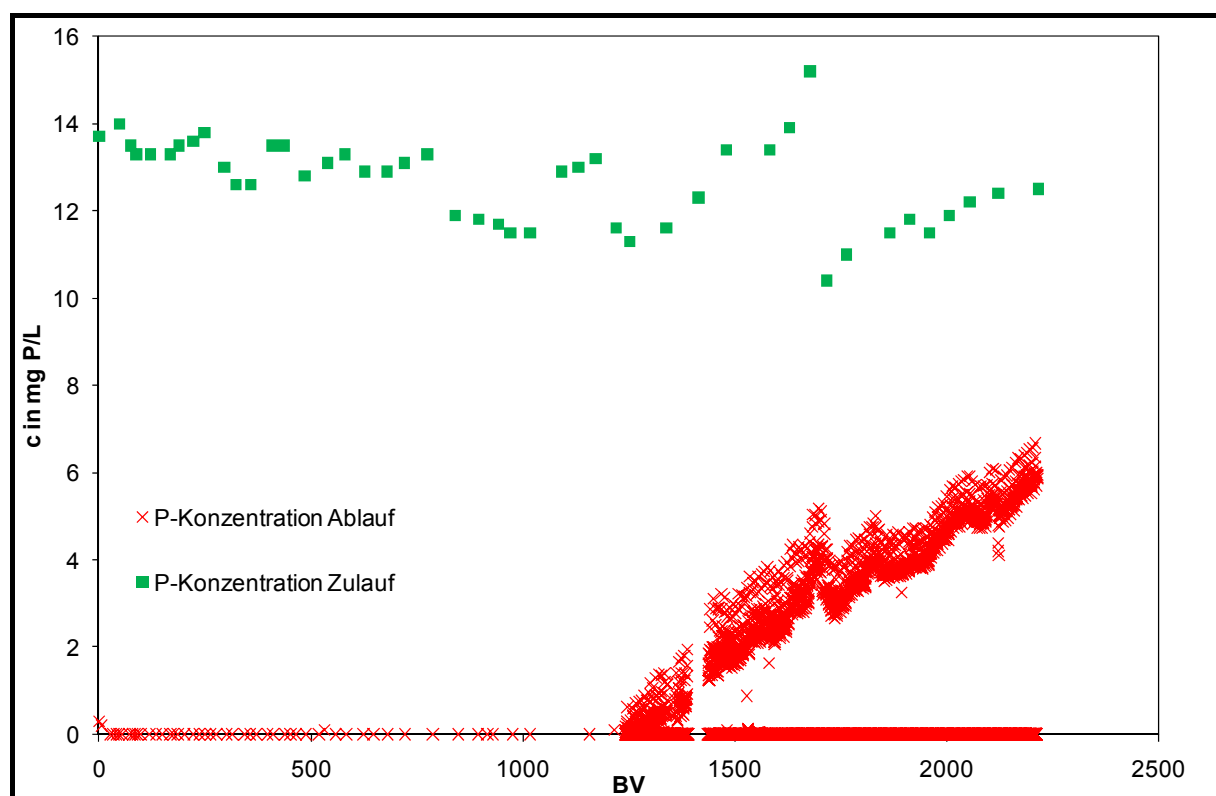


Abb. 6: Ausgangs- und Endkonzentrationen an Phosphor im Pilotversuch, 1000 BV = 148,5 d, Abwasser aus KKA (DOC = 12,1 – 20,1 mg/L, $c_0 = 10,4$ – 15,2 mg P/L)

Der Pilotversuch übertraf die aus den vorherigen Untersuchungen abgeleitete Standzeit von 800 bis 1000 BV deutlich. Die Konzentration von 2 mg P/L wurde erst nach

1400 BV erreicht (siehe Abbildung 6). Ursache dafür ist wahrscheinlich die höhere durchschnittliche Aufenthaltszeit, bedingt durch die langen Phasen mit keinem oder nur sehr geringem Durchsatz.

Im Zeitraum bis 1200 BV lagen die Ablaufkonzentrationen unter der Nachweisgrenze. Zwischen 1200 bis 1400 BV konnte der Grenzwert noch unterschritten werden, während ab 1400 BV die Überschreitung erfolgte.

Im Zeitraum 1200 bis 1400 BV konnte die Abhängigkeit der Ablaufkonzentration von der Verweilzeit nachgewiesen werden. Die höchsten Ablaufkonzentrationen in diesem Zeitraum wurden auch bei den höchsten Volumenströmen gemessen. Nach dem Verringern des Volumenstroms sinken sie ab bis zum Beginn der Phasen ohne Durchsatz (siehe Abbildung 7). Auf das konkrete Durchbruchverhalten haben die unterschiedlichen Volumenströme jedoch kaum merklichen Einfluss. Zwar wurde die erste messbare Ablaufkonzentration beim höchsten Volumenstrom beobachtet. Aber nur kurze Zeit später stieg der Phosphorgehalt im Ablauf auch bei den niedrigeren Durchflüssen an und der Abstand zwischen höchstem und niedrigstem Volumenstrom lag über die gesamte Versuchsdauer hinweg konstant bei etwa 2 mg P/L.

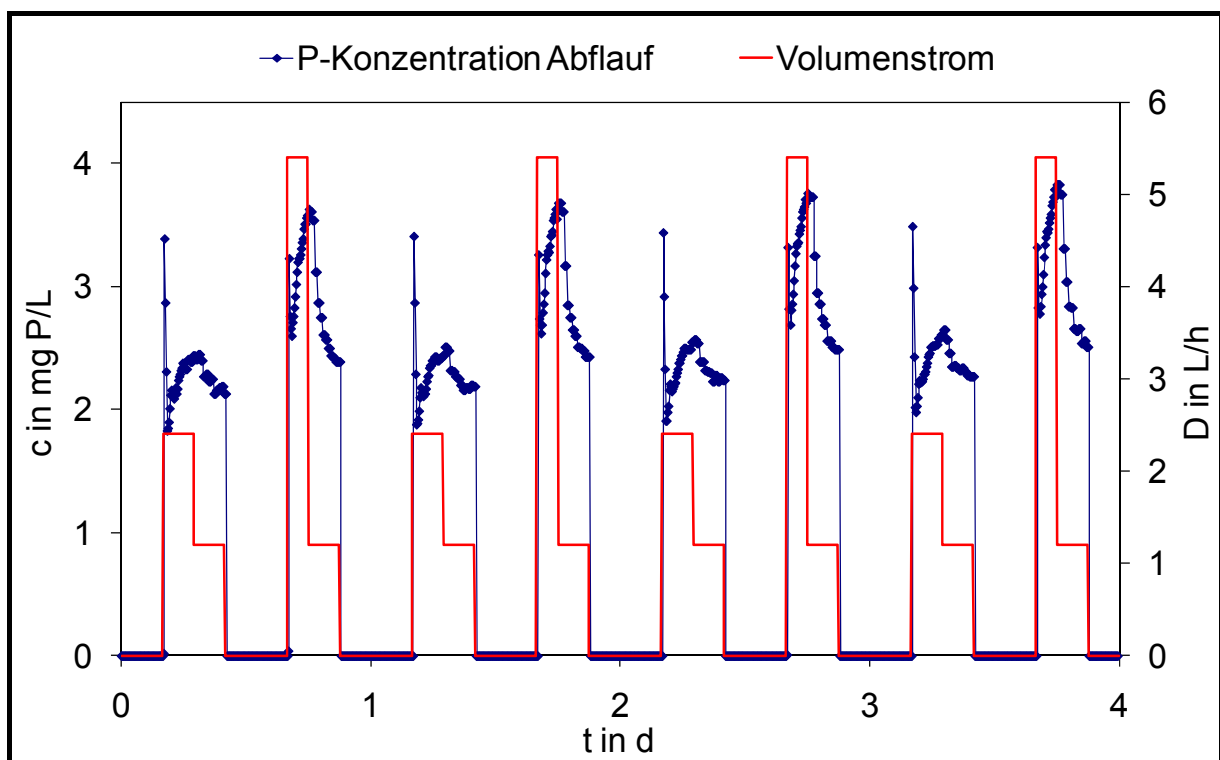


Abb. 7: Verlauf der Phosphorkonzentration im Pilotversuch im Zeitraum 1200 bis 1400 BV in Abhängigkeit vom Volumenstrom, Abwasser aus KKA (DOC = 12,1 – 20,1 mg/L, $c_0 = 10,4 - 15,2$ mg P/L)

Der Zeitraum zum Betrieb des Reaktors kann daher unter Beachtung des Grenzwertes um ca. 15% erhöht werden auch wenn die Ablaufkonzentration von der vollständigen Phosphoradsorption abweichen.

Im gesamten Versuchszeitraum wurden Druckverluste durch Verblockungen nur in geringem Umfang beobachtet. Durch Verwendung eines feinmaschigen Siebes, das regelmäßig gereinigt wurde konnten immer wieder die anfänglichen Volumenströme erreicht werden. In der Praxis soll diese Reinigung durch regelmäßiges Spülen oder Behandlung mit Druckluft erreicht werden.

3. Teilprojekt B: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

3.1 Grundlagen

Durchgeführt wurde eine Wirtschaftlichkeitsrechnung für das vom Projektpartner IWC untersuchte und favorisierte Adsorbens Bayoxide[®] E33 HCF. Die Berechnung bezieht sich auf eine Kleinkläranlage der Größe 4 EW und einer Laufzeit von 10 Jahren, unter Betrachtung zweier Szenarien:

- Szenario 1: Modulwechsel innerhalb des bereits bestehenden Wartungszyklus (2 mal im Jahr), unabhängig des Phosphorablaufwertes in der Kleinkläranlage
- Szenario 2: Modulwechsel in Abhängigkeit des vom festgelegten Ablaufgrenzwert von 2 mg P/L.

Durch den Verfahrensschritt der Regeneration können die Module mehrere Male für eine Phosphorrückgewinnung eingesetzt werden (vgl. Reinvestition). Es werden jeweils zwei Module in eine Kleinkläranlage (4 EW) eingebaut. Als Grundlage für die Berechnungen dienen ein bemessungstechnischer spezifischer Abwasserzufluss von 150 L/EW*d sowie eine spezifische Phosphorfracht von 1,6 g/EW*d im Ablauf der KKA.

Im Folgenden sind die in der Wirtschaftlichkeitsrechnung zu betrachtenden Kosten dargestellt.

3.2 Darstellung der Kosten

3.2.1 Modulkosten

Das für die Phosphorrückgewinnung zu verwendende Adsorptionsmodul setzt sich aus einem Behälter, dem Füllmaterial/ Adsorbens und dem Zubehör, wie Anschlüssen, Schläuche und einer Spüleinrichtung, zusammen. Die Behältergröße wird für ein maximales Volumen von 30 L, davon 20 L Adsorbens (17,6 kg Bayoxide[®] E33 HCF) gewählt.

Für die Behälter werden Herstellungskosten von 100 € pro Behälter angenommen. Neben den Behälterkosten kommen die Kosten für das Füllmaterial/Adsorbens (10 €/kg Bayoxide[®] E33 HCF [LANXESS Deutschland GmbH]), das Zubehör sowie die Arbeitsleistung hinzu. Die Zusammensetzung der Modulkosten für ein einsatz-bereites Modul ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Zusammensetzung der Modulkosten

Bayoxide® E33 HCF	
Behälter	100,00 €
Adsorbens	176,00 €
Arbeitsleistung Befüllen/Zusammenbau	5,00 €
Schlauch etc.	25,00 €
Σ Kosten	306,00 €

3.2.2 Investition

Die Investition ergibt sich aus den Kosten der Module, einer Pumpe, den Personalkosten und den baulichen Änderungen an der Kleinkläranlage, welche einmalig vor Einbau der Module erfolgen müssen. Den Personalkosten wird ein Stundenlohn von 20 €/h zu Grunde gelegt. Pro Kleinkläranlage (4 EW) werden 4 Module benötigt, wobei zwei Module eingesetzt werden und zwei für einen Wechsel zur Verfügung stehen.

3.2.3 Jahreskosten

Die Jahreskosten setzen sich aus den Betriebskosten und der Reinvestition zusammen (vgl. Tabelle 7 und 8).

Betriebskosten

Die Betriebskosten setzen sich aus den Wartungskosten im Jahr, den Transportkosten, der Arbeitsleistung zum Austausch des Adsorbens und den Energiekosten zusammen. Bei einem Betrachtungszeitraum von 10 Jahren entstehen zusätzliche Kosten für neues Adsorbens (vgl. Reinvestition). Erfolgt der Austausch der Module zusätzlich der jährlichen Wartungen, treten weitere Personal- und Transportkosten auf.

Reinvestition

Bezüglich der Reinvestition wird davon ausgegangen, dass der Behälter eines Moduls nach 50-maligem Wechsel ersetzt werden muss. Der Austausch des Adsorbens wird hingegen nach 8-maligem Beladen angenommen

3.3 Szenario 1: Wechsel der Module in Abhängigkeit der jährlichen Wartung

Werden die Wechsel der Module mit den jährlichen zwei Wartungen der Kleinkläranlage zusammengelegt, entfallen zusätzliche Transportkosten. Mit der durch den Projektpartner ermittelten maximalen Beladung von 26,89 g P/kg Adsorbens können ca. 1,89 kg P/a zurückgewonnen werden.

Tabelle 7: Kosten für eine Kleinkläranlage der Größenklasse 4 EW, bei 2 Wartungen im Jahr

Bayoxide® E33 HCF	
Anlagengröße	4 EW
Investition	
4 Module	1224,00 €
Bauliche Änderung	50,00 €
Einbau	10,00 €
Pumpe	50,00 €
Unvorhergesehenes 10 % + Gemeinkosten 10 %	267,00 €
∑ Investition	1601,00 €
Jahreskosten	
Betriebskosten	
<i>Fixe Kosten:</i>	
Wartung	10,00 €
Austausch des Adsorbens	2,50 €
<i>Variable Kosten:</i>	
Energie	4,50 €
Reinvestition	
Behälter	8,00 €
Pumpe	7,00 €
Adsorbens	88,00 €
∑ Jahreskosten	120,00 €/a
Behandlungspreis	0,55 €/m³
Preis	63,00 €/kg P

Es würde sich ein Behandlungspreis von 0,71 €/m³ behandelten Abwasser oder bezogen auf die gewonnene Phosphatmenge von ca. 82 €/kg ergeben. Für die Ermittlung eines Verkaufspreises müssen die Kosten der Regeneration einbezogen werden, welche derzeit unberücksichtigt bleibt.

3.4 Szenario 2: Wechsel der Module in Abhängigkeit des Grenzwertes von 2 mg/L P_{ges}

Tabelle 8: Kosten für eine Kleinkläranlage der Größenklasse 4 EW, bei Einhaltung des Grenzwertes

Bayoxide® E33 HCF	
Anlagengröße	4 EW
Investition	
4 Module	1224,00 €
Bauliche Änderung	50,00 €
Einbau	10,00 €
Pumpe	50,00 €
Unvorhergesehenes 10 % + Gemeinkosten 10 %	267,00 €
∑ Investition	1601,00 €
Jahreskosten	
Betriebskosten	
<i>Fixe Kosten:</i>	
Wartung	17,00 €
Transport	35,00 €
Austausch des Adsorbens	4,00 €
<i>Variable Kosten:</i>	
Energie	4,50 €
Reinvestition	
Behälter	14,00 €
Pumpe	7,00 €
Adsorbens	149,50 €
∑ Jahreskosten	231,00 €/a
Behandlungspreis	1,05 €/m³
Preis	99,00 €/kg P

Zur Einhaltung des Ablaufgrenzwertes von 2 mg/L P_{ges} müssen die Module mehr als zweimal im Jahr gewechselt werden. Die Anzahl der Wechsel richtet sich nach der Beladbarkeit des Adsorbentmaterials. Bezüglich der durch den Projektpartner ermittelten Beladung von 19,44 g P/kg Adsorbens, muss ein Austausch der Module,

unter Verwendung des Adsorbens Bayoxide® E33 HCF, mindestens viermal im Jahr erfolgen. Durch diese Betriebsweise entstehen weitere Kosten für einen zusätzlichen Austausch und den Transport der Module. Es können theoretisch 2,34 kg Phosphor im Jahr zurückgewonnen werden, für die Kosten von ca. 98 €/kg P entstehen. Die Kostenaufstellung ist in Tabelle 8 dargestellt.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen des Verbundprojektes Recyphos wurde erfolgreich ein Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus dezentralen Kleinkläranlagen entwickelt.

Im Teilprojekt A konnten mehrere potentiell geeignete Adsorbentien ermittelt werden. Besonders die Eisenhydroxidmodifikation Goethit zeichnete sich dabei durch hohe Phosphorkapazitäten und lange Standzeiten im Festbettadsorber aus. Ebenso konnte die prinzipielle Regenerierbarkeit und Wiederbeladbarkeit verschiedener Materialien nachgewiesen werden.

Gemeinsam mit dem Teilprojekt C konnte im Rahmen eines Pilotversuchs auch die Umsetzbarkeit unter praxisnahen Bedingungen nachgewiesen werden. So treten Probleme wie Verblockungen zwar in geringem Maße auf. Diese können aber mit einfachen Mitteln, wie regelmäßigen Spülungen minimiert werden. Auch die für KKA typischen tageszeitabhängigen Schwankungen im Volumenstrom wirken sich nicht auf die Standzeit des Adsorbens auf. Sie haben allerdings einen deutlich messbaren Einfluss auf die konkrete Durchbruchkonzentration. Wird die Beschickung des Reaktors zukünftig über eine Pumpe realisiert können die Zuflüsse vergleichmäßig werden. Durch diesen Schritt werden die Bemessung und die Vorhersage des Durchbruchverhaltens vereinfacht.

Wie im Teilprojekt B dargestellt wurde ist das Verfahren unter den bestehenden Voraussetzungen noch nicht wirtschaftlich. Bei sich ändernden Voraussetzungen wie steigenden Phosphorpreisen und sich eventuell ändernden rechtlichen Rahmenbedingungen (verbindliche P-Grenzwerte für KKA) könnte sich das jedoch ändern. Weitere Potentiale bietet der Einsatz von Recyclingprodukten als Adsorbentien. Diese könnten sowohl in wirtschaftlicher Hinsicht als im Hinblick auf ein Gesamtkonzept mit möglichst geschlossenen Stoffkreisläufen langfristig vorteilhafter sein, als die im Rahmen des Projektes hauptsächlich untersuchten synthetischen Materialien.

Literatur

- DWA- Regelwerk: Grundsätze für Bemessung, Bau und Betrieb von Kleinkläranlagen mit aerober biologischer Reinigungsstufe. In: Merkblatt DWA-M 221, November 2010
- Genz, A., Kornmüller, A. und Jekel, M. 2005. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Wat. Res.* 2005, S. 3523 - 3520.
- Gu, B. et al. 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environm. Sci. Tech.* 1994, Bd. 28, S. 36 - 38.
- Jekel, M. und Seith, R. 2000. The removal of arsenic: comparison of conventional and new techniques for the removal of arsenic in a full scale water treatment plant. *Wat. Suppl.* 2000, Bd. 18, 1, S. 628-631.
- Regenspurg, S., Brand, A., Peiffer, S. 2003. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003, Bd. 68, S. 1185 – 1197.
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C. und Summers, R. S. 1988. *Activated Carbon for Water Treatment.* Denver: DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität : s.n., 1988.
- Sperlich, A. 2010. Phosphate Adsorption onto Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Wastewater Reuse. Dissertation. Berlin : ITU-Schriftenreihe. Schriftenreihe des Instituts für Technischen Umweltschutz, 2010.
- Teermann, I und Jekel, M. 1999. Adsorption of humic substances onto FeOOH and its chemical regeneration. *Wat. Sci. Tech.* 1999, Bd. 40, 9, S. 199 - 206.
- Urano, K. und Tachikawa, H. 1991. Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent. 2. Adsorption Rates and Breakthrough Curves. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, S. 1897 - 1899.

Anschrift des Verfassers:

Dipl.-Chem. Sebastian Hellmann
Institut für Wasserchemie TU Dresden
Bergstr. 66
01069 Dresden
E-Mail: Sebastian.Hellmann@tu-dresden.de