

Entwicklung eines Verfahrenskonzepts zur Entfernung von Phosphor in der dezentralen Abwasserbehandlung

Autor: Marco Kunaschk

Technische Universität Dresden, Fakultät Umweltwissenschaften, Institut für Wasserchemie

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Eckhard Worch

Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Jekel

Dr. rer. nat. habil. Thomas Dittmar

Veröffentlicht: 2020

Datum der Einreichung: 04.05.2020

Datum der Verteidigung; 02.11.2020

Download: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-731439>

Kurzfassung

Der Eintrag von Phosphor in die Umwelt führt zur Eutrophierung von Gewässern, sodass ein Großteil dieser innerhalb der Europäischen Union (EU) in keinem guten chemischen Zustand ist. Phosphor gelangt überwiegend auf zwei Wegen in die Umwelt, diffus durch Auswaschung von auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebrachten Düngemitteln oder punktuell über das gereinigte Abwasser. Der Eintragspfad über das Abwasser umfasst auch die zahlreichen dezentralen Kleinkläranlagen (KKA), die in letzter Zeit zunehmend in den Fokus rückten. So muss zum Beispiel durch die Verschärfung der gesetzlichen Vorgaben in sensiblen Gebieten in Bayern auch in KKA eine Phosphorentfernung realisiert werden. Ein weiterer Aspekt in diesem Zusammenhang ist, dass die EU-Staaten auf Importe von Phosphor sowie Phosphaterz angewiesen sind, sodass eine gezielte Rückgewinnung des entfernten Phosphors anzustreben ist.

Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung eines nachhaltigen Verfahrenskonzeptes zur wartungsarmen Phosphorentfernung in KKA unter Gewinnung eines marktfähigen Phosphorproduktes, wobei eine Adsorptionsstufe den Kern des Verfahrens bilden sollte. Die Phosphorentfernung aus der Wasserphase in einem Festbettadsorber ermöglicht neben dem wartungsarmen Betrieb, einen geringen Platzbedarf, eine hohe Effizienz und nach der wirtschaftlich notwendigen Adsorbensregenerierung die vergleichsweise einfache Phosphorrückgewinnung durch Fällung.

Viele verschiedene Materialien, von synthetischen Mineralen und Ionenaustauschern über Hybridmaterialien bis hin zu industriellen Nebenprodukten, wurden anhand von Literaturangaben und Laborversuchen bezüglich ihrer Eignung zur Phosphatadsorption betrachtet. Für potenziell geeignete Materialien mit hoher Verfügbarkeit wurde mit Hilfe des Linear Driving Force (LDF-) Modells eine validierte Prognose für einen Festbettadsorber in einer KKA erstellt. Dabei wurde die geforderte Phosphorkonzentration von maximal 2 mg/L im Ablauf des Festbettadsorbers während des sechsmonatigen Wartungsintervalls insbesondere durch die granulierten Eisenoxidhydrate GEH® 104 und Bayoxide® E 33 HC eingehalten. Die weiteren Untersuchungen erfolgten überwiegend am Beispiel des Adsorbens GEH® 104.

Die Phosphatadsorption an GEH® 104 in einem biologisch gereinigten Abwasser wird lediglich durch den pH-Wert und die Gesamthärte signifikant beeinflusst. Diese Abhängigkeit lässt sich gut mit Hilfe eines empirisch ermittelten Gleichungssystems beschreiben, welches die Berechnung der Freundlich-Parameter der Gleichgewichtsisotherme und des effektiven Stofftransportkoeffizienten der Korndiffusion aus diesen Wasserparametern ermöglicht. Die Anwendung dieses Gleichungssystems erlaubt den Verzicht auf mehrwöchige Laborversuche. Die Dimensionierung eines Festbettadsorbers in einer KKA mit dem LDF-Modell basierend auf dem pH-Wert (6...8), der Gesamthärte (0,5...4,5 M) und der Phosphatkonzentration (ca. 50 mg/L) ist so innerhalb einiger Minuten möglich.

Die Wirtschaftlichkeit der adsorptiven Phosphorentfernung wird durch eine erfolgreiche Regenerierung mitbestimmt. Es konnte nachgewiesen werden, dass vor allem auf der Adsorbensoberfläche abgeschiedene Calciumphosphate zu Verlusten von bis zu 85 % der Adsorptionskapazität der eingesetzten Eisenoxidhydrate führen. Etwa 80 % des Calciums liegen auf der Adsorbensoberfläche physisorbiert vor, während die restlichen 20 % durch lokale Ausfällungen die Oberfläche blockieren. Die neu entwickelte pH-Swing-Regenerierung, die eine saure Konditionierung bei pH 2,5 vor der alkalischen Phosphatdesorption enthält, entfernt diese Ablagerungen. Dabei werden die Eisenoxidhydratadsorbentien vollständig regeneriert und währenddessen nur zu etwa 0,0001 % aufgelöst. Über 13 Regenerierungszyklen wurde keine Verringerung der Adsorptionskapazität weder in Modell- noch gereinigtem Abwasser beobachtet.

Die saure Konditionierung bei pH 2,5 lässt sich mit den Mineralsäuren HCl und HNO₃ realisieren, wobei sich eine Kreislaufführung als vorteilhaft hinsichtlich des Chemikalieneinsatzes erwies. Zur Desorption von 95 % des adsorbierten Phosphats waren 5 Bettvolumen (BV) der 1 M NaOH bei einer Leerraumkontaktzeit (EBCT) von mindestens 25 min ausreichend. Die abschließende Rekonditionierung im Kreislauf erfolgte mit 2 BV Wasser sowie 0,16 BV HCl (konz.) zur Einstellung von pH 6 auf der Adsorbensoberfläche.

Aus der phosphatreichen Desorptionslösung wurde durch Verwendung technischer, feindisperser Kalkmilch ein amorphes Calciumphosphat (aCP) mit einem Phosphorgehalt von mindestens 10 % gefällt, während die Natronlauge zur erneuten Phosphatdesorption zur Verfügung stand. Das aCP enthielt Calciumcarbonat und -hydroxid als Nebenbestandteile, während der TOC unter 1 % lag. Im Gegensatz zu organischen Spurenstoffen adsorbierten Schwermetalle an GEH® 104 und wurden bei der sauren Konditionierung zu großen Teilen wieder entfernt. Das während eines Pilotversuchs an einer KKA gewonnene Fällungsprodukt (Pilot-aCP) hielt die gesetzlichen Anforderungen für Düngemittel in Deutschland und der EU bezüglich des Gehalts an Schwermetallen ein. Es wies zudem eine ausreichende Citrat-, Neutralammoniumcitrat- und Wasserlöslichkeit auf und könnte als Düngemittel eingesetzt werden.

Insgesamt ist das Verfahren der dezentralen adsorptiven Phosphorentfernung mit zentraler pH-Swing-Regenerierung deutlich wirtschaftlicher als die Einmalnutzung des Adsorbens ohne Regenerierung. Auch wenn das Pilot-aCP lediglich als Nebenprodukt der Adsorbensregenerierung anfällt, kann das Verfahren in mehreren Punkten (Phosphorrückgewinnungsgrad, Produktqualität, Markt und Kompatibilität mit der bestehenden Infrastruktur auf Kläranlagen) mit anderen Technologien zur Phosphorrückgewinnung konkurrieren. Es bietet eine zuverlässige Lösung für das Erreichen niedriger Ablaufwerte für Phosphor in (Klein-)Kläranlagen.