

Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
ProWater – Nachhaltiges Management und Schutz von Gewässern



Masterarbeit

**"Kombiniertes Verfahren zur Gewinnung von Biogas und
Magnesium-Ammonium-Phosphat aus kommunalen Abwasser"**

Cand. MSc. Gheysa do Rocio Morais Pires

Betreueung: PD Dr.-Ing. Thomas Dockhorn

Dr.-Ing. Timur Esemen

Braunschweig

Oktober 2009

Supported by the Programme Alban, the European Union Programme of High Level Scholarships for Latin America, scholarship n°. E07M402782BR.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl und Herrn PD.Dr.-Ing. Thomas Dockhorn die mich am Institut für Siedlungswasserwirtschaft empfangen und alle notwendige Materialien und Unterstützung zur Verfügung gestellt haben.

Weiterhin möchte ich mich besonders Herrn PD.Dr.-Ing. Thomas Dockhorn und bei Dipl. Ing. Timur Esemien für die Betreuung und Unterstützung dieser Masterarbeit bedanken.

Außerdem bedanke ich mich herzlich bei allen Mitarbeitern des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft für die Unterstützung und für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Special thanks to the European Union and to the all collaborators of the Alban Programme that financially supported this Master Thesis.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterthesis selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen und ist nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Gheysa do Rocio Morais Pires

Kurzfassung

Aus Gründen des Umweltschutzes ist die Rückgewinnung von Ressourcen und Energie aus Abfällen eine dringende Aufgabe für die moderne Gesellschaft. Ein Beispiel einer essentiellen Ressource ist Phosphor. Phosphor kann aus kommunalen Abwässern in Form von **MAP** (**M**agnesium-**A**mmonium-**P**hosphat) zurückgewonnen werden. MAP ist ein wertvolles Düngemittel und wird auch Struvite genannt.

Ziel dieser Arbeit ist es ein kombiniertes Verfahren zur Abwasserbehandlung zu untersuchen, dass sich dadurch auszeichnet, dass gleichzeitig MAP und Biogas gewonnen werden. Zudem ist die technische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit des Verfahrens zu analysieren. Dieses kombinierte Verfahren könnte dann zukünftig das Belebtschlammverfahren in konventionellen Kläranlagen ersetzen.

Das kombinierte Verfahren wurde im Labormaßstab am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig untersucht.

Die Experimente haben gezeigt, dass das Verfahren durchführbar und wirtschaftlich Vorteilhaft sein kann. Verbesserungen in Hinblick auf eine Kostenreduzierung bei der Rückgewinnung von Phosphor durch MAP-Fällung sollen noch entwickelt werden. Eine erweiterte Untersuchung zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Prozesses die das gesamte Verfahren mit Bau-und Investitionskosten sowie Personal-und Verwaltungskosten betrachtet ist noch durzuführen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
Verwendete Symbole (Einheiten)	VII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Flockung	5
2.1.1 Flockungsmittel Tanfloc®	7
2.2 Membranfiltration mittels Umkehrosmose	9
2.2.1 Membranmaterialien, Struktur und Morphologie	11
Organische Membranen	12
Anorganische Membranen	12
2.2.2 Selektivität, Kapazität und Permeabilität	12
2.2.3 Betriebsarten	13
2.2.4 Modularten	13
2.2.5 Plattenmodul	14
2.2.6 Betriebsprobleme	15
2.2.7 Biofouling	16
2.2.8 Kolloidales fouling	16
2.2.9 Scaling	16
2.2.10 Erhaltung der Filtrationsleistung	17
Vorbehandlungsmethoden	17
Reinigung	17
2.3 Biogasproduktion aus kommunalen Klärschlamm	18
2.3.1 Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbau	19
Temperatur	20
pH-Wert	20
Durchmischung	21
Substratzusammensetzung	21
Feststoffgehalt	21
Verhältnis von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor	22
Hemmende und toxische Stoffe	23

Spurenelemente	24
Klärschlammarten	24
Klärschlammstabilisierung durch anaeroben Prozessen	25
2.4 Phosphorrückgewinnung durch MAP- Fällung	26
2.4.1 Rückgewinnungspotenzial von Phosphor	26
2.4.2 Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Abwasser	28
2.4.3 MAP-Verfahren	28
MAP Eigenschaften	29
MAP Fällung	30
Magnesium-Phosphor Verhältnis	30
Einfluss von pH-Wert	30
Einfluss von andere Faktoren	31
3 Materialien und Methoden	32
3.1 Flockung	33
3.1.1 Bestimmung der optimalen Dosierung von Tanfloc®	33
3.1.2 Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc® mit dem Zulauf aus der- Vorklärung	36
3.1.3 Vorbereitung des Abwassers mit der optimale Dosierung von Tanfloc®	37
3.2 Umkehrosmose	37
3.3 Faulverhalten	38
3.4 MAP-Fällung	40
4 Ergebnisse und Diskussion	44
4.1 Flockung	44
4.1.1 Vergleich der Wirksamkeit von Tanfloc® SG und Tanfloc® SH und Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc® mit dem Ablauf der Vorklärung	44
Optische Trübung – Tanfloc® SG	45
pH-Wert	48
Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Entfernung des CSBs	48
Optische Trübung – Tanfloc® SH	49
pH-Wert	52
Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Entfernung des CSBs	52
4.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen mit Tanfloc® SG und Tanfloc® SH mit der Ablauf der Vorklärung	53

4.1.3 Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc® SH mit dem Zulauf der Vorklärung	54
Optische Trübung – Tanfloc® SH	54
pH-Wert	57
Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Entfernung des CSBs	57
Auswahl des zu behandelte Abwassers und der optimalen Dosierung von Tanfloc® SH	58
4.1.4 Vorbereitung des Abwassers mit der gewählten Dosierung von Tanfloc® SH	59
4.2 Membranfiltration mittels Umkehrosmose	61
4.3 Biogaserzeugung	62
4.3.1 Vergleich der Gasproduktion der verschiedene Verhältnisse von Schlamm aus der Flockung zu Impfschlamm	62
Abbaugrad	64
Gaszusammensetzung	64
4.4 MAP-Fällung	65
4.4.1 Versuch 1 – pH-Wert 6,5	65
4.4.2 Versuch 2 – pH-Wert 8,5	65
4.4.3 Versuch 3 – pH-Wert 9,0	68
4.5 Energiebilanz und wirtschaftliche Betrachtung beim Einsatz des kombinierten Verfahrens in großtechnischen Behandlungsanlage	73
4.5.1 Energiebilanz und wirtschaftliche Betrachtung der ausgewählten Verfahrensschritten in einer konventionellen Kläranlage	74
Vorklärung, Deni- und Nitrifikation und Nachklärung	74
Phosphorelimination	75
Anaerobe Schlammbehandlung	76
4.5.2 Energiebilanz und wirtschaftliche Betrachtung der ausgewählten Verfahrensschritte bei den kombinierten Verfahren	77
Kosten der Flockung	77
MAP-Fällung	77
Umkehrosmose	79
Anaerobe Schlammbehandlung mit Faulbehälter	79
Prozesswasserbehandlung mit UASB-Reaktor	80

4.5.3 Vergleich der Wirtschaftlichkeit der ausgewählten Verfahrensschritten bei den konventionellen Kläranlage und bei den kombinierten Verfahren.....	82
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	84
Literaturverzeichnis	86
Anhang	91
Anhang A: Stöchiometrische Berechnung des Verbrauchs an Phosphorsäure und an Magnesiumsulphat für die Einstellung des Mg:P Verhältnis für die MAP-Fällung.	91
Anhang B: Berechnung des theoretischen Gasanfalls der Schlammbehandlung des kombinierten Verfahrens.....	93
Anhang C: Berechnung des Überlaufanfalls aus der MAP-Fällung beim kombinierten Verfahren.	94

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema einer konventionelle kommunale Kläranlage.	2
Abbildung 2: Schema des kombiniertes Abwasserbehandlungsverfahrens.	3
Abbildung 3: Flockenbildung nach der Zugabe von Fällungs- und Flockungsmitteln [18].	5
Abbildung 4: Schema einer technischen Flockungsanlage [14].....	6
Abbildung 5: Allgemeine Formel von Tanfloc® [19].	8
Abbildung 6: Molekulargewichte und Partikelgrößen die durch die verschiedenen Membranfiltrationsverfahren getrennt werden können [2].	10
Abbildung 7: Einordnung von Membranen [3].....	11
Abbildung 8: Prinzipieller Aufbau eines Membranmoduls [4].....	13
Abbildung 9: KUBOTA Submerged Membrane Unit (eingetauchte Membranmodul) und Flat Plate Membrane Cartridge (Plattenmembrankassette) [7].....	14
Abbildung 10: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die spezifische Gasproduktion [16]...	22
Abbildung 11: Aufnahme mit dem Mikroskop vom MAP-Kristallen [26].	29
Abbildung 12: MAP-Kristallen nach der Konditionierung.	29
Abbildung 13: Kläranlage Steinhof.	32
Abbildung 14: Aspekt der hergestellten Lösungen von Tanfloc® SG und Tanfloc® SH..	34
Abbildung 15: Aufbau des Versuches zur Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc®	35
Abbildung 16: Verwendete Umkehrosmoseanlage.....	38
Abbildung 17: Batchanlage zur Bestimmung des Faulverhaltens bzw. des Biogasbildungspotenzials.	39
Abbildung 18: Optischer Aspekt der Ablauf der Vorklärung der Kläranlage Steinhof. ...	45
Abbildung 19: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80, 100, 120, 140 und 160 mg/L Tanfloc® SG.....	46
Abbildung 20: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SG.....	46
Abbildung 21: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 500, 550 und 600 mg/L Tanfloc® SG.....	47
Abbildung 22: Veränderung des pH-Wertes nach der Dosierung von Tanfloc® SG.....	48

Abbildung 23: Veränderung der Konzentration von abfiltrierbaren Stoffe und der Entfernung des CSBs in Abhängigkeit der Dosierung von Tanfloc® SG.....	49
Abbildung 24: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80, 100, 120, 140 und 160 Tanfloc® SH.....	50
Abbildung 25: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SH.....	50
Abbildung 26: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 500, 550 und 600 mg/L Tanfloc® SH.....	51
Abbildung 27: Veränderung des pH-Wertes nach der Dosierung von Tanfloc® SH.....	52
Abbildung 28: Veränderung der Konzentration von abfiltrierbaren Stoffe und der Entfernung des CSBs nach der Dosierung von Tanfloc® SH.....	53
Abbildung 29: Optischer Aspekt der Ablauf der Vorklärung aus der Kläranlage Steinhof.	55
Abbildung 30: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80,100, 120, 140 und 160 mg/L Tanfloc® SH.....	55
Abbildung 31: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SH.....	56
Abbildung 32: Optischer Aspekt der Dosierungen 500, 550 und 600 mg/L nach der Reaktion und Sedimentation mit Tanfloc® SH.	56
Abbildung 33: Veränderung des pH-Wertes nach der Dosierung von Tanfloc® SH.....	57
Abbildung 34: Veränderung der Konzentration der Abfiltrierbare Stoffe und der Entfernung des CSBs nach der Dosierung von Tanfloc® SH.....	58
Abbildung 35: Neues Schema des kombiniertes Verfahrens.....	59
Abbildung 36: Optischer Aspekt des Zulaufs der Vorklärung vor und nach der Flockung.	59
Abbildung 37: Entwicklung der Summe der Gasproduktion bei den Verhältnissen 1:1, 1:2, 1:3 und 2:1.....	63
Abbildung 38: Optischer Aspekt des Konzentrates aus der Umkehrosmose nach der Einstellung des unterschiedlichen Verhältnissen bei pH-Wert 6,5.....	65
Abbildung 39: Optischer Aspekt der untersuchte Lösungen nach der Fällung bei pH-Wert 8,5.....	66
Abbildung 40: Phosphat-, Magnesium-, Ammonium- und Calciumelimination nach der Fällung bei pH-Wert 8,5.....	66

Abbildung 41: Flockenbildung nach der Magnesium-Zugabe bei pH-Wert 9,0.....	69
Abbildung 42: Phosphat-, Magnesium-, Ammonium- und Calciumelimination nach der Fällung bei pH-Wert 9,0.....	69
Abbildung 43: Kosten der MAP-Fällung in Abhängigkeit der Phosphatkonzentration [35].	78

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Erforderlichen Druckdifferenz und Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Membranverfahren [2].	11
Tabelle 2: Membranen- und Modularten.	14
Tabelle 3: Bildung von Deckschichten in der Membranfiltration [9].	16
Tabelle 4: Methoden zur Verminderung und Entfernung von Deckschichten [2].	17
Tabelle 5: Beispiele von Reinigungsmitteln und ihre Anwendungen [2].	18
Tabelle 6: Charakteristika der Einsatzstellen und seinen Rückgewinnungspotenzial [21].	27
Tabelle 7: Daten des Klärwerkes Steinhof [29].	32
Tabelle 8: Untersuchte Dosierungen von Tanfloc®.	34
Tabelle 9: Untersuchte Verhältnisse von Impfschlamm und Flockungsschlamm.	40
Tabelle 10: Untersuchte Bedingungen in jeden Versuch.	41
Tabelle 11: Zusammenfassung der verwendeten Messmethoden und Messgeräte.	43
Tabelle 12: Zusammensetzung des Ablaufs der Vorklärung der Kläranlage Steinhof.	45
Tabelle 13: Optische Trübung nach der Dosierung von Tanfloc® SG.	47
Tabelle 14: Optische Trübung nach der Dosierung von Tanfloc® SH.	51
Tabelle 15: Zusammensetzung des Zulaufs der Vorklärung der Kläranlage Steinhof.	54
Tabelle 16: Ergebnisse der analytische Untersuchungen vor und nach der Behandlung des Zulaufs der Vorklärung mit von Tanfloc® SH (300 mg/L).	60
Tabelle 17: Volumenbilanz nach der Filtration mit der Umkehrosmoseanlage.	61
Tabelle 18: Analytische Ergebnisse nach der Filtration mit der Umkehrosmose.	61
Tabelle 19: Abbau der oTR in jedem Mischungsverhältnis.	64
Tabelle 20: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von Mischungsverhältnis.	64
Tabelle 21: Eliminierung von Phosphat, Magnesium, Ammonium und Calcium in Prozent.	67
Tabelle 22: Fällproduktmenge, theoretische Fällproduktmenge und Reaktionsleistung aus den betrachteten Mg:P-Verhältnissen.	68
Tabelle 23: Eliminierung von Phosphat, Magnesium, Ammonium und Calcium.	70
Tabelle 24: Fällproduktmenge, stöchiometrische Fällproduktmenge und Reaktionsleistung aus jeder Mg:P-Verhältnis.	71
Tabelle 25: Bilanz von Phosphat, Magnesium und Calciumverbindungen.	72

Tabelle 26: Unterschiedliche Verfahren der konventionellen Kläranlage und in den kombiniertes Verfahren.....	73
Tabelle 27: Energiebedarf für die Verfahrensstufe Vorklärung, Deni-und Nitrifikation und Nachklärung.	74
Tabelle 28: Energiebedarf und Kosten für die für die Vorklärung, Deni-und Nitrifikation und Nachklärung für 275.000 Einwohner.	75
Tabelle 29: Kosten für die Phosphorelimination der betrachteten Anlage.	75
Tabelle 30: Elektrischer und thermischer Energiegewinn der betrachteten Kläranlage.	76
Tabelle 31: Theoretischer Gewinn durch den Rückgewinnung von Phosphor in Form von MAP.	77
Tabelle 32: Kosten für die Einstellung des Mg:P Verhältnisses.....	78
Tabelle 33: Theoretische Kosten für die Umkehrosmose für die angenommene Kläranlage mit den Anlage der Firma Lenntech model BWRO.....	79
Tabelle 34: Elektrischer und thermischer Energiegewinn aus dem erzeugten Gas aus der Schlammbehandlung des kombinierten Verfahrens.	80
Tabelle 35: Theoretische Entstehung von Gas aus einem UASB-Reaktor nach [37] für den kombinierten Verfahren.	81
Tabelle 36: Gewinn aus der Gasverbrennung aus dem angenommenen UASB-Reaktor.....	81
Tabelle 37: Vergleich der Kosten der ausgewählten Verfahrensschritte in der konventionellen Kläranlage mit denen und in des kombinierten Verfahrens.	82

Abkürzungsverzeichnis

AFS	abfiltrierbare Stoffe
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
d.h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normen
elim.	eliminiert
EW	Einwohnerwert
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
MF	Mikrofiltration,
NF	Nanofiltration
oTR	organische Trockenrückstand
oTS	organische Trockensubstanz
Pges.	gesamt Phosphor
theor.	theoretisch
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
UASB-Reaktor	Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor
UF	Ultrafiltration
z.B.	zum Beispiel
zug.	zugeführt

Verwendete Symbole (Einheiten)

€	Euro
°C	Grad Celsius
a	Anno (Jahr)
d	Tag
g	Gramm
h	Stunde
J	Joule
kg	Kilogramm
kWh	Kilowattstunde
L	Liter
m	Meter
Mg	Megagramm
mg	Milligramm
MJ	Megajoule
mL	Milliliter
t	Tonne

1 Einleitung

Aus Gründen des Umweltschutzes ist die Rückgewinnung von Ressourcen und Energie aus Abfällen eine dringende Aufgabe für die moderne Gesellschaft.

Die steigende Knappheit von Rohstoffen, wie z.B. Nährstoffe für die Landwirtschaft, verlangen kreative und neuartige Lösungsansätze.

Ein Beispiel einer essentiellen Ressource für die Landwirtschaft ist Phosphor. Natürliche Phosphorquellen sind begrenzt und seinen Preis ist in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Als Alternative für natürliche Quellen, kann Phosphor aus kommunalen Abwässern in Form von **MAP** (**M**agnesium-**A**mmonium-**P**hosphat) zurückgewonnen werden. MAP wird auch Struvite genannt und erscheint in der Natur als Magnesium-Ammonium-Phosphat-Hexahydrat. Struvite ist ein wertvolles Düngemittel und wird von Pflanzen schnell aufgenommen. Im Vergleich zu Klärschlämmen, ist seine Lagerung unproblematisch und es ist Geruchlos.

Ziel dieser Arbeit ist es ein kombiniertes Verfahren zur Abwasserbehandlung zu untersuchen, dass sich dadurch auszeichnet, dass gleichzeitig MAP und Biogas gewonnen werden. Zudem ist die technische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit des Verfahrens zu analysieren. Dieses kombinierte Verfahren könnte dann zukünftig das Belebtschlammverfahren in konventionellen Kläranlagen ersetzen. Eine konventionelle kommunale Kläranlage besteht aus folgende Verfahrensschritten (siehe Abbildung 1):

- Rechen;
- Fett- und Sandfang;
- Vorklärung;
- Nitrifikation und Denitrifikation durch Belebungsbecken;
- Nachklärbecken
- Schlammbehandlung

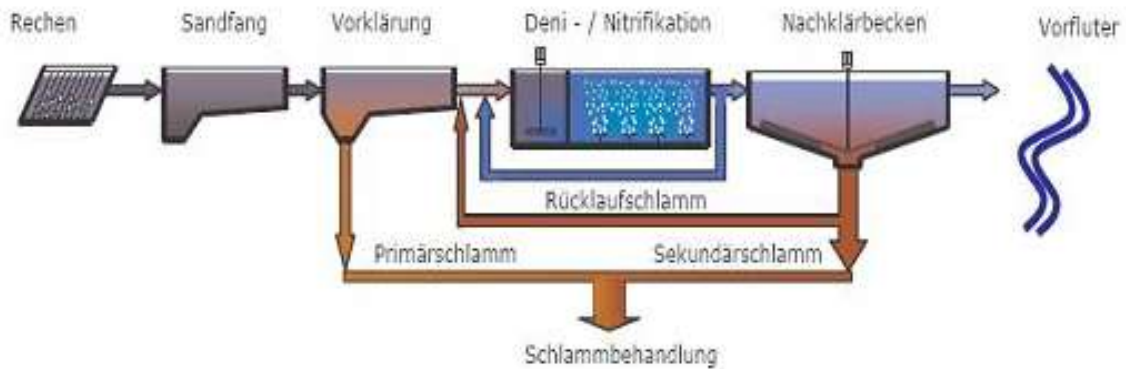


Abbildung 1: Schema einer konventionellen kommunalen Kläranlage.

Für Anlagen größer als 100.000 Einwohner ist auch eine Phosphorelimination durchzuführen. Dieser kann durch eine Fällung mit Metallsalzen wie z.B. Eisendreichlorid (FeCl_3) oder Aluminiumsulfat. Phosphor kann auch durch einen biologischen Prozess eliminiert werden. In dem kombinierte Verfahren kann Phosphor durch die MAP-Fällung aus dem Abwasser entfernt und zurückgewonnen werden

Das kombinierte Verfahren ersetzt die Deni- und Nitrifikationsbecken und behandelt den Schlamm mit einem konventionalen Faulbehälter und einem **UASB-Reaktor** (**U**pflow **A**naerobic **S**ludge **B**lanket **R**eactor). Das kombinierte Verfahren besteht aus folgenden Verfahrensschritten (siehe Abbildung 2):

- Rechen;
- Sandfang;
- Vorklärung;
- Flockung mit einem organischem Flockungsmittel und Sedimentation;
- Membranfiltration mittels Umkehrosmose;
- MAP-Fällung;
- Biogaserzeugung durch UASB-Reaktor;
- Schlammbehandlung in normalen Faulbehälter.

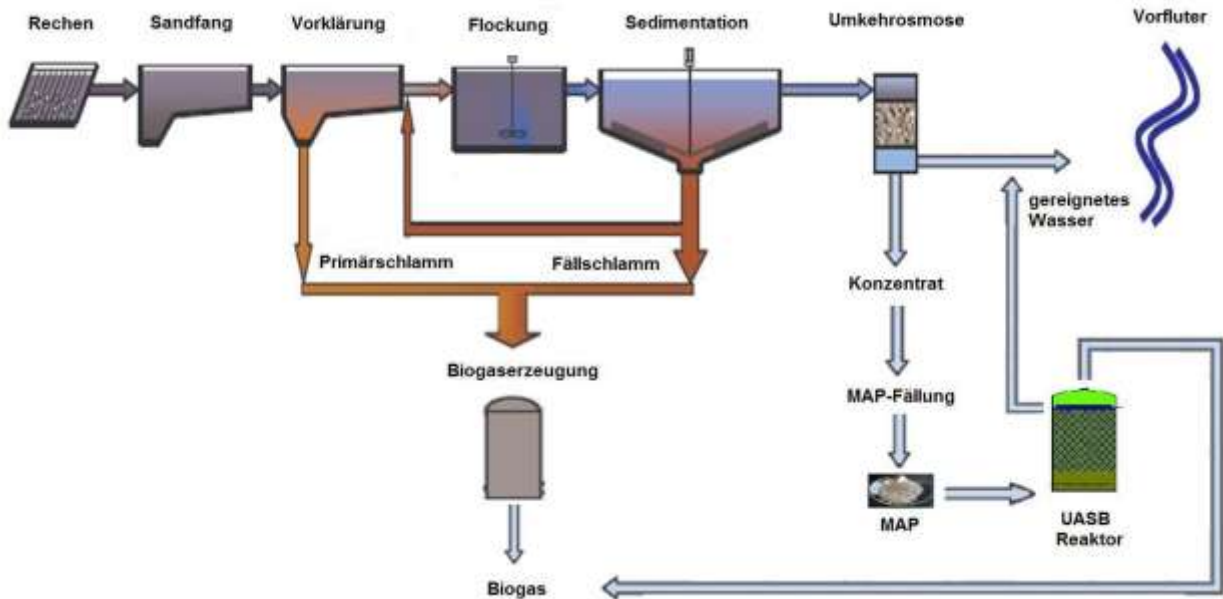


Abbildung 2: Schema des kombiniertes Abwasserbehandlungsverfahrens.

Das kombinierte Verfahren wurde im Labormaßstab von der Schritt Flockung untersucht. Das in den Untersuchungen verwendete Abwasser wurde dem Klärwerk nach der Vorklärung entnommen. Die Flockung wurde im Labor mit Hilfe eines organischen Flockungsmittels simuliert. Das eingesetzte Flockungsmittel wird aus der Baumrinde der schwarze Akazie hergestellt und ist nach Herstellerangaben vollständig abbaubar, sodass der resultierenden Schlamm für Biogaserzeugung verwendet werden kann.

Der resultierenden Schlamm wird im Sedimentationsbecken getrennt. Nach der Sedimentation, wird der Überlauf in eine Umkehrosmose eingeleitet. Das primäre Ziel der Flockung ist es, die Feststoffe welche die Membranen der Umkehrosmose verstopfen können, zu entfernen. Das Biogasbildungspotenzial des resultierenden Schlamms wurde mit Hilfe eine Batchanlage im Labormaßstab untersucht.

Ziele der Umkehrosmose ist es gereinigtes Wasser (Permeat) und ein Konzentrat mit einer möglichst hohen Konzentration an Phosphor (in Form von Phosphat), Magnesium und Stickstoff (in Form von Ammonium) zu erzeugen. Aus diesem Konzentrat soll der Phosphor durch eine MAP-Fällung zurückgewonnen werden.

Das weiteren ist geplant, den resultierenden Überlauf der MAP-Fällung in einen UASB-Reaktor zu behandeln und dadurch Biogas zu erzeugen. Laborversuche mit dem

UASB-Reaktor waren nicht Teil dieser Arbeit, jedoch wurde das Potenzial des Schlammes für die Biogaserzeugung geschätzt.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der untersuchten Prozessschritte – Flockung, Membranfiltration mittels Umkehrosmose, Biogasproduktion und MAP-Fällung - beschrieben.

2.1 Flockung

Als *Flockung* wird die Agglomeration ungelöster Partikel und damit die Entstehung von gut absetzbaren Aggregaten bezeichnet. Hierbei werden diese Partikel durch *Fällung* der gelösten Ionen (z.B. Metalle) oder anderer gelöster Stoffe in ungelöste oder partikuläre Form überführt. Diese Prozesse können spontan oder mit dem Einsatz von Fällungs- oder Flockungsmitteln erfolgen. Die Zusammenballung der unlöslichen Partikel erfolgt aufgrund ihrer elektrischen Ladung. Die Partikel im Abwasser sind Anionisch und weisen somit negative Ladungen auf. Das Flockungsmittel (Polymer) ist Kationisch und weist damit positive Ladungen auf. In Abbildung 3 ist die Flockenbildung nach der Zugabe von Fäll- und Flockungsmitteln dargestellt.

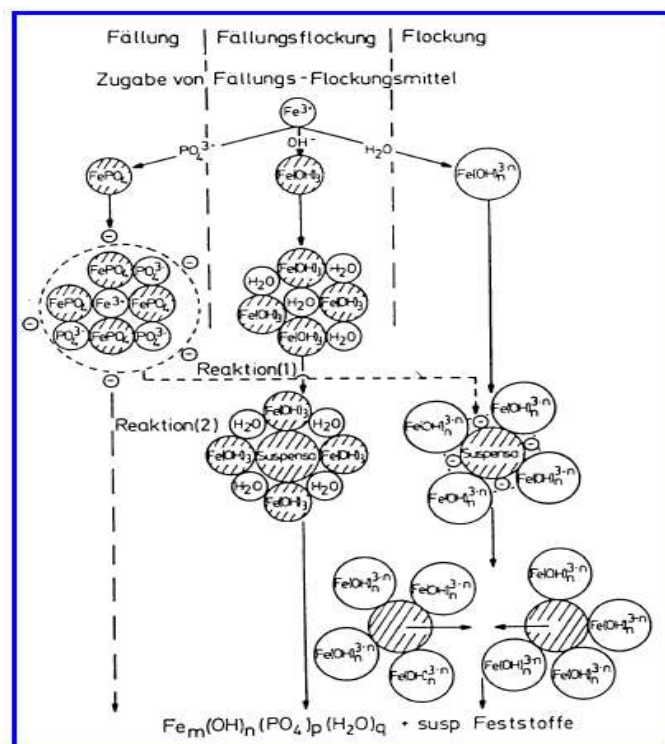


Abbildung 3: Flockenbildung nach der Zugabe von Fällungs- und Flockungsmitteln [18].

Generell besteht eine Fällungs-/Flockungsanlage von vier Becken:

- Fällungsbecken,
- Flockungsbecken,
- Absetzbecken und
- Neutralisationsbecken (falls die Reaktion in einem bestimmten pH-Wert erfolgen muss).

Die Rückführung eines Teilstromes des im Absetzbecken abgetrennten Schlammes in den Flockungsreaktor verbessert die Ausbildung der Flocken und damit ihre Absetzbarkeit. Ein Schema einer technischen Flockungsanlage ist in Abbildung 4 dargestellt.

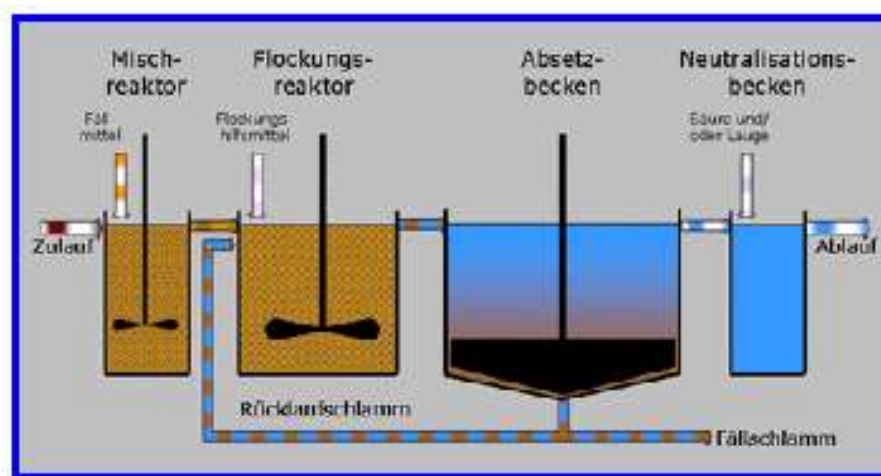
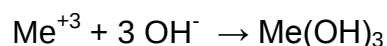


Abbildung 4: Schema einer technischen Flockungsanlage [14].

In der Abwassertechnik wird die Fällung und Flockung zur Entfernung von Metallen, Phosphaten und biologisch schwer abbaubaren organischen Verbindungen (z.B. Huminstoffe) verwendet.

Als Beispiel kann die Fällung vom dreiwertigen Metall mit Hydroxylionen erwähnt werden:

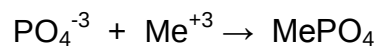


Me^{+3} = Dreiwertiges Metallion, in Wasser gelöst

OH^- = Hydroxylionen, gelöst

$\text{Me}(\text{OH})_3$ = Metallhydroxid, schwerlöslich

Phosphate können mit Hilfe dreiwertiger Metall entfernt werden, wie dargestellt:



PO_4^{-3} = Phosphation, gelöst

Me^{+3} = Dreiwertiges Metallion, in Wasser gelöst

MePO_4 = Metallphosphat, schwerlöslich

Für die Phosphatfällung in der kommunalen Abwasserbehandlung wird als dreiwertiges Metallquelle sehr häufig FeCl_3 eingesetzt.

Viele Fällungsreaktionen sind stark von pH-Wert oder der Temperatur abhängig. Außer diesen beiden Einflussgrößen ist wesentlich die für die Reaktion erforderliche Dosierung an Fällungsmitteln zu kennen. Diese kann mithilfe eines Reihentrührgeräts und verschiedenen Fällungsmitteldosierungen bestimmt werden. Der Versuch zur Bestimmung der Flockungsmitteldosierung wird im Kapitel 3 beschrieben.

2.1.1 Flockungsmittel Tanfloc®

Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Flockung das Flockungsmittel Tanfloc® eingesetzt. Tanfloc® ist ein organisches kationisches Polymer, das von der brasilianischen Firma TANAC entwickelt wurde. Es wird aus Extrakten der Baumrinde der schwarzen Akazie hergestellt, es enthält keine Metalle und ist nach Herstellerangaben vollständig abbaubar. Der Rohstoff für die Herstellung von Tanfloc® ist der Mimoseextrakt, eine Mischung von Polyflavonoiden und weitere Substanzen wie Zuckern und Pflanzengummi. Polyflavonoide können verschiedene Polymerisationsgraden aufweisen, wodurch das Molekulargewicht des Endproduktes aus der Flockung stark variieren kann [19].

Tanfloc® besitzt ein niedriges Molekulargewicht (ca. 1.000 bis 2.000 g/mol) und kann als Koagulationsmittel, Flockungsmittel oder Flockungshilfsmittel (in Kombination mit Fällungsmitteln wie z.B. mit Aluminiumsulfat, Eisenchlorid, etc.) eingesetzt werden. Tanfloc® verändert nicht den pH-Wert des zu behandelten Abwassers und kann in einem pH-Bereich von 4,5 bis 8,0 eingesetzt werden [19]. Dies ist wirtschaftlich sehr vorteilhaft, da ein Neutralisationsbecken bzw. Neutralisationsmittel nicht mehr nötig sind. Aktuelle Versuche mit Abwasser aus der Papierindustrie, haben gezeigt, dass die

Behandlung mit Tanfloc® um bis zu 30% kostengünstiger in Vergleich zu anderen Chemikalien sein kann [19].

Der Einsatz von Tanfloc® wird für folgende Einsatzbereiche empfohlen:

- Abwasser aus der Metallurgie, Papierindustrie, Gerbereien, Lebensmittel- und Chemieindustrie;
- Petrochemische Industrie;
- Keramik Industrie, für die Rückgewinnung von Glasuren und Trennung von Ton;
- Trinkwasseraufbereitung;
- Kommunalen Abwasserbehandlung.

Die Eigenschaft als Flockungsmittel von Tanfloc® ergibt sich aus dem kationischen Charakter und aus der Aminogruppe, die in wässriger Lösung die Ionenladungen im Abwasser neutralisiert. Diese Aminogruppe ist nicht eine ursprüngliche Charakteristik, sondern eine Modifizierung, die eingefügt wurde, mit dem Ziel, mit den Kolloiden im Abwasser zu reagieren und damit die elektrischen Ladungen der Oberfläche der Kolloiden zu destabilisieren.

Die allgemeine Formel von Tanfloc® ist in Abbildung 5 dargestellt.

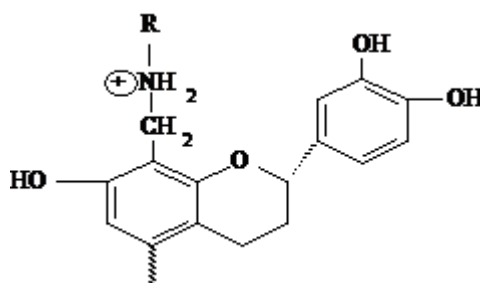


Abbildung 5: Allgemeine Formel von Tanfloc® [19].

Die erforderliche Dosierung an Tanfloc® ist mit den Abwassercharakteristika verbunden und variiert je nach Herkunft, so dass es sehr schwierig ist, die genaue erforderliche Dosis von Flockungsmittel ohne vorherige Laboruntersuchungen zu determinieren. Die Wirksamkeit von Tanfloc® wurde für folgende Industrieabwässer erfolgreich geprüft:

- Metallurgie (Galvanik) – entfernt Metallionen wie Fe, Cr, Ni, Cu etc.- mit einer Dosis die von 70 bis 200 mg/L variiert.
- Textilien – entfernt Farbe mit einer Dosis von 150 bis 200 mg/L.

- Petrochemische Industrie – Tanfloc® wird üblicherweise in der biologische Stufe vor der Schlammentwässerung eingesetzt. Es bleibt im geschlossenen Kreis und hat keine toxische Wirkung auf die Biologie. Hier werden Dosen von 10 bis 25 mg/L eingesetzt.

Tanfloc® wird zurzeit in der Schwein- und Geflügelproduktion zur Abwasserbehandlung untersucht [19].

Zusammengefasst kann man behaupten, dass Tanfloc® zeigt somit ein breites Einsatzspektrum und kann andere Flockungsmitteln wie Aluminium- und Eisensalze ersetzen [19].

In der kommunalen Abwasserbehandlung ist es möglich Tanfloc® auch für Abwässer mit einer hohen organischen Fracht anzuwenden. Der resultierende Schlamm enthält eine große CSB-Konzentration und sehr geringe Schwermetallkonzentrationen, so dass der Schlamm ohne weitere Behandlungen für die Biogasproduktion weiterverwendet werden kann [19].

2.2 Membranfiltration mittels Umkehrosmose

Eine Membran ist im Allgemeinen als ein flächenhaftes Gebilde zu verstehen, welches zwei Phasen voneinander trennt. Die treibende Kraft für diese Trennung kann aus einem Druck-, Konzentrations-, Temperatur- oder Elektronenpotenzialunterschied resultieren [1]. Membranverfahren sind rein physikalische Trennverfahren und haben den Vorteil, dass die zu trennenden Komponenten weder chemisch, thermisch oder biologisch verändert werden.

Bei der Membranfiltration wird der Zulauf von der Membran in zwei Ströme getrennt. Der Strom der durch die Membrane fließt wird als „Permeat“ oder „Filtrat“ genannt. Der zurückbehaltene Anteil wird als „Konzentrat“ oder „Retentat“ bezeichnet [2].

Die Membranverfahren unterscheiden sich hinsichtlich Partikeldurchmesser und der Antriebskraft die verwendet werden muss. Die Wahl des verwendeten Verfahrens ist von der Abwasserzusammensetzung und vom Trennungsziel abhängig. In Abbildung 6 sind die verschiedenen Molekulargewichte und Partikelgrößen dargestellt, die durch **Mikrofiltration (MF)**, **Ultrafiltration (UF)**, **Nanofiltration (NF)** und Umkehrosmose getrennt werden können.

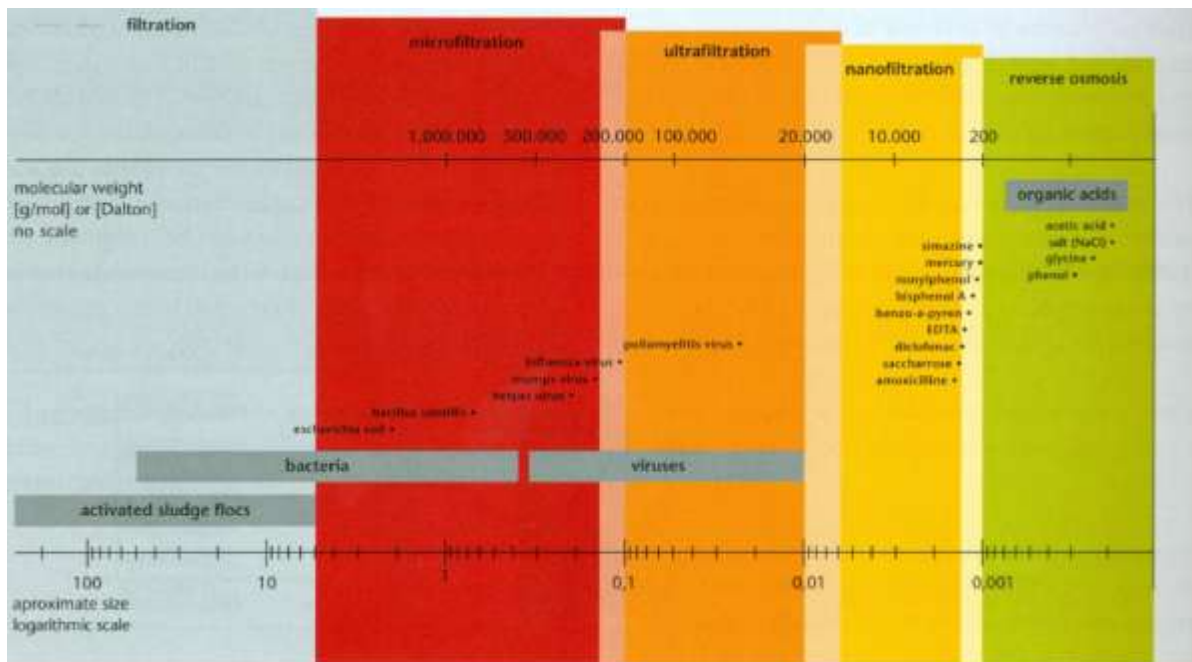


Abbildung 6: Molekulargewichte und Partikelgrößen die durch die verschiedenen Membranfiltrationsverfahren getrennt werden können [2].

Für jedes Verfahren ist eine bestimmte Druckdifferenz für die Trennung erforderlich. Tabelle 1 zeigt die erforderliche Druckdifferenz über der Membran und die Anwendungsmöglichkeiten für die jeweiligen Membranverfahren.

Tabelle 1: Erforderlichen Druckdifferenz und Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Membranverfahren [2].

Membranverfahren	Trennungsphase	Erforderlicher Druckunterschied	Anwendung
Mikrofiltration	flüssig/fest	0,1 – 3 bar	Trennung von Feststoffen in Suspensionen
Ultrafiltration	flüssig/flüssig	0,5 – 10 bar	Trennung von makromolekularen Stoffen oder Kolloiden, Desinfektion
Nanofiltration	flüssig/flüssig	2 – 40 bar	Trennung von gelösten organischen Molekülen und anorganischen polyvalenten Ionen
Umkehrosmose	flüssig/flüssig	5 – 70 bar * * in besonderen Fällen bis zum 120 bar	Trennung von organischen Molekülen und allen Ionen

2.2.1 Membranmaterialien, Struktur und Morphologie

Membranen können aufgrund ihrer Herkunft, ihres Material, ihrer Morphologie und ihrer Struktur sowie ihrer Herstellungsverfahren eingeordnet werden. Abbildung 7 zeigt die Einordnung von Membranen nach Rautenbach [3].

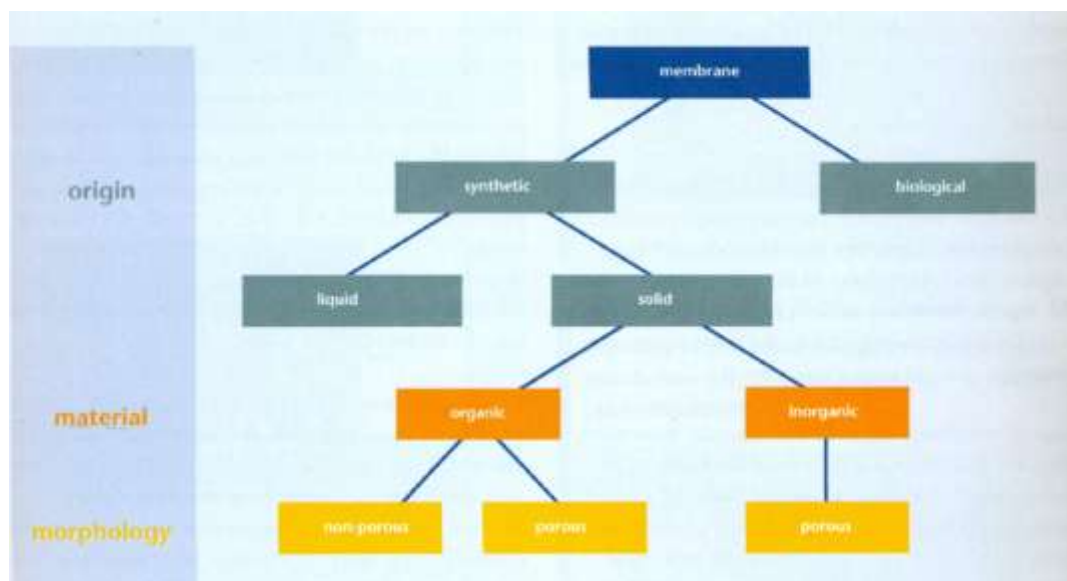


Abbildung 7: Einordnung von Membranen [3].

In der Abwasserbehandlung werden nur feste, synthetische Membranen eingesetzt [2].

Abhängig von den zum Membranaufbau verwendeten Materialien werden Membranen in organische und anorganische Membranen unterteilt.

Organische Membranen

Zu den organischen Membranmaterialien gehören Zellulose, Zelluloseazetat, Polyacrylnitril, Polyethersulfone, Polypropylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamid und Polysulfon.

Anorganische Membranen

Zu den anorganischen Membranmaterialien gehören Keramiken, Aluminium, Edelstahl, Glas und faserverstärkter Kohlenstoff.

2.2.2 Selektivität, Kapazität und Permeabilität

Wichtige Eigenschaften bei der Membranauswahl sind die *Selektivität*, die *Kapazität* und die *Permeabilität* der verschiedenen Membranen. Unter Selektivität wird die Fähigkeit der Membran verstanden zwischen Komponenten einer Lösung zu differenzieren und zu trennen. Die *Kapazität* ist der Durchfluss L unter spezifischen Betriebsbedingungen und ist als die volumetrische Durchflussrate pro Oberflächeneinheit A definiert:

$$\text{Kapazität} : \frac{L}{A} \left[\frac{m}{h} \right].$$

Die Permeabilität ist der Quotient von Durchfluss und anliegender Druckdifferenz [2]:

$$\text{Permeabilität} = \frac{\text{Durchfluss}}{\text{Druckdifferenz}} \left[\frac{m^3}{h \cdot bar} \right]$$

2.2.3 Betriebsarten

Im Prinzip gibt es zwei Betriebsarten bei der Filtration:

- Dead-End oder Statische Filtration
- Cross-Flow (Kreuz oder Querstrom) oder Dynamische Filtration

Der Cross-Flow Betrieb wird bei der Nanofiltration und der Umkehrosmose eingesetzt. Bei Ultra- und Mikrofiltration sind beide Betriebsarten möglich [5].

Die Membranen werden in Aggregaten angeordnet. Diese Aggregate werden als Module bezeichnet. Die meisten Module sind als 3-End-Module konzipiert, d.h. für einen Eingangsstrom und zwei Ausgangsströme, wie in Abbildung 8 dargestellt.

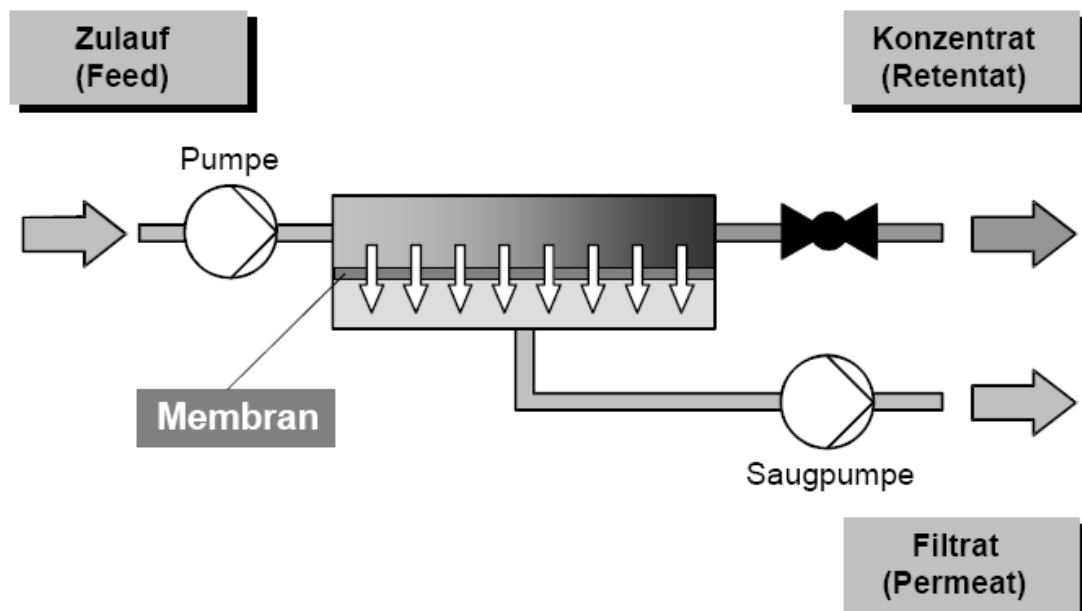


Abbildung 8: Prinzipieller Aufbau eines Membranmoduls [4].

2.2.4 Modularten

Es gibt heute viele verschiedene Arten von Membrananlagen: Wickelmodule, Hohlfasermodule, Plattenmodule, Rohrmodule, Kassetten, etc. [6].

Einige Beispiele von Modularten für die unterschiedlichen Membranarten sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Membranen- und Modularten.

Membranart	Rohrmembran	Flachmembran
Modulart	Rohrmodul Kapillarmodul Hohlfasermodul	Wickelmodul Kissenmodul Plattenmodul Scheibenmodul

In den Vorversuchen dieser Arbeit wurden Plattenmodule eingesetzt. In der eingesetzte Umkehrosmose befanden sich auch Plattenmodule. Dieses Modulart wird im Abschnitt 2.2.5 beschrieben.

2.2.5 Plattenmodul

Plattenmodule werden in der Umkehrosmose, Ultrafiltration und Pervaporation eingesetzt. Wesentliche Elemente sind bei allen Konstruktionen:

- die Flachmembran
- die Platte / Permeatspacer zur Membranabstützung
- die Platte / Feedspacer zur feedseitigen Strömungsführung.

Die einzelnen Flachmembranen werden jeweils mit einer Platte abgestützt und zu Stapeln zusammengefasst. Abbildung 9 zeigt das Beispiel ein Plattenmodul der Firma Kubota.

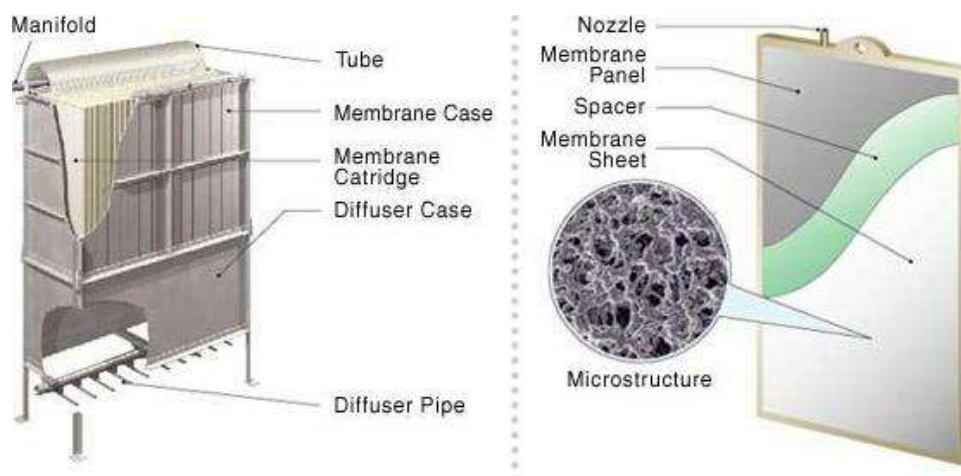


Abbildung 9: KUBOTA Submerged Membrane Unit (eingetauchte Membranmodul) und Flat Plate Membrane Cartridge (Plattenmembrankassette) [7].

2.2.6 Betriebsprobleme

Kommunale und industrielle Abwässer enthalten organische und anorganische Partikel. Nach längeren Filtrationszeiten bilden diese Partikel eine Deckschicht an der Membranoberfläche. In Einzelfällen kann solch eine Deckschicht günstig für die Filtration sein, da sie kann die Reinigungsgrad erhöhen kann. In den meisten Fällen jedoch ist die Deckschicht unerwünscht, da sie den Permeatfluss reduziert und dadurch die Leistung der Membran reduziert [2].

Eine Erhöhung des Filtrationswiderstandes bei der Nanofiltration sowie der Umkehrosmose ist die Folge der Aufkonzentration von polarisierten organischen Stoffen. Dieser Effekt nimmt mit der Filtrationsdauer zu. Erhöhte Filtrationswiderstände aufgrund von Adsorption und Porenverstopfung können nicht durch Maßnahmen wie Rückspülung oder ähnliches reduziert werden, so dass nach schweren Porenverstopfungen die Membran getauscht werden muss. Die Bildung von Deckschichten kann durch die Erhöhung der Ablaufgeschwindigkeit oder durch die intervallweise Rückspülung mit Permeat reduziert, oder sogar rückgängig gemacht werden [8].

Die Bildung von Deckschichten kann verschiedenen Ursachen haben. Die Ursache determiniert die Komposition der Schicht. Die Deckschichten können als:

- biologisches fouling (in Kürze: biofouling),
- kolloidales fouling oder
- scaling

charakterisiert werden [9].

Die Tabelle 3 fasst die Substanzen zusammen, die die drei Arten von Deckschicht verursachen können:

Tabelle 3: Bildung von Deckschichten in der Membranfiltration [9].

Fouling		Scaling (Kristallisation)
Biofouling	Kolloidales fouling	
• Keime • Bakterienwachstum wegen Nährstoffangebot im Zulauf (Feed) • Bildung von Schleim durch Mikroorganismen	• Kolloidale Kieselsäure und Silikate • Kolloidale Hydroxide (z. B. Fe and Mn) • Organische Kolloide (z. B. Huminstoffe, Eiweiße)	• CaSO_4 • CaF_2 • BaSO_4 • SiO_2 • $\text{Mg}(\text{OH})_2$

2.2.7 Biofouling

Unter Biofouling versteht man die Anlagerung von Mikroorganismen an der Membranoberfläche. Die kontinuierliche Zufuhr von Nährstoffen, die Bestandteile des Abwassers sind, führt zu starkem Mikroorganismenwachstum [10]. Die sich bildende Biomasse führt zu einer Deckschicht auf den Membranen die in regelmäßigen Abständen entfernt werden muss [11].

2.2.8 Kolloidales fouling

Die Akkumulation von Kolloiden verursacht einen Film von Schleim an der Membranoberfläche, die zu einer Reduzierung der Filtrationsleistung führt.

2.2.9 Scaling

Unter Scaling versteht man einen Beschichtungsfilm auf der Membranoberfläche, der von anorganischen Ablagerungen (Kristallisation) gebildet wird. Normalerweise treten diese nur mit Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen auf, wenn beispielsweise die Löslichkeitsgrenze von gelösten Salzen überschritten wird.

2.2.10 Erhaltung der Filtrationsleistung

Um die Membranleistung zu erhalten, muss die Deckschicht ständig entfernt werden. Die Tabelle 4 fasst die Methoden zur Verminderung und Entfernung von Deckschichten zusammen.

Tabelle 4: Methoden zur Verminderung und Entfernung von Deckschichten [2].

Vorbehandlung	Optimierung der Prozesskonfiguration	Konstruktivdesign	Reinigung
- Siebung - Vorfiltration - Abkühlen - Neutralisation - Fällung/Flockung	- Prozessdesign - Überlaufen - Rückspülung	- Membranmaterial - Struktur - Moduldesign - Modulkonzept	- Reinigungsmittel - Reinigungsintervall - Konzentration

Vorbehandlungsmethoden

Die Vorbehandlung für die Verwendung eines Membranreaktors findet in der Abwasserbehandlung in der mechanischen Stufe (Rechen, Sandfang und Vorklärung) statt. In dieser Stufe werden Stoffen entfernt, die den Filtrationsprozess stören können. Beispiele für solche Stoffe sind grobe Partikel, Fette und Fasern.

Die Vorbehandlungsmethoden sind aufgrund der Abwasserzusammensetzung auszuwählen. Es können mechanische, biologische und chemische Verfahren eingesetzt werden (siehe Tabelle 4). In den Versuche dieser Arbeit wurde als Vorbehandlung eine Flockung eingesetzt.

Reinigung

Wenn der gewünschte Permeatfluss nicht mehr wirtschaftlich durchführbar ist, muss ein von dem Membranenhersteller bestimmter Reinigungsplan durchgeführt werden. Bei

der Membranreinigung ist im Wesentlichen zu beachten, dass die Membranoberfläche nicht zerstört wird. Eine Wiederherstellung oder Erhöhung des Permeatflusses ist durch eine Reinigung mit einem membrankompatiblen Reinigungsmittel möglich [6]. Die Tabelle 5 stellt Beispiele von Reinigungsmitteln und ihre Anwendungen dar.

Tabelle 5: Beispiele von Reinigungsmitteln und ihre Anwendungen [2].

Zusammensetzung der Deckschicht	Eingesetzte Reinigungsmittel
Kalzium und/oder Magnesium Scaling	Säure, z.B. Essigsäure oder Zitronensäure
Metalloxide, anorganische Kolloiden	Säure, z.B. Zitronensäure
Organische Substanzen	Anionische Tenside, Oxidationsmitteln wie z.B. Hypochlorit, Wasserstoffperoxyd, alkalische Reinigungsmitteln wie Natronlauge
Bakterien und Keime	Desinfektionsmitteln, z.B. Hypochlorit, Biozid

Bei chemischen Reinigungsmitteln muss beachtet werden, dass einige Chemikalien unerwünschte Effekte auf die Qualität des Permeates haben können [6].

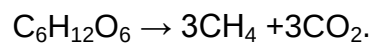
2.3 Biogasproduktion aus kommunalen Klärschlamm

Biogas - auch Erdgas und Faulgas genannt - wurde schon von den alten Chinesen und den feueranbetenden Parsen im alten Persien genutzt. Im Jahr 1776 wies der italienische Forscher Volta die Anwesenheit von Methan im Sumpfgas nach. Es dauerte noch fast 100 Jahre, bis Bechamp (1868) und Popoff (1873) den mikrobiellen Ursprung der Methanbildung erkannten.

Die Biogasgewinnung hat gegenüber der Verbrennung der Biomasse den Vorteil, dass die anaeroben Bakterien flüssige und feuchte Substrate abbauen können. Das bedeutet außerdem, dass die Biogasproduktion zur Energiegewinnung herangezogen werden kann [13].

Biogas entsteht aus der anaeroben Abbau von organischen Substraten durch Methanbildende Bakterien. Diese Mikroorganismen setzen die organischen Kohlenstoffverbindungen in Methan und Kohlenstoffdioxid um.

Als Beispiel kann den anaeroben Abbau von Glucose (durch Methanogenese) erwähnt werden. Die chemische Reaktion lautet:



Die üblicher Zusammensetzung von Faulgas ist etwa 65% CH₄ und 35% CO₂ [14].

Der anaerobe Abbau organischer Kohlenstoffverbindungen verläuft in vier Phasen ab:

- Hydrolyse
- Versäuerung
- Acetogenese
- Methanogenese

In der Hydrolyse erfolgt die Zerkleinerung höhemolekularer Substanzen wie Fetten, Kohlenhydraten und Proteinen in niedermolekulare Verbindungen wie Fettsäuren, Aminosäuren und Glycerin. Parallel dazu, in der Versäuerung, werden die organischen Verbindungen zu organischen Säuren umgesetzt. In den nachfolgenden Stufen Acetogenese und Methanogenese leben die Bakterien in enger Symbiose und erzeugen aus den organischen Säuren zunächst Acetate und anschließend die Endprodukte Kohlendioxid und Methan. Diese letzte zwei Stufen laufen zeitlich parallel nebeneinander ab [14].

2.3.1 Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbau

Es gibt verschiedene Faktoren, die Einfluss auf die Aktivität der methanbildenden Bakterien haben. Die wichtigsten sind: Temperatur, pH-Wert und Säurekapazität, Durchmischung, Substratzusammensetzung, Feststoffgehalt, Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff und Phosphor, Anwesenheit von Spurenelementen und von hemmenden und toxischen Stoffen (wie z.B. organische Säure, Nitrat, Ammoniumstickstoff und Schwermetalle).

Temperatur

Die optimale Temperatur für die Lebensvorgänge ist organismenspezifisch und kann je nach Organismenart unter 20 °C und bis zu über 80 °C betragen. Die Mikroorganismen werden je nach optimalen Temperaturbereichen unterteilt, wie folgt:

- Psychrophile Mikroorganismen (0 bis 20 °C),
- Mesophile Mikroorganismen (20 bis 45 °C) und
- Thermophile Mikroorganismen (45 bis 70°C).

Es gibt auch Organismen die zwischen 65 und 90 °C (Extremthermophile) und zwischen 85 e 110°C (Hyperthermophile) leben können [14].

Die meisten Methanbakterien sind den mesophilen Organismen zuzuordnen und sind - im Vergleich zu den fermentativen Methanbildern deutlich empfindlicher bei Temperaturschwankungen. Sie erreichen ihre maximale Stoffwechselaktivität bei Temperaturen zwischen 30 und 40°C und einige Methanbakterienstämme haben ihre optimale Temperatur zwischen 50 und 55°C [15].

pH-Wert

Die unbeschränkte Entwicklung der Mikroorganismen ist sehr abhängig vom optimalen pH-Wert. Das ist leicht verständlich, wenn die Enzymaktivität betrachtet wird. Der pH-Wert beeinflusst die Aktivität der Enzyme und damit die Geschwindigkeit des Bakterienwachstums und des Substratumsatzes. Je weiter der pH-Wert von dem enzymspezifischen Optimalen pH-Wert abweicht, desto geringer wird die Umsatzgeschwindigkeit. Bei einer Veränderung des pH-Wertes verschiebt sich auch das Dissoziationsgleichgewicht von einigen Substraten, z.B. NH_4^+ (löslicher Form) bzw. NH_3 (gasförmig).

Die anaeroben Bakterien sind sehr pH-Wert spezifisch. In der Literatur wird der Toleranzbereich dieser Bakterien zwischen 6,8 und 7,5 angegeben [16].

Durchmischung

Eine wesentliche Bedingung für eine hohe Abbauaktivität der Bakterien ist eine ausreichende Versorgung der aktiven Biomasse mit abbaubarem Substrat. Weil Bakterien nur gelöste Substanzen aufnehmen können, ist die Durchmischung essenziell für die Substratversorgung [15].

Substratzusammensetzung

Die Zusammensetzung des Substrates ist als maßgebliche Einflussgröße auf die sich ausbildende Biozönose auszusehen. Sie definiert das Milieuverhältnis der Biomasse, z.B. welcher pH-Wert erreicht wird und ob hemmende Konzentrationen bestimmter Abbauprodukte erreicht werden. Die Bakterienpopulation wird unter entsprechend optimierten Randbedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert, Durchmischung, etc.) einen maximalen Stoffumsatz erreichen, bis es zum Mangel lebensnotwendiger Nährstoffe (z.B. Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Spurenelemente) kommt [15].

Feststoffgehalt

Allgemein werden die Feststoffe in kommunalen Abwässern in organische oder anorganische Feststoffe unterschieden. Der anorganische Anteil besteht aus abbaubaren und mineralischen Substanzen. Um den organische Anteil der Feststoffe zu bestimmen sind im Bereich der Klärschlämme die Parameter oTR (organische Trockenrückstand) und oTS (organische Trockensubstanz) gebräuchlich. Diese Parameter werden durch Verglühen von Proben bestimmt. Zur Bestimmung des Parameters oTS wird die Probe mit einem „aschefreien“ Filter filtriert und dieser wird verglüht. Bei der oTR-Wert Bestimmung wird statt des Filtrationsschrittes eine Schlammprobe definierten Volumens in einem Tiegel vor dem Verglühen getrocknet. Der Unterschied besteht in den zusätzlich in der Trockenmasse enthaltenen Salze beim Parameter oTR, so dass höhere Werte erreicht werden. Diese Parameter sind sehr wichtig bei der Bestimmung der spezifischen Gasproduktion. Sie wird meistens in Liter pro Kilogramm oTR zugerührt oder Liter pro Kilogramm oTR abgebaut ausgedrückt wird [14].

Inden [16] und Kapp [17] haben den Einfluss des Feststoffgehaltes auf den Verlauf der Schlammfaulung untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass es bis zu einen Feststoffgehalt von 10% keinen signifikanten Einfluss gibt [15]. Abbildung 10 zeigt die Auswirkungen verschiedener Feststoffgehalte auf die spezifische Gasproduktion.

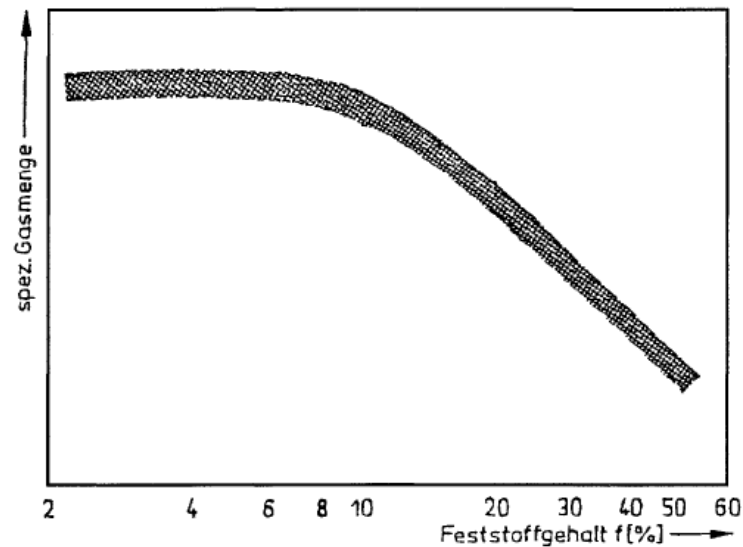


Abbildung 10: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die spezifische Gasproduktion [16].

Verhältnis von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor

Bei anaeroben Verfahren wird im Vergleich zu aeroben Prozessen, bezogen auf die abgebaute organische Substanz, sehr viel weniger Biomasse gebildet. Der Bedarf an Nährstoffen für die anaeroben Bakterien ist auch geringer als bei den aeroben Mikroorganismen. Für den anaeroben Abbau liegt das Mindestnährstoffverhältnis Kohlenstoff: Stickstoff: Phosphor C:N:P bei ca. 800: 5: 1 [24]. Dieses Verhältnis verdeutlicht, dass bei dem Abbau von Kohlenstoff nur geringe Mengen an Stickstoff und Phosphor eliminiert werden. Damit sind die auch die Abflusswerte an Stickstoff und Phosphor in Anaerobanlagen dementsprechend hoch. Dieses Abwasser muss noch weiter behandelt werden, sodass die Nachschaltung einer aeroben Reinigungsstufe sinnvoll sein kann. Sinnvoll kann aber auch die Rückgewinnung von Phosphor in Form von MAP sein. Dieses Verfahren wird im Abschnitt 2.4 beschrieben.

Hemmende und toxische Stoffe

Unter Hemmung wird im weiteren eine reversible Veränderung der kinetischen Parameter der beteiligten Bakterien verstanden und unter Toxizität wird eine irreversible Abtötung von aktiven Bakterien verstanden [15]. Bei der Hemmung können zwei unterschiedliche Arten auftreten: die nicht-kompetitive Hemmung (häufigster Fall) und die kompetitive Hemmung.

In der nicht-kompetitiver Hemmung wird die maximale Wachstumsgeschwindigkeit der Mikroorganismen herabgesetzt und damit auch die maximale Abbaugeschwindigkeit. Ein Beispiel von nicht-kompetitiver Hemmung ist der Substratmangel.

Kompetitive Hemmungen werden von Substanzen verursacht die von den Mikroorganismen als Substrat erkannt werden aber die nicht abgebaut werden können. Ein Beispiel für eine kompetitive Hemmung ist eine erhöhte Konzentration an Schwefelverbindungen.

Die häufigste Hemmung in der Methanproduktion ist die Überproduktion von organischen Säuren. Dies führt zu der Senkung des pH-Wertes und somit zur Hemmung oder sogar zum kompletten Abtötung der Bakterienpopulation.

Hohe Nitrat sowie Ammoniumgehalte führen zu einem Verlust der Methanbildungskapazität da der organische Kohlenstoff als Denitrifikationssubstrat abgebaut wird und gleichzeitig die oxidierten Verbindungen zu einer Anhebung des Redox-Potenzials führen.

Schwermetalle wirken nicht unbedingt toxisch, sondern können auch in geringen Konzentrationen als wichtige Nährstoffe stimulierend auf die Mikroorganismenaktivität einwirken (siehe auch Abschnitt „Spurenelemente“). Für den praktischen Betrieb sind folgende Schwermetalle relevant: Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Chrom (Cr), Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd), Blei (Pb) und Zink (Zn) [15].

Es gibt auch eine Reihe von Giftstoffen, die schon in sehr geringen Konzentrationen hemmend bzw. toxisch auf die Methanbildung wirken. Zu diesen Stoffen gehören z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, Cyanide, Desinfektionsmittel (z.B. Chlor- und Phenolverbindungen) und Biozide (Kühlkreisläufe).

Spurenelemente

Als Spurenelemente werden die Elemente bezeichnet, die in Spurenkonzentrationen auftreten, als Nährstoffe wirken und für den normalen Ablauf der Lebensvorgängen wichtig sind. Der Mangel an Spurenelementen führt zu einer Limitierung des Wachstums. Einige Spurenelementen können in hohen Konzentrationen hemmend oder toxisch wirken (z.B. Schwermetalle). Zu den wichtigsten Spurenelementen für anaerobe Prozesse gehören: Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Selen, Molybdän, Jod, Nickel, Arsen und Fluor. Neben diesen Elementen sind auch Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kalium, Calcium und Magnesium von Bedeutung [15].

Klärschlammarten

Klärschlamm ist ein Produkt der Abwasserbehandlung. Die Schlammarten werden danach definiert wie sie in Abhängigkeit vom Abwasserreinigungsprozess entstehen. Nach DIN 4045 (1985) wird Klärschlamm in fünf Arten unterteilt: Primärschlamm, Sekundärschlamm, Tertiärschlamm, Rohschlamm und stabilisierter Schlamm oder Faulschlamm.

Primärschlamm entsteht in der mechanischen Stufe der Abwasserbehandlung, aus der Abtrennung absetzbar Stoffe aus dem Abwasser. Kommunalen Primärschlamm ist von grauschwarz über graubraun bis gelb und enthält leicht erkennbare Bestandteile wie Kot, Gemüse- und Obstreste, Toilettenpapier, etc.

Sekundärschlamm entsteht in der biologischen Stufe der Abwasserbehandlung, unabhängig vom Verfahren (z.B. Belebungsverfahren, Biofilteranlagen, etc.) und besteht hauptsächlich aus Bakterienmasse. Sekundärschlamm wird auch Überschussschlamm oder Tropfkörperschlamm genannt.

Tertiärschlamm resultiert durch den Einsatz von Fällungsmitteln (der Schlamm ist das gesamte Fällprodukt). In der kommunalen Abwasserbehandlung entsteht Tertiärschlamm meistens aus der Phosphatfällung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen.

Rohschlamm ist eine Bezeichnung für eine beliebige Mischung von Primär-, Sekundär- und Tertiärschlamm, die in einer Kläranlage zur Behandlung anstehen. Allgemein es ist ein Begriff für Schlämme vor der Stabilisierung.

Stabilisierter Schlamm sind alle Schlämme, die durch einem Stabilisierungsverfahren im Rahmen einer geordneten Schlammbehandlung behandelt wurden.

Faulschlamm ist eine Bezeichnung für Schlämme, die in einer Anaerobanlage behandelt bzw. stabilisiert wurde. Gut ausgefauter Schlamm ist in aller Regel schwarz und riecht erdig.

Klärschlammstabilisierung durch anaeroben Prozessen

Anaerobe Stabilisierung – oder auch kurz „Faulung“ genannt – ist der biologische Abbau organischer Stoffe durch Methanbakterien in einem kontinuierlichen Vorgang. In der Faulung werden ca. 50% der im Rohschlamm enthaltenen organischen Stoffe abgebaut. Damit ergibt sich eine wesentliche Volumenabnahme. Bei dem Prozess entsteht Faulgas (eine Mischung von Kohlenstoffdioxid, Methan, Wasserstoff und Spurengasen). Die enthaltenen Pathogene (Keime, Wurmeier) und Unkrautsamen werden vermindert.

Ausführung der Biogasproduktion

Die Biogasproduktion kann durch Faulung in einem ein- oder zweistufigen Verfahren erfolgen. Der Unterschied besteht in der Durchführung einer Hydrolyse als erste Stufe bei dem zweistufigen Verfahren. Durch das zweistufige Verfahren ergeben sich folgende Vorteile:

- Besseres Stabilisierungsergebnis
- Geringes erforderliches Gesamtvolumen
- Konzentrationsausgleich in der ersten Stufe
- Bessere Reaktionsmöglichkeiten bei Giftstößen
- u.a.

Als Nachteile des zweistufigen Verfahrens sind zu nennen:

- Größere Aufwand bei der maschinellen Ausrüstung von zwei Faulbehältern
- Intensive Umwälzung für die erste Stufe.

Der Prozess kann mesophil oder thermophil durchgeführt werden. Es kann auch eine Kombination von Verfahrensweisen in Einsatz kommen (z.B. erste Stufe thermophil, zweite Stufe thermophil sowie auch mit einer aeroben Stufe kombiniert).

Im Einsatz können normale Faulbehälter oder Festbettreaktoren kommen, wie zum Beispiel UASB Reaktoren (Upflow Anaerob Sludge Blanket Reactor).

2.4 Phosphorrückgewinnung durch MAP- Fällung

Phosphor ist das 11. häufige Element auf der Erde und ist essenziell für alle Organismen. Etwa 80% der Phosphat Produktion weltweit wird für die Herstellung von Düngemittel verwendet [25]. Natürliche Phosphorquellen (Phosphorit) sind begrenzt und der Preis vom Phosphatdünger ist weltweit in den letzten Jahren sehr stark gestiegen, was die Rückgewinnung von Phosphor aus kommunalen Abwässern wirtschaftlich sehr interessant macht.

Phosphor kann aus dem Ablauf der Kläranlage sowie aus dem Klärschlamm, dem Prozesswasser und auch aus Klärschlammasche zurückgewonnen werden.

2.4.1 Rückgewinnungspotenzial von Phosphor

Phosphor wird in der Regel in konventionellen kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen mit Metallsalzen wie z.B. FeCl_3 ausgefallen und entfernt. Durch die Rückgewinnung kann Phosphor aus dem Abwasser entfernt und zurückgewonnen werden wodurch der Einsatz von Metallsalzen vermindert werden kann.

Bei Kläranlagen ohne bestimmten Verfahren zur Phosphorelimination, liegt die Phosphorkonzentration im Ablauf zwischen 5 und 8 mg P/L bei einem Volumenstrom von ca. 200 L/(E*d) (Mittelwert von Wasserverbrauch). An dieser Stelle befindet sich Phosphor in gelöster Form. Das Rückgewinnungspotenzial von Phosphor liegt zwischen 15 und 50 % der Zulaufkraft der Kläranlagen.

Im Durchschnitt fallen zwischen 1 und 10 L Schlammwässer pro Einwohner und Tag mit einer Phosphorkonzentration von 20 bis 100 mg P/L an. Hier liegt der Phosphor auch in gelöster Form vor. Das Rückgewinnungspotenzial von Phosphor aus Schlammwässern beträgt ca. 45 % der Zulaufkraft zur Kläranlage.

Im entwässerten Schlamm beträgt die Phosphorkonzentration ca. 10 g P/kg TS¹. In diesem Fall liegt Phosphor biologisch und chemisch gebunden vor und das Rückgewinnungspotenzial beträgt ca. 85% der Zulauffracht [21].

Der Volumenstrom von Klärschlammasche beträgt 0,03 kg/(E*d) mit einer Phosphorkonzentration von 50 g P/kg TS. In der Klärschlammasche liegt der Phosphor in chemisch gebundener Form vor. Das Potenzial der Phosphorrückgewinnung beträgt, wie beim entwässerten Schlamm, ca. 85 % der Zulauffracht [22]. Tabelle 6 fasst die Charakteristika der Einsatzstellen und das Phosphorrückgewinnungspotenzial zusammen.

Tabelle 6: Charakteristika der Einsatzstellen und seinen Rückgewinnungspotenzial [21].

Einsatzstelle	Volumenstrom	Phosphor-konzentration	Bildungsform	Rückgewinnungs-potenzial (bezogen auf Zulauffracht)
Kläranlage-ablauf	200 L/(E*d)	5 -8 mg/L	gelöst	15 – 50 %
Schlamm-wasser	1 - 10 L/(E*d)	20 - 100 mg/L	gelöst	~ 45 %
entwässerter Schlamm	0,15 L/(E*d)	~ 10 g/kg	biologisch/ chemisch gebunden	~ 85 %
Klärschlamm-asche	0,03 kg/(E*d)	~ 50 g/kg	chemisch gebunden	~ 85 %

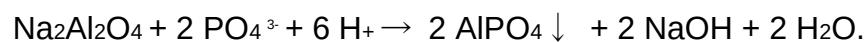
In dieser Arbeit wurde die Rückgewinnung von Phosphor aus behandelten Abwasser untersucht.

¹ unter Annahme eines Anfalls von 0,15 L/(E*d)

2.4.2 Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Abwasser

Um Phosphor aus kommunalen Abwässern zu gewinnen, müssen die gelöste Phosphate in eine feste Form überführt werden. Dafür können Fällungsmittel wie Aluminate oder Magnesium-Verbindungen zum Einsatz kommen.

Als Beispiel eine Fällung mit Aluminat kann die Reaktion mit Natriumaluminat erwähnt werden. Diese erfolgt im alkalischen Bereich gemäß der chemischen Formel:



Die Zugabe des Fällungsmittels erfolgt überstöchiometrisch und die Eliminationsrate liegt bei 80 bis 90 %. Nach der Fällung ist ein pH-Wert Ausgleich nötig, da beim Einsatz von Natriumaluminat eine pH-Wert-Anhebung des Abwassers eintritt [21].

Als Beispiel für die Fällung mit Magnesium-Verbindungen kann das MAP bzw. Struvit-Verfahren sowie das Kristallisationsverfahren erwähnt werden. Für die Versuche dieser Arbeit wurde das MAP-Verfahren eingesetzt. Dieses Verfahren wird im Abschnitt 2.4.3 beschrieben.

Neben der eingesetzten Methode mit Fällungsmittel, gibt es verschiedene Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor. Die häufigsten eingesetzte Verfahren sind:

- Nachfällung/ Flockungsfiltration
- Kristallisationsverfahren
- RIM NUT Ionenaustauscher
- Adsorptionsverfahren
- Magnetseparator

Ziel dieser Arbeit ist nicht alle Verfahren ausführlich zu beschreiben. Die Beschreibung dieser Verfahren können aus [21] entnommen werden.

2.4.3 MAP-Verfahren

Mit dem MAP-Verfahren es ist möglich, Phosphor aus dem Abwasserstrom oder auch aus Prozesswässern der Klärschlammbehandlung zurückzugewinnen.

MAP Eigenschaften

MAP ist die Kurzform von Magnesium-Ammonium-Phosphat, einen wertvollen Düngemittel. Es ist auch als Struvite bekannt und wird in der Natur in Form von Magnesium-Ammonium-Phosphat-Hexahydrat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gefunden [20]. MAP-Kristalle sind leicht entwässerbar und sind für Pflanzen schnell Verfügbar. Im Vergleich zu Klärschlämmen, ist seine Lagerung unproblematisch und zudem MAP ist Geruchlos. MAP wurde zu Beginn der 60er Jahren in der Kläranlage Hyperion in Los Angeles (USA) entdeckt, als beobachtet wurde, dass sich ein kristalliner Stoff in den Rohren gebildet und inkrustiert hat.

Abbildung 11 zeigt eine Aufnahme mit dem Mikroskop vom MAP-Kristallen und die Abbildung 12 zeigt ein Foto von MAP-Kristallen nach der Konditionierung.

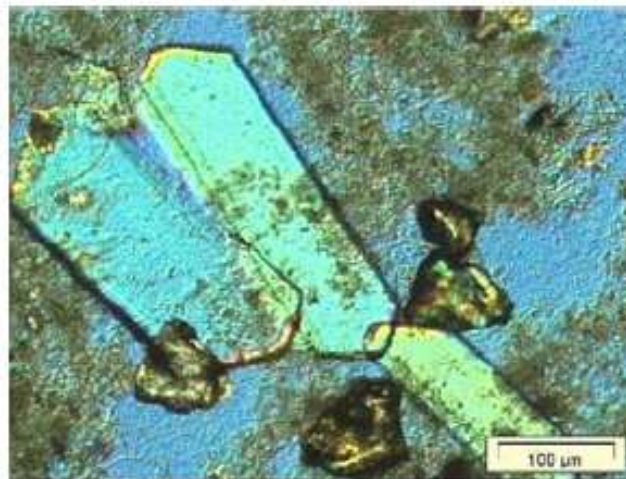


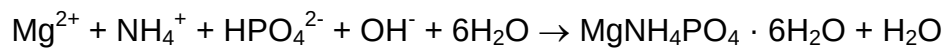
Abbildung 11: Aufnahme mit dem Mikroskop vom MAP-Kristallen [26].



Abbildung 12: MAP-Kristallen nach der Konditionierung.

MAP Fällung

MAP kann aus kommunalem Abwasser durch eine chemische Fällung gewonnen werden, gemäß der folgenden Reaktion:



Die Reaktionszeit beträgt einschließlich Sedimentation und Abzug des Salzes maximal eine Stunde. Damit diese Reaktion optimiert wird um eine wirtschaftliche Menge an MAP zu erzeugen, sollen bestimmte Bedingungen eingestellt werden, wie das Mg:P-Verhältnis und der pH-Wert [21].

Magnesium-Phosphor Verhältnis

Im Struvite befinden sich die drei Elemente Magnesium, Ammonium und Phosphat im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:1. Um dieses molare Gleichgewicht in einem wässrigen Medium zu erreichen, müssen in der Praxis meistens Magnesium und Phosphor dazu gegeben werden. Obwohl das stöchiometrischen Verhältnis 1:1:1 theoretisch optimal wäre, hat sich in der Praxis bei hochbelasteten Abwässern ein Molverhältnis von Mg:P = 1,5 als Optimum herausgestellt [21].

Einfluss von pH-Wert

Das MAP-Salz ist im pH-Bereich zwischen 8 und 10 am schlechtesten löslich [23]. Für die MAP-Fällung sollte ein pH-Wert von 9,0 nicht überschritten werden, da das Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht bei zunehmenden pH-Werten in Richtung Ammoniak (gasförmig) verschiebt. Der optimalen pH-Wert für die MAP-Fällung liegt zwischen 8,5 und 9,0 [24].

Einfluss von andere Faktoren

Die Leistung der Fällungsreaktion wird auch von der Temperatur, der Fällungsdauer sowie den in der Lösung vorhandenen Stoffe beeinflusst. Diese Substanzen können die Reaktion begünstigen oder behindern [24]. Andere gleichwertigen Ionen, z.B. Calcium, können sich mit Phosphor verbinden oder andere Nebenreaktionen können eintreten (z.B. die Bildung von K_3PO_3 , $CaPO_4$, Na_3PO_4 , $Mg_3(PO_4)_2$ oder $Mg_2P_2O_7$). Der Überschuss von Ammonium kann die Bildung von MAP begünstigen [20].

3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die angewendeten Labormaßstabanlagen sowie die Methoden zur Messung der untersuchten Parameter beschrieben.

Das in den Untersuchungen verwendete Abwasser der Kläranlage Steinhof in Watenbüttel wurde nach der Vorklärung entnommen. Diese Anlage behandelt das kommunalen Abwasser der Stadt Braunschweig und deren Umgebung. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über das stellt die Eigenschaften des Klärwerk Steinhof.

Tabelle 7: Daten des Klärwerkes Steinhof [29]

Baujahr	1979
Erweiterungen	1986, 2001, 2004/2005
Ausbaugröße	275.000 Einwohnergeichwerte (Belastet mit ca. 350.000 EW)
Jahresabwassermenge (2005)	ca. 22 Millionen m ³

Abbildung 13 zeigt eine Luftaufnahme der Kläranlage Steinhof in Watenbüttel.



Abbildung 13: Kläranlage Steinhof.

3.1 Flockung

Die Flockung wurde als Vorbehandlung für die Umkehrosmose eingesetzt mit dem Ziel, so viele Feststoffe wie möglich zu entfernen. Dieses ist erforderlich um Verstopfungen in den Umkehrosmosemembranen zu vermeiden und die Lebensdauer sowie die Filtrationskapazität der Membranen zu erhöhen.

In dem betrachteten kombinierten Verfahren ist eine Biogaserzeugung geplant weshalb der Schlamm für die Faulung geeignet sein sollte, d.h. der Schlamm sollte möglichst viele abbaubare organische Stoffe und wenig Metalle enthalten.

Für die Flockung wurde das Flockungsmittel Tanfloc® eingesetzt. Die Eigenschaften dieses Flockungsmittel sind im Abschnitt 2.1.1 beschrieben.

3.1.1 Bestimmung der optimalen Dosierung von Tanfloc®

Als erstes ist zu untersuchen, welche Dosierung an Flockungsmittel eingesetzt werden sollte. Dafür wurden Versuche mit verschiedenen Dosierungen von Tanfloc® durchgeführt.

Tanfloc® wird aus Transportgründen in Form von Pulver hergestellt aus dem, für den Einsatz unter Verwendung von destilliertem Wasser eine Lösung mit einer Konzentration von 10 g/L hergestellt werden muss. Hierbei handelt es sich um die von Hersteller empfohlene Konzentration.

Untersucht wurden zwei Sorten von Tanfloc®: Tanfloc® SG und Tanfloc® SH um das Produkt mit der besseren Wirksamkeit zu finden. Der Unterschied zwischen diese Produkten besteht aus der Beifügung von 1%-Masse eines Aluminiumkatalysators zu dem Tanfloc® SH [12]. Abbildung 14 zeigt der optischen Aspekt der hergestellten Lösungen von beiden Sorten.



Abbildung 14: Aspekt der hergestellten Lösungen von Tanfloc[®] SG und Tanfloc[®] SH.

Für beide Sorten wurden dieselben Dosierungen untersucht, wie in der Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Untersuchte Dosierungen von Tanfloc[®].

Dosierung in mg Tanfloc [®] pro Liter Abwasser														
60	80	100	120	140	160	200	250	300	350	400	450	500	550	600

Das untersuchte Abwasser wurde aus dem Ablauf der Vorklärung der Kläranlage eingangs beschriebenen genommen.

Die Versuche wurden unter Zuhilfenahme eines Reihenrührers und 1 Liter Becken durchgeführt (siehe Abbildung 15).

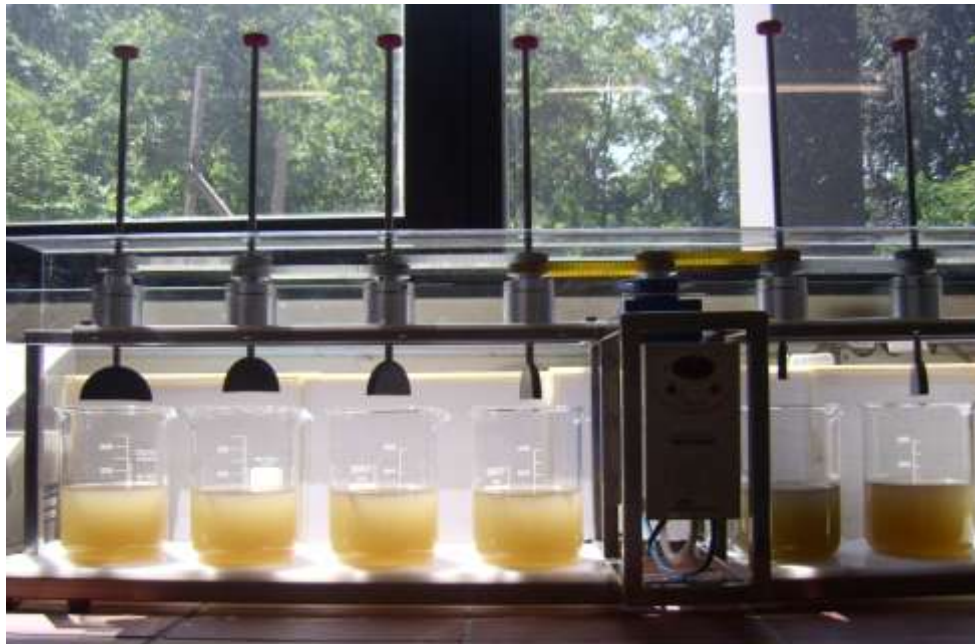


Abbildung 15: Aufbau des Versuches zur Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc®.

In jedes Becherglas wurden die oben beschriebene Dosierungen von Flockungsmittel hinzugefügt. Mit Hilfe des Reihenrührers wurde das Abwasser für 1 Minute schnell und für 15 Minuten langsam gerührt (gemäß Herstellerangaben). Danach wurde das Gemisch für 10 Minuten sich absetzen lassen und anschließend die visuelle Trübung wurde bestimmt. Nach dem Absetzen wurden die resultierenden Abwässer analysiert. Um die Sorte mit der beste Wirksamkeit und die optimale Dosierung zu bestimmen, wurden folgende Parameter untersucht:

- Optische Trübung;
- Veränderung der pH-Wert nach der Flockung;
- Abfiltrierbare Stoffe (AFS);
- Entfernung von organischer Belastung (in Form von **CSB** – Chemischer Sauerstoffbedarf) aus dem Abwasser.

Es war auch geplant, das Zeta Potenzial der Überlauf nach der Flockung zu bestimmen. Dieses Parameter bestimmt das elektrische Potential an der Oberfläche eines bewegten Partikels in einer Suspension. Es ist ein wichtiger Parameter für die Charakterisierung der Stabilität von kolloidalen Dispersionen [27]. Für die Flockung ist

diese Charakteristik sehr hilfreich um zu überprüfen, welche Dosierung erforderlich ist um die Ladungen zu neutralisieren. Ein Zeta Potenzial gleich Null bedeutet dass alle Ladungen neutralisiert wurden, was der theoretisch optimalen Dosierung von an Flockungsmittel entspricht. Die Messungen mit den angewendeten Messgerät (Zetamaster der Firma Malvern) hatten zu viele Störungen und deswegen konnten die Ergebnisse nicht angewendet werden.

Der Parameter AFS wurde untersucht um die aus der Flockung resultierende gesamte Feststoffmenge zu bestimmen. Diese Aussage ist wichtig um die Feststoffentfernung aus dem Abwasser zu determinieren. Je größer der AFS, desto mehr Flocken haben sich gebildet und desto größer wird die Entfernung der Feststoffe.

Der CSB ist ein Summenparameter. Das bedeutet, dass keine Einzelstoffe sondern Stoffgemische analysiert werden. Dieser Parameter ist im Bereich der Abwasserbehandlung von großer Bedeutung weil er die Summe aller organischen Verbindungen im Wasser, einschließlich der schwer abbaubaren, bestimmt.

Der CSB-Wert wird als die Menge an Sauerstoff, welche zur Oxidation der gesamten im Wasser enthaltenen organischen Stoffe verbraucht wird definiert und wird in mg/L oder g/m³ ausgedrückt. Als chemisches Oxidationsmittel wird i.d.R. Kaliumdichromat (K₂Cr₂O₇) verwendet. Für die Bestimmung der CSB wurden Küvettentests und ein Photometer CADAS 50 – beide von der Firma Hach-Lange - verwendet. Die gesamte Beschreibung der Methode zur Messung der untersuchten Parameter werden im Abschnitt 3.5 beschrieben.

3.1.2 Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc® mit dem Zulauf aus der-Vorklärung

Die Ergebnisse geben Anlass zu überlegen ob die Flockung nicht direkt in der Vorklärung durchgeführt werden kann, um ein Becken einzusparen. Da in der Vorklärung das Abwasser noch viel belasteter ist, war zu untersuchen, ob die erforderliche Dosierung an Tanfloc® in dieser Stufe wirtschaftlich vorteilhaft wäre. Die Versuche wurden wie im Abschnitt 3.1.1 beschrieben, durchgeführt. Als Abwasser wurde der Zulauf aus der Vorklärung der selbe Kläranlage verwendet.

3.1.3 Vorbereitung des Abwassers mit der optimale Dosierung von Tanfloc®

Ziel dieser Versuch war es eine größere Menge von Abwasser mit der geeigneten Tanfloc®-Sorte und mit der optimale Dosierung vorzubereiten. Hierdurch wurde die Durchführbarkeit der Flockung in größeren Mengen untersucht sowie ein Vergleich mit dem Ergebnis aus dem Becher-Versuche erstellt.

Dafür wurde ein Behälter mit einer Kapazität von 12 Liter eingesetzt. Das Abwasser wurde in mehreren Batch vorbereitet bis ein Volumen von ca. 30 Liter gesammelt wurde. Der Überlauf wurde mit Hilfe einer Schlauchpumpe von Schlamm getrennt und in der Umkehrosmose filtriert (siehe Abschnitt 3.2).

Bei diesem Versuch wurde außer der Entfernung von CSB aus dem Abwasser auch die Entfernung von Magnesium, Ammonium und Phosphat nach der Flockung untersucht. Dafür wurden wie bei der CSB-Analyse die Küvettentests und das Photometer der Firma Hach-Lange angewendet.

Für diesen Versuch wurde auch der Parameter Absetzbare Stoffe untersucht. Dieser Parameter sagt aus wie viele Partikeln durch Sedimentation entfernt werden können und wird in mL/L ausgedrückt.

3.2 Umkehrosmose

Das vorbehandelte Abwasser (Überlauf aus der Flockung) wurde durch eine Umkehrosmoseanlage filtriert. Abbildung 16 zeigt die verwendete Anlage.

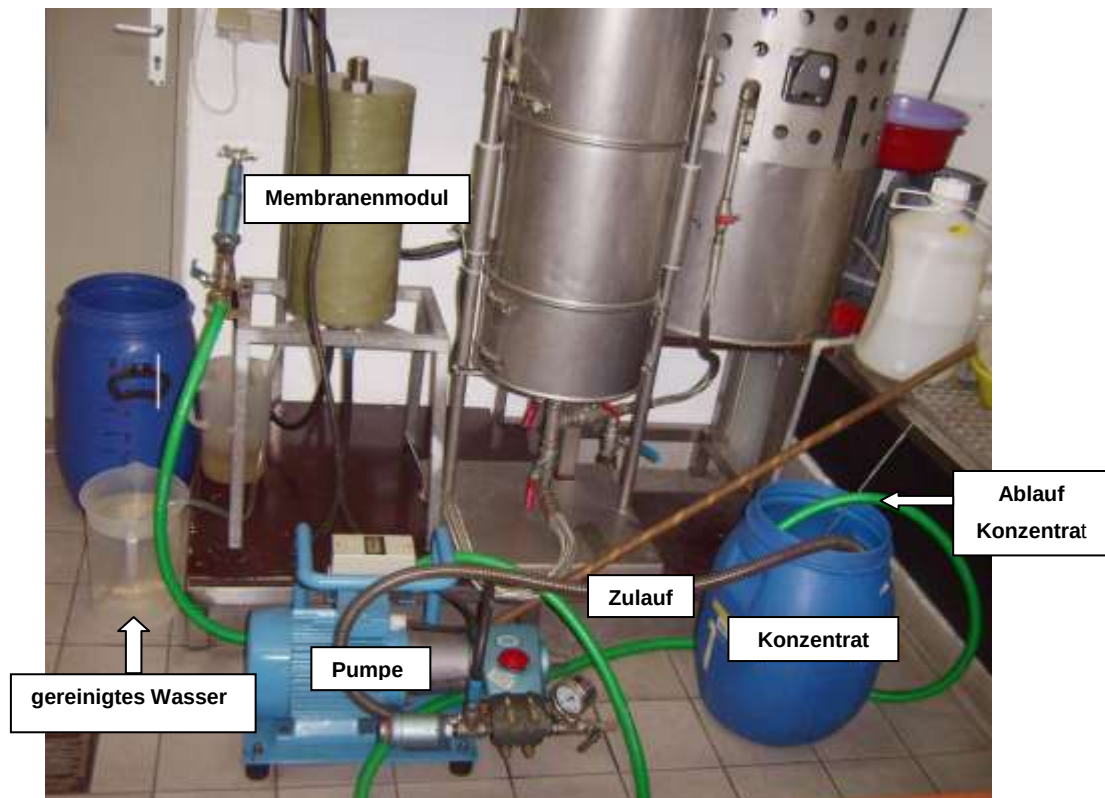


Abbildung 16: Verwendete Umkehrosmoseanlage.

Ziel der Filtration ist ein Konzentrat mit hohen CSB-, Phosphat- und Magnesiumanteil zu erzeugen. Dafür wurde der Überlauf aus der Flockung in einem großen Behälter gesammelt und dieser wurde als Zulauf für die Umkehrosmose verwendet. Das Membranenmodul trennt das gereinigte Wasser und das konzentrierte Abwasser. Der Zulauf und das Konzentrat bleiben im selben Behälter, sodass das Abwasser mehrmals durch die Membranen filtriert wird und die Konzentration in den Zu-/Ablaufbehälter ständig steigt.

Die Umkehrosmose wurde bei konstanten Druck von 30 bar betrieben.

3.3 Faulverhalten

Der Biogasbildungspotenzial des aus der Flockung resultierenden Schlamms wurde mit Hilfe einer Batchanlage untersucht. Diese Anlage besteht aus:

- einem Wasserbehälter mit einer Heizungsanlage die diesen dient das Substrat bei einer Temperatur von $35 \pm 1^\circ\text{C}$ zu halten (mesophilbereich);
- Glasflaschen mit Anschluss zu den Gassäulen;

- Graduierte Gassäulen (in ein Wasserbehälter getaucht);
- Wasserthermostat und Thermometer zur Prüfung der Wassertemperatur;
- Thermometer zur Messung der Raumtemperatur;
- Barometer zur Messung des Luftdruckes;
- Sperrflüssigkeit (30 ml Schwefelsäure, H_2SO_4 , 1 Liter destilliertem Wasser, 200 g Natriumsulfat-Decahydrat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Abbildung 17 zeigt ein Bild der verwendeten Batchanlage.

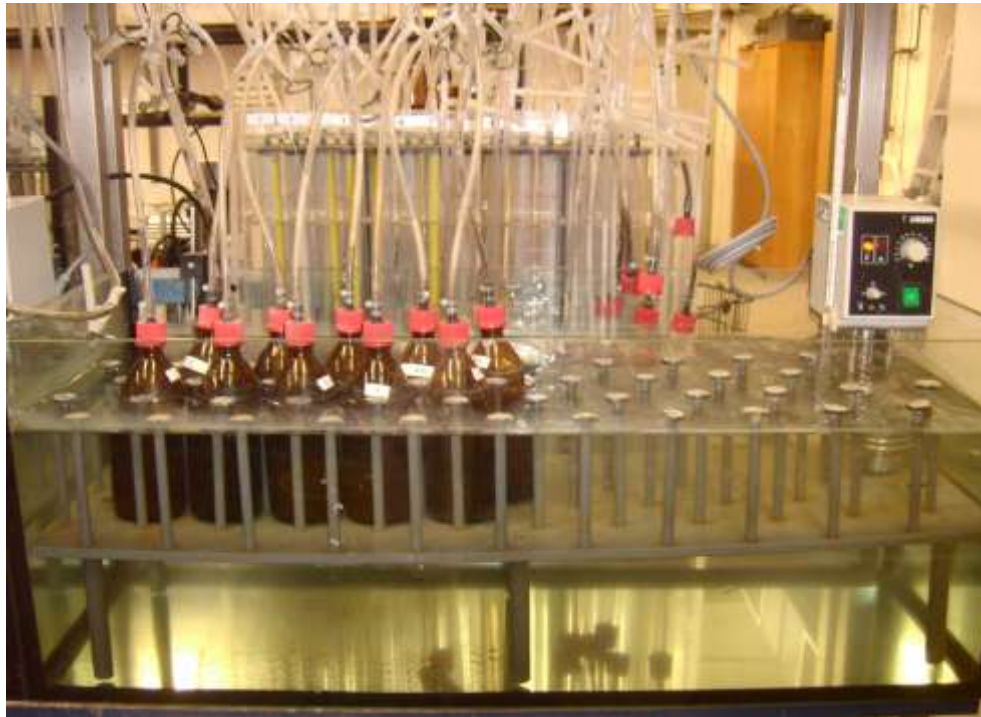


Abbildung 17: Batchanlage zur Bestimmung des Faulverhaltens bzw. des Biogasbildungspotenzials.

Für die Bestimmung des Biogasbildungspotenzial muss den Proben ein Impfschlamm zugegeben werden um die Biogasproduktion zu aktivieren. Dieser Schlamm wird auch als Vergleichsschlamm verwendet. Der Impfschlamm wurde aus der Kläranlage Steinhof in Watenbüttel genommen und bei 35°C aufbewahrt.

Untersucht wurde das Verhältnis von Impf- zu Flockungsschlamm hinsichtlich der Gasproduktion.

Tabelle 9 stellt die untersuchte Verhältnisse von Impfschlamm und Flockungsschlamm dar.

Tabelle 9: Untersuchte Verhältnisse von Impfschlamm und Flockungsschlamm.

Verhältnis Impfschlamm:Flockungsschlamm	Nur Impfschlamm	1:1	1:2	1:3	2:1
Ansätze	3	3	3	3	3

Zu Beginn des Versuches wurden von Flockungs- und Impfschlamms der Trockenrückstand, der Glühverlust sowie der pH-Wert bestimmt. Letzter wurde nach Versuchsende erneut bestimmt. Der resultierenden Schlamm aus der Flockung wurde aufgrund seines geringes Trockenrückstandes eingedickt (in der Praxis werden Schlämme vor der Faulung auch eingedickt, um das Volumen zu verringern und eine erhöhte oTR-Konzentration bzw. Gasproduktion zu erzielen).

Der Stand der Gassäulen wurden 1 Mal am Tag abgelesen. Die Flaschen mit den Proben wurden mehrmals täglich geschüttelt, um eine gute Substratdurchmischung zu versichern.

Die Gaszusammensetzung wurde mit Hilfe einen Gaschromatograph bestimmt. Die Ergebnisse befinden sich im Abschnitt 4.3.

3.4 MAP-Fällung

Mit dem Konzentrat aus der Umkehrosmose wurde eine MAP-Fällung durchgeführt. Dies wurde in 1-Liter Becher mit Hilfe eines Reihenrührers durchgeführt (derselbe der bei der Bestimmung der optimalen Dosierung von Flockungsmittel angewendet wurde, siehe Abbildung 15).

In diesen Verfahrensschritt wurde untersucht, welche Bedingungen für die MAP-Fällung günstiger sind und wie viel Fällprodukt entstehen kann. Dafür wurden Versuche bei verschiedenen pH-Werten und verschiedene Magnesium:Phosphor Verhältnissen durchgeführt.

Tabelle 10 stellt die untersuchten Bedingungen für jeden Versuch dar.

Tabelle 10: Untersuchte Bedingungen in jeden Versuch.

	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3	
pH-Wert	6,45		8,5		9,0	
Untersuchte Mg:P Verhältnis	0,5:1	0,8:1	1:1	1,5:1	2:1	

Um das Magnesium:Phosphor-Verhältnis einzustellen, wurde als Magnesiumquelle Magnesiumsulphat-heptahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,1 mol/L und als Phosphorquelle Phosphorsäure (H_3PO_4) 85% eingesetzt. Der Verbrauch an Phosphorsäure und an Magnesiumsulphat für die Einstellung des Mg:P Verhältnis wurde stöchiometrisch ausgerechnet (siehe Anhang A).

3.5 Messung der untersuchten Parameter

Zur Bestimmung der Parametern **CSB**, **Mg** und **PO₄-P** wurden Küvetten und ein Photometer der Firma Hach-Lange angewendet. Die Arbeitsvorgang wurde nach Vorschriften des Herstellers durchgeführt.

Der Parameter **NH₄⁺** wurde mit Hilfe einer Ionensensitive NH₃-Elektrode der Firma WTW Model pMX 2000 gemessen.

Der Parameter **TR** wurde nach folgende Verfahren bestimmt: ein Tiegel wurde mit einer abgewogenen Probemenge (in Gramm gemessen) befüllt und anschließend in einen Trockenschrank bei 105°C gestellt. Nach 48 Stunden wurde die Probe erneut gewogen. Der Trockenrückstand wurde rechnerisch ermittelt. Um den organischen Anteil der TR (**oTR**) zu bestimmen, wurde die getrocknete Probe für ca. 24 Stunden in einem Muffelofen bei 550°C gestellt und anschließend erneut gewogen. Der oTR wurde ausgerechnet.

Für die Bestimmung der **AFS** wurde die Probe mit Hilfe ausgewogener Membranfilter (Porendurchmesser von 0,45 µm) und einen Druckfiltrationsgerät filtriert. Die Filter wurden im Trockenschrank bei 105°C getrocknet und erneut gewogen. Das Ergebnis wurde rechnerisch ermittelt.

Der pH-Wert wurde mit Hilfe eines pH-Meters der zu den Multi-Set 340i der Firma WTW gehört (Elektrode der Firma Mettler Toledo Model InLab® 412) gemessen.

Das Zeta Potenzial wurde mit Hilfe eines Zetamasters der Firma Malvern gemessen. Die Gaszusammensetzung wurde mit einem Gaschromatograph der Firma Hewlett Packard Model 5890 Series II gemessen.

Tabelle 11 fasst die verwendeten Methoden und Messgeräte zusammen.

Tabelle 11: Zusammenfassung der verwendeten Messmethoden und Messgeräte

Parameter	Messungsmethode	Messgerät
CSB	Photometrisch, dafür wurden folgende Küvettentests angewendet: Küvettentest LCK 414 (5 - 60 mg/L) Küvettentest LCK 314 (15 - 150 mg/L) Küvettentest LCK 514 (100 - 2000 mg/L) Küvettentest LCK 014 (1000 - 10.000 mg/L)	Photometer Hach Lange CADAS 50
PO₄-P	Photometrisch, dafür wurden folgende Küvettentests angewendet: Küvettentest LCK 319 (0,05 - 1,5 mg/L) Küvettentest LCK 348 (0,5 - 6 mg/L) Küvettentest LCK 350 (2 - 20 mg/L)	
Mg⁺²	Photometrisch, dafür wurden folgende Küvettentests angewendet: Küvettentest LCK 326 (0,5 - 50 mg/L)	
NH₄-N	Elektrodenmessung	Ionensensitive NH ₃ - Elektrode der Firma WTW Model pMX 2000
Absetzbare Stoffe	Sedimentation	Imhoffstrichter
AFS	Druckfiltration/Trocknung	Druckfiltration: Sartorius Membranfiltrationsgerät Trocknung: Trockenschrank Mettler Model BM 700
pH-Wert	Elektrodenmessung	(Elektrode der Firma Mettler Toledo Model InLab® 412 (Teil der Multi-Set 340i der Firma WTW))
TR	Trocknung bei 105°C	Trockenschrank Mettler Model BM 700
oTR	Verglühen bei 550°C	Muffelofen der Firma Nabertherm® Mod. N11
Gaszusammensetzung	Gaschromatographie	Gaschromatograph

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuchen dargestellt und diskutiert.

4.1 Flockung

In diesem Abschnitt werden folgende Ergebnisse dargestellt:

- Vergleich der Wirksamkeit von Tanfloc® SG und Tanfloc® SH und Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc® mit dem Ablauf der Vorklärung;
- Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc® mit dem Ablauf der Vorklärung mit der geeignete Sorte von Flockungsmittel;
- Aufbereitung einer größeren Menge von Abwasser für die weitere Behandlung in der Umkehrosmose mit dem geeignetem Flockungsmittel und mit der optimale Dosierung von Tanfloc®.

4.1.1 Vergleich der Wirksamkeit von Tanfloc® SG und Tanfloc® SH und Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc® mit dem Ablauf der Vorklärung

Wie im Abschnitt 3.1.1 beschrieben, wurden für die Beurteilung der Wirksamkeit und die Bestimmung der optimalen Dosierung des Flockungsmittels folgende Parameter untersucht: optische Trübung, pH-Wert, Abfiltrierbare Stoffe (AFS), und Entfernung des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB).

In der Tabelle 12 ist die Zusammensetzung des Ablaufs der Vorklärung der Kläranlage Steinhof dargestellt.

Tabelle 12: Zusammensetzung des Ablaufs der Vorklärung der Kläranlage Steinhof.

Parameter	Wert
CSB (mg/L)	934
pH-Wert (-)	7,31
AFS (mg/L)	239

Optische Trübung – Tanfloc® SG

Der erste Parameter der untersucht wurde, war die optische Trübung. Abbildung 18 zeigt den optischen Aspekt des Ablaufs der Vorklärung der Kläranlage Steinhof.



Abbildung 18: Optischer Aspekt der Ablauf der Vorklärung der Kläranlage Steinhof.

Die Wirksamkeit von Tanfloc® SG wurde in den Dosierungen 60, 80, 100, 120, 160, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 und 600 mg/L, wie im Abschnitt 3.1.1 beschrieben, untersucht.

Abbildung 19 zeigt den optischen Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80, 100, 120, 140 und 160 mg/L Tanfloc® SG.

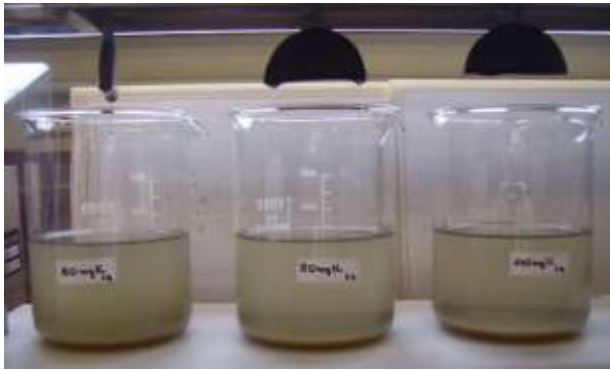


Abbildung 19: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80, 100, 120, 140 und 160 mg/L Tanfloc® SG.

Aus dem Abbildung 19 kann man erkennen, dass mit der Zunahme der Dosierung von Tanfloc® SG die Trübung des behandeltes Abwassers abnimmt.

In Abbildung 20 ist der optischen Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SG dargestellt.

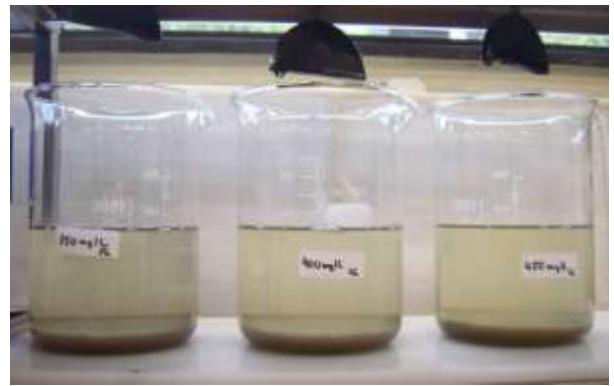
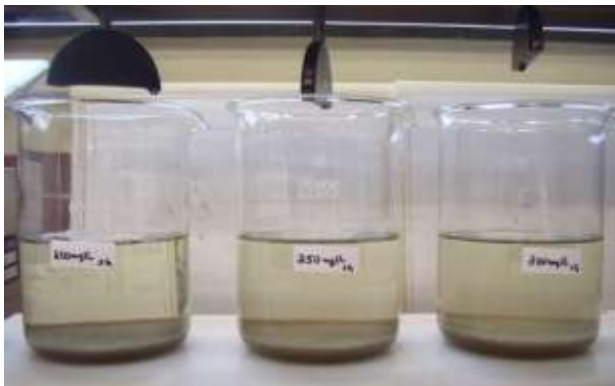


Abbildung 20: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SG.

Abbildung 20 zeigt, dass mit zunehmender Dosierung die Trübung weiter abnimmt. Ab einer Dosierung 250 mg/L Tanfloc® SG wird das Abwasser von den Flockungsmittel leicht gefärbt.

Abbildung 21 zeigt den optischen Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 500, 550 und 600 mg/L Tanfloc® SG.



Abbildung 21: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 500, 550 und 600 mg/L Tanfloc® SG.

Aus dem Abbildung 21 kann man erkennen, dass die Färbung des behandeltes Abwassers mit der Erhöhung der Dosierung von Tanfloc® SG zunimmt. Die Flockung findet statt aber das Abwasser wird vom Flockungsmittel gefärbt. Die Färbung kann ein Indiz von Überdosierung sein.

Tabelle 13 fasst die Ergebnisse der optische Trübung nach der Dosierung von Tanfloc® SG zusammen.

Tabelle 13: Optische Trübung nach der Dosierung von Tanfloc® SG.

Dosierung (mg/L)	60	80	100	120	140	160	200	250	300	350	400	450	500	550	600
Optischer Aspekt	trüb	trüb	trüb	± klar	klar	sehr klar	sehr klar	leichte Färbung	leichte Färbung	leichte Färbung	leichte Färbung	leichte Färbung	gefärbt	gefärbt	gefärbt

Nach der Tabelle 13 sind die besten Dosierungen von Tanfloc® SG 160 und 200 mg/L.

pH-Wert

Abbildung 22 stellt die Veränderung des pH-Wertes in Abhängigkeit der Dosierung von Tanfloc® SG dar.

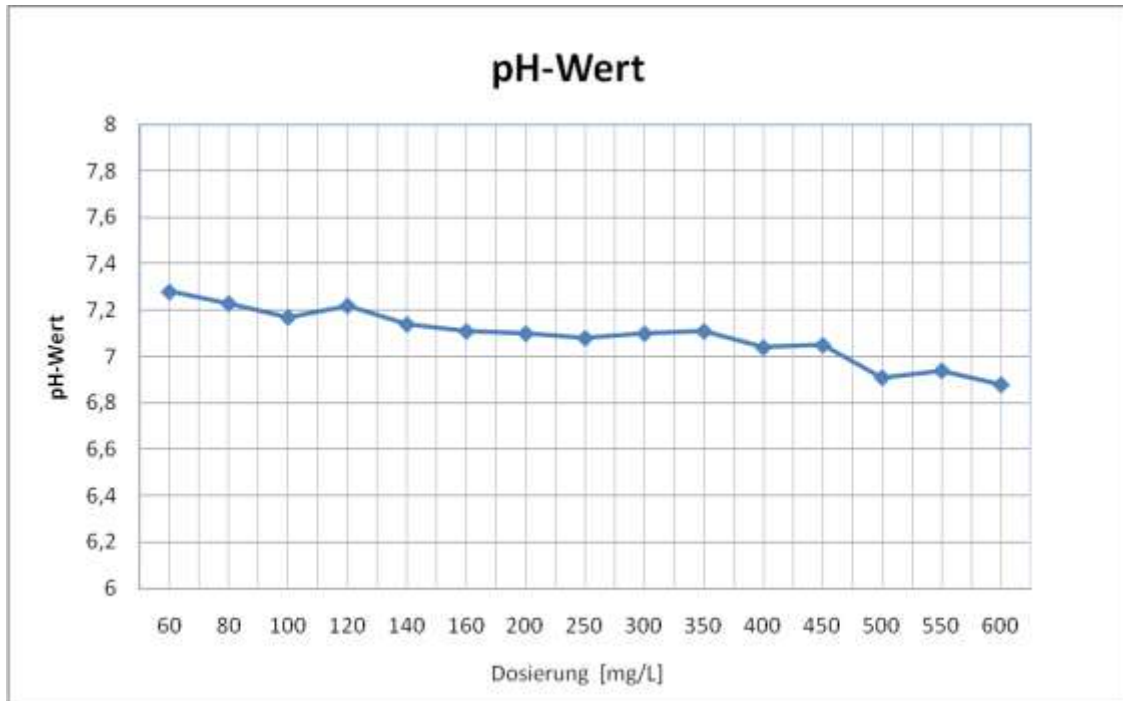


Abbildung 22: Veränderung des pH-Wertes nach der Dosierung von Tanfloc® SG

Aus der Abbildung 22 kann man erkennen, dass der pH-Wert von der Dosierung von Tanfloc® SG nicht bedeutend beeinflusst wird. Der pH-Wert sinkt mit der Erhöhung der Dosierung vom Flockungsmittel von 7,3 (60 mg/L) auf 6,9 (600 mg/L) ab.

Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Entfernung des CSBs

Um die Darstellung der Ergebnisse zu vereinfachen werden die Ergebnisse der abfiltrierbaren Stoffe und der Entfernung des CSBs durch die Zugabe von Tanfloc® zusammen dargestellt.

Abbildung 23 stellt die Veränderung der Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe und der Entfernung des CSBs in Abhängigkeit der Dosierung von Tanfloc® SG dar.

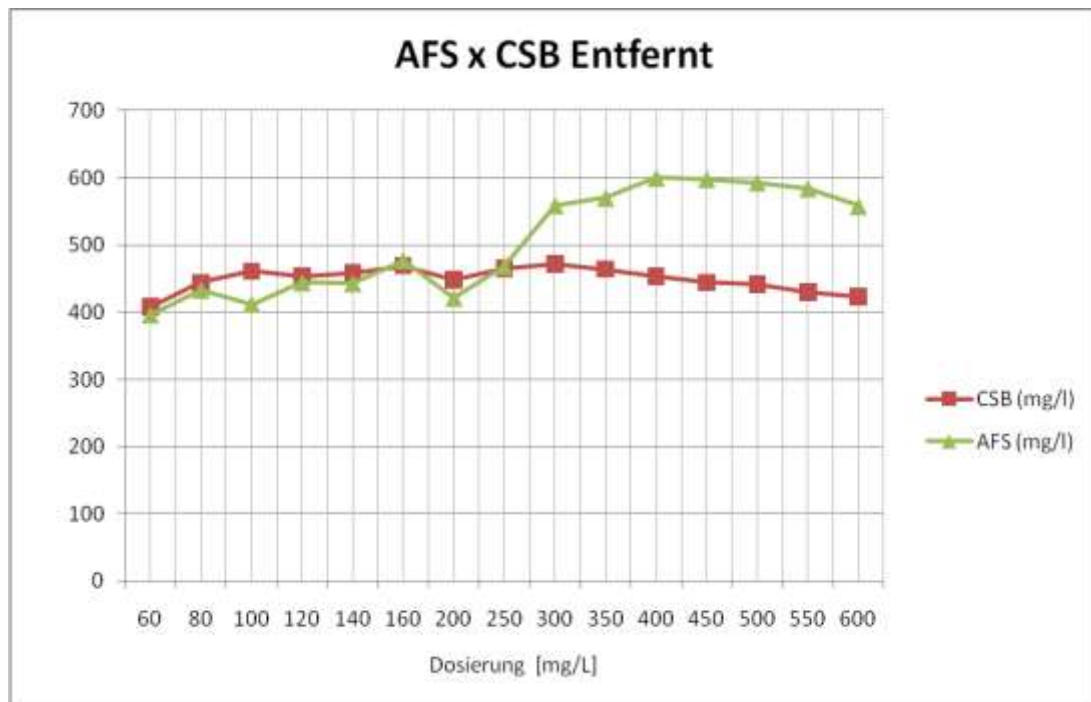


Abbildung 23: Veränderung der Konzentration von abfiltrierbaren Stoffe und der Entfernung des CSBs in Abhängigkeit der Dosierung von Tanfloc® SG.

In Abbildung 23 ist zu erkennen, dass die Konzentration an AFS von der Dosierung des Flockungsmittels abhängt. Ab einer Dosierung von 250 mg/L nimmt die Konzentration an AFS zu, bis der maximale Wert von 600 mg/L bei der Dosierung 400 mg/L erreicht wird. Danach nimmt die AFS-Konzentration wieder geringfügig ab. Des weiteren ist aus Abbildung 23 zu erkennen, dass die Entfernung von CSB kaum von der Dosierung des Flockungsmittels abhängt. Der geringste Wert wird mit 396 mg/L bei einer Dosierung von 60 mg/L und der höchste Wert mit 477 mg/L bei einer Dosierung von 160 mg/L erreicht.

Optische Trübung – Tanfloc® SH

Abbildung 24 zeigt den optischen Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80, 100, 120, 140 und 160 mg/L Tanfloc® SH.

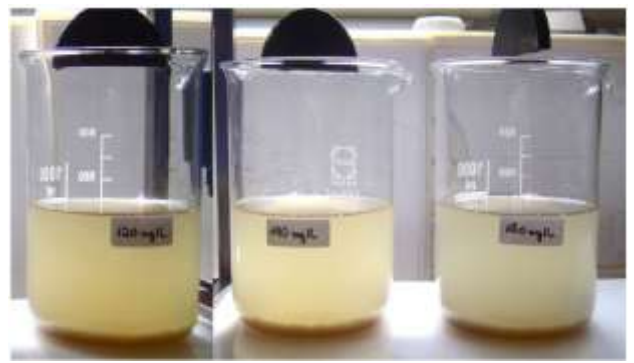


Abbildung 24: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80, 100, 120, 140 und 160 Tanfloc® SH.

Aus dem Abbildung 24 kann man erkennen, dass das behandelte Abwasser nach der Reaktion mit den o.g. Dosierungen noch ziemlich trüb ist.

Abbildung 25 zeigt den optischen Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SH.



Abbildung 25: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SH.

Aus Abbildung 25 kann man erkennen, dass die Trübung des behandelten Abwasser ab einer Dosierung von 250 m/L Tanfloc® SH fast vollständig verschwindet und dass die Flockengröße zunimmt.

Abbildung 26 zeigt den optischen Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 500, 550 und 600 mg/L Tanfloc® SH.



Abbildung 26: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 500, 550 und 600 mg/L Tanfloc® SH.

Aus der Abbildung 26 kann man erkennen, dass ab der Dosierung 500 mg/L das behandelte Abwasser vom Flockungsmittel leicht gefärbt wird.

Tabelle 14 fasst die Ergebnisse der optische Trübung nach der Dosierung von Tanfloc® SH.

Tabelle 14: Optische Trübung nach der Dosierung von Tanfloc® SH.

Dosierung (mg/L)	60	80	100	120	140	160	200	250	300	350	400	450	500	550	600
Optischer Aspekt	trüb	trüb	trüb	trüb	trüb	trüb	trüb	sehr klar	sehr klar	sehr klar	sehr klar	sehr klar	leichte Färbung	leichte Färbung	leichte Färbung

Nach der Tabelle 14 sind die besten Dosierungen von Tanfloc® SH 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L.

pH-Wert

Abbildung 27 stellt die Veränderung des pH-Wertes in Abhängigkeit der Dosierung von Tanfloc® SH dar.

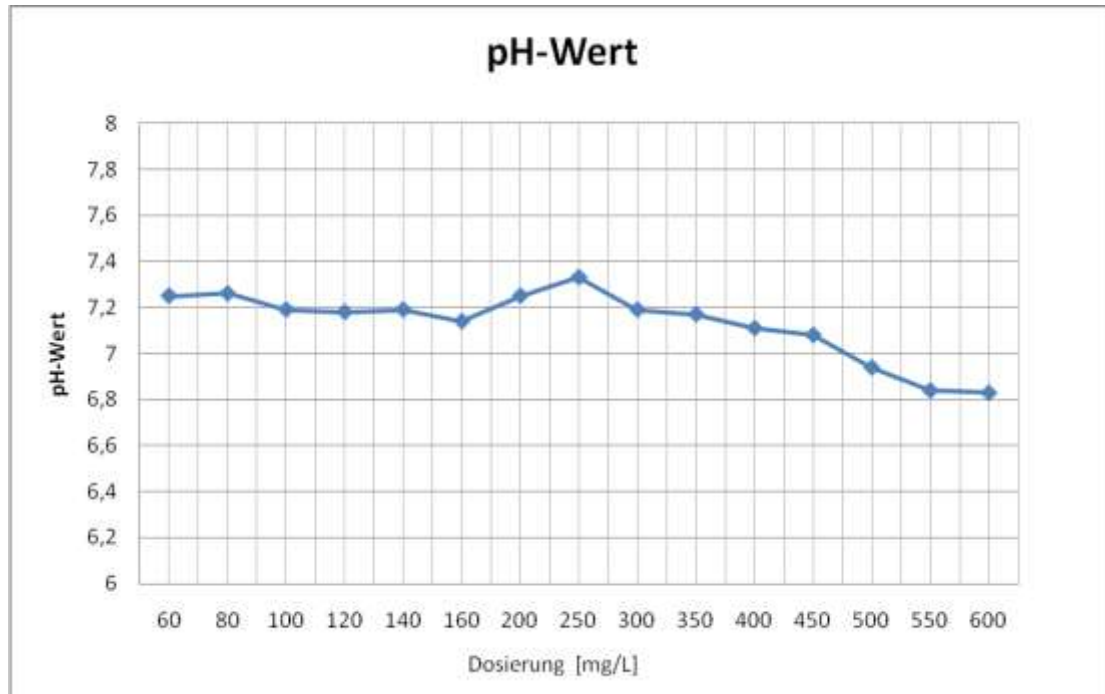


Abbildung 27: Veränderung des pH-Wertes nach der Dosierung von Tanfloc® SH.

Aus der Abbildung 27 kann man erkennen, dass der pH-Wert von der Dosierung von Tanfloc® SH nicht bedeutend beeinflusst wird. Die Veränderung des pH-Wertes hat mit der Erhöhung der Dosierung vom Flockungsmittel eine leichte sinkende Tendenz (von 7,25 bei der Dosierung 60 mg/L auf 6,83 bei der Dosierung 600 mg/L).

Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Entfernung des CSBs

Abbildung 28 stellt die Veränderung der Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe und die Entfernung des CSBs in Abhängigkeit der Dosierung von Tanfloc® SH dar.

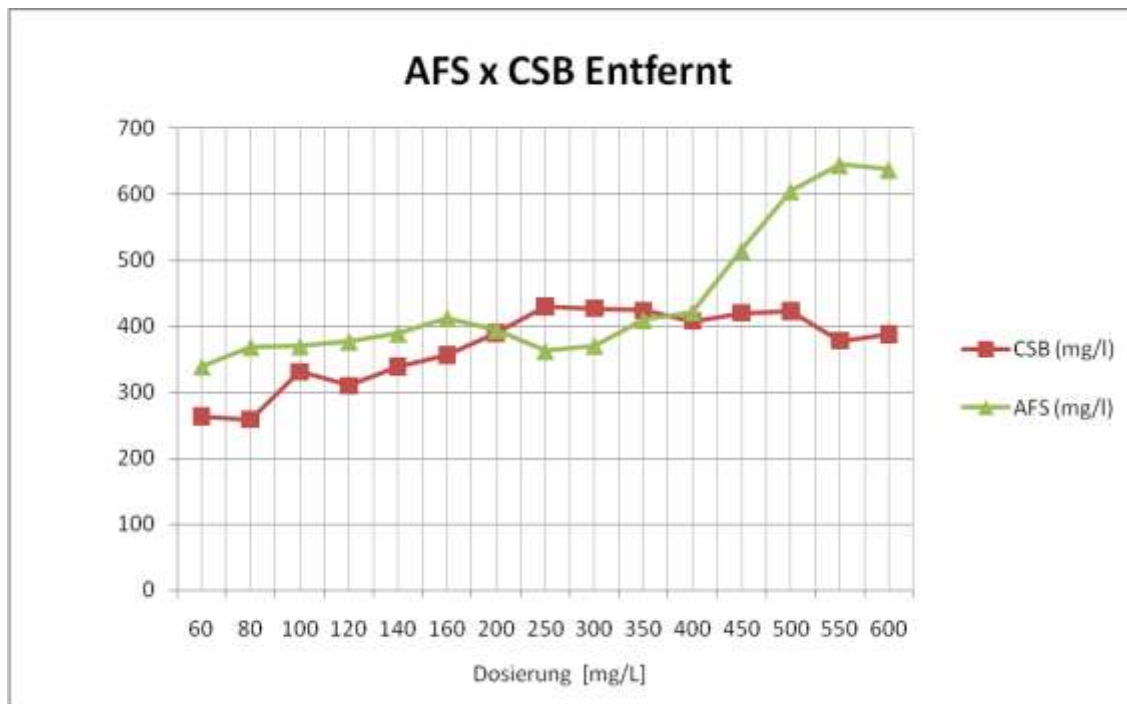


Abbildung 28: Veränderung der Konzentration von abfiltrierbaren Stoffe und der Entfernung des CSBs nach der Dosierung von Tanfloc® SH.

Abbildung 28 zeigt, dass die Konzentration an AFS bis zu einer Dosierung von Flockungsmittel von 160 mg/L zunimmt. Nach dieser Dosierung sinkt der AFS-Wert weiter geringfügig ab. Ab eine Dosierung von 300 mg/L nimmt die Konzentration an AFS wieder zu und erreicht ihr Maximum bei einer Dosierung von 550 mg/L. Die Entfernung des CSBs nimmt mit der Erhöhung der Dosierung vom Flockungsmittel zu und erreicht einen maximalen Wert bei 250 mg/L. Nach dieser Dosierung sinkt die Entfernung des CSBs.

4.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen mit Tanfloc® SG und Tanfloc® SH mit der Ablauf der Vorklärung

Die Ergebnisse der Experimente mit Tanfloc® SG und Tanfloc® SH haben gezeigt, dass zum Entfernung der optischer Trübung Tanfloc® SH besser geeignet ist. Bei der Zugabe von Tanfloc® SH sind die gebildete Flocken größer und die Gefahr von Färbung durch die Zugabe ist kleiner. Der pH-Wert verändert sich bei der Zugabe der Flockungsmitteln nicht bedeutend. Die Flockung mit Tanfloc® SH hat höhere Werte von AFS geliefert. Die Flockung mit Tanfloc® SG hat eine größere Entfernung von CSB geleistet. Eine hohe

Konzentration an CSB ist für die weitere Behandlung in den UASB-Reaktor wünschenswert. Aus diesen Gründen wurde Tanfloc® SH für die weitere Untersuchungen ausgewählt. Mit diesem Flockungsmittel wurde als optimale Dosierung 450 mg/L ausgewählt. Bei dieser Dosierung wird der maximale AFS-Wert erreicht ohne Färbung des behandelte Abwassers.

4.1.3 Bestimmung der optimale Dosierung von Tanfloc® SH mit dem Zulauf der Vorklärung

Tabelle 15 stellt die Zusammensetzung des Zulaufs der Vorklärung der Kläranlage Steinhof in Watenbüttel dar.

Tabelle 15: Zusammensetzung des Zulaufs der Vorklärung der Kläranlage Steinhof.

Parameter	Wert
CSB (mg/L)	1251
pH-Wert (-)	7,04
AFS (mg/L)	355

Optische Trübung – Tanfloc® SH

Abbildung 29 stellt den optischen Aspekt des Zulaufs der Vorklärung der Kläranlage Steinhof dar.



Abbildung 29: Optischer Aspekt der Ablauf der Vorklärung aus der Kläranlage Steinhof.

Abbildung 30 zeigt den optischen Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80, 100, 120, 140 und 160 mg/L Tanfloc® SH.

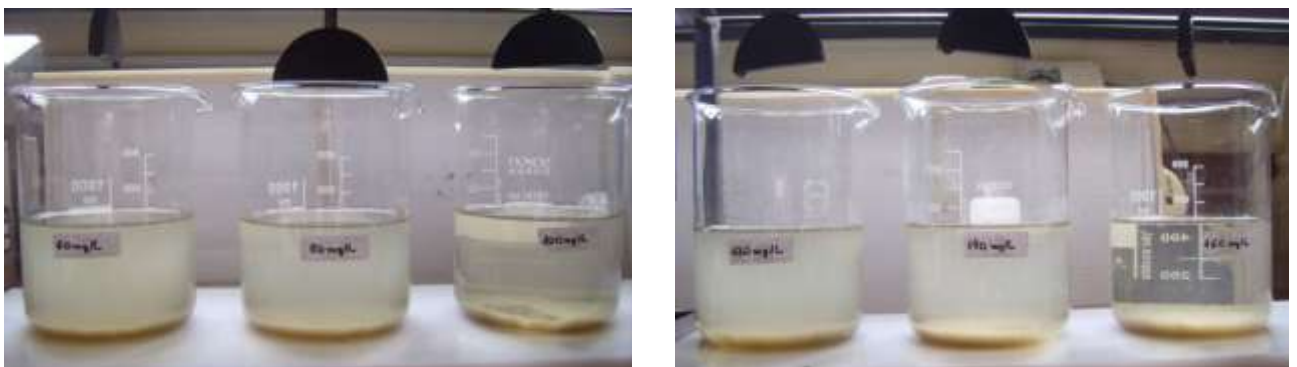


Abbildung 30: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 60, 80, 100, 120, 140 und 160 mg/L Tanfloc® SH.

Aus der Abbildung 30 kann man ersehen, dass die Trübung mit zunehmender Dosierung von Tanfloc® SH abnimmt und bei der Dosierung 100 mg/L sieht das Abwasser schon ziemlich klar aus. Die Trübung bei den Dosierungen 120 und 140 mg/L ist größer als bei der Dosierung 100 mg/L. Ab einer Dosierung von 160 mg/L nimmt die Trübung wieder ab.

Abbildung 31 zeigt den optischen Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SH.



Abbildung 31: Optischer Aspekt des Abwassers nach der Zudosierung, Reaktion und Sedimentation von 200, 250, 300, 350, 400 und 450 mg/L Tanfloc® SH.

Aus der Abbildung 31 ist zu sehen, ab einer Dosierung von 300 mg/L das Abwasser schon ziemlich klar aussieht. Die Trübung des behandeltes Abwasser mit den Dosierungen 350, 400 und 450 wird komplett eliminiert und die Flockengröße nimmt mit zunehmender Dosierung zu. Man kann auch Schwebstoffe bei der Dosierung 450 mg/L erkennen.

In Abbildung 32 ist der optische Aspekt der Dosierungen 500, 550 und 600 mg/L nach der Reaktion und Sedimentation mit Tanfloc® SH dargestellt.



Abbildung 32: Optischer Aspekt der Dosierungen 500, 550 und 600 mg/L nach der Reaktion und Sedimentation mit Tanfloc® SH.

Aus der Abbildung 32 kann man beobachten, dass ab der Dosierung 500 mg/L das behandelte Abwasser vom Flockungsmittel leicht gefärbt wird.

pH-Wert

Abbildung 33 stellt die Veränderung des pH-Wertes nach der Dosierung von Tanfloc® SH dar.

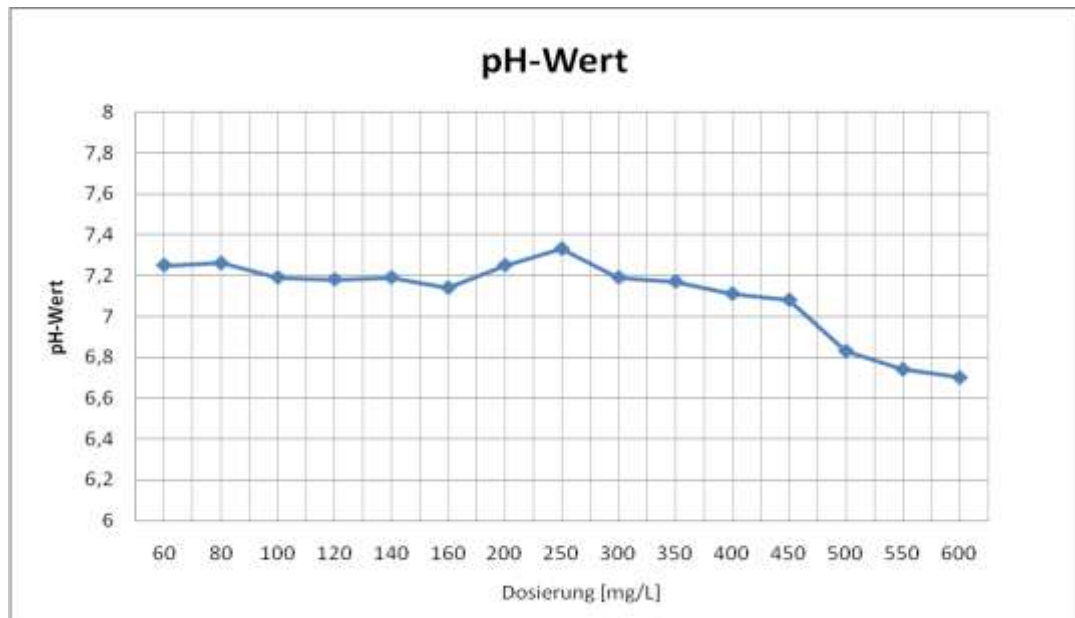


Abbildung 33: Veränderung des pH-Wertes nach der Dosierung von Tanfloc® SH.

Abbildung 33 zeigt, dass der pH-Wert von der Dosierung von Tanfloc® SH nicht bedeutend beeinflusst wird. Die Veränderung des pH-Wertes hat mit der Erhöhung der Dosierung des Flockungsmittels eine leichte sinkende Tendenz (von 7,25 bei der Dosierung 60 mg/L auf 6,7 bei der Dosierung 600 mg/L).

Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Entfernung des CSBs

Abbildung 34 stellt die Veränderung der Konzentration der Abfiltrierbare Stoffe und der Entfernung des CSBs in Abhängigkeit der Dosierung von Tanfloc® SH dar.

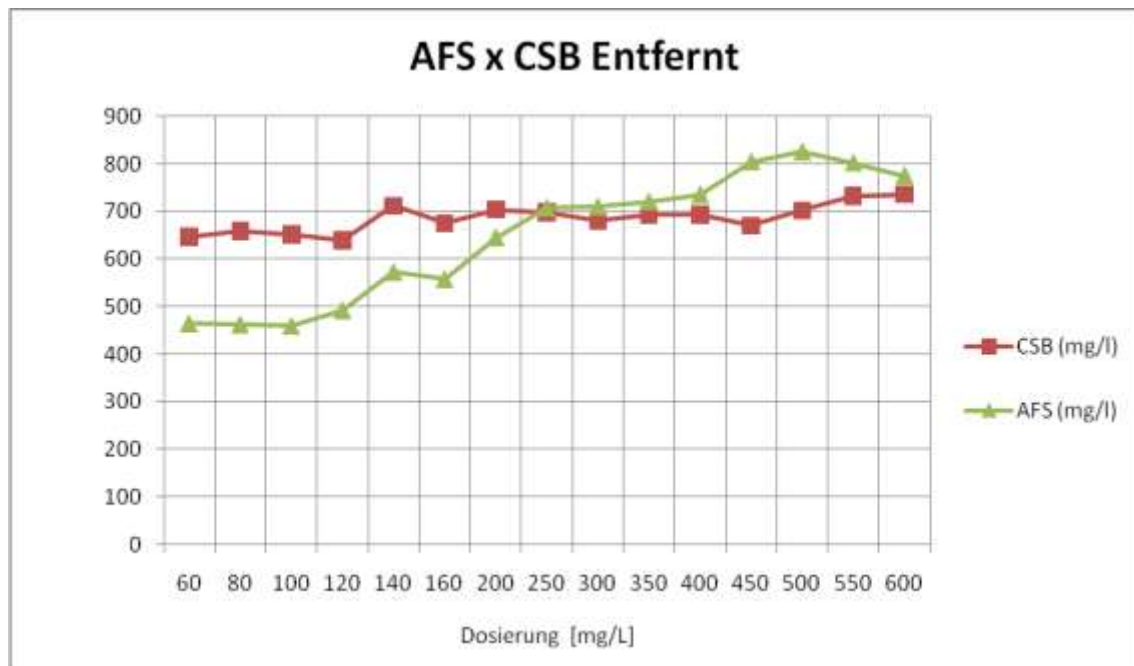


Abbildung 34: Veränderung der Konzentration der Abfiltrierbare Stoffe und der Entfernung des CSBs nach der Dosierung von Tanfloc® SH.

Abbildung 34 zeigt, dass die Konzentration an AFS mit der Erhöhung der Dosierung vom Flockungsmittel quasi kontinuierlich zunimmt. Der maximale Wert wird bei der Dosierung 500 mg/L erreicht. Die Entfernung des CSBs verändert sich nicht bedeutend mit der Erhöhung der Dosierung von Tanfloc® SH.

Auswahl des zu behandelte Abwassers und der optimalen Dosierung von Tanfloc® SH

Die Ergebnisse der Flockung haben gezeigt, dass Tanfloc® SH eine ähnliche Feststoffentfernung in Ablauf der Vorklärung sowie beim Zulauf der Vorklärung leisten kann. Abbildung 35 zeigt das neue Schema des kombinierten Verfahrens ohne Vorklärbecken.

Als optimalen Dosierung wurde 300 mg/L ausgewählt da bei dieser Dosierung die optische Trübung vollständig entfernt wird sowie eine große Konzentration an AFS erreicht wird. Bei höheren Dosierungen es ist möglich eine noch höhere Konzentration an abfiltrierbaren Stoffe zu erreichen jedoch stellt dieser Zugewinn in keinem günstiger Verhältnis zu den damit verbundenen Kosten.

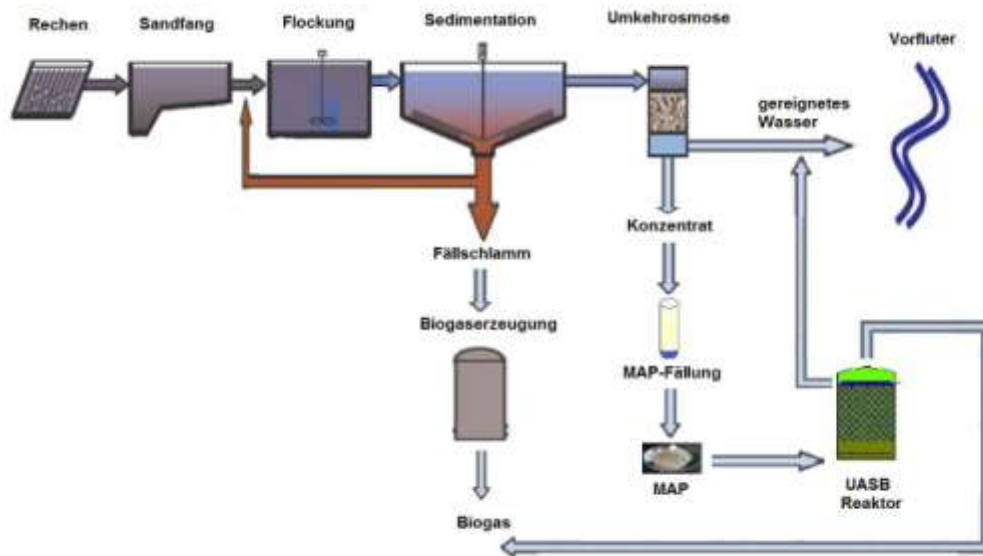


Abbildung 35: Neues Schema des kombiniertes Verfahrens.

4.1.4 Vorbereitung des Abwassers mit der gewählten Dosierung von Tanfloc® SH

Der Zulauf der Vorklärung wurde mit Tanfloc® SH behandelt. Abbildung 36 zeigt den optischer Aspekt des Abwassers vor und nach der Behandlung mit der gewählten Dosierung (300 mg/L) von Tanfloc® SH.

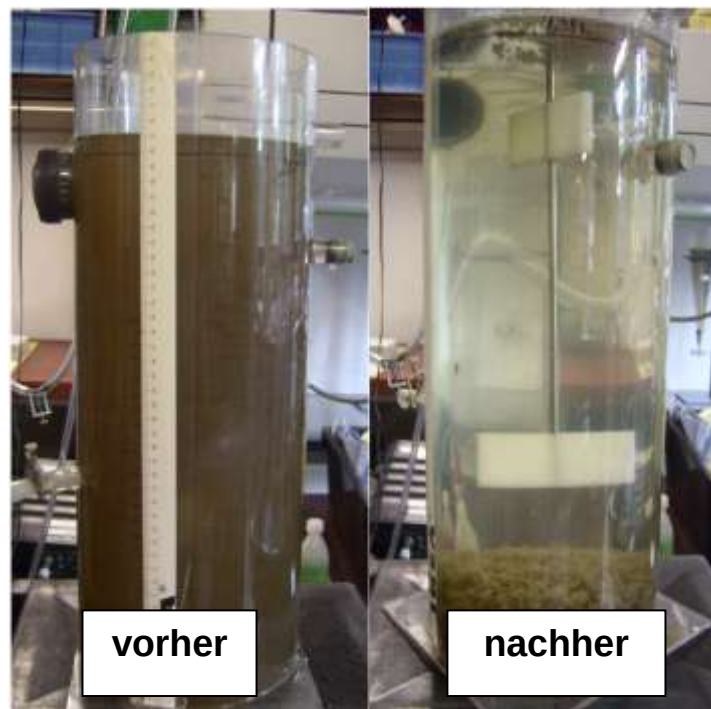


Abbildung 36: Optischer Aspekt des Zulaufs der Vorklärung vor und nach der Flockung.

Abbildung 36 zeigt, dass die optische Trübung des Abwassers komplett eliminiert wird und dass die gebildeten Flocken durch Sedimentation gut entfernbar sind. Für jeden Liter behandeltes Abwasser werden ca. 0,14 Liter Schlamm erzeugt.

Der Überlauf der Flockung wurde auch analytisch untersucht um die Wirksamkeit der Flockung für den nächste Schritte der Behandlung beurteilen zu können. Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der analytische Untersuchungen vor und nach der Behandlung des Zulaufs.

Tabelle 16: Ergebnisse der analytische Untersuchungen vor und nach der Behandlung des Zulaufs der Vorklärung mit von Tanfloc® SH (300 mg/L).

Parameter	Zulauf Vorklärung	Überlauf
Absetzbare. Stoffe (mL/L)	21,0	0,0
Abfiltrierbare Stoffe (mg/L)	355	13
pH-Wert (-)	7,04	6,94
CSB (mg/L)	1.251	475
PO ₄ (mg/L)	9,15	6,33
NH ₄ (mg/L)	52,0	52,6
Mg (mg/L)	8,95	8,69
Ca (mg/L)	65,6	61,4

Aus der Tabelle 16 kann man ersehen, dass durch die Behandlung mit Tanfloc® SH die Absetzbare Stoffe komplett eliminiert werden. Die abfiltrierbaren Stoffe werden um 96,3% eliminiert. Der pH-Wert verändert sich nur geringfügig (von 7,04 auf 6,94). Der CSB wird um ca. 62% eliminiert.

Phosphat (PO₄), Ammonium (NH₄), Magnesium (Mg) und Calcium (Ca) wurden gemessen um die Entfernung vor der Umkehrosmose zu beurteilen. Phosphat wird am besten eliminiert (um 30,8%) Magnesium und Calcium werden nicht bedeutend eliminiert und Ammonium wird überhaupt nicht eliminiert.

4.2 Membranfiltration mittels Umkehrosmose

Tabelle 17 stellt die Volumenbilanz nach der Filtration mit der Umkehrosmoseanlage dar und zeigt, dass aus dem Zulauf ca. 72% als Filtrat und weniger als ein Drittel als Konzentrat gewonnen wurde.

Tabelle 17: Volumenbilanz nach der Filtration mit der Umkehrosmoseanlage

Zulauf :	Filtrat:	Konzentrat:	Verlust:
29,46 L	21,25 L	7,3 L	0,91L

Während der Filtration wurde beobachtet, dass sich das Konzentrat und das Filtrat erwärmen. Um die Pumpe nicht zu überfordern sollten Abkühlungspausen von 20 Minuten jede 40 Minuten Filtrationszeit vorgesehen werden. Die gesamte Filtrationszeit bei einem Druck von 30 bar war 4,5 Stunden. Das bedeutet eine Filtrationsleistung von 6,55 L/h.

Durch die Umkehrosmose sollte ein Konzentrat mit einer hohen Konzentration an CSB, Phosphat, Ammonium und Magnesium gewonnen werden.

In der Tabelle 18 sind die Analytische Ergebnisse nach der Filtration mit der Umkehrosmose und den Aufkonzentrierungsfaktor aufgelistet.

Tabelle 18: Analytische Ergebnisse nach der Filtration mit der Umkehrosmose.

	Überlauf	Permeat	Konzentrat	Aufkonzentrierungsfaktor
pH (-)	6,94	6,37	8,06	-
CSB (mg/L)	475	78,5	1076	2,26
PO ₄ (mg/L)	6,33	0,871	15,1	2,38
NH ₄ (mg/L)	52,6	9,11	133	2,53
Mg (mg/L)	8,69	0,138	21,5	2,47

Es zeigt sich, dass der pH-Wert von Permeat leicht sinkt (von 6,94 auf 6,37) und dass dieser Wert bei dem Konzentrat steigt (von 6,94 auf 8,06). Der Aufkonzentrierungsfaktor von CSB, Phosphat, Ammonium und Magnesium passt zum Konzentratsvolumen. Circa ein Drittel des Volumens des Zulaufs wurde als Konzentrat gewonnen (theoretischer Aufkonzentrierungsfaktor = 3). Der Aufkonzentrierungsfaktor von CSB, PO_4 , NH_4 und Mg befindet sich zwischen 2,26 und 2,47. In großtechnischen Anlagen ist ein Aufkonzentrierungsfaktor von 10 zu erreichen, damit der Prozess wirtschaftlich vorteilhaft wird. Um diesen Faktor zu erreichen müssen größere Volumen filtriert werden.

4.3 Biogaserzeugung

Als erstes wurde die gesamte Gasproduktion der verschiedenen Verhältnisse von Schlamm aus der Flockung mit Impfschlamm verglichen. Diese wird in Liter pro Kilogramm oTR zugeführt ausgedrückt.

4.3.1 Vergleich der Gasproduktion der verschiedene Verhältnisse von Schlamm aus der Flockung zu Impfschlamm

Abbildung 37 stellt die Entwicklung der Summe der Gasproduktion bei den Verhältnissen von Schlamm aus der Flockung zu Impfschlamm 1:1, 1:2, 1:3 und 2:1 dar.

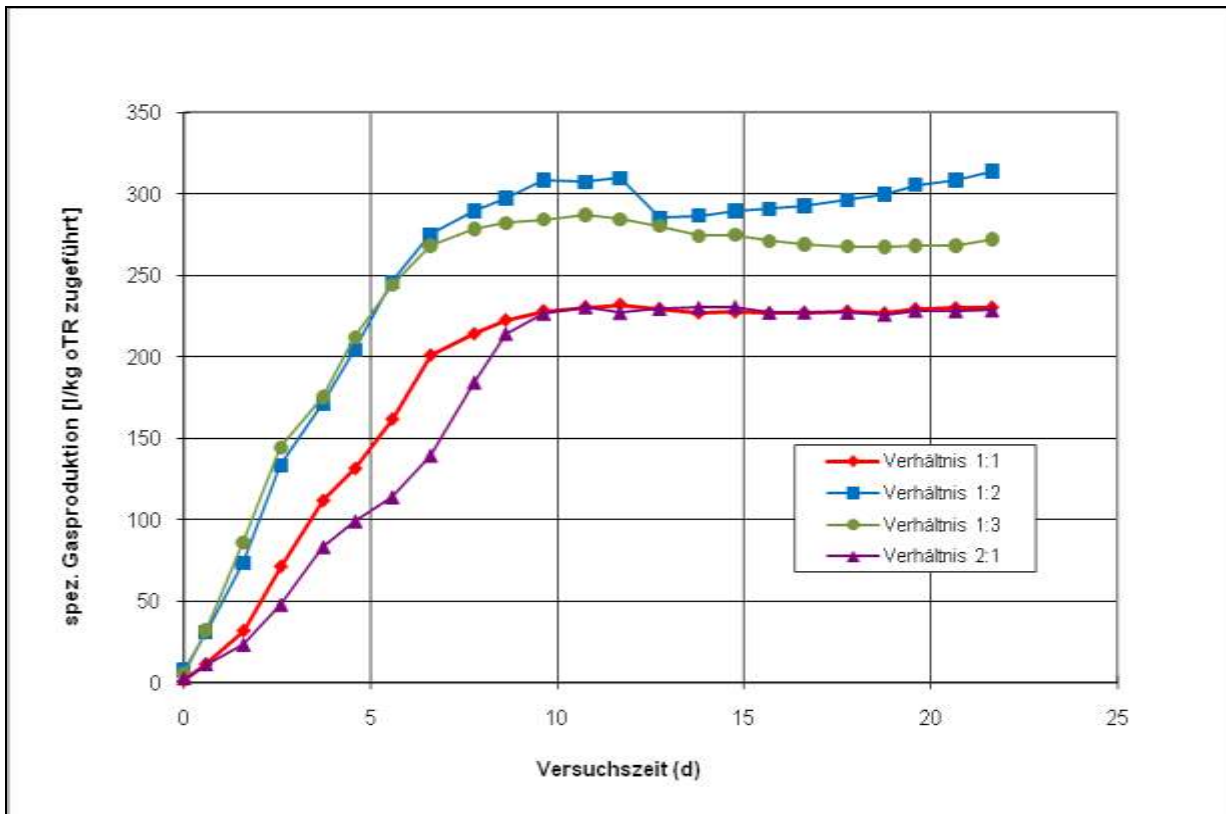


Abbildung 37: Entwicklung der Summe der Gasproduktion bei den Verhältnissen 1:1, 1:2, 1:3 und 2:1.

Die Kurven in Abbildung 37 sind Mittelwerte der Summenkurven der Gasproduktion der drei Ansätze. Die drei Ansätzen pro Mischungsverhältnis sind parallel gelaufen. Die Kurven zeigen eine normale Entwicklung und haben, wie erwartet, eine maximale Gasproduktion nach 11 bis 12 Tage erreicht [32].

Von den vier untersuchten Mischungsverhältnissen, hat das Verhältnis von 1:2 am meisten Gas produziert (309 L/kg oTR zugeführt). Da die Flockung mit dem Zulauf der Vorklärung durchgeführt wurde, wurde die Erzeugung von Gas aus dem Schlamm der Flockung mit der übliche Gasproduktion von Primärschlamm verglichen. Nach [15] ist Primärschlamm relativ leicht abbaubar und erzeugt zwischen 500 und 600 L/kg oTR zugeführt. Der Schlamm aus der Faulung hat viel weniger Gas erzeugt als erwartet. Der Grund dafür kann in den Verbindungen liegen, die sich durch die Reaktion mit dem Flockungsmittel bilden. Diese Verbindungen können so stark sein, dass die Bakterien das Substrat nicht mehr zerkleinern können.

Abbaugrad

Um die Abbauarbeit des Schlamms aus der Flockung zu beurteilen, wurde der Abbau des organischen Trockenrückstandes (oTR) in jedem Mischungsverhältnis untersucht (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Abbau der oTR in jedem Mischungsverhältnis.

Abbau der oTR	1:1	1:2	1:3	2:1
	47,11%	61,54 %	69,22 %	39,41 %

Nach [15] beträgt der Abbaugrad von Primärschlamm ca. 60%. Aus der Tabelle 19 kann man ersehen, dass der Abbaugrad bei den Verhältnissen 1:2 und 1:3 normal ist. Der maximale Abbaugrad wird bei dem Mischungsverhältnis 1:3 erreicht. Bei den Mischungsverhältnissen 1:1 und 2:1 ist der Abbaugrad kleiner als erwartet.

Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung wurde nur für Methan und Kohlenstoffdioxid untersucht. Tabelle 20 stellt die Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von Mischungsverhältnis dar.

Tabelle 20: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von Mischungsverhältnis.

	1:1	1:2	1:3	2:1
CH₄ %	66,78	68	68	67,32
CO₂ %	33,22	32,0	32,0	32,68

Nach [15] befinden sich die normale Werte im Faulgas von Methan zwischen 60 und 70% und die von Kohlenstoffdioxid zwischen 30 und 40%. Die dargestellte Analyse zeigt, dass bei allen Verhältnissen die Werte von Methan und Kohlenstoffdioxid sich zwischen den erwartenden Werten befinden.

4.4 MAP-Fällung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der MAP-Fällung mit den unterschiedlichen pH-Werten und Mg:P-Verhältnissen dargestellt.

4.4.1 Versuch 1 – pH-Wert 6,5

Bei diesem pH-Wert hat man keine Veränderung in den optische Aspekt des Konzentrates beobachtet. Die Bildung von weiße Flocken war nicht zu erkennen (siehe Abbildung 38). Das bedeutet, dass bei diesen pH-Wert keine Fällung stattfindet.



Abbildung 38: Optischer Aspekt des Konzentrates aus der Umkehrosmose nach der Einstellung des unterschiedlichen Verhältnissen bei pH-Wert 6,5.

4.4.2 Versuch 2 – pH-Wert 8,5

Nach der pH-Anhebung auf 8,5 konnte die Bildung von weiße Flocken beobachten werden. Nach der Zugabe von Magnesium hat die Menge an Flocken zugenommen. Eine weiße Schicht am Boden des Becherglases war deutlich zu erkennen. Abbildung 39 zeigt den optischen Aspekt der untersuchte Lösungen nach der Fällung.



Abbildung 39: Optischer Aspekt der untersuchte Lösungen nach der Fällung bei pH-Wert 8,5.

Um die Phosphatentfernung zu beurteilen, wurde der Überlauf des Gemisches untersucht. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass das untersuchte Abwasser eine hohe Konzentration an Calcium enthält. Calcium ist ein zweiwertiges Ion und kann sich mit Phosphat verbinden und mit Magnesium eine Konkurrenz erstellen. Aus diese Verbindung entsteht Calciumphosphat (CaPO_4) das auch als Düngemittel verwendet werden kann. Aus diesem Grund wurde auch die Eliminierung von Calcium untersucht. Abbildung 40 stellt die Eliminierung von Phosphat, Magnesium, Ammonium und Calcium aus den Überlauf nach der Fällung bei einem pH-Wert von 8,5 dar.

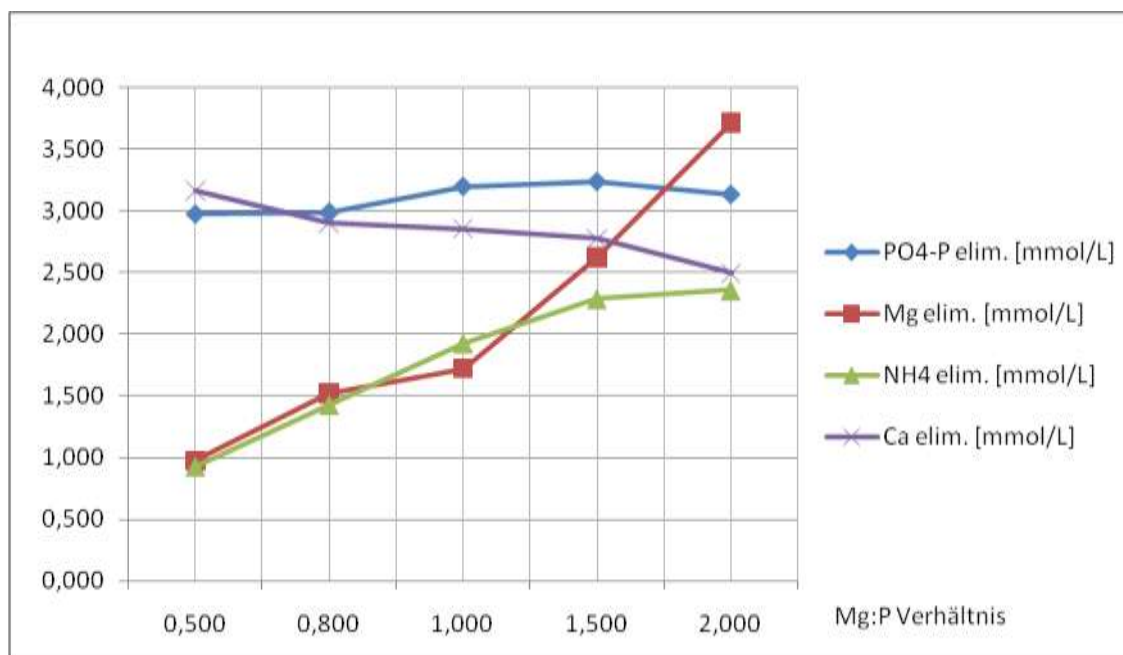


Abbildung 40: Phosphat-, Magnesium-, Ammonium- und Calciumelimination nach der Fällung bei pH-Wert 8,5.

Aus der Abbildung 40 kann man ersehen, dass die Eliminierung von Phosphat mit der Erhöhung der Mg:P-Verhältnis zunimmt und ein Maximum bei dem Verhältnis 1,5:1 erreicht. Nach diesem Verhältnis nimmt die Eliminierung von Phosphor ab.

Die Eliminierung von Ammonium nimmt mit der Erhöhung der Mg:P-Verhältnis zu und erreicht seinen maximalen Wert bei dem Verhältnis 2:1.

Die Eliminierung von Magnesium nimmt mit der Erhöhung der Mg:P-Verhältnis zu während die Eliminierung von Calcium abnimmt. Das hat zu Bedeutung, dass diese beide zweiwertigen Ionen miteinander in Konkurrenz stehen, aber wegen der Anwesenheit von Ammonium wird die Verbindung von Phosphat mit Magnesium und Ammonium in Form von MAP bevorzugt.

Tabelle 21 stellt die Eliminierung von Phosphat, Magnesium und Calcium in Prozent dar.

Tabelle 21: Eliminierung von Phosphat, Magnesium, Ammonium und Calcium in Prozent.

Verhältnis Mg:P	PO ₄ -P elim. % (mol/l)	Mg elim. % (mol/l)	NH ₄ elim. % (mol/l)	Ca elim. % (mol/l)
0,5:1	63,71	41,84	12,56	78,47
0,8:1	64,06	40,69	19,33	72,08
1:1	68,48	36,90	26,10	70,84
1,5:1	69,31	37,43	30,93	68,86
2:1	67,10	39,81	31,90	61,85

Tabelle 21 zeigt, dass die Phosphatelimination am höchsten bei der Mg:P-Verhältnis 1,5 ist.

Für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses es ist wichtig zu definieren, wie viel Fällprodukt aus der Reaktion entsteht.

Um die Reaktionsleistung zu definieren wurde die entstandene Fällproduktmenge mit der stöchiometrische Fällproduktmenge verglichen. Die Fällproduktmenge, die stöchiometrische Fällproduktmenge (angenommen dass nur MAP entsteht) und die

Reaktionsleistung aus den betrachteten Mg:P-Verhältnissen sind in der Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Fällproduktmenge, theoretische Fällproduktmenge und Reaktionsleistung aus den betrachteten Mg:P-Verhältnissen.

Verhältnis Mg:P	Fällprodukt (g/L)	Stöchiometrische Fällproduktmenge (g/L)	Reaktionsleistung
0,5:1	0,461	0,573	80,4 %
0,8:1	0,493	0,917	53,8 %
1:1	0,526	1,146	45,9 %
1,5:1	0,559	1,719	32,5 %
2:1	0,509	2,292	22,2 %

Tabelle 22 zeigt, dass bei dem Mg:P Verhältnis 1,5:1 am meisten Fällprodukt entsteht (ca. 0,6 Gramm pro Liter Konzentrat). Verglichen mit der stöchiometrische Fällproduktmenge war das Mg:P-Verhältnis 0,5:1 das mit der besten Reaktionsleistung. Die Leistung wurde unter Annahme, dass nur MAP aus der Reaktion entsteht berechnet. Nach [20] können andere gleichwertigen Ionen, z.B. Calcium bei der MAP-Fällung sich mit Phosphor verbinden oder andere Nebenreaktionen können eintreten (z.B. die Bildung von K_3PO_3 , $CaPO_4$, Na_3PO_4 , $Mg_3(PO_4)_2$ oder $Mg_2P_2O_7$). Das macht die Beurteilung der Reaktionsleistung sehr komplex, da die unterschiedlichen Produkte unterschiedliche Molekulargewichte aufweisen. Nach der Tabelle 22 nimmt die Reaktionsleistung mit der Erhöhung des Mg:P-Verhältnis ab.

4.4.3 Versuch 3 – pH-Wert 9,0

Bei dem Versuch mit pH-Wert 9,0 konnte man auch die Bildung einer weißen Schicht beobachtet werden (siehe Abbildung 41). Eine Unterschied in der Mächtigkeit der Schicht war optisch nicht zu erkennen.



Abbildung 41: Flockenbildung nach der Magnesium-Zugabe bei pH-Wert 9,0.

Abbildung 42 stellt die Eliminierung von Phosphat, Magnesium, Ammonium und Calcium aus den Überlauf nach der Fällung bei pH-Wert 9,0 dar.

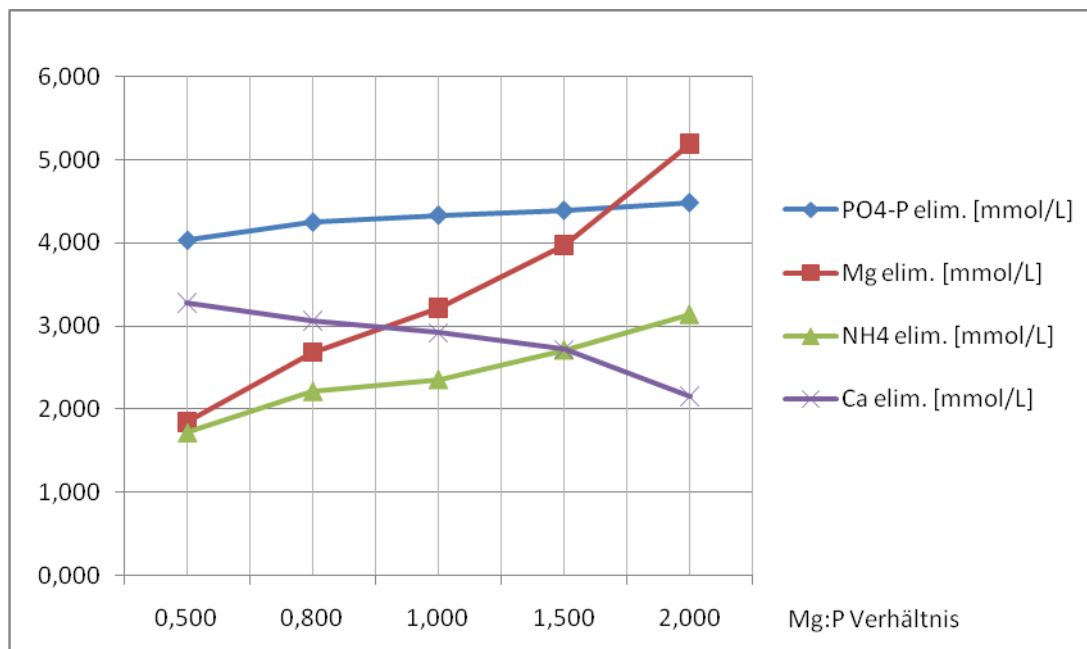


Abbildung 42: Phosphat-, Magnesium-, Ammonium- und Calciumeliminierung nach der Fällung bei pH-Wert 9,0.

Tabelle 23 stellt die Eliminierung von Phosphat, Magnesium und Calcium in Prozent dar.

Tabelle 23: Eliminierung von Phosphat, Magnesium, Ammonium und Calcium.

Verhältnis Mg:P	PO ₄ -P elim. % (mol/l)	Mg elim. % (mol/l)	NH ₄ elim. % (mol/l)	Ca elim. % (mol/l)
0,5:1	86,383	79,052	23,197	81,452
0,8:1	91,014	71,887	29,963	75,931
1:1	92,812	69,000	31,896	72,395
1,5:1	94,049	56,714	36,729	67,432
2:1	96,039	55,641	42,529	53,350

Die Eliminierung von Phosphat, Magnesium, Ammonium und Calcium erfolgt ähnlich wie bei pH-Wert 8,5. Die Eliminierung von Phosphat nimmt mit der Erhöhung der Mg:P-Verhältnis zu und erreicht ein Maximum bei dem Verhältnis 2:1.

Die Eliminierung von Ammonium nimmt mit der Erhöhung der Mg:P-Verhältnis zu und erreicht seinen maximalen Wert bei dem Verhältnis 2:1.

Die Eliminierung von Magnesium nimmt mit der Erhöhung der Mg:P-Verhältnis zu während die Eliminierung von Calcium abnimmt.

Die Konzentrationen in mol/L die eliminiert werden sind größer beim pH-Wert 9,0. Während bei pH-Wert 8,5 maximal 3,24 mol/L Phosphat (69,3 %) eliminiert werden, werden bei pH-Wert 9,0 4,84 mol/L Phosphat (ca. 96 %) eliminiert.

Die Fällproduktmenge, die stöchiometrische Fällproduktmenge (unter Annahme dass nur MAP entsteht) und die Reaktionsleistung der betrachteten Mg:P-Verhältnis sind in der Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Fällproduktmenge, stöchiometrische Fällproduktmenge und Reaktionsleistung aus jeder Mg:P-Verhältnis.

Verhältnis Mg:P	Fällprodukt (g/L)	Stöchiometrische Theoretische Fällproduktmenge (g/L)	Reaktionsleistung
0,5:1	0,675	0,573	118 %
0,8:1	0,788	0,917	85,9 %
1:1	0,735	1,146	64,1%
1,5:1	0,759	1,719	44,1 %
2:1	0,685	2,292	29,9 %

Tabelle 24 zeigt, dass bei dem Mg:P Verhältnisse 0,8:1 und 1,5:1 am meisten Fällprodukt entsteht (ca. 0,79 bzw. 0,76 Gramm pro Liter Konzentrat). Verglichen mit der stöchiometrische Fällproduktmenge zeigte das Mg:P-Verhältnis 0,5:1 die beste Reaktionsleistung. Tabelle 24 zeigt, dass die Reaktionsleistung mit der Erhöhung des Mg:P-Verhältnis abnimmt.

Die Ergebnisse aus den drei Versuchen haben gezeigt, dass beim pH-Wert 9,0 es möglich ist, eine größere Phosphatelimination zu erreichen sowie eine größere Menge an Fällprodukt zu erzeugen. Bei diesem pH-Wert hat das Mg:P-Verhältnis 2:1 am meisten Phosphat eliminiert während die Mg:P- Verhältnissen 0,8:1 und 1,5:1 die größeren Mengen an Fällprodukt erzeugt haben. Um einen Mittelwert zwischen höhere Phosphatelimination und die größte Menge an Fällprodukt zu finden, wurde als beste Bedingung für die MAP-Fällung der pH-Wert 9,0 und Mg:P-Verhältnis 1,5:1 ausgewählt. Das Ergebnis ist plausibel mit der vorhandene Literatur. Nach [21] hat sich in der Praxis bei hochbelasteten Abwässern ein Molverhältnis von Mg:P = 1,5 als Optimum herausgestellt. Nach [24] liegt der optimalen pH-Wert für die MAP-Fällung zwischen 8,5 und 9,0. Für die MAP-Fällung sollte ein pH-Wert von 9,0 nicht überschritten werden, da sich das Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht bei zunehmenden pH-Werten in Richtung Ammoniak (gasförmig) verschiebt.

Die Reaktionsleistung hat gezeigt, dass obwohl die Überschuss von Magnesium die Entfernung von Phosphat erhöht, die entstandene Fällproduktmenge viel kleiner als

erwartet ist und sich nicht bedeutend mit der Erhöhung der Magnesiumkonzentration erhöht.

4.4.4 Untersuchung des Fällproduktes

Die Untersuchung vom Fällprodukt um die genaue Zusammensetzung des Fällproduktes zu bestimmen ist sehr aufwendig und erfordert bestimmte Geräte die im Labor des Institutes nicht zu Verfügung stehen. Aus diesen Gründen wurde der Überlauf der Reaktion untersucht um die Entstehung von MAP und andere Verbindungen abzuschätzen. Da sich Ammonium im Abwasser nur mit MAP verbinden kann, wurde eine Bilanz von Phosphat, Magnesium und Calciumverbindungen aufgrund der Abnahme der Ammoniumkonzentration erstellt. Tabelle 25 stellt eine Bilanz von Phosphat und Magnesiumverbindungen bei pH-Wert 9,0 dar.

Tabelle 25: Bilanz von Phosphat, Magnesium und Calciumverbindungen.

Verhältnis Mg:P	PO ₄ -P mit NH ₄ gebunden (theor.) (%)	Mg als MAP gebunden (theor.) (%)	PO ₄ -P nicht als MAP Verbunden (theor.) (%)	Andere Mg-Verbindungen (theor.) (%)
0,5:1	42,52	92,93	57,48	7,07
0,8:1	52,13	82,50	47,87	17,50
1:1	54,42	73,20	45,58	26,80
1,5:1	61,84	68,37	38,16	31,63
2:1	70,12	60,52	29,88	39,48

Tabelle 25 zeigt, dass aus die maximale Entfernung von Phosphat (bei Verhältnis 2:1) ca. 70% aus dem vorhandene Phosphatverbindungen aus MAP besteht (Phosphat mit Ammonium verbunden). Magnesium wird zu 60% in Form von MAP gefällt. Es war nicht möglich zu bestimmen wie viel Calcium sich mit Phosphat sich verbunden hat, da Magnesium auch andere Verbindungen mit Phosphor bilden (wie z.B. Mg₃(PO₄)₂ und Mg₂P₂O₇) kann und diese nur durch eine Untersuchung des Fällproduktes bestimmt

werden können. Andere Substanzen können sich mit Phosphor verbinden wie Kalium und Natrium aber diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

4.5 Energiebilanz und wirtschaftliche Betrachtung beim Einsatz des kombinierten Verfahrens in großtechnischen Behandlungsanlage

In diesem Abschnitt wird eine Energiebilanz für das Verfahren erstellt sowie die Wirtschaftlichkeit des kombiniertes Verfahrens als Ersatz für eine konventionellen Kläranlage diskutiert.

Um die Kosten von beiden Verfahren vergleichen zu können und die Wirtschaftlichkeit des kombiniertes Verfahrens zu beurteilen, wurden die Kosten für die Verfahrensschritten die die beide Verfahren unterscheiden betrachtet. Tabelle 26 fasst die betroffenen Verfahrensschritte der konventionellen Kläranlage und des kombiniertes Verfahrens zusammen.

Tabelle 26: Unterschiedliche Verfahren der konventionellen Kläranlage und in den kombiniertes Verfahren.

Konventionelle Kläranlage	Kombiniertes Verfahren
Vorklärung	Flockung
Deni-und Nitrifikationsbecken	Keine Becken/keine Belüftung
Phosphorelimination durch Fällung mit FeCl_3	MAP-Fällung
Nachklärbecken	Umkehrosmose
Anaerobe Schlammbehandlung mit Faulbehälter	Anaerobe Schlamm- und Prozesswasserbehandlung mit Faulbehälter/UASB-Reaktor

Die Kosten für die in der Tabelle 26 beschriebenen Verfahrensschritten können in Baukosten und in Betriebskosten unterteilt werden. Die Berechnung der Baukosten ist

sehr komplex und kann je nach Materialpreis sehr stark variieren. Aus diesem Grund werden für die Diskussion der Wirtschaftlichkeit des kombinierten Verfahrens nur die Energie- und Chemikalienkosten betrachtet.

4.5.1 Energiebilanz und wirtschaftliche Betrachtung der ausgewählten Verfahrensschritten in einer konventionellen Kläranlage

Die Berechnung der Kosten in einer konventionellen Kläranlage wurden mit den Daten der Kläranlage Steinhof in Watenbüttel berechnet.

Vorklärung, Deni- und Nitrifikation und Nachklärung

Bohn [31] gibt spezifische Werte für den Energiebedarf einzelner Verfahrensstufen an. In der Tabelle 27 sind der spezifische Energiebedarf für die einzelnen Verfahrensstufen Vorklärung, Deni- und Nitrifikation und Nachklärung aufgelistet.

Tabelle 27: Energiebedarf für die Verfahrensstufe Vorklärung, Deni- und Nitrifikation und Nachklärung.

Verfahrensstufe	Energiebedarf (kWh/E*a)
Vorklärung	0,4 bis 0,6
Deni- und Nitrifikation	17,2 bis 25,8
Nachklärung	1,2 bis 2,3

Für die Berechnung der Kosten werden die Mittelwerte des Energiebedarfes für die Verfahrensschritten Vorklärung und Nachklärung verwendet. Für die Deni- und Nitrifikation wird der Zwischenwert 22,0 kWh/E*a verwendet (wie von [30] vorgeschlagen). Tabelle 28 stellt die Energiebedarf und Kosten für die Vorklärung, Deni- und Nitrifikation und Nachklärung für 275.000 Einwohner (Kläranlage Steinhof) dar.

Tabelle 28: Energiebedarf und Kosten für die Vorklärung, Deni- und Nitrifikation und Nachklärung für 275.000 Einwohner.

Verfahrensstufe	Energiebedarf (kWh/E*a)	Energiebedarf (kWh*a) für 275.000 EW	Preis pro kWh (€) [33]	Kosten (€/a)
Vorklärung	0,5	137.500	0,216	29.700
Deni- und Nitrifikation	22	6.050.000		1.306.800
Nachklärung	1,75	481.250		103.950

Phosphorelimination

Für die Phosphorelimination durch Fällung mit FeCl_3 werden 2,7 kg FeCl_3 pro Kilogramm Phosphor verbraucht [14]. Für die Berechnung der Kosten wurde die Konzentration an gesamt Phosphor (Pges.) und der Abwasseranfall der Kläranlage Steinhof in Watenbüttel verwendet. Tabelle 29 stellt die Kosten für die Phosphorelimination der betrachteten Anlage dar.

Tabelle 29: Kosten für die Phosphorelimination der betrachteten Anlage.

Pges. in der Zulauf der Vorklärung (mg/L)	Grenze für Pges. In Anlagen > 100.000 EW ^[34] (mg/L)	Zu entfernende Pges. (mg/L)	Abwasseranfall (m ³ /a)	Zu entfernende Pges (kg/a)	FeCl ₃ -Verbrauch (kg FeCl ₃ / kg Pges).	Preis FeCl ₃ (€/kg)	Kosten (€/a)
11,4	1	10,4	22.000.000	228.800	2,7	5,5	3.397.680

Anaerobe Schlammbehandlung

Die Betrachtung der Kosten für die Schlammbehandlung ist sehr komplex, da der Schlammanfall spezifisch für die Abwasserbeschaffenheit ist und vom Reinigungsverfahren abhängt. In diesem Abschnitt wird eine grobe Abschätzung der Energieerzeugung der anaeroben Schlammbehandlung mit den Daten der Kläranlage Steinhof erstellt. Der Energieverbrauch bei der Erzeugung von Wärme und Strom werden hier nicht betrachtet, da diese bei beiden Verfahren theoretisch gleich ist.

Bei einem angenommenen Gasanfall von 18,3 L/EW*d [15] würden für die Kläranlage Steinhof (275.000 EW) einen Gasanfall von 1.836.862,5 m³ Gas/a entstehen. Die Energiegewinnung wird unter Annahme berechnet, dass aus dem erzeugten Gas 6,4 kWh/m³ gewonnen werden [15]. In der Kläranlage Steinhof wird das Methan in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) verbrannt. Bei der Verbrennung entsteht Energie in Form von Elektrizität und Wärme. Nach [15] weist ein BHKW einen mechanischen-elektrischen Wirkungsgrad von 35-40% und einen thermischen Wirkungsgrad von 50-55% auf.

Die bei der Verbrennung entstehende Energie in Form von Wärme wird mit 23.000 MJ/m³ gerechnet [15]. Für die Preisumrechnung wurde davon ausgegangen, dass 1 MJ = 0,2783 kWh.

Tabelle 30 stellt die elektrische und thermische Energiegewinnung dar.

Tabelle 30: Elektrischer und thermischer Energiegewinn der betrachteten Kläranlage.

	Gasanfall (m³/a)	Energie- angebot Faulgas	Wirkungs- Grad (%)	Energie- erzeugung	Preis pro kWh (€) [33]	Gewinn (Mio. €/a)
Elektri- scher Energie	1.836.862,5	6,4 kWh/m³	37,5	4.408.470 kWh	0,216	0,952
Thermi- scher Energie		23.000 MJ/m³	52,5	2,218*10 ¹⁰ MJ/ 6.172.725.918 kWh		1,333
Summe						1,334

4.5.2 Energiebilanz und wirtschaftliche Betrachtung der ausgewählten Verfahrensschritte bei den kombinierten Verfahren

Kosten der Flockung

Das Flockungsmittel Tanfloc® wird in Deutschland von der Firma **CDM – Christian D. Markmann GmbH** importiert. Nach [28] kostet 1 Kilogramm Tanfloc® SH 1,7 € plus ca. 0,2 €/kg Transportkosten (innerhalb von Deutschland).

Für das kombinierte Verfahren werden pro Liter Abwasser 300 mg Tanfloc® SH verbraucht. Mit 1,9 €/kg ergeben sich für das Verfahren Kosten von 0,57 Euro für die Behandlung von 1 Kubikmeter Abwasser in der Flockung. Bei einem Abwasseranfall von 22.000.000 m³/a würde die Behandlung mit Tanfloc® SH 12,54 Mio. €/a kosten.

MAP-Fällung

Für die wirtschaftliche Betrachtung der MAP-Fällung soll der Preis des entstandenen Fällproduktes (MAP) und die Kosten für die Einstellung des Mg:P-Verhältnis sowie für die Anhebung des pH-Wertes betrachtet werden. Der theoretische Gewinn durch den Rückgewinnung von Phosphor in Form von MAP ist in Tabelle 31 dargestellt. Für die Berechnung wurde von einem Preis von 763 €/Mg [35] ausgegangen. Es wurde davon ausgegangen, dass nur MAP entsteht.

Tabelle 31: Theoretischer Gewinn durch den Rückgewinnung von Phosphor in Form von MAP.

Entstandene Fällprodukt (kg/m ³)	Angenommene Konzentratanfall (m ³ /a)	Fällprodukt (Mg/a)	Preis von MAP (€/Mg)	Gewinn (Mio. €/a)
0,759	5.297.600	4.020,878	763	3,068

Tabelle 32 zeigt die Kosten für die Einstellung des Mg:P-Verhältnisses und für den Anhebung des pH-Wertes dar.

Tabelle 32: Kosten für die Einstellung des Mg:P Verhältnisses.

	Erforderliche Menge	Preis*	Angenommene Konzentratanfall	Einzelnen Kosten (€/a) [33]	Summe (€/a)
MgSO₄ 1 mol/L	5,68 (L/m ³)	0,983 €/L	5.297.600 m ³ /a	29.578.831,74	75,851
H₃PO₄ 85%	0,28 (L/m ³)	10,47 €/L		15.530.444,16	
NaOH	0,87 kg/m ³	6,67 €/kg		30.741.443,04	

*Die Preise sind der Mittelwert von verschiedenen Anbieter

Aus der Tabellen 31 und 32 kann man erkennen dass durch die MAP-Fällung würde Kosten in der Höhe von 72,78 Mio. €/a entstehen. Um die Kosten der MAP-Fällung zu reduzieren ist die Leistung der Umkehrosmose bzw. der Aufkonzentration von Phosphat zu verbessern. Nach [35] sinken die Produktionskosten für MAP mit der Erhöhung der Konzentration von Phosphor im Abwasser. Abbildung 43 zeigt die Kosten der MAP-Fällung in Abhängigkeit der Phosphatkonzentration.

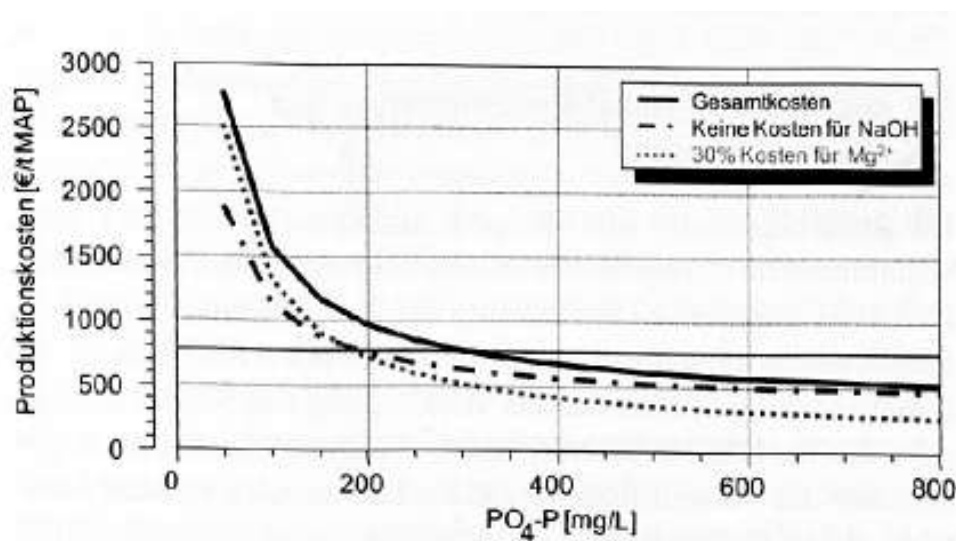


Abbildung 43: Kosten der MAP-Fällung in Abhängigkeit der Phosphatkonzentration [35].

Um wirtschaftlich MAP zu gewinnen müssen die Produktionskosten weniger als 763 €/Mg betragen. Aus Abbildung 43 ist zu erkennen, dass dies ab einer Konzentration an Phosphat im Abwasser von 400 mg/L erreicht werden kann.

Eine Alternative um die Kosten von Magnesium zu reduzieren ist die Anwendung von Meerwasser oder Haldenwasser als Magnesiumquelle. Haldenwasser ist ein Abfallprodukt der Kaliindustrie.

Umkehrosmose

Für den erforderlichen Umkehrosmose soll die benötigte Energie für die Filtration betrachtet werden.

Für die erforderliche Druck (mind. 20 bar) und um eine höhere Durchflussleistung zu erreichen, wurde eine großtechnische Anlage der Firma Lenntech Model BWRO [36] als Beispiel ausgewählt. Die Anlage kann eine Durchflussrate von bis zu 30 L/h/m² und einen Druck von bis zum 25 bar erzielen. Tabelle 33 stellt die Kosten für die Umkehrosmose für die betrachtete Kläranlage dar. Als Abwasseranfall wird der Überlauf der Flockung der Kläranlage Steinhof verwendet.

Tabelle 33: Theoretische Kosten für die Umkehrosmose für die angenommene Kläranlage mit der Anlage der Firma Lenntech model BWRO.

Abwasseranfall (m³/a)	Verbrauch (kWh/m³)	Preis (€/kWh) [33]	Kosten (Mio. €/a)
18.920.000	1,5	0,216	6,13

Anaerobe Schlammbehandlung mit Faulbehälter

Die Betrachtung der Kosten für die Schlammbehandlung mit Faulbehälter erfolgt wie bei einer konventionellen Kläranlage. Der Gasanfall wurde mit der besten Gasproduktion (309 L/kg oTR zugeführt) und mit den Angaben zum Abwasseranfall der Kläranlage

Steinhof berechnet. Die Berechnung des theoretischen Gasanfalls der Schlammbehandlung des kombinierten Verfahrens befindet sich im Anhang B.

Tabelle 34 stellt der Gewinn durch die elektrischer und thermischer Energiegewinn aus dem erzeugten Gas aus der Schlammbehandlung des kombinierten Verfahrens dar.

Tabelle 34: Elektrischer und thermischer Energiegewinn aus dem erzeugten Gas aus der Schlammbehandlung des kombinierten Verfahrens.

	Gasanfall (m³/a)	Energie- angebot Faulgas	Wirkungs- grad	Energie- erzeugung	Preis pro kWh (€) [33]	Gewinn (Mio.€/a)
Elektri- scher Energie	14.256.765,60	6,4 kWh/m³	37,5 %	34.216.237,44 kWh	0,216	7.391
Thermi- scher Energie		23.000 MJ/m³	52,5 %	1,72*10 ¹¹ MJ/ 47.909.468.738 kWh		10.348
Summe						10.356

Prozesswasserbehandlung mit UASB-Reaktor

Das Prozesswasser aus dem MAP-Fällung soll in einen UASB-Reaktor behandelt werden. In diesem Abschnitt wird eine grobe Abschätzung der Energiegewinnung aus dem Prozess durchgeführt. Nach [37] werden in einen UASB-Reaktor ca. 50-100 Liter Methan pro kg CSB_{eliminiert} produziert. Diesen Volumen entspricht 70% der gesamte Gasproduktion. In dieser Beispielanlage werden 56% des CSBs eliminiert. Die Berechnung der Überlaufanfall aus der MAP-Fällung befindet sich im Anhang C.

In Tabelle 35 ist die theoretische Entstehung von Gas aus dem UASB-Reaktor nach [37] für den kombinierten Verfahren dargestellt.

Tabelle 35: Theoretische Entstehung von Gas aus einem UASB-Reaktor nach [37] für den kombinierten Verfahren.

CSB nach der Fällung (Verhältnis 1,5 bei pH-Wert 9,0) (kg/m ³)	CSB-Eliminierung (kg/m ³)	Überlaufanfall aus der MAP-Fällung (m ³ /a)	Potenzial von Methanproduktion (m ³ /kg CSB _{elim.})	Gasproduktion (m ³ /a)
980	549	4.502.960	0,075	264.870.540

Es wird angenommen dass, das produzierte Gas auch in einem BHKW verbrannt wird. Tabelle 36 stellt den Gewinn aus der Gasverbrennung aus dem angenommenen UASB-Reaktor dar.

Tabelle 36: Gewinn aus der Gasverbrennung aus dem angenommenen UASB-Reaktor.

	Gasanfall (m ³ /a)	Energie- angebot Faulgas	Wirkungs- grad	Energie- erzeugung	Preis pro kWh (€) [33]	Gewinn (Mio. €/a)
Elektri- scher Energie	264.870.540	6,4 kWh/m ³	37,5 %	635.689.296 kWh	0,216	137.309
Thermi- scher Energie		23.000 MJ/m ³	52,5 %	3,198*10 ¹² MJ/ 8,9*10 ¹¹ kWh		192.259
Summe						192.397

4.5.3 Vergleich der Wirtschaftlichkeit der ausgewählten Verfahrensschritten bei den konventionellen Kläranlage und bei den kombinierten Verfahren

In diesem Abschnitt werden die Kosten der ausgewählten Verfahrensschritte in der konventionellen Kläranlage mit denen des kombinierten Verfahrens verglichen. Tabelle 37 zeigt eine Gegenüberstellung der Kosten der beiden betrachteten Verfahren.

Tabelle 37: Vergleich der Kosten der ausgewählten Verfahrensschritte in der konventionellen Kläranlage mit denen und in des kombinierten Verfahrens.

Konventionelle Kläranlage		Kombiniertes Verfahren	
Verfahren	Kosten/Ertrag (€/a)	Verfahren	Kosten/Ertrag (€/a)
Vorklärung	-29.700	Flockung	- 12.540.000
Deni-und Nitrifikationsbecken	-1.306.800		
Phosphorelimination durch Fällung mit FeCl_3	-3.397.680,00	MAP-Fällung	- 72.782.788,94
Nachklärbecken	-103.950	Umkehrosmose	- 6.130.080
Anaerobe Schlammbehandlung mit Faulbehälter	+ 1.334.261.027,52	Anaerobe Schlammbehandlung mit Faulbehälter	+ 10.355.835.954,64
		Anaerobe Schlammbehandlung mit UASB-Reaktor	+ 192.396.784.685,65
Summe	1.329.422.898	Summe	202.661.167.771,35

Aus der Tabelle 37 kann man ersehen, dass obwohl die Kosten für die Flockung, MAP-Fällung und die Umkehrosmose beim kombinierten Verfahren viel höher als die Kosten für die Vorklärung, Deni- und Nitrifikationsstufe und die Phosphorelimination sind,

aufgrund der erhöhte Gasproduktion das kombinierte Verfahren wirtschaftlich vorteilhaft ist.

Um die Wirtschaftlichkeit des kombinierten Verfahrens zu verbessern sind die Kosten der MAP-Fällung zu reduzieren. Dafür ist die Konzentration von Phosphat im Konzentrat aus der Umkehrosmose zu erhöhen. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist die Anwendung einer großtechnischen Umkehrosmoseanlage mit einer höheren Filtrationsleistung. Eine weitere Möglichkeit für eine Kostenabsenkung der MAP-Fällung ist die Anwendung anderer Magnesiumquellen wie z.B. Haldenabwasser.

Die hier berechnete Ertrag entspricht jedoch nicht den tatsächlich Gewinn, da in den Berechnungen nur die Energie-und Chemikalienkosten betrachtet wurde. Um die tatsächlichen Kosten von beiden Verfahren zu berechnen, muss das gesamte Verfahren mit Bau- und Investitionskosten sowie Personal -und Verwaltungskosten betrachtet werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In den Experimenten hat sich gezeigt, dass durch die Flockung alle Feststoffe entfernt werden und damit Verstopfungen in den Membranen der Umkehrosmoseanlage vermieden werden können. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Flockungsmittel Tanfloc® SH bei einer Dosierung 300 mg/L erzielt.

Es hat sich herausgestellt, dass die verwendete Umkehrosmoseanlage hat eine zu niedrige Konzentration an Phosphat, Ammonium und Magnesium erzielt. Mit der verwendete Umkehrosmoseanlage wurden Aufkonzentrierungsfaktoren von 2,26 bis 2,47 erzielt. Erwartet wurde jedoch ein Faktor von 10 gegenüber der Anfangskonzentration. Die Erhöhung der Phosphatkonzentration ist jedoch entscheidend für die Kostenreduzierung der MAP-Fällung wie im Abschnitt 4.5.2 bereits erklärt. Eine höhere Aufkonzentration konnte z.B. mit einer großtechnischen Anlage erzielt werden.

Der resultierende Schlamm aus der Flockung hat mit 309 L/kg oTR zugeführt weniger Gas produziert. als erwartet. Es wurde davon ausgegangen, dass bei der Flockung mit dem Zulauf der Vorklärung sollte eine so hohe Werte wie bei der Gasproduktion aus Primärschlamm erzielt werden (zwischen 500 und 600 L/kg oTR zug.). Die maximale Gasproduktion wurde bei einem Verhältnis von 1:2 Flockungsschlamm zu Impfschlamm erreicht.

Bei der MAP-Fällung konnte eine Fällproduktmenge von 0,759 g pro Liter Abwasser erzeugt werden. Die besten Ergebnissen wurden bei der Mg:P-Verhältnis 1,5 und bei einem pH-Wert von 9,0 erreicht. Bei diesen Bedingungen wurde ca. 96% des Phosphates ausgefällt.

Die wirtschaftliche Betrachtung und der Vergleich der Kosten der betroffenen Verfahrensschritte einer konventionellen Kläranlage und einer Anlage mit kombiniertem Verfahren haben gezeigt, dass obwohl die Kosten für die Flockung, MAP-Fällung und Umkehrosmose beim kombinierten Verfahren viel höher als die Kosten für die Vorklärung, Deni- und Nitrifikationsstufe und die Phosphorelimination sind. Allerdings macht die erhöhte Gasproduktion das kombinierte Verfahren wirtschaftlich vorteilhaft.

Um die Wirtschaftlichkeit des kombinierten Verfahrens zu verbessern sind die Kosten der MAP-Fällung zu reduzieren. Dafür ist die Konzentration von Phosphat im Konzentrat aus der Umkehrosmose zu erhöhen (z.B. durch den Einsatz einer

Umkehrosmoseanlage die größere Mengen Abwasser filtrieren kann). Eine weitere Möglichkeit für die Kostenabsenkung der MAP-Fällung ist die Verwendung von anderen Magnesiumquellen wie z.B. Haldenabwasser.

Nach den Berechnungen kann das kombinierte Verfahren wirtschaftlich Vorteilhaft sein aber um die tatsächliche Kosten des Verfahrens zu bestimmen, ist das gesamte Verfahren mit Bau -und Investitionskosten sowie Personal- und Verwaltungskosten zu betrachten.

Literaturverzeichnis

- [1] Fitzke, B. (2006): Entwicklung eines anaeroben Membran-Bio-Reaktors zur Reinigung schwach belasteter Abwässer. Technische Universität Clausthal.
- [2] Pinnekamp, J. et al (2006): Municipal Water and Waste Management, Volume 2. Aachen.
- [3] Rautenbach, R. (1997): Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung Springer Verlag, Berlin.
- [4] Melin, T., Rautenbach, R (2007): Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Aachen.
- [5] Mulder M. (1990): Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [6] R. Rautenbach, T. Melin, M. Dohman (1998): Membrantechnik in der öffentlichen Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung – Bemessung, Umsetzung, Kosten.. Band 2, Beitrag A16 – Krack, Ralf. Notwendigkeit und Effektivität der Reinigung von Membranen. Aachen.
- [7] PALL Water Processing, New York (USA), Firmenprospekt.
- [8] Panglishm, S.; Hagmeyer, G.; Gimbel, R. (1996): Fouling – Ursachen und Gegenmaßnahmen. In: Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institute für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH (IWW). Eigenverlag, Müllheim.
- [9] Baumgarten, G. (1998): Behandlung von Deponiesickerwasser mit Membranverfahren – Umkehrosmose, Nanofiltration. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Nr. 99. Hannover.

- [10] Flemming, H.C.: Biofouling bei Membranprozessen (1995): Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [11] Baker, J.S. et al. (1998): Biofouling in membrane systems – A review, Desalination, Nr. 118, S. 81 - 90.
- [12] Lamb, Luís Henrique (2008). Telefonische Mitteilung. 18.07.08
- [13] A. Wellinger, U. Baserga, W. Edelmann, K. Egger, B. Seiler (1991): Biogas-Handbuch: Grundlagen, Planung, Betrieb und landwirtschaftlicher Anlagen. 2. Anlage, Aarau.
- [14] N. Dichtl, L. Keudel, R. Jordan (2006): Umdruck zur Vorlesung „Verfahrenstechnik der Wasser- und Abwasserbehandlung“ der Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- [15] W. Bischofsberger, K.-H. Rosenwinkel, N. Dichtl, C. F. Seyfried, B. Böhnke †, J. Bsdok und T. Schröter (2005): Anaerobtechnik, 2., vollständig überarbeitete Auflage. Springer Berlin Heidelberg Verlag.
- [16] Inden, P. P. (1977): Mikrobielle Methanerzeugung aus Biomasse durch anaerobe Fermentation im technischen Maßstab – Systemanalyse und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
- [17] Kapp, H (1994): Schlammfaulung mit hohem Feststoffgehalt, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 86. Verlag R. Oldenburg. München.
- [18] Hahn, H.H. (1987): 'Wassertechnologie - Fällung, Flockung, Separation', Springer-Verlag, Berlin.
- [19] Firma TANAC (2008): Tanfloc® Produktprospekt.

- [20] Stratful, I., Scrimshaw M.D. and Lester, J. N. (2001): Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. Environmental Processes and Water Technology Group, T.H. Huxley School of Environment. Earth Sciences and Engineering, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London.
- [21] Pinnenkamp et al (2007): Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesiumammoniumphosphat – MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- [22] Pinnenkamp, J.; Gethke, K.; Montag, D. (2005): Stand der Phosphorrückgewinnung. In: Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 198, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 9.3.-11.3.2005 in Aachen.
- [23] Schulze-Rettmer, R.; Schülingkamp, E.; Blank, R. (1993): Mit dem MAP-Verfahren zur kompletten Aufarbeitung von Gülle. 1. BMFT Statusseminar „Umweltverträgliche Gülleaufbereitung und- Verwertung“ – 13. bis 15. Juni 1993, Surwold-Börgermoor.
- [24] Saake, M. (1986): Abscheidung und Rückhalt der Biomasse beim anaeroben Belebungsverfahren und in Festbett-Reaktoren. Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 68.
- [25] Regy, S. Mangin, D., Klein, J.-P., Lieto, J. (2002): Phosphate Recovery by Struvite Precipitation in a Stirred Reactor. Université de Lyon, Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés. Centre Européen d'Etudes des Polyphates, Lyon.
- [26] Stumpf D., Heinzmann B., Schwarz R.-J., Gnirss R. Kraume M. (2009): Induced Struvite Precipitation in an Airlift Reactor for Phosphorus Recovery International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, Vancouver, Kanada, 10.-13.05.2009.
- [27] Abbt-Braun, G., Metreveli G. (2008):, Analyse wasserchemischer Grundparameter, Zetasizer. Aus der online Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe

(TH): <http://www.wasserchemie.uni-karlsruhe.de/1035.php>. Letzte Aktualisierung am 12.09.2008.

[28] M. A. Markmann (2008): CDM – Christian D. Markmann GmbH. Telefonische Mitteilung.

[29] Städtewässerung Braunschweig: www.stadtentwaesserung-braunschweig.de, Stand 21.09.09.

[30] Böhnke, B., Bili, V., Brautlecht, P. (1998): Leistungs- und Kostenvergleich für ein- und zweistufige Belebungsverfahren. *Korrespondenz Abwasser* 45, 1640-1657.

[31] Bohn, Th. (1993): Wirtschaftlichkeit und Kostenplanung von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen. Schriftenreihe des Instituts für Baubetriebslehre der Universität Stuttgart, Expert-Verlag, 1993.

[32] Deutsche Institut für Normen - DIN 38 414 Teil 8 Bestimmung des Faulverhaltens.

[33] BS-Energy. www.bs-energy.de. Stand 10.10.09

[34] EU (1991): Richtlinie des Rates von 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser (91/271/EWG), Amtsblatt der EG, Nr. L 135 /40 ff., 30.05.1991. Aus: Baumann, P. (2003): Phosphatelimination aus Abwasser. Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München.

[35] Esemén, T., Dockhorn, T. (2009): Ökonomische Aspekte der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. In: *Korrespondenz Abwasser* (Organ der DWA und des Güteschutz Kanalbau), Abfall. 56. Jahrgang, Nr. 8. August 2009.

[36] Lenntech Water Treatment Solutions. www.lenntech.de . Stand 10.10.09

- [37] Steegmans, R. (1992) Optimierung der anaeroben Verfahrenstechnik zur Reinigung von organischen hochverschmutzten Abwässern aus der Olivenölgewinnung in: Forschungsinstitut für Wassertechnologie an der RWTH Aachen (Hrsg.), Forschungsbericht AZ 101/81 der Oswald-Schulze-Stiftung, Aachen.

Anhang

Anhang A: Stöchiometrische Berechnung des Verbrauchs an Phosphorsäure und an Magnesiumsulphat für die Einstellung des Mg:P Verhältnis für die MAP-Fällung.

H₃PO₄ dazu gegeben:

Überlauf PO₄-P: 6,33 mg/L – 10 fach = 63,3 mg/L

Konzentrat PO₄-P: 15,1 mg/L

63,3 mg/L – 15,1 mg/L = 48,2 mg/L

1 L H₃PO₄ – 1,71 kg

1 mL H₃PO₄ – 1,71 g

X mL - 48,2*10⁻³ g

X = 0,0282 mL

Reinheit H₃PO₄ = 85%

0,282 ml + 15% = 0,286 mL/L

für 5 Liter = 1,431 mL H₃PO₄

Dazu gegeben: 1,4 mL

PO₄-P nach H₃PO₄ Zugabe: 145 mg/L

pH-Wert 6,45

MgSO₄·7 H₂O 0,1 mol/L - 24,648 g/L MgSO₄·7 H₂O

1 mol/L – 24,3 g Mg in 1 L

0,1 mol – 2,43 g Mg in 1 L

Mg : P $\rightleftharpoons$ PO₄-P = 145 mg/L / 31 = 4,667 mmol/L P

1 :1 Mg⁺² = 21,5 mg/L / 24,3 = 0,885 mmol/L Mg⁺²

NH₄⁺ = 133 mg/L / 14 = 9,5 mmol/L N

Mg Zugabe = 4,667 – 0,885 = 3,782 mmol Mg⁺²

1 L MgSO₄·7 H₂O – 0,1 mol

1 mL MgSO₄·7 H₂O – 0,1 mmol

X mL – 3,782 mmol

X = 37,82 mL für 1 L Abwasser

Für 500 mL Becher = 18,91 mL

Mg : P	MgSO ₄ ·7 H ₂ O Zugabe (mL) (theoretisch)	MgSO ₄ ·7 H ₂ O Zugabe (mL) (praktisch)
0,5 :1	9,45	9,5
0,8 :1	15,128	15,15
01:01	18,91	18,9
1,5 :1	28,395	28,4
02:01	37,82	37,8

Für 400 mL = 15,128

Mg : P	MgSO₄·7 H₂O Zugabe (mL) (theoretisch)	MgSO₄·7 H₂O Zugabe (mL) (praktisch)
0,5 :1	7,564	7,57
0,8 :1	12,102	12,1
01:01	15,128	15,15
1,5 :1	22,692	22,7
02:01	30,256	30,3

Anhang B: Berechnung des theoretischen Gasanfalls der Schlammbehandlung des kombinierten Verfahrens.

Abwasseranfall: $22.000.000 \text{ m}^3/\text{a}$

Schlammanfall: $22.000.000 \text{ m}^3 * 14\% = 3.080.000 \text{ m}^3/\text{a}$

oTR Flockungsschlamm = $14,98 \text{ kg}/\text{m}^3$

oTR Anfall = $14,98 * 3.080.000 = 46.138.400 \text{ kg oTR}/\text{a}$

Gasanfall = $0,309 \text{ m}^3 \text{ Gas}/\text{kg oTR}$ zugeführt

Gasanfall für das kombinierten Verfahrens = $46.138.400 * 0,309 = 14.256.765,6 \text{ m}^3/\text{a}$

Anhang C: Berechnung des Überlaufanfalls aus der MAP-Fällung beim kombinierten Verfahren.

Abwasseranfall: 22.000.000 m³/a

Überlauf aus der Flockung: 22.000.000 m³ * 86 % = 18.920.000 m³/a

Umkehrosmose	Filtrat	72%	22.000.000 m ³ /a	13.622.400 m ³ /a
	Konzentrat	28%		5.297.600 m ³ /a

Aus der MAP-Fällung:

Überlauf = 425 mL von 500 mL = 85 %

Fällprodukt (nass) = 75 mL von 500 mL = 15 %

Überlaufanfall = 5.297.600 m³/a * 85 % = 4.502.960 m³/a