



Elektrokinetische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche – EPHOS –

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben



abfall



**Elektrokinetische
Phosphorrückgewinnung
aus Klärschlammasche
– EPHOS –**

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Impressum

Elektrokinetische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche – EPHOS –

Verbundvorhaben des
Bayerischen Landesamts für Umwelt und der
LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: (08 21) 90 71-0
Fax: (08 21) 90 71-55 56
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
Griesbachstraße 1
76185 Karlsruhe
Tel.: (07 21) 56 00-0
Fax: (07 21) 56 00-14 56
E-Mail: poststelle@lubw.bwl.de
Internet: www.lubw.baden-wuerttemberg.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 33

Redaktion:

LfU, Referat 33, Georg Sturm, Clemens Marb

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Druck:

Eigendruck

Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

März 2010

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
1 Einleitung	6
2 Stand des Wissens	7
2.1 Phosphorvorkommen und statische Reichweite	7
2.2 Phosphorproduktion und Phosphatbedarf	8
2.3 Phosphor und Abwasserreinigung – Substitutionspotenzial	9
2.4 Thermische Klärschlammbehandlung	10
2.5 Projekte zur Phosphorrückgewinnung	11
3 Zielsetzung	14
4 Theoretischer Hintergrund	15
4.1 Elektrokinetik	15
4.1.1 Stofftransport	15
4.1.1.1 Elektrophorese	15
4.1.1.2 Elektroosmose	15
4.1.1.3 Elektromigration	16
4.1.2 Joule'sche Wärmeproduktion	16
4.1.3 Redoxprozesse	17
4.2 Elektrodialyse	18
5 Material und Methoden	19
5.1 Festbettexperimente	19
5.2 Dialyseexperimente	20
5.3 Probenahme	22
5.4 Physikalisch-chemische Analytik	22
6 Ergebnisse	23
6.1 Klärschlammasche-Charakterisierung	23
6.2 Festbettexperimente	26
6.2.1 pH-Wert und spezifische elektrische Leitfähigkeit	27
6.2.2 Elektrischer Widerstand und Temperatur	29
6.2.3 Phosphataustrag und -rückgewinnung	30

6.2.4	Elektrischer Energieverbrauch	33
6.2.5	Folgerungen aus den Versuchsergebnissen und weiteres Vorgehen	34
6.3	Elektrodialytische Experimente im gerührten Batchreaktor	35
6.3.1	pH-Wert und spezifische elektrische Leitfähigkeit	38
6.3.2	Elektrischer Widerstand und Temperatur	40
6.3.3	Phosphorausstrag und -rückgewinnung	41
6.3.4	Elektrischer Energiebedarf	43
6.3.5	Metallgehalte im Anolyt, Katholyt, Diluat	43
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	46
8	Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen	47
8.1	Abkürzungen	47
8.2	Formelzeichen, Einheit	47
9	Literatur	49

Zusammenfassung

Die Reichweite der wirtschaftlich abbaubaren, weltweiten Phosphorlagerstätten beträgt derzeit ca. 50 bis 100 Jahre. Steigende Nachfrage und nachlassende Qualität der Phosphaterzvorkommen legen nahe, künftig verstärkt Sekundärrohstoffquellen zu erschließen und zu nutzen.

Innerhalb des anthropogen beeinflussten Phosphorkreislaufs bildet Klärschlamm eine wesentliche Phosphorsenke. Klärschlamm kann bis zu 90 Masse-% des mit dem kommunalen Abwasser in die Kläranlage eingetragenen Phosphors enthalten. Da sich neben den Schwermetallen auch eine Vielzahl von organischen Schadstoffen im Klärschlamm anreichert, steht dessen landwirtschaftliche Verwertung zunehmend in Frage. Demgegenüber gewinnt die Trocknung und Verbrennung des Klärschlammes an Bedeutung. Bei der Verbrennung werden organische Inhaltsstoffe zerstört. Gleichzeitig findet eine weitere Aufkonzentrierung von Phosphor in der Asche statt. Klärschlamm-Asche weist einen Phosphoranteil von durchschnittlich 14 Masse-% (als P_2O_5) und damit ein hohes Sekundärrohstoffpotenzial auf. Allerdings liegt der Phosphor in der Klärschlamm-Asche in einer wenig pflanzenverfügbaren Form vor und ist mit Schwermetallen verunreinigt.

Im Mittelpunkt des Verbundvorhabens EPHOS des Bayerischen Landesamts für Umwelt und der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg stand die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm-Asche mittels elektrokinetischer Verfahren.

Legt man an ein wassergesättigtes Klärschlamm-Asche-Substrat Gleichstrom an, bildet sich ein elektrisches Feld aus. Es ist zu erwarten, dass Phosphor als Phosphatanion entgegen der Bewegungsrichtung der meisten Schwermetalle (Kationen) zur Anode wandert und dort selektiv angereichert werden kann.

Einsatzmöglichkeiten und Grenzen dieses Verfahrensansatzes wurden in Experimenten im Labormaßstab anhand zweier Ansätze untersucht. Ziel war es, unter Optimierung verschiedener Prozessparameter Phosphor schwermetallarm und energieeffizient aus der Asche zurückzugewinnen. Zuerst wurden Festbettversuche mit einem wassergesättigten Klärschlamm-Asche-Substrat durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass dieser Ansatz wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Trotz hoher Phosphatkonzentrationen im Anolyt von bis zu 2,5 g/L konnte nur 1 % des in der Asche enthaltenen Phosphors zurückgewonnen werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein elektrodialytischer Versuchsaufbau entwickelt. In diesem wurden bei unterschiedlichen Membrankonfigurationen an ein Klärschlamm-Asche-Eluat und eine -Suspension unter konstantem Rühren (Konzentrationsgradient \rightarrow Null) Gleichstrom angelegt. Dabei konnten bis zu 60 % des in der Asche vorliegenden Phosphors in die Flüssigphase überführt werden. Bei den Experimenten erwies sich ein Energieeintrag mit konstanter Stromstärke gegenüber einem mit konstanter Spannung als vorteilhaft: Es wurden ein Rückgang der Energieverluste durch Wärmeproduktion und Wasserelektrolyse sowie ein geringer Zeitbedarf bis zum Erreichen der Maximalkonzentration erzielt.

Die Ergebnisse belegen die grundsätzliche Eignung elektrokinetischer Methoden für eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm-Asche. Sie zeigen insbesondere, dass dafür ein mehrstufiger, um physikalisch-chemische Verfahren (Extraktion, Trennung fest-flüssig, evtl. mit Schwermetallfällung) erweiterter Verfahrensansatz erforderlich ist. Eine technische Realisierung dieses Verfahrensansatzes als Chargen- und/oder kontinuierlicher Prozess hängt u. a. davon ab, wie die Marktchancen für das Produkt in der chemischen oder in der Düngemittelindustrie stehen.

Um belastbare Aussagen über die Wirtschaftlichkeit zu bekommen, sind weitere Versuche im Labor- und vor allem Technikumsmaßstab notwendig.

1 Einleitung

Phosphor ist für alle Lebewesen und Pflanzen ein essentielles Element. Es ist in Nukleinsäuren und Enzymen enthalten, an sämtlichen Vorgängen des Energiestoffwechsels und an Stoffwechselreaktionen beteiligt. Wird Phosphor nicht in genügendem Maße mit der Nahrung aufgenommen, kommt es zu Mangelercheinungen, z. B. Knochenbeschwerden und Arthritis beim Menschen oder schlechterem Pflanzenwachstum.

Um die Phosphoraufnahme über die Nahrung sicherzustellen, ist dafür Sorge zu tragen, dass die pflanzlichen Grundnahrungsmittel ausreichend Phosphor enthalten. Dies geschieht durch Düngen der landwirtschaftlichen Nutzflächen mit Mineraldüngern, die die Pflanzen mit Nährstoffen (Stickstoff, Phosphat etc.) versorgen.

Der weltweite Abbau von Phosphaterzen beläuft sich derzeit mit geringen jährlichen Schwankungen auf ca. 156 Mio. Mg (Stand 2007). Davon werden 80 % bis 90 % von der Düngemittelindustrie zu pflanzenverfügbaren Phosphatverbindungen aufbereitet.

Studien über die Reichweite der globalen Phosphatvorkommen belegen, dass die derzeit wirtschaftlich abbaubaren Lagerstätten in einem Jahrhundert erschöpft sein werden. Bei gleichem Stand der Abbautechnologien werden dann Marktlücken auftreten und der Preis von Rohphosphat stark ansteigen. Eine Unterversorgung der finanziell schwächeren Länder mit Phosphat wird die Folge sein.

Aufgrund dieser Prognosen wird es immer dringlicher, alternative Quellen zur Sekundärrohstoffgewinnung von Phosphat zu erschließen. Eine potenzielle Quelle stellt der Klärschlamm in Ländern mit modernen kommunalen Abwasserbehandlungswegen dar.

Dieser wurde bisher direkt als Dünger auf landwirtschaftlich bewirtschaftete Flächen ausgebracht. Aktuelle Studien zur Klärschlammzusammensetzung ergaben neben einer hohen Schwermetallbelastung eine verstärkte Kontaminierung mit organischen Schadstoffen wie Antibiotika und Organozinnverbindungen. Deshalb wenden sich immer mehr Länder von der direkten landwirtschaftlichen Nutzung des Klärschlammes ab.

Ein großer Trend geht zur thermischen Verwertung. Bei der Verbrennung kommt es zur Zerstörung der organischen Schadstoffe; Phosphat und schwer flüchtige Schwermetalle werden im Rückstand aufkonzentriert. Speziell Klärschlammaschen aus Monoverbrennungsanlagen enthalten mit einem Phosphatgehalt von 15 – 35 Masse-% PO_4 ein hohes Potenzial für eine Phosphorrückgewinnung.

Zur Rückgewinnung von Phosphor aus kommunalen Abwasserrückständen – Prozesswasser, Klärschlamm und -asche – werden weltweit Forschungsprojekte durchgeführt. Diese befinden sich vielfach noch in der Labor- oder Technikumsphase, so dass noch kein wirtschaftlich konkurrenzfähiges Produkt zum Rohphosphatimport auf dem Markt verfügbar ist.

Das nachfolgend beschriebene Projekt EPHOS beschäftigt sich mit der Methode einer elektrokinetischen Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. Der anionische Charakter des Phosphations soll genutzt werden, um Phosphat in einem elektrischen Gleichstromfeld von den meist kationischen Schwermetallen abzutrennen. Eine Anreicherung in einer schwermetallfreien Lösung würde eine verdünnte Phosphorsäure liefern, die als Grundstoff für die Düngemittelproduktion eingesetzt werden könnte.

2 Stand des Wissens

2.1 Phosphorvorkommen und statische Reichweite

Phosphor steht in der Reihe der Elementhäufigkeiten in der Erdkruste an 11. Stelle [1] und tritt in unterschiedlichen Modifikationen auf: als schwarzer, roter oder weißer Phosphor. Gebunden liegt Phosphor meist als Anion der Phosphorsäure H_3PO_4 vor. Entsprechend des Protolysegrades sind drei Spezies zu unterscheiden: Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-), Monohydrogenphosphat (HPO_4^{2-}) und Phosphat (PO_4^{3-}). Das Phosphatanion zieht positiv geladene Teilchen an oder wird von stärker positiv geladenen Teilchen angezogen, um einen energetisch möglichst stabilen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Dabei kann Phosphat unterschiedlich stabile Bindungsformen eingehen. Eine sehr starke Bindung liegt bei Apatiten vor, die zum Beispiel die Grundsubstanz des Zahnschmelzes als Hydroxylapatit $\{\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}\}$ bilden. In dieser Form ist Phosphat sehr schwer löslich. In Superphosphat (Monocalciumphosphat) hingegen ist das Phosphatanion wasserlöslich [2] und damit pflanzenverfügbar [3]. In der Erdkruste kommt Phosphor überwiegend als Phosphatmineral (Apatit, Phosphorit) in magmatischen Gesteinen und organischem Material in Sedimentgesteinen vor. Die Gewinnung und Überführung in eine pflanzenverfügbare Form erfordert einen hohen Chemikalieneinsatz (Schwefelsäure) und Energiebedarf ($1.100\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1.200\text{ }^\circ\text{C}$) [4].

Die Qualität des gewonnenen Phosphaterzes nimmt aufgrund von zunehmenden Verunreinigungen ab. Die erforderliche Aufreinigung des Rohphosphats sowie geringere Exportmengen bei höherem Eigenbedarf in den Phosphat exportierenden Ländern wirken sich negativ auf den Rohstoffpreis aus. Vor allem Belastungen mit Cadmium erfordern eine immer aufwändigere Erzaufbereitung [5, 6]. Dies geschieht in den Rohstoff produzierenden Ländern und sorgt dort, neben den höheren technologischen Anforderungen, für eine teilweise erhebliche Umweltbelastung. Gaudry et al. [7] haben z. B. in einer Studie mit Algen als Bioindikator belegt, dass in Marokko durch die Direkteinleitung von Abwässern aus der Phosphatproduktion in den Atlantik eine hohe Akkumulation von Schwermetallen in aquatischen Lebewesen stattfindet.

Das U.S. Geological Survey (USGS) definiert Phosphatvorkommen, die zu einem Preis von unter $35\text{ \$ / (Mg P}_2\text{O}_5)$ abgebaut werden können, als Phosphatreserve. Lagerstätten, die für Kosten unter $100\text{ \$ / (Mg P}_2\text{O}_5)$ abgebaut werden können, werden als Reservebasis eingestuft [8]. Die Abbildung 1 zeigt die Reichweite der Phosphatreserven. Die Grundlage bilden der weltweite Verbrauch und die be-

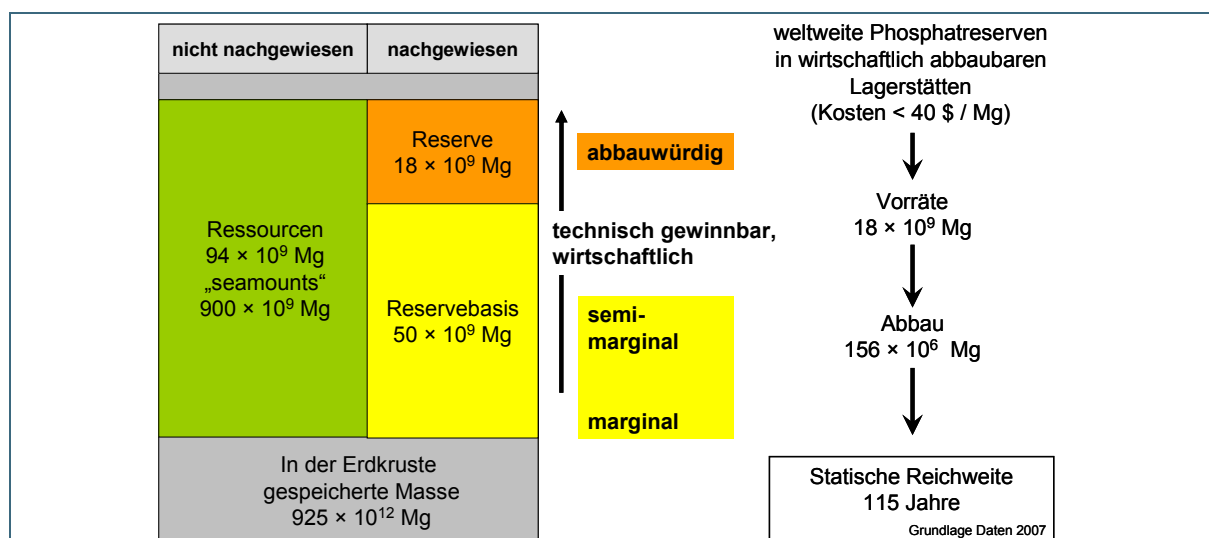


Abb. 1: Weltweite Phosphatreserven; Ableitung der statischen Reichweite [9, 10].

kannten Vorkommen im Jahr 2007. Bei der Prognose wird davon ausgegangen, dass der Preis für abbauwürdige Vorkommen unter 40 \$ / (Mg P₂O₅) liegt.

Der weltweite Phosphaterzabbau beläuft sich derzeit mit geringen jährlichen Schwankungen auf ca. 156 Mio. Mg (Stand 2007) [11]. Solange der weltweite Verbrauch durch die Exploration neuer Vorkommen kompensiert wird, bezeichnet man die Reichweite („lifetime“) als „statisch“. Der Prospektions- und Erschließungsfortschritt beeinflusst die in Abbildung 1 dargestellten Zahlenwerte und somit die Lage der Grenze der wirtschaftlichen Erzeugung von Rohphosphat aus Primärquellen.

2.2 Phosphorproduktion und Phosphatbedarf

Phosphor ist ein essentielles Element für alle Lebewesen und nicht durch andere Elemente substituierbar. Für die lebenswichtigen Stoffwechselforgänge im Organismus müssen Lebewesen Phosphor über die Nahrung aufnehmen. Bei Pflanzen erfolgt die Phosphoraufnahme über den Boden, dem durch landwirtschaftliche Nutzung verstärkt Nährstoffe entzogen werden. Dieser Nährstoffmangel muss durch die Zugabe von Düngemitteln kompensiert werden. Konsequenterweise ist die Düngemittelindustrie Hauptabnehmer für Phosphat. Circa 80 % bis 90 % der weltweiten Phosphorproduktion geht in die Düngemittelindustrie [12]. Diese bestimmt als Hauptakteur den globalen Phosphormarkt. Laut Heffner und Prud'Homme [13] besteht aktuell ein geringer Produktionsüberschuss in Höhe von 4 % bis 5 %. Die Wachstumsrate bez. der Phosphatgewinnung wird bis zum Jahr 2011 auf ca. 4 % prognostiziert, der Bedarf auf 3,6 % taxiert [14]. Dies bedeutet einen leichten Produktionsüberschuss.

Die Kosten für die Phosphorrückgewinnung aus Sekundärrohstoffen lagen im Verhältnis zu den Rohstoffen vor einigen Jahren noch bei 10 : 1. Aufgrund der stark gestiegenen Rohphosphatpreise ist dieser Wert im Jahr 2008 auf 3 : 1 gesunken [10, 15]. Seit Beginn der weltweiten Wirtschaftskrise 2008 entwickelt sich der Preis für Phosphat verhalten. Derzeit ist davon auszugehen, dass die Rohphosphatpreise in naher Zukunft aufgrund des Bevölkerungswachstums speziell in den bevölkerungsreichen, wirtschaftlich aufstrebenden asiatischen Ländern (v. a. China, Indien) weiter steigen und somit die Rückgewinnung wirtschaftlicher wird [1, 8, 16].

Da Phosphor nicht substituiert werden kann und die Vorkommen endlich sind, kommt der Gewinnung aus Sekundärrohstoffen eine zentrale Bedeutung zu. In Ländern mit einer kommunalen Abwasserentsorgung nach dem Stand der Technik enthält Klärschlamm in ausreichendem Maß Phosphat, das es in einer nachhaltigen Ressourcenwirtschaft zu recyceln gilt.

2.3 Phosphor und Abwasserreinigung – Substitutionspotenzial

In der Bundesrepublik Deutschland gelangten in den Jahren 1974/75 etwa 4,9 g Phosphor pro Einwohner und Tag in das Abwasser, vgl. Cornel [17]. Dieser Wert hat sich mit der Einführung von phosphatfreien Waschmitteln deutlich verringert. Heute rechnet man mit ca. 1,8 g/(E · d). Bei einem spezifischen Wasserverbrauch von 126 L/(E · d) für das Jahr 2004 [18] ergibt sich eine Phosphorkonzentration von ca. 14 mg/L im Abwasser. Dieser Wert kann durch den Zulauf von Regenwasser erniedrigt oder durch den verstärkten Zulauf von industriellen Abwässern erhöht sein.

Die Abbildung 2 belegt das Phosphorrückgewinnungspotenzial des in einer Kläranlage zu reinigenden Abwassers.

Ohne zusätzliche Fällungsmethoden werden ca. 40 % bis 55 % des eingetragenen Phosphors im Klärschlamm angereichert. Dieser Wertebereich kann mit einer biologischen P-Elimination (Bio-P) und, wenn nötig, einer zusätzlichen Simultanfällung auf fast 90 % gesteigert werden. Dies entspricht bei einer angenommenen spezifischen Klärschlammmasse von 50 g/(E · d) [17] und einer P-Elimination von 90 % einer spezifischen Masse von 1,6 g P/(E · d). Damit ergibt sich ein rechnerischer P-Gehalt im Klärschlamm von ca. 3,2 Masse-%.

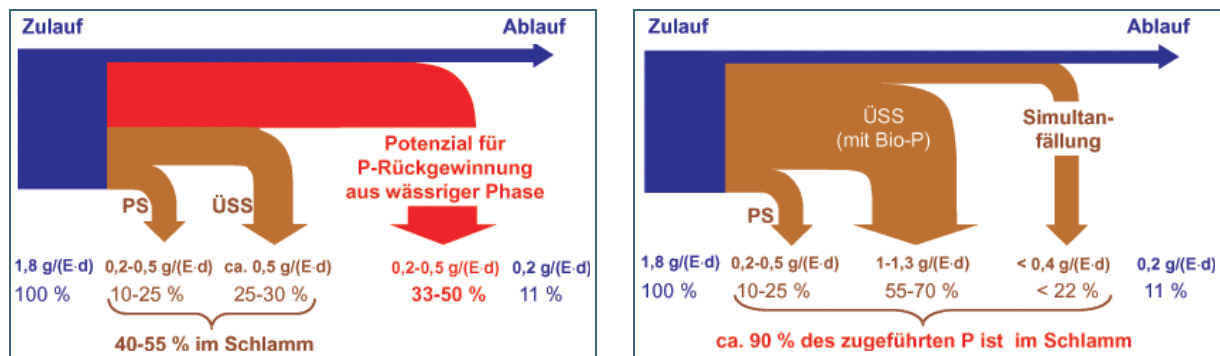


Abb. 2: Phosphorrückgewinnungspotenzial bei der Abwasserreinigung ohne (links) und mit biologischer P-Elimination (rechts) nach [17]; PS: Primärschlamm, ÜSS: Überschussschlamm.

Die biologische Phosphatelimination beruht darauf, dass in einer ersten Stufe anaerobe Mikroorganismen Phosphor abgeben und in einer zweiten Stufe aerobe Mikroorganismen mehr Phosphor aufnehmen als für den Stoffwechsel benötigt wird („luxury uptake“ [19]). Dies führt zu einer Senkung der Phosphatkonzentration im Abwasser und einer Anreicherung im Klärschlamm.

Da Mikroorganismen sehr empfindlich auf eine Änderung der Abwasserzusammensetzung reagieren, wird im Klärprozess meist eine Kombination von Bio-P-Elimination und chemischen Fällungsmethoden angewandt, um stets einen niedrigen Phosphatablaufwert zu gewährleisten. Bei der chemischen Fällung erfolgt eine Zugabe von Eisen- oder Aluminiumsalzen, die mit Phosphat zu unlöslichen Metallphosphaten reagieren, ausfallen und sich im Klärschlamm akkumulieren.

Nach Daten des Statistischen Bundesamtes [20, 21] fallen in Deutschland jährlich ca. $2 \cdot 10^6$ bis $2,3 \cdot 10^6$ Mg TS (Stand 2004) Klärschlamm an; dies entspricht bei einem Phosphoranteil von 3,2 % einer Masse von ca. 68.800 Mg P bzw. ca. 157.500 Mg P_2O_5 . Dieses Nährstoffpotenzial steht im Blickfeld von Phosphorrückgewinnungsstrategien und -verfahren.

Cornel [17] geht davon aus, dass die Gesamtmasse des in Deutschland anfallenden Klärschlammes einer P-Rückgewinnung zugeführt werden kann und sich dabei ein Wirkungsgrad von 80 % erreichen lässt. Mit diesen Annahmen ergibt sich anhand neuerer Daten zum Jahresverbrauch an mineralischem Phosphatdünger von ca. 300 Tsd. Mg P_2O_5 [22] ein Substitutionspotenzial durch Klärschlamm von ca. 40 % [23].

2.4 Thermische Klärschlammbehandlung

In der Schadstoffslenke Klärschlamm sind die im Abwasser enthaltenen anorganischen und organischen Schadstoffe aufkonzentriert. Während die Schwermetallbelastung der kommunalen Klärschlämme in den vergangenen Jahren rückläufig war [24], enthält Klärschlamm nach wie vor ein breites Spektrum an organischen Schadstoffen (Antibiotika, Schmerzmittel, zinnorganische Verbindungen etc.) mit zum Teil endokriner Wirkung [25, 26]. Damit diese Schadstoffe nicht wieder in die Umwelt gelangen, nehmen die Forderungen für einen Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung zu. Die Bundesländer Bayern und Baden-Württemberg haben bereits frühzeitig auf einen Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Verwertung gesetzt [27, 28]; sie favorisieren eine thermische Verwertung des Klärschlammes mit anschließender Rückgewinnung von Phosphat [29]. Andere Länder, wie z. B. Österreich, Schweiz und Japan, haben ein Ausbringungsverbot auf landwirtschaftliche Flächen erlassen und verwerten den Klärschlamm überwiegend thermisch.

Maschinell entwässerter und getrockneter Klärschlamm kann in thermischen Abfallbehandlungsanlagen oder bei einer Verwertung als Ersatzbrennstoff in Kohlekraft- oder Zementwerken eingesetzt werden. Bei der Mitverbrennung findet, aufgrund der Vermischung mit anderen „Brennstoffen“, eine starke Verdünnung des Phosphorgehaltes statt. Deshalb ist eine Phosphorrückgewinnung bei den genannten Anlagentypen wirtschaftlich wenig sinnvoll.

Die Verdünnungseffekte lassen sich bei einer Monoverbrennung vermeiden. Durch den Masseverlust infolge flüchtiger Schwermetalle und der thermischen Zerstörung organischer Inhalts- und Schadstoffe [30] kommt es zu einer Aufkonzentrierung von Phosphor in der Asche. Dabei werden Phosphorgehalte von durchschnittlich 14 Masse-% (P_2O_5) [31] erreicht. Gleichzeitig reichern sich einige Schwermetalle in der Asche an.

In der Regel werden die Monoverbrennungsanlagen direkt an den Kläranlagen betrieben, wobei die erzeugte thermische Energie zur Klärschlamm-trocknung, als Fernwärme oder zur Stromerzeugung [29] genutzt wird. Bei der thermischen Monobehandlung von Klärschlamm haben sich folgende Verfahren etabliert [32]:

- Verbrennung in einer Wirbelschicht
- Verbrennung in einem Zyklonofen
- Hochtemperaturentgasung
- Vergasung

Abhängig von der Abwasserreinigungstechnik sind die Klärschlamm-aschen aus der Monoverbrennung unterschiedlich zusammengesetzt. Zu unterscheiden sind je nach eingesetztem Fällungsverfahren aluminium- (gräuliche) und eisenreiche (rötlich-braune) Aschen.

Die Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor aus den Verbrennungsaschen ist sehr gering, insbesondere bei Aschen aus Klärprozessen mit einer chemischen Phosphorelimination [33]. Bei der Phosphatfällung bilden sich stabile Eisen- bzw. Aluminiumphosphatverbindungen, die von den Pflanzen nicht direkt aufgenommen werden können. Während des Verbrennungsprozesses bei Temperaturen von 850 °C [34] kommt es zur Neubildung von stabilen phosphathaltigen Mineralphasen.

Im Unterschied zur landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm ist eine direkte Nutzung der Rohstoffquelle Klärschlamm-asche ohne zusätzliche Verfahrensschritte in der Regel nicht möglich. Zu diesem Themenkomplex werden sowohl in Deutschland als auch in den anderen genannten Ländern diverse Forschungsvorhaben gefördert [35].

2.5 Projekte zur Phosphorrückgewinnung

Die bislang entwickelten Ansätze lassen sich generell in Verfahren unterteilen, die entweder Phosphor aus dem Abwasserstrom oder Klärschlamm zurückgewinnen oder nach der thermischen Behandlung von Klärschlammasche ansetzen.

In Tabelle 1 sind v. a. Projekte aufgeführt, die von der BMBF/BMU-Initiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“ gefördert werden [36].

Mit Ausnahme des AshDec-Verfahrens (Pilotphase) befinden sich alle Projekte in der Laborentwicklungsphase. Das Mephrec-Verfahren wird als vielseitiges Verfahren beschrieben, das eine Vielzahl von phosphorhaltigen Abfällen recyceln kann; derzeit ist hier eine Pilotanlage in Planung [37, 38].

Tab. 1: Übersicht über laufende BMBF- und BMU-Vorhaben zur Phosphorrückgewinnung [36, 37].

BMBF-Projekte	Ausgangsstoff	Verfahren
PASCH	Klärschlammasche	Aschebehandlung mittels Bioleaching oder mineralischer Säuren, anschließend Schwermetallextraktion und Phosphatfällung
Phoxnan	Klärschlamm	Hybridverfahren: Niederdruck-Nassoxidation und Phosphatseparation mittels Nanofiltration
ProPhos	Teilstudie A: Abwasser und Klärschlamm	Phosphorrückgewinnung durch biologische Rücklösung und Fällung, Untersuchung von Klärschlammdeintegrationsverfahren
	Teilstudie B: Klärschlammasche	Phosphatmobilisierung durch chemische Extraktions- und Löseverfahren. Verschiedene Technologien, wie z. B. Membranfiltration oder Ionenaustausch, zur Rückgewinnung
RECYPHOS	Abwasser	Entwicklung eines Adsorptionsmoduls zur selektiven Phosphatrückgewinnung, v. a. für den Einsatz an dezentralen Kleinkläranlagen
PHOSIEDI	Abwasser	Phosphatrückgewinnung mittels phosphatselektivem Ionenaustausch, anschließend elektrochemische Separation
BMU-Projekte		
AshDec	Klärschlammasche	Thermische Behandlung: Schwermetallentfernung aus Asche über Gasphase, Düngemittelproduktion aus phosphathaltigem Ascherückstand
Weitere Projekte		
Mephrec	Klärschlamm und Klärschlammasche	Schmelz-Vergasung brikettierter Abfallstoffe, Erzeugung eines porösen, schwermetallarmen, phosphatreichen Granulats aus Schlackeabstich

Neben diesen von der Deutschen Bundesregierung geförderten Projekten verfolgen diverse FuE-Projekte das Ziel, ein zu den Importpreisen für Rohphosphat konkurrenzfähiges Phosphorrückgewinnungsverfahren zu entwickeln und zu etablieren, vgl. Tabelle 2.

Nur wenige Verfahren wurden bislang großtechnisch realisiert. Dies hat einerseits wirtschaftliche Gründe, da die Produkte derzeit noch teurer sind als der Import von Rohphosphat (s. o.). Andererseits gibt es bei der Umsetzung von im Labor entwickelten Verfahren hin zu industriellen Anwendungen immer wieder technische Hürden. Diese ziehen einen überproportionalen finanziellen und verfahrenstechnischen Aufwand nach sich. So sind bei den Phostrip-Anlagen, von denen weltweit 20 großtechnische Anlagen gebaut wurden, wegen ungelöster technischer Probleme nur noch wenige Anlagen in Betrieb.

Tab. 2: Rückgewinnungsverfahren für Phosphor aus Abwasserbehandlungsrückständen.

Verfahren / Prozess	Matrix	Technik	η ¹⁾
Seaborne	Klärschlamm	Ansäuerung von gefaultem Klärschlamm Schwermetall-/Nährstofffällung	70 %
Phostrip	Klärschlamm	Bio-P im Nebenstrom P-Fällung in Fällungsreaktor mit Kalkmilch	30 %
KREPRO	Klärschlamm	Schlammhydrolyse bei 140 °C und 400 kPa, Zentrifugation, Fällung von FePO ₄	65 % – 70 %
Kurita und Unitika Phosnix	Prozesswasser	Magnesium-Ammonium-Phosphat-Kristalli- sationsreaktor	90 %
Ostara – MAP – Kristallation	Prozesswasser	Magnesium-Ammonium-Phosphat-Kristalli- sationsreaktor	50 % – 65 %
PRISA	Zentratwasser Überstandswasser	Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung	35 % – 45 %
Stuttgarter	Klärschlamm	Säurelösung + Schlammentwässerung Flüssige Phase in Fällungsreaktor	80 % – 88 %
Aqua Reci	Klärschlamm	Überkritische Wasseroxidation bei 375 °C und 22 MPa, basische Lösung als Ca-Phosphat	70 %
Faulschlamm-P	Filtrat aus Klärschlamm- entwässerung	Magnesium-Ammonium-Phosphat-Kristalli- sationsreaktor mit Luftstrippung	85 %
Cambi	Klärschlamm	Eindickung und Hydrolyse von Rohschlamm bei 150 °C und 400 – 600 kPa, P-Fällung als Magnesium-Ammonium-Phosphat	45 %
P-Roc	Abwasser, Prozesswasser	Kristallisierung im Rührreaktor	40 %
BioCon	Klärschlammasche	Aufschluss mit H ₂ SO ₄ Aufreinigung über Ionenaustauschstufen	k. A. ²⁾
RIM-NUT Ionen- austausch	Ablauf aus biologischer Stufe ohne P-Eliminierung	P-Anreicherung im Dialyseverfahren und MAP-Fällung	95 %
Sephos	Klärschlammasche	Ansäuerung mit Schwefelsäure Fällung von AlPO ₄ Alkalisierung, Fällung von CaPO ₄	k. A. ²⁾
AshDEC	Klärschlammasche	Thermochemische Behandlung im Drehrohr- ofen bei 850 – 1.000 °C Austrag Schwermetallchloride über Gasphase, Mineralneubildungen im Rückstand	100 %
RüPa / Pasch	Klärschlammasche	Metallabreicherung / Säureaufschluss Feststoffabtrennung / Solventextraktion / P-Fällung	90 %
Eisenbad	Klärschlamm Klärschlammasche	Einbringen in kohlenstoffhaltiges Eisenbad bei 1.500 °C, P-Austrag in Schlacke	k. A. ²⁾
Mephrec Verfahren	Klärschlamm Klärschlammasche	Brikettierung / Schmelzvergasung Abstich und Granulierung im Wasserbad	80 – 85 %
DHV Crystalactor	Schlammwasser im Haupt- und Nebenstrom	Kristallisierung im Pelletreaktor	75 %

¹⁾ Wirkungsgrad der Phosphorrückgewinnung²⁾ k. A: keine Angaben

Tab. 2 (Forts.): Rückgewinnungsverfahren für Phosphor aus Abwasserbehandlungsrückständen.

Additive	Produkt	Entwicklung	Entwicklungsstand	Quelle
H ₂ SO ₄ , NaOH, Hilfsstoffe	MAP ³⁾	Seaborne, Owschlag, PFI Planungsgemeinschaft GbR, ISAH, Leibniz Uni Hannover	Pilotanlage (Gifhorn) seit 10.2007	[39, 40]
Ca(OH) ₂	CaPO ₄	Multi Umwelttechnologie AG, Aue	max. 20 Anlagen teilweise außer Betrieb	[39, 40]
H ₂ SO ₄ , Oxidationsmittel	FePO ₄	Kemira Kemi AB, Helsingborg (SE)	Pilotanlage abgeschlossen	[39, 40]
NaOH, MgCl ₂ , MgOH	MAP ³⁾	Kurita und Unitika (JP)	Großtechnisch realisiert (div. Standorte in Japan)	[39]
NaOH, MgCl ₂ , Hilfsstoffe	MAP ³⁾	Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc., University of British Columbia	Großtechnisch realisiert (Edmonton, Kanada)	[39]
MgO	MAP ³⁾	RWTH Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft	Pilotanlage realisiert	[41, 42]
H ₂ SO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ , NaOH, MgCl ₂ , MgO	MAP ³⁾	Universität Stuttgart, iat-Ingenieurberatung GmbH, Stuttgart	Pilotanlage realisiert	[39, 43, 44]
NaOH	CaPO ₄	Feralco, Helsingborg (SE)	Laborversuche, Pilotanlage in Schweden	[40, 42]
MgCl ₂	MAP ³⁾	Berliner Wasserbetriebe	Großtechnisch realisiert	[45, 46]
NH ₃ -Wasser	MAP ³⁾	CAMBI AS, Asker (N)	Großtechnisch realisiert	[40]
Tobermorit (Impfkristall)	CaPO ₄	Forschungszentrum Karlsruhe	Laborversuche	[40, 47]
H ₂ SO ₄	K ₃ PO ₄	PM Energie (DK)	Technikumsmaßstab realisiert	[39, 48]
NaOH	MAP ³⁾ Kalium-Struvit	Istituto di Ricerca Sulle Acque, Rom (I)	vollautomatische Pilotanlagen	[39]
H ₂ SO ₄ , Lauge	AlPO ₄ CaPO ₄	TU Darmstadt	Laborversuche	[39, 48]
MgCl ₂ , CaCl ₂	Schwermetallfreie Asche	BAM, Berlin, ASH DEC Umwelt AG, Wien (A)	Pilotanlage realisiert, Großtechnische Anlage in Planung	[39, 48, 33]
Div. Hilfsstoffe	AlPO ₄ MgPO ₄	RWTH Aachen, FH Aachen, Atemis GmbH	Pilotanlage realisiert	[39, 48]
	Phosphat-schlacke	atz Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg	Pilotanlage realisiert	[40]
	Schlacke-Granulat	Ingitec GmbH, Leipzig, TU Bergakademie Freiberg	Pilotanlage realisiert	[49, 50]
Fällmittel Ca, Mg	Div. PO ₄ -Kristalle (pelletiert)	DHV Water B.V., Amersfoort (NL)	Großtechnische Anlage nur noch im Nebenstrom	[39, 48]

³⁾ MAP: Magnesium-Ammonium-Phosphat

3 Zielsetzung

Die bekannten Methoden aus der Elektrochemie sollen in Verbindung mit Membranverfahren auf Klärschlammasche übertragen und experimentell im Labormaßstab untersucht werden. Prinzipiell lassen sich zwei Varianten unterscheiden: (i) das elektrokinetische Festbett als ein- und (ii) die Elektrodialyse als mehrstufiges Verfahren.

Durch den ionischen Charakter von Phosphat (Anion) und der Schwermetalle (in der Regel Kationen) sollten sich im elektrischen Feld Phosphat und Schwermetalle aus der Klärschlammaschematrix abtrennen bzw. aufkonzentrieren lassen.

Anhand der Prozessparameter ist das elektrokinetische Verfahrensprinzip oder die -kombination zu bestimmen, bei dem die Abtrennung und Anreicherung von Phosphat im Anolyt möglichst selektiv gelingt. Möglicherweise können bei entsprechender Qualität des anodenseitigen Prozesswassers zusätzliche Reinigungsschritte zur Schwermetallabtrennung entfallen.

Das Versuchsdesign geht von einer am Josef-Vogl-Technikum vorhandenen Laboranlage zur elektrokinetischen Bodensanierung aus [51].

Dabei sind folgende Fragen zu beantworten:

- Ist der elektrokinetische Ansatz auf Klärschlammasche übertragbar?
- Welche Phosphorausbeute ist erzielbar und was sind die limitierenden Faktoren?
- Welcher Reinheitsgrad des Prozesswassers kann erreicht werden?
- Welchen Energieaufwand erfordert die Rückgewinnung?
- Welche prozesstechnischen Eigenschaften sind bei einem Scale-up zu berücksichtigen?

4 Theoretischer Hintergrund

4.1 Elektrokinetik

Die Einbringung eines gerichteten elektrischen Feldes in ein poröses Medium führt neben einer Erwärmung zu den Stofftransportprozessen Elektromigration (Ionenwanderung), Elektrophorese (Wanderung von Kolloiden) und Elektroosmose (Wanderung des Hydratwassers). Gleichzeitig laufen an den Elektrodenoberflächen Elektronen verbrauchende/freisetzende Redoxprozesse ab.

4.1.1 Stofftransport

Der Stofftransport in einem elektrischen Gleichstromfeld, das in einem porösen Medium wirkt, lässt sich physikalisch in die Prozesse Elektroosmose, Elektromigration und Elektrophorese unterteilen (vgl. Abb. 3).

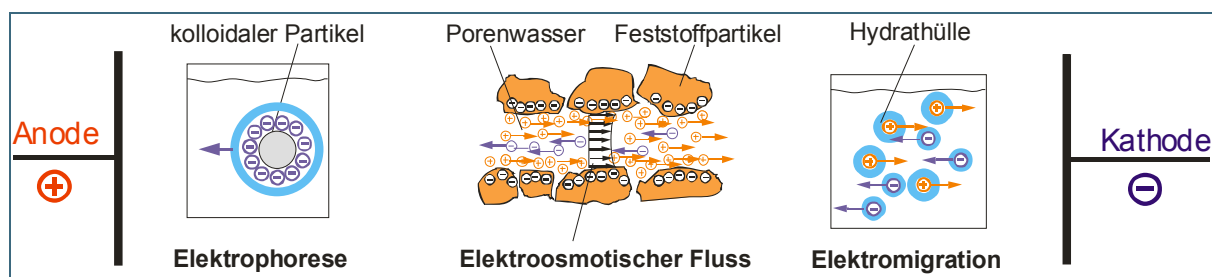


Abb. 3: Schematische Darstellung der elektrokinetischen Stofftransportprozesse in einem Gleichstromfeld.

Die effektive elektrische Feldstärke E als Funktion des elektrischen Potentials φ stellt die treibende Kraft für die verschiedenen Transportprozesse dar:

$$E = -\text{grad } \varphi \quad (1)$$

Der Spannungsabfall zwischen Anode und Kathode hängt vom elektrischen Widerstand der stromdurchflossenen Körper ab (Substrat und technische Komponenten). Je größer der Potenzialabfall außerhalb des porösen Mediums ist, desto geringer ist die effektive Feldstärke.

4.1.1.1 Elektrophorese

Die Wanderung geladener Kolloide, Tonpartikel, organischer Partikel usw. im elektrischen Feld bezeichnet man als Elektrophorese [52]. Dabei bewegen sich die geladenen Partikel relativ zu einem als stationär betrachteten Flüssigkeitsfilm [53]. Der Transport kolloidaler Partikel ist von der Porengrößenverteilung des Mediums abhängig; je geringer der Porendurchmesser ist, desto weniger wirksam ist die Elektrophorese [54].

4.1.1.2 Elektroosmose

In natürlichen porösen Medien besitzen die meisten Partikel, v. a. Tone, eine negative Oberflächenladung. Zum Ladungsausgleich reichern sich in der elektrischen Doppelschicht Kationen an. In einem elektrischen Gleichstromfeld werden diese wiederum von der negativ geladenen Kathode angezogen. Infolgedessen bildet sich in der diffusen Schicht zwischen Feststoffoberfläche und freier Lösung eine Scherebene aus. Diese ist gekennzeichnet durch das Gleichgewicht der auf ein Kation wirkenden Anziehungskräfte infolge negativer Partikeloberflächenladung und dem von außen aufgeprägten elektrischen Feld. Der Potenzialabfall zwischen Scherebene und umgebender Lösung ist das sogenannte Zeta-Potenzial. Es entspricht der Arbeit, die je Ladungseinheit erforderlich ist, um ein Ion aus der umgebenden Lösung zur Scherebene zu transportieren [55].

Aufgrund von Wechselwirkungskräften wird ein Teil des Hydratwassers zusammen mit den Ionen zur Elektrode transportiert [56]. Dieser Wasserfluss wird als Elektroosmose bezeichnet und hängt vom Zeta-Potenzial ab [57, 58]. Die Art der Oberflächenladung der Feststoffpartikel (permanent negativ, variabel als Funktion des pH-Werts) bestimmt die Richtung des elektroosmotischen Flusses.

Nach Alshwabkeh et al. [59] kann der elektroosmotische Fluss Q_{eo} analog zum Wasserfluss in einem porösen Medium (Darcy-Gleichung) aus dem elektroosmotischen Leitfähigkeitskoeffizienten k_{eo} und dem Potenzialgradienten (Feldstärke) berechnet werden:

$$Q_{eo} = k_{eo} \cdot E \cdot A \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist über folgende Beziehung definiert:

$$k_{eo} = -\zeta \cdot \frac{\varepsilon}{\eta} \cdot \frac{n}{\tau^2} \quad (3)$$

Die Helmholtz-Smoluchowski Theorie („large pore theory“) [54, 55, 60, 61] beschreibt die elektroosmotische Geschwindigkeit v_{eo} durch folgenden Ansatz:

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon}{\eta} \cdot \zeta \cdot E \quad (4)$$

Von Bowman & Mattson [62] wurde die eindimensionale Gl. (4) um die Tortuosität (Verwundenheit des Porenraums) sowie von Maes et al. [63] und Alshwabkeh [64] um die Porosität des Substrats erweitert. Damit werden der gegenüber einer geraden Fließstrecke größere Transportweg des Porenwassers sowie unterschiedliche Leerraumanteile bzw. wassergefüllte Bereiche berücksichtigt. Die Schmid-Theorie („small pore theory“) [61] führt an Stelle des Zeta-Potenzials die auf das Porenvolumen und die Porengröße normierte Oberflächenladung ein. Dies lässt eine Betrachtung der elektroosmotischen Geschwindigkeit als Funktion der Porengrößenverteilung zu.

4.1.1.3 Elektromigration

Die Elektromigration bezeichnet die Wanderung von Ionen und geladenen Komplexen [59] im elektrischen Feld und ist im Gegensatz zum elektroosmotischen Fluss unabhängig von der Porengrößenverteilung [54].

Die Geschwindigkeit der Elektromigration v_{em} kann nach Gl. (5) [65] ermittelt werden. Sie ist der Stärke des angelegten elektrischen Feldes proportional. Der Proportionalitätsfaktor u wird als Ionenmobilität bezeichnet. Er kann aus der Faraday-Konstanten F und der Äquivalent-Grenzleitfähigkeit Λ_{∞} (idealverdünnte Lösung) berechnet werden.

$$v_{em} = u \cdot E := \frac{\Lambda_{\infty}}{F} \cdot E \quad (5)$$

4.1.2 Joule'sche Wärmeproduktion

Der in das Medium eingebrachte Strom erhöht dessen innere Energie und führt zu einem Temperaturanstieg (Joule'sche Wärme). Dieser ist direkt proportional zur elektrischen Leistung (Stromstärke \times Spannung). Der Temperaturanstieg führt zu einer erhöhten Beweglichkeit aller Teilchen im Porenwasser und somit auch zu einer erhöhten Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Ionen [66, 67]. Daneben wird die Freisetzung von an Substratpartikeln sorbierten Stoffen verbessert.

Die Erwärmung eines porösen Mediums durch eine elektrische Potenzialdifferenz ist besonders effektiv, da sie durch die Bewegung der geladenen Teilchen selbst erzeugt und nicht über einen Wärmetauscher in das System eingetragen werden muss [68].

4.1.3 Redoxprozesse

Im elektrischen Stromkreis findet zwischen den Elektroden (metallischer Elektronenleiter) und dem Elektrolyt (Ionenleiter, mit dem Substrat im Austausch stehendes Prozesswasser) eine wechselseitige Umwandlung elektrischer und chemischer Energie statt [69].

Wegen der Elektroneutralität sind die an Anode und Kathode umgesetzten Ladungsäquivalente gleich. An der Anode laufen Oxidations-, an der Kathode Reduktionsprozesse ab. Diese hängen von der Konzentration bzw. Aktivität der Reaktionspartner und den Standardpotenzialen der Halbreaktionen ab:



Neben den aus dem Substrat eingetragenen Kationen und Anionen (Elektroosmose, Elektromigration) stellt die Wasserelektrolyse Ladungsäquivalente zur Verfügung [70] (vgl. Abb. 4):



Der Ladungsübergang an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt erfordert eine ständige Benetzung der Elektroden; ein turbulentes Strömungsfeld begünstigt im Allgemeinen diesen Prozess.

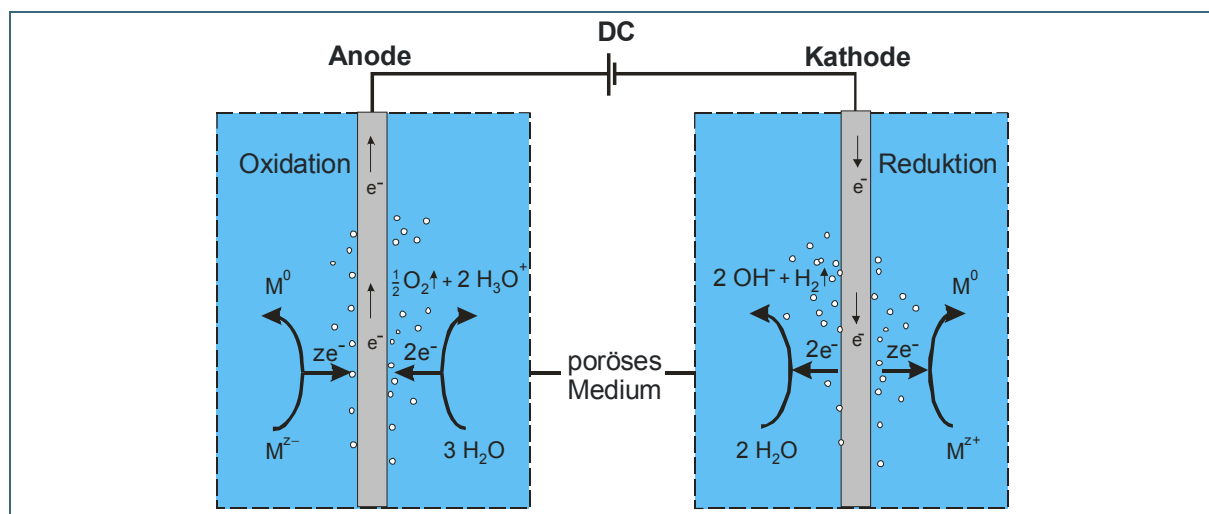


Abb. 4: Ladungsübergang und Stoffumsatz an den Elektroden einer Gleichspannungsquelle.

Enthält das poröse Medium Chlorid, so wird dieses im elektrischen Feld zur Anode transportiert und reichert sich im Anolyt-Kreislauf an. Dort steht es für den oxidativen Stoffumsatz zur Verfügung: Analog zur Sauerstoffbildung durch Wasserelektrolyse kann Chlorid zu Chlorgas umgesetzt werden.

Zu den Reduktionsprozessen an der Kathodenoberfläche zählen neben der Wasserelektrolyse und Chlorgasbildung die Metallabscheidung und Reduktionsreaktionen ohne Bildung einer neuen Festphase {z. B. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ } [69]. Welche Reaktionen im Einzelfall ablaufen, hängt u. a. vom Elektrodenmaterial, dem pH-Wert und der Lösungszusammensetzung ab. Werden nicht-inerte Elektroden, z. B. Eisenelektroden, als Anoden verwendet, können diese aufgrund der elektrochemischen Prozesse selbst oxidiert und zerstört werden (Opferanoden).

Die an den Elektrodenoberflächen umgesetzte Ladungsmenge ist direkt proportional zur Stromstärke und Zeit (Faraday'sches Gesetz). Sie ergibt sich nach Schmid et al. [71] zu:

$$Q = 1,0362 \cdot 10^{-5} [\text{mol} \cdot (\text{A} \cdot \text{s})^{-1}] \cdot I \cdot t \quad (10)$$

Werden Kathode und Anode nicht durch ionenselektive Membranen vom Substrat getrennt, können H^+ - und OH^- -Ionen in das Substrat eindringen. Sie bilden mit fortschreitender Versuchsdauer eine Säure- bzw. Basefront, die sich von den Elektroden ausgehend ausbreitet [72].

4.2 Elektrodialyse

Die Elektrodialyse stellt ein Teilgebiet der Elektrokinetik dar.

Bei diesem Verfahren werden elektrisch geladene Teilchen (= Ionen) mit Hilfe eines elektrischen Gleichstromfeldes und ionenselektiver Membranen von einer niedrig in eine höher konzentrierte Lösung überführt. Um dies zu erreichen, werden senkrecht zum elektrischen Feld ionenselektive Membranen in die Ionenlösung eingebracht, die im Idealfall für eine „Teilchensorte“ permeabel sind. Anionenaustauschmembranen (AAM) sind für Anionen, Kationenaustauschmembranen (KAM) sind für Kationen durchlässig. Für den Transport der Teilchen (Potenzialdifferenz) sorgt das elektrische Gleichstromfeld. Definitionsgemäß wandern die negativ geladenen Anionen (z. B. Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) in Richtung Anode (+) und die positiv geladenen Kationen (z. B. K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) in Richtung Kathode (-), bis sie auf eine für sie undurchlässige Austauschmembran treffen.

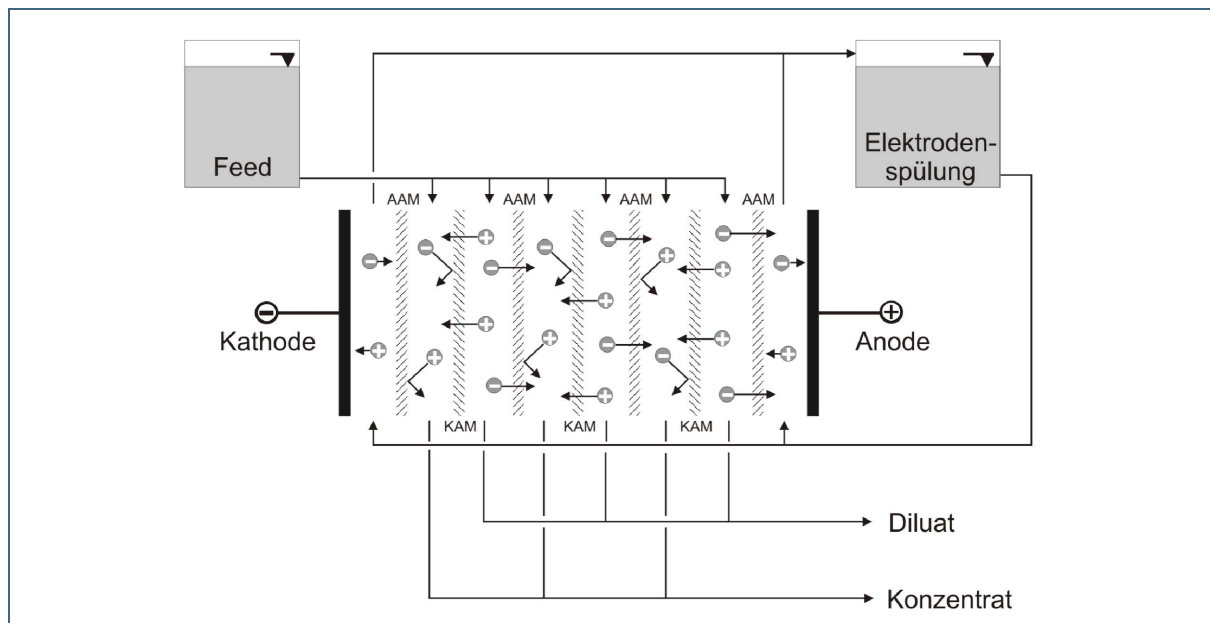


Abb. 5: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Ionenwanderung in einer mehrlagigen Elektrodialysezelle [73].

In Abbildung 5 ist der prinzipielle Aufbau einer Elektrodialyseeinheit mit einer mehrlagigen Anordnung von AAM und KAM (sog. Stack) dargestellt, um aus der Ausgangslösung (Feed) eine angereicherte (Konzentrat) und eine abgereicherte Lösung (Diluat) zu erzeugen [73].

5 Material und Methoden

5.1 Festbettexperimente

Die Festbettversuche wurden in Plexiglas-Boxen (PMMA, Polymethylmethacrylat) mit den Maßen $500 \times 270 \times 440$ mm (L \times B \times H) durchgeführt. Damit ließ sich pro Box ein Festbettvolumen von ca. 36 Liter realisieren. Auf einer Basis aus Quarzsand wurden ca. 17 kg Klärschlammasche aufgeschichtet. Das Quarzsandbett hatte die Aufgabe, nach jedem Experiment den Ablauf des freien Porenwassers aus dem Festbett zu gewährleisten. Nach jedem Versuch wurde das abgelaufene Porenwasser beprobt und analysiert. Mit dem schichtweisen Einbau der Klärschlammasche wurden gleichzeitig die Elektrodenbrunnen eingesetzt. Danach wurden Iridiumoxid-beschichtete Titanelektroden (Alting, Straßburg, Frankreich) und ein Rezyklatspülsystem in den Brunnen installiert. Die porösen Polyethylen-Brunnen (\varnothing 60 mm) stammten von der Firma Intus (Berlin). Die Anionen- und Kationenaustausch-Brunnen (EDCORE[®], Astom, Tokio, Japan) lieferte die Firma Alting. Die Elektroden wurden an eine Gleichspannungs-/stromquelle (Statron, Fürstenwalde) angeschlossen. Diese kann eine maximale Gleichspannung von 200 V und einen maximalen Gleichstrom von 3 A liefern. Mit der Quelle ist sowohl eine spannungsgesteuerte (potenziostatische) als auch eine stromgesteuerte (galvanostatische) Energiezufuhr möglich.

Die Sättigung des Festbetts mit Flüssigkeit erfolgte immer von unten nach oben, um Lufteinschlüsse im Festbett zu minimieren. Eine Füllstandskontrolle in den Boxen sorgte für einen gleichmäßigen Flüssigkeitspegel während des Experiments. Auftretende Verluste, z. B. durch Verdunstung, wurden mit deionisiertem Wasser kompensiert. Um entstehende Gase, wie z. B. Chlorgas abzuführen, wurden die Boxen über einen Deckel an die Laborabluftanlage angeschlossen. Dieselbe Lösung wurde auch für den Anolytvorratsbehälter gewählt, da an der Anode ein Ausgasen von Chlorgas ebenso stattfand.

Die Flüssigkeitskreisläufe von Anolyt und Katholyt wurden mit Tygon[®]-Schläuchen (Saint-Gobain Performance Plastics Verneret, Charny, Frankreich) und Peristaltikpumpen (BVP-Standard, Ismatec, Wertheim-Mondfeld) realisiert. Diese förderten die Rezyklate aus separat gerührten Vorratsbehältern in die jeweiligen Brunnen und zurück.

Aus den Brunnenvolumen von 0,6 L und einer Flüssigkeitszirkulationsrate von 14,4 L/h resultierte eine Verweilzeit des Rezyklats in den Brunnen von 2,5 min.

Das Potenzial, die Temperatur und der Versuchsverlauf wurden in den einzelnen Versuchen quasi-kontinuierlich mit Datenloggern (JUMO Logoscreen, JUMO, Fulda) aufgezeichnet (Intervall 1 min). Die Instrumentierung des Festbetts erfolgte mit vier Platinpotenzialmessfühlern, vier Temperatursensoren

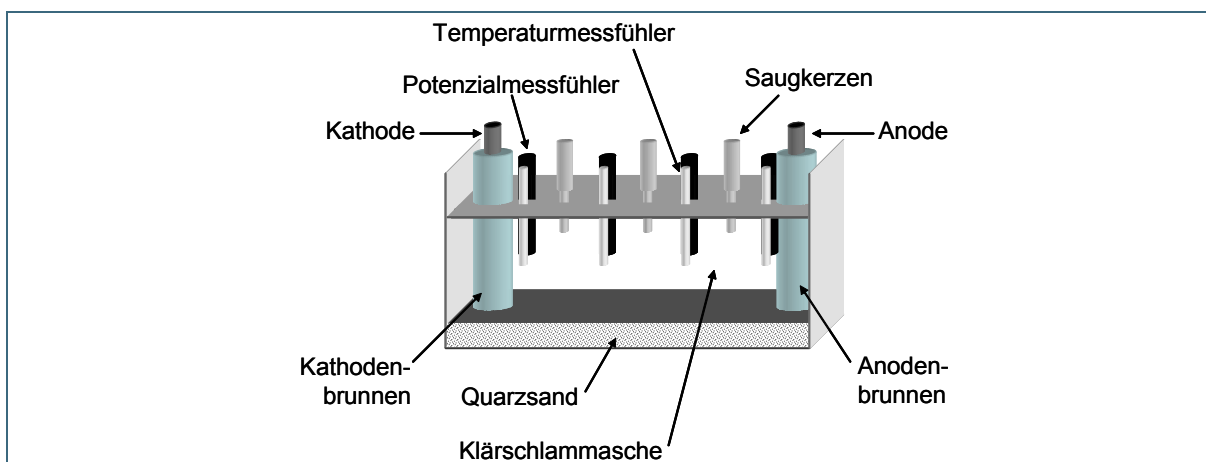


Abb. 6: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Instrumentierung des Festbetts zur elektrokinetischen Phosphorrückgewinnung.

(UMS, München) und drei Polyethylen-Saugkerzen mit Nylon Membranen (0,2 µm, MacroRhizon SMS, Eijkelkamp, Giesbeek, Holland) zur Porenwasserprobenentnahme. Im Porenwasser wurden pH-Wert, spezifische elektrische Leitfähigkeit und gelöstes Phosphat bestimmt. Jeweils ein Temperatur- und Potenzialfühler wurde in unmittelbarer Nähe der Brunnen, die restlichen zwei auf einer direkten Verbindungslinie und gleichem Abstand im Festbett installiert. Die Saugkerzen wurde ebenfalls auf einer direkten Verbindungslinie zwischen den Elektroden verteilt positioniert (vgl. Abb. 6). Um einer Überhitzung des Festbetts und somit einer möglichen Beschädigung von Instrumentierung oder Versuchsaufbau vorzubeugen, wurde eine Maximaltemperatur von 75 °C definiert; bei Erreichen dieses Temperaturwerts schaltete sich die Spannungs-/Stromversorgung automatisch ab.

5.2 Dialyseexperimente

Die Dialysezelle für den Batch-Betrieb bestand aus einem Plexiglasrohr, das in die Anolyt-, Diluat- und Katholytkammer unterteilt war (vgl. Abb. 7).

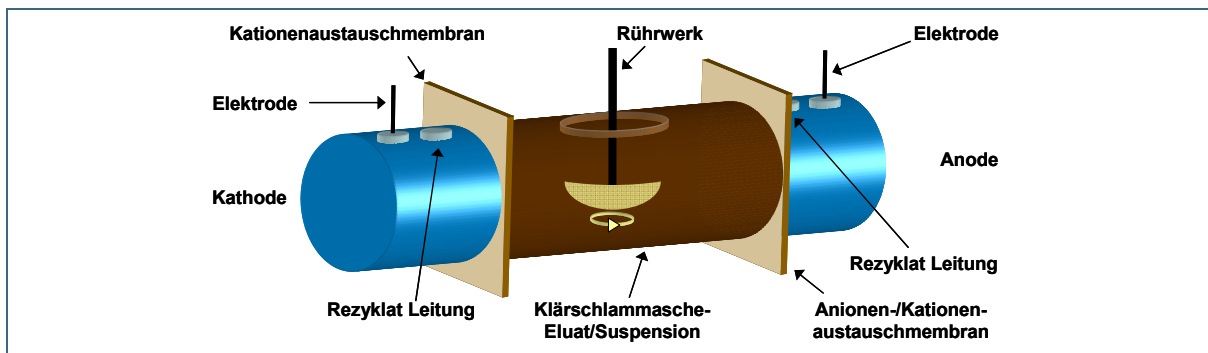


Abb. 7: Schematische Darstellung des Aufbaus der Elektrolyseeinheit mit Rührwerk in der Diluatkammer zur Rückgewinnung von Phosphor.

Die Diluatkammer wurde pro Versuch mit ca. 1 L Flüssigkeit (synthetische Lösung, Klärschlammasche-Eluat oder -Suspension) befüllt. In der Anolyt- bzw. Katholytkammer wurden die Elektroden befestigt. Als Elektrodenmaterial kamen an Anode und Kathode Plattenelektroden aus Graphit (Graphite COVA GmbH, Röthenbach) zum Einsatz (vgl. Abb. 8). Die Kammern waren durch ionenselektive Membranen (AAM: Ionics® MA7500, KAM: Ionics® MC3470, LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen) voneinander getrennt (vgl. Abb. 9).



Abb. 8: In den Dialyseexperimenten verwendete Graphitelektroden (Anode, Kathode).

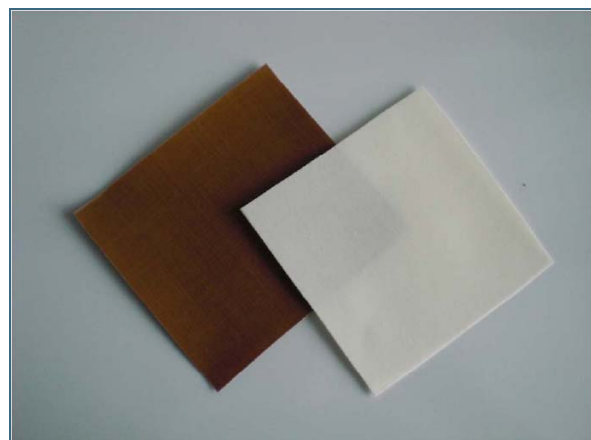


Abb. 9: In den Dialyseexperimenten verwendete Kationen- (links) und Anionenaustauschmembran (rechts).

Das Rezyklat (deionisiertes oder Leitungswasser) durchströmte die jeweilige Elektrodenkammer von unten nach oben. Der Rezyklatkreislauf wurde wie in den Festbettversuchen mit Tygon[®]-Schläuchen und einer Peristaltikpumpe realisiert. Für die Probenahme waren die Elektrolytkammern mit einem Ablaufventil versehen. Durch die „Brunnenvolumina“ (Elektrodenkammern) von 0,2 L und einer Flüssigkeitszirkulationsrate von 14,4 L/h wurde eine Verweilzeit des Rezyklats in den Brunnen von 50 s erzielt.

Die kontinuierliche Durchmischung des Diluats – Unterbindung der Ausbildung eines räumlichen Konzentrationsgradienten – erfolgte mit einem selbstkonstruierten Rührwerk. Dieses bestand aus einem sichelförmigen Rührblatt (PTFE, 3,2 mm stark, 65 mm breit, 25 mm hoch, Best. Nr. 441-0248) von VWR (Darmstadt), die Drehzahl konnte über einen Regelstelltrafo eingestellt werden (20 U/min bis 300 U/min).

Mittels Datenlogger (JUMO, Fulda) wurden der elektrische Strom und die Spannung an den Membranen sowie die Temperatur in der Diluatkammer aufgezeichnet.

Ein separater Datenlogger (Micromec[®] Logbox, Technetics, Freiburg) erfasste die quasikontinuierlich gemessenen pH-Werte (pH Messumformer: IS-Modul pH, ecoTech[®], Bonn) in der Diluatkammer (vgl. Abb. 10).

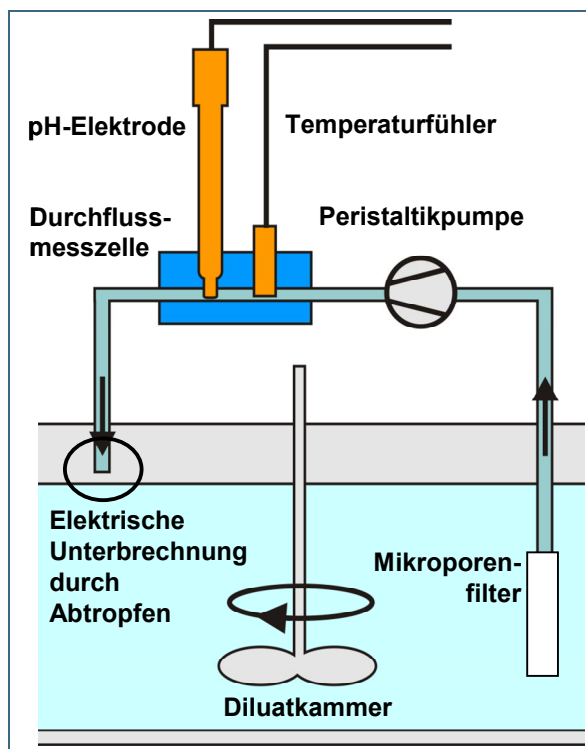


Abb. 10: Schematische Darstellung der quasikontinuierlichen pH-Messeinrichtung bei den Dialyseexperimenten.

Über einen Mikroporenfilter aus porösem Polyethylen und eine Peristaltikpumpe (ISM833-A, Ismatec, Wertheim-Mondfeld) wurde das Diluat einer Durchflussmesszelle mit pH-Elektrode (LoT403-M8-S7/120) der Firma Mettler Toledo (Gießen) zugeführt; die Temperaturkompensierung erfolgte durch einen Temperaturfühler (NTC 10k) der Firma ecoTech[®] (Bonn). Die Rückführung des abgezweigten Flüssigkeitsvolumenstromes erfolgte durch Abtropfen, um die pH-Messung nicht zu stören.

5.3 Probenahme

Bei den Festbettexperimenten wurden die kontinuierlich gerührten Anolyt- und Katholytreservoirs täglich mit einer 50 mL Probenahmespritze beprobt. Das entnommene Probenvolumen wurde durch deionisiertes Wasser ersetzt.

Mit den Rezyklatproben wurden täglich Porenwasserproben in den Festbettexperimenten entnommen. Diese wurden mittels einer Vakuumpumpe (Unterdruck ca. -25 kPa) in Probengefäße überführt. Aufgrund der geringen Porengröße der Saugkerzen (vgl. Abschn. 5.1) war eine nachträgliche Filtration der Proben nicht notwendig.

Bei den Dialyseexperimenten wurde über ein Auslassventil im Ablauf der Elektrolytkammern in regelmäßigen Abständen von ca. 45 Minuten eine Probe von 15 mL entnommen; das Probevolumen wurde nicht ersetzt. Alle entnommenen Proben wurden mikrofiltriert ($0,45$ μm , Minisart[®] NML, Sartorius Stedim Biotech GmbH, Göttingen).

Bei den Experimenten mit der Klärschlammasche-Suspension wurde das Diluat mit einer Probenahmespritze (15 mL) beprobt und wie oben filtriert.

5.4 Physikalisch-chemische Analytik

In allen Flüssigproben wurden die Parameter pH und spezifische elektrische Leitfähigkeit (EC) bestimmt. Die pH-Werte wurden mit einer Sen Tix 81 pH-Elektrode (WTW, Weilheim) gemessen. Zur Aufnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wurde ein TetraCon 325 Messfühler (WTW) verwendet.

Die Bestimmung des Ortho-Phosphatgehalts in den Flüssigproben erfolgte mit einem Ionenchromatographen (Modular-IC) der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz).

Die Metallgehalte ausgewählter Proben wurden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, Agilent 7500 cx, Agilent Technologies, Böblingen) und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, TJA IRIS, Thermo, Dreieich) bestimmt. Die Proben wurden auf folgende Elemente analysiert: Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Ni und Zn. Das Probenkollektiv umfasste die Proben zu Versuchsbeginn und -ende sowie die während der Experimente in äquidistanten Zeitabständen genommenen Proben.

Mit einer Körnungsanalyse nach Köhn (E DIN ISO 11277) wurde die Korngrößenverteilung der Klärschlammasche ermittelt. Die Substanzdichte wurde über Pycnometrie (AccuPyc 1330, Micromeritics, Mönchengladbach) bestimmt. Die Elementanalyse der Klärschlammasche auf Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, S, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Y, Zn und Zr erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, Spectro XEPOS+, Spectro Analytical Instruments, Kleve) in fünffacher Wiederholung. Die qualitative und quantitative mineralogische Phasenanalyse wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD, D5000, Siemens, Madison WI, USA) und der Rietveld-Methode durchgeführt. Die Säureneutralisationskapazität der Klärschlammasche wurde aus den Ergebnissen von pH_{stat} -Experimenten (pH 2,5, 2 h) mit einem Titroprozessor (Titrando 836, Metrohm, Herisau, Schweiz) berechnet.

6 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen am Josef-Vogl-Technikum des Bayerischen Landesamts für Umwelt dargestellt. Parallel zu den Experimenten erfolgte eine Charakterisierung der dazu eingesetzten Klärschlammasche.

6.1 Klärschlammasche-Charakterisierung

Die für die Laborexperimente eingesetzte Asche stammte aus der Klärschlamm-Monoverbrennungsanlage des Zweckverbands Klärwerk Steinhäule in Neu-Ulm. Das Klärwerk Steinhäule arbeitet mit einer Bio-P-Fällung; reine Bio-P-Asche zeichnet sich durch einen geringen Anteil an Eisen- und Aluminiumoxiden aus. Bei einer Überschreitung des Phosphat-Grenzwerts im Ablauf wird zusätzlich eine chemische Nachfällung mit Eisen- und Aluminiumsalzen durchgeführt.

Bei der Monoverbrennungsanlage handelt es sich um eine Wirbelschichtfeuerung. Der maschinell entwässerte und vorgetrocknete Schlamm (ca. 35 % bis 45 % TS [74]) wird entsprechend den Vorgaben der 17. BImSchV [34] bei 850 °C verbrannt. Da in der Anlage auch Fremdschlamm aus den weiteren Klärwerken des Zweckverbands mitverbrannt wird, variiert die Zusammensetzung der Aschen in Abhängigkeit der eingesetzten Schlämme.

Die bei der Verbrennung entstehende Asche ist ein sehr feinkörniges Material. Gemäß Körnungsanalyse weisen 45 Masse-% der Aschepartikel einen Korndurchmesser $d_p \leq 63 \mu\text{m}$ auf; die restlichen liegen im Bereich von $2.000 \mu\text{m} < d_p \leq 63 \mu\text{m}$; die Kornsummenkurve und die Einteilung in die Fraktionen zeigt Abbildung 11.

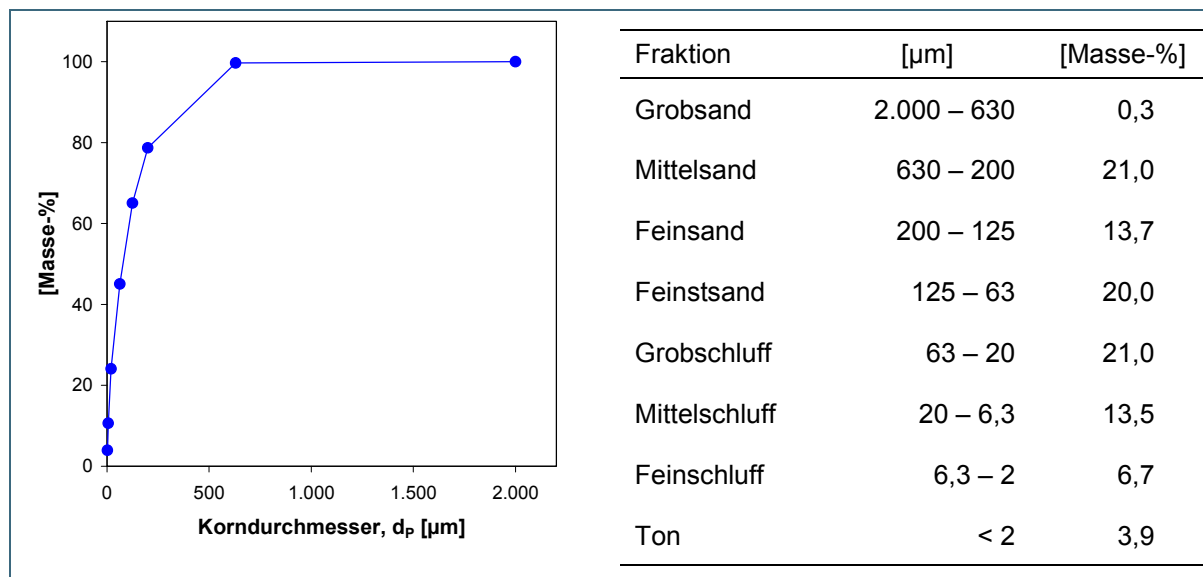


Abb. 11: Kornsummenkurve und Korngrößenverteilung der eingesetzten Klärschlammasche aus der Monowirbelschichtverbrennungsanlage des Klärwerks Steinhäule.

Die Substanzdichte der Klärschlammasche wurde zu $2,68 \text{ g/cm}^3$ bestimmt; der Wassergehalt liegt unter 0,15 Masse-%.

Die pH_{stat} -Experimente zur Bestimmung der Säureneutralisationskapazität (SNK) ergaben einen Wert von $3,66 \text{ mol H}^+/\text{kg}$. Abweichend von der in Anhang 4 DepV [74] angegebenen Methode zur Eluatherstellung mit wässrigen Medien (pH 4, 24 h) wurde ein pH-Wert von 2,5 über 2 Stunden eingestellt.

Diese Modifikation wurde durchgeführt, da eine Phosphatmobilisierung nur in einem stark sauren Milieu stattfindet und ein effizienter Verfahrensablauf angestrebt wird. Der hohe Wert der SNK ist kennzeichnend für die starke Pufferwirkung der Asche. D. h., zum Erreichen eines niedrigen pH-Werts wird eine große Anzahl an Protonen benötigt, um neben der Einstellung des pH-Werts die mineralischen Festphasen aufzulösen. Der Wert der SNK deckt sich in etwa mit dem Wert von Levlin [75], der eine SNK von 5 mol H⁺/kg zur Mobilisierung von Phosphat aus Klärschlammasche angibt.

Die Elementgehalte der Klärschlammasche wurden an einem Probenaliquot der Klärschlammasche in fünffacher Wiederholung mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Die Ergebnisse fasst Tabelle 3 zusammen.

Tab. 3: Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmte Elementgehalte der eingesetzten Klärschlammasche aus der Monowirbelschichtverbrennungsanlage Klärwerk Steinhäule, alle Werte in mg/kg.

Element	Gehalt	Element	Gehalt	Element	Gehalt
Al	31.420	Fe	53.180	Si	92.040
As	8,4	K	12.280	Sn	90,6
Ba	834	Mg	12.480	Sr	383,8
Br	30,8	Mn	595,6	Ti	3.886
Ca	89.980	Mo	21,8	Tl	< 5
Cd	< 5	Ni	76	U	18
Cl	< 500	P	48.000	V	62
Co	< 50	Pb	105,6	Y	34,6
Cr	107,2	Rb	65,6	Zn	2.244
Cu	703	S	8.290	Zr	143,8

Hauptbestandteil der Asche ist Silizium (Si); es ist als Siliziumdioxid (SiO₂) im Sand enthalten. Der Sand wird mit dem Abwasserstrom in die Kläranlage eingetragen und der Wirbelschicht zusätzlich als inertes Fluidisierungsmittel zugegeben [76]. Dann folgen, mit abnehmendem Massenanteil, Calcium (Ca), Eisen (Fe), Phosphor (P) und Aluminium (Al). Der Gehalt an Eisen und Aluminium resultiert u. a. aus der Beimengung von Fremdschlamm aus Kläranlagen mit chemischen Fällungsstufen.

Phosphor tritt in der Asche in einer Konzentration von 48 g/kg auf. Geht man davon aus, dass Phosphor hauptsächlich als Phosphat vorliegt, ergibt sich ein Anteil von ca. 15 Masse-% Phosphat.

Einen Vergleich der Schwermetallgehalte mit den Grenzwerten der Düngemittelverordnung [77] zeigt Tabelle 4. Ein Wertevergleich belegt, dass Klärschlammasche die Grenzwerte der Düngemittelverordnung mitunter erreichen bzw. überschreiten kann.

Tab. 4: Schwermetallgehalte der Klärschlammasche im Vergleich zu den Grenzwerten der Düngemittelverordnung (DüMV [77]), alle Werte in mg/(kg TS).

Element	Messwert	Grenzwert DüMV
As	8,4	40
Cd	< 5	1,5 ⁾
Cr	107	2 ^{**)}
Cu	703	–
Hg	–	1,0
Ni	76	80
Pb	106	150
Tl	< 5	1,0
Zn	2.244	–

⁾ bzw. 50 mg/(kg P₂O₅) für Düngemittel ab 5 % P₂O₅ (TS)

^{**)} gilt für Chrom(VI)

Mit der mineralogischen Untersuchung der Klärschlammasche wurde die Bauhaus Universität Weimar [78] beauftragt. Neben der für die Phosphorrückgewinnungsexperimente eingesetzten Asche (mit Fremdschlammanteil) wurde eine Klärschlammasche mit reiner Bio-P-Elimination untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.

Tab. 5: Mineralphasenzusammensetzung [78] der Klärschlammasche aus der reinen Bio-P-Elimination und der für die Versuche eingesetzten Asche mit Fremdschlammanteil, alle Werte in Masse-%.

Phase	Chemische Formel	nur Bio-P	mit Fremdschlamm
Röntgenamorph	–	36,7	40,2
Brushit	CaHPO ₄ × 2 H ₂ O	2,1	1,4
Enstatit (Pyroxen)	MgSiO ₃ -FeSiO ₃	4,1	3,9
Hämatit	Fe ₂ O ₃	1,7	2,0
Muscovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	4,7	7,7
Anorthit (Plagioklas)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8,4	5,2
Quarz	SiO ₂	23,1	18,5
Hilgenstockit	Ca ₄ P ₂ O ₉	4,1	0,6
Whitlockit	Ca ₉ (Mg,Fe)[PO ₃ (OH)]PO ₄]	15,2	20,4

Im Phasenbestand wurden phosphorhaltige Minerale aus der Gruppe der Calciumphosphate identifiziert. Konkret handelt es sich um Brushit, Whitlockit und das Tetra-Calcium-Phosphat Hilgenstockit. Anhand der chemischen Summenformel ist es möglich abzuschätzen, wie hoch der in kristallinen Phasen gebundene Phosphoranteil in der Klärschlammasche ist. Daraus ergibt sich in der für die experimentellen Untersuchungen eingesetzten Asche mit Fremdschlammanteil ein Phosphoranteil von 4,4 Masse-%. Dies entspricht ca. 90 % des mittels RFA nachgewiesenen Phosphorgehalts. Damit liegt ein geringer Teil des Phosphors nicht nur in mineralischer Form vor, sondern ist auch in amorphen Bestandteilen gebunden bzw. in Form von Oberflächenkomplexen mit amorphen/kristallinen Eisenoxiden [79] vorhanden. Der hohe Massenanteil an Whitlockit enthält mit ca. 85 % den meisten Phosphor. Durch das Auflösen von Whitlockit mit mineralischen Säuren [80] kann ein Großteil des Phosphats zurückgewonnen werden.

6.2 Festbettexperimente

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Festbettversuche vorgestellt. Die Tabelle 6 fasst wesentliche Parameter der vier Versuche zusammen. In den Versuchen I bis III wurden Elektrodenbrunnen aus porösem Polyethylen verwendet. In Versuch IV bestanden die Brunnen aus ionenselektiven Membranen (Anode: Anionenaustauschmembran; Kathode: Kationenaustauschmembran). Die Trockenmasse und die Substanzdichte des Klärschlammasschehaufwerks waren in allen Versuchen annähernd gleich groß.

Tab. 6: Wesentliche Parameter der Festbettversuche zur elektrokinetischen Phosphorrückgewinnung.

Versuch		I	II	III	IV
Dauer (t_{\max})	[h]	184	261	189	236
Brunnenwerkstoff	[-]	Poröses Polyethylen	Poröses Polyethylen	Poröses Polyethylen	Ionenselektive Membranen
Festbett:					
Trockenmasse	[kg]	18,5	17,9	16,8	16,9
Substanzdichte	[kg/L]	0,66	0,63	0,59	0,59
Porenvolumen n^1	[-]	0,75	0,76	0,78	0,78
Aufsättigungsflüssigkeit:					
Art	[-]	H ₂ O ²⁾	H ₂ O ²⁾	HNO ₃	H ₂ SO ₄
Volumen	[L]	23,3	23,7	24,0	19,7
pH	[-]	7,5	7,5	1,4	1,1
Elektrische Parameter:		Potenzioatisch	Galvanostatisch	Galvanostatisch	Galvanostatisch
Spannung	[V]	100	Variabel	Variabel	Variabel
Strom	[A]	Variabel	1,0	1,0	0,3

¹⁾ $n = 1 - (\rho_B/\rho_F)$, wobei ρ_B die Lagerungsdichte und ρ_F die Substanzdichte der Klärschlammassche ist (2,68 g cm⁻³)

²⁾ deionisiert

Der Versuch I wurde bei konstanter Spannung (100 V) durchgeführt. Für alle weiteren Versuche wurde eine konstante Stromstärke von 1 A bzw. 0,3 A (Versuch IV) gewählt. Die geringere Stromstärke in Versuch IV resultierte aus der Notwendigkeit, die Grenzstromdichte (siehe Abschn. 6.3) der Anionenaustauschmembran nicht zu überschreiten und damit Nebeneffekte, wie z. B. Energieverluste durch Wasserspaltung, auszuschließen [81].

6.2.1 pH-Wert und spezifische elektrische Leitfähigkeit

Während der Versuche wurde im Anolyten und Katholyten eine starke Versauerung bzw. Alkalisierung festgestellt. Innerhalb der ersten 24 h wurden Werte im Bereich von pH 1 (anodenseitig) und pH 12 (kathodenseitig) erreicht. Dies bestätigt die Elektrolyse an den Elektrodenoberflächen (s. Abschn. 4.1.3). Die erreichten pH-Werte im Porenwasser der gesättigten Haufwerke waren versuchsabhängig (vgl. Abb. 12).

In Versuch I und II wurde das Festbett mit deionisiertem Wasser ($EC < 0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$, Seralpur Delta, USF Seral, Ransbach-Baumbach) gesättigt. Nach dem Sättigen entsprach der pH-Wert in allen Porenwasserproben des Festbetts dem „nativen“ pH-Wert der Klärschlammasche von 9,5 (DIN EN 38 404-5). Am Ende der Experimente wurde anodenseitig ein pH-Wert von 5,8 und kathodenseitig ein pH-Wert von 11,5 festgestellt. Dieser pH-Gradient ist ein Beleg für das Eindringen einer Säure- und Basefront in das Festbett während der Versuche.

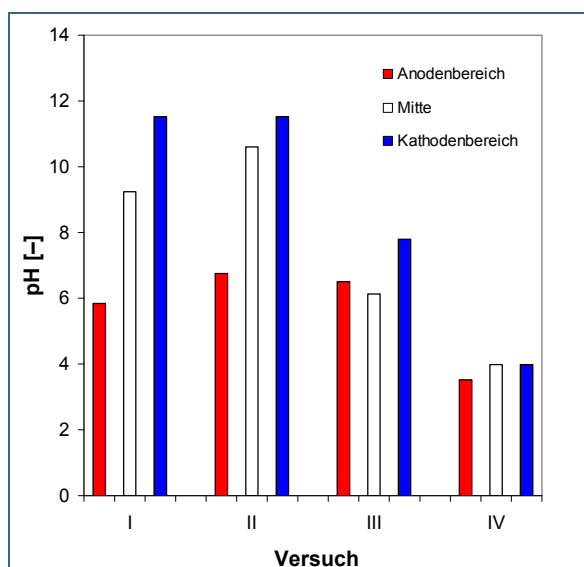


Abb. 12: pH-Werte im Porenwasser an drei verschiedenen Positionen des Festbetts jeweils zu Versuchsende.

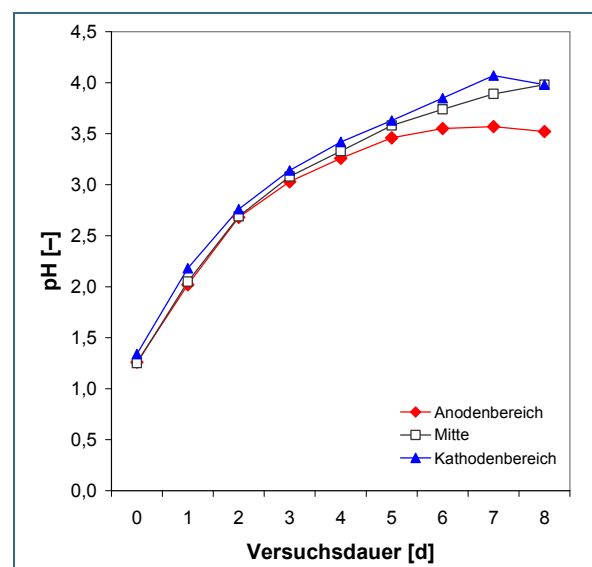


Abb. 13: pH-Verlauf im Porenwasser an drei Positionen des Festbetts während Versuch IV.

In Versuch III wurde das Festbett mit Salpetersäure (HNO_3 , 0,48 M) aufgesättigt. Dies führte zu einem pH-Wert in den Porenwasserproben von 3,5 zu Versuchsbeginn. Am Ende des Versuchs erreichten die Werte 6,5 ($\text{pH}_{\text{Anodenbereich}}$), 6,1 (pH_{Mitte}) und 7,8 ($\text{pH}_{\text{Kathodenbereich}}$). Der gegenüber dem Anodenbereich erhöhte Anstieg im Kathodenbereich resultiert aus dem synergistischen Effekt von der Basefront aus dem Kathodenbrunnen und Pufferreaktionen in der Klärschlammasche. Insgesamt reflektieren die Werte das Zusammenspiel zwischen Säure- und Basefront mit der Pufferkapazität der Asche.

In Versuch IV wurde eine stärkere Säure (H_2SO_4 , 0,6 M) eingesetzt. Dies ergab einen noch niedrigeren Start-pH-Wert von 1,3 in den Porenwasserproben der Klärschlammasche; am Ende der Versuche wurden Werte von pH 4 ($\text{pH}_{\text{Kathodenbereich}}$, pH_{Mitte}) und 3,5 (pH_{Anode}) gemessen. Die Verwendung von ionenselektiven Membranen in diesem Versuch hat zur Folge, dass hauptsächlich die Pufferkapazität der Klärschlammasche den pH-Anstieg bestimmt. Dies zeigt auch der zeitliche Verlauf der pH-Werte im Porenwasser (vgl. Abb. 13). Im Bereich nahe der Anode stellte sich gegen Ende des Versuchs ein niedrigerer pH-Wert ein als in der Mitte und im Kathodenbereich. Dies deutet auf einen Protonentransport durch die Anionenaustauschmembran hin. Aufgrund der geringen Größe (1 \AA [82]) und sehr hohen Ionenmobilität können die Protonen durch die Membran diffundieren [73].

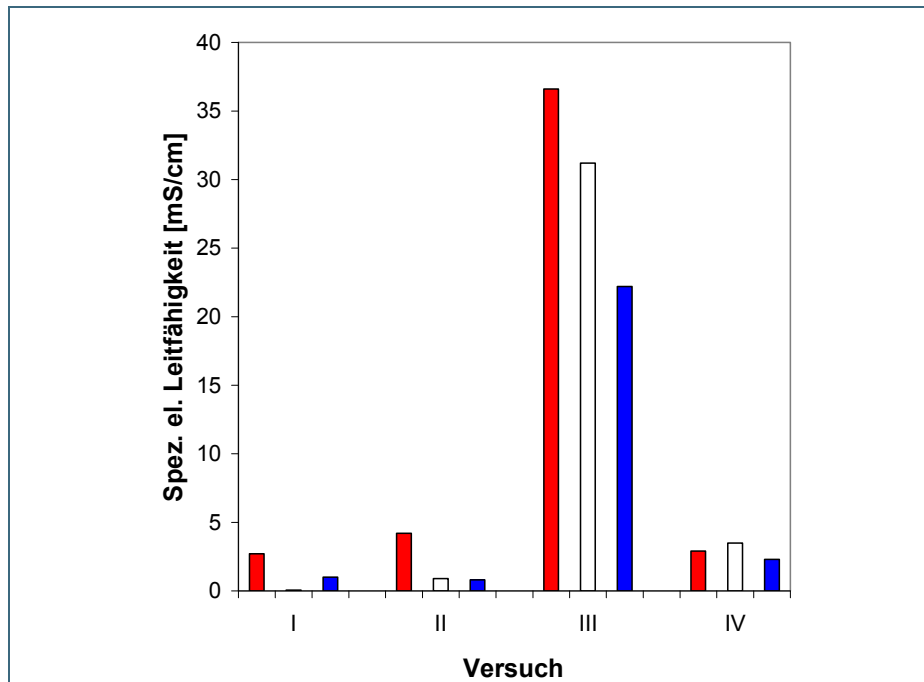


Abb. 14:
Spezifische elektrische Leitfähigkeit im Porenwasser an drei Positionen des Festbetts jeweils zu Versuchsende.

Die Abbildung 14 zeigt die spezifischen elektrischen Leitfähigkeitswerte im Porenwasser zu Versuchsende. Vernachlässigt man die Elektrolyseprodukte und Pufferreaktionen im Festbett, erwartet man eine fallende Leitfähigkeit durch den Austrag von Ladungsträgern in die beiden Elektrodenbrunnen. In den Versuchen I und II lag die Leitfähigkeit zu Beginn zwischen 3,4 mS/cm und 4 mS/cm. Am Ende der Versuche waren die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten im Kathodenbereich und in der Mitte des Festbetts mit Werten zwischen 0,06 mS/cm und 1 mS/cm deutlich niedriger. Im Anodenbereich ergaben sich nur geringe Änderungen gegenüber dem Ausgangswert.

In Versuch III führte der Ladungsträgereintrag durch die Aufsättigung mit Säure zu stark erhöhten Leitfähigkeitswerten von bis zu 36 mS/cm. Aufgrund der Säurezugabe fand eine höhere Mobilisierung von Ionen aus der Klärschlammasche statt. Der hohe Leitfähigkeitswert im Anodenbereich blieb über die gesamte Versuchsdauer bestehen. In Festbettmitte und im Kathodenbereich fielen die Werte im Porenwasser auf 32 mS/cm und 22 mS/cm zu Versuchsende ab.

Hohe Leitfähigkeiten zu Beginn wurden auch in Versuch IV durch das Aufsättigen mit Säure erreicht. Bis Ende des Versuchs fielen die Werte im Porenwasser auf 3 mS/cm bis 4 mS/cm und lagen somit im Bereich der Ausgangswerte von Versuch I und II.

Diese Ergebnisse untermauern den Zusammenhang zwischen pH-Wert und spezifischer elektrischer Leitfähigkeit. Die Aufsättigung des Festbetts mit Säure bewirkt die Lösung von mobilen Ladungsträgern aus der Klärschlammasche, die in das saure Porenwasser übergehen. Die Pufferreaktionen erhöhen den pH-Wert im Porenwasser und verringern damit die Löslichkeit von mineralischen Komponenten, wodurch sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit verringert. Die Ausbreitung einer Säurefront – ausgehend von den porösen Elektrodenbrunnen – wirkt den Pufferreaktionen entgegen, so dass sich im Anodenbereich ein erhöhter spezifischer elektrischer Leitfähigkeitswert ergibt. Darin sind die Unterschiede der Messergebnisse zwischen Kathoden- und Anodenbereich der Versuche I bis III begründet. Durch die Verwendung ionenselektiver Membranen wird die Ausbreitung einer Säure- und Basefront sowie die Kompensation von Pufferreaktionen unterbunden. Dies nivelliert die Unterschiede zwischen den Messwerten im Anoden- und Kathodenbereich.

6.2.2 Elektrischer Widerstand und Temperatur

Der elektrische Widerstand der gesättigten Schüttung wurde aus dem Spannungsabfall zwischen den Potenziensensoren, die in unmittelbarer Nähe zu den Elektrodenbrunnen im Festbett installiert waren, und dem elektrischen Strom bestimmt. Der zeitliche Verlauf des elektrischen Widerstands ist in Abbildung 15 dargestellt. Um die Messergebnisse untereinander zu vergleichen, wurde die Zeitachse mit der jeweiligen Versuchsdauer t_{\max} normiert (vgl. Tab. 6).

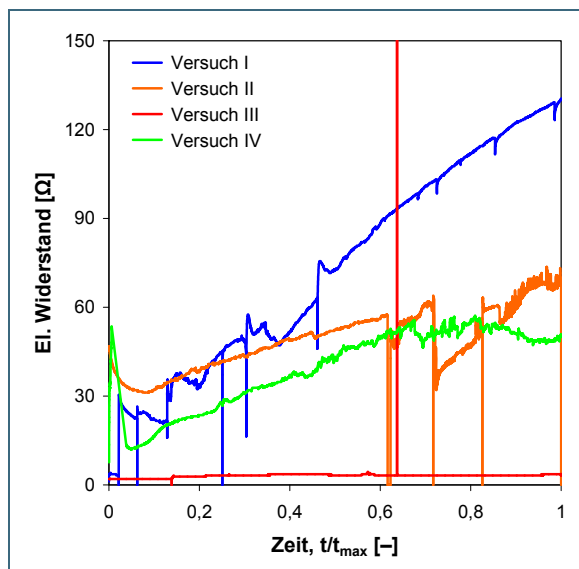


Abb. 15: Elektrischer Widerstand bei den Versuchen I bis IV des Festbetts; t_{\max} vgl. Tab. 6.

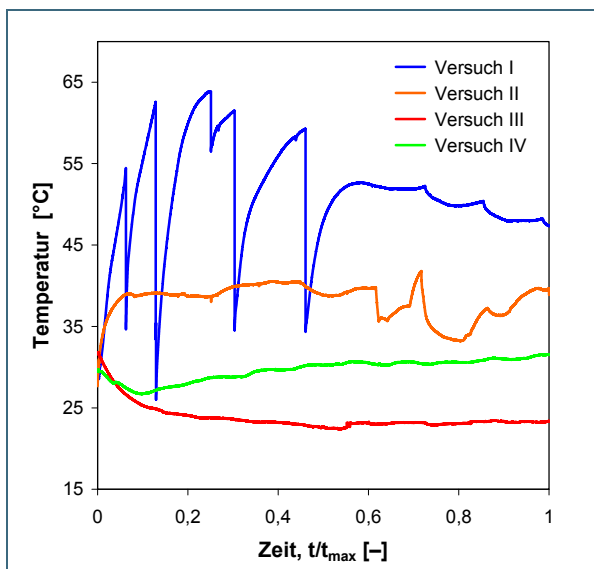


Abb. 16: Temperatur (Durchschnittswert) bei den Versuchen I bis IV des Festbetts; t_{\max} vgl. Tab. 6.

Die Unstetigkeiten in den zeitlichen Verläufen des elektrischen Widerstands stellen Unterbrechungen der elektrischen Stromversorgung dar: Bei Versuch I waren Sicherheitsabschaltungen infolge des Temperaturanstiegs (s. u.), bei Versuch II mehrmals der Tausch von defekten Schläuchen (Pumpenkreisläufe) erforderlich.

Bezüglich der über die Zeit gemittelten elektrischen Widerstandswerte der Festbettexperimente ergibt sich folgende Reihung: Versuch I > Versuch II > Versuch IV >> Versuch III. Mit Einsetzen des Stromflusses fallen die elektrischen Widerstände bei den Versuchen I, II und IV ab. Die höheren elektrischen Widerstände zu Versuchsbeginn resultieren aus der niedrigen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit durch die Verwendung von deionisiertem Wasser zur Aufsättigung des Festbetts in den Versuchen I und II und dem hohen Widerstand der ionenselektiven Brunnenmembranen in Versuch IV. Zunächst müssen Ladungsträger gebildet werden (deionisiertes Wasser) bzw. durch die Membran wandern (ionenselektive Brunnen), um den Stromfluss zu gewährleisten. Erst danach bestimmen die elektrokinetischen Prozesse im Festbett den Verlauf des elektrischen Widerstands. In Versuch III trat kein erhöhter Anfangswiderstand auf. Dies liegt an der Aufsättigung des Festbetts mit Säure bei gleichzeitiger Verwendung von porösen Brunnen. Dadurch sind schon zu Versuchsbeginn so viele Ladungsträger im Festbett vorhanden, dass sofort ein hoher Stromfluss erreicht wird. Dementsprechend wurde in Versuch III auch der mit Abstand niedrigste elektrische Widerstand gemessen.

Die Abbildung 16 zeigt den zeitlichen Verlauf der Durchschnittstemperatur im Festbett; diese wurde aus den vier Temperaturwerten zu jedem Messzeitpunkt berechnet. Der diskontinuierliche Verlauf in Versuch I resultiert aus den Sicherheitsabschaltungen aufgrund der Überschreitung der Maximaltemperatur von 75 °C an den Temperaturfühlern im Kathodenbereich (vgl. Abschn. 5.1).

Die Temperatur ist gegenüber dem elektrischen Strom bzw. der Spannung eine deutlich trägere Messgröße, so dass die Abschaltung in den Temperaturverläufen nicht impulsartig sondern zeitlich mit einer gewissen Hysterese auftrat.

In Versuch I fielen die maximalen Temperaturwerte mit den Werten der kleinsten Widerstände zu Beginn des Versuchs zusammen, wobei hier die höchste elektrische Gesamtenergieaufnahme im Festbett stattfand. Dies bedeutet, dass aufgrund des spannungsgesteuerten Systems bei hohen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten und somit hohem Stromfluss der größte Teil der eingesetzten elektrischen Energie im Festbett in thermische Energie (Joule'sche Wärme) umgewandelt wurde. Im Unterschied dazu sorgt die Stromsteuerung in den weiteren Versuchen für einen geringeren Potenzialabfall und somit zu einer besseren elektrischen Energienutzung im Festbett (vgl. Abb. 17).

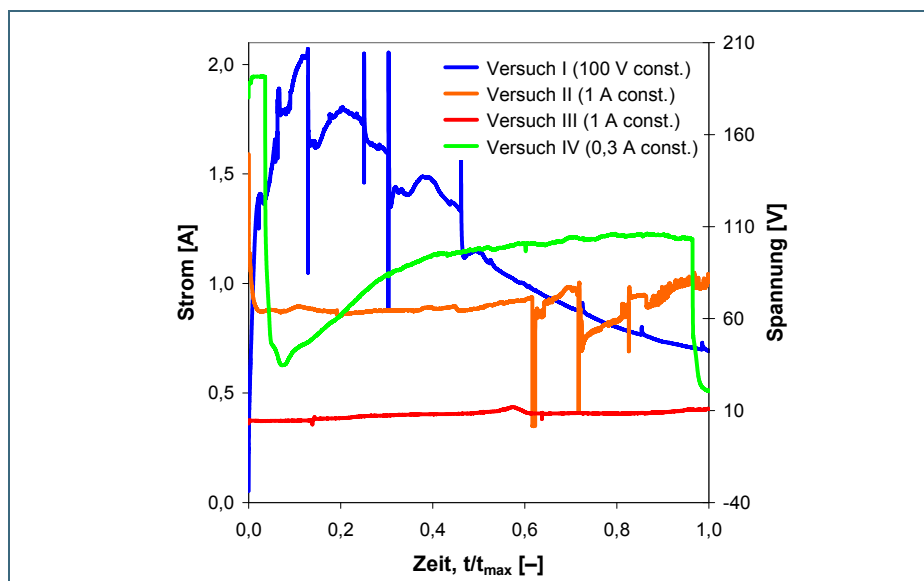


Abb. 17:
Elektrischer Spannungs- und Stromverlauf bei den Festbettversuchen I bis IV; Versuchsdauer t_{\max} vgl. Tab. 6; Versuch I: Strom variabel, Versuche II–IV: Spannung variabel

Bei Versuch III und IV lag die höchste Temperatur jeweils zu Versuchsbeginn vor. Darin zeigt sich der exotherme Prozess während der Aufsättigung des Klärschlammfestbetts mit mineralischen Säuren. Mit zunehmender Experimentdauer glich sich bei Versuch III die Temperatur immer mehr der Raumtemperatur an. Der Versuch IV zeigt ein Temperaturminimum kurz nach Versuchsbeginn.

6.2.3 Phosphataustrag und -rückgewinnung

Die tägliche Entnahme von Proben aus dem Anolyt- und Katholytbehälter ermöglichte es, den Verlauf des Phosphataustrags aus dem Festbett zu quantifizieren. In den Katholyten wurden keine nennenswerten Phosphatkonzentrationen festgestellt ($c_{\text{PO}_4} < 100 \mu\text{g/L}$); in den Anolyten lagen die Werte im g/L-Bereich.

Die Abbildung 18 stellt am Beispiel von Versuch II den typischen Konzentrationsverlauf für die Versuche I bis III sowie den Konzentrationsverlauf für Versuch IV dar. Die Kurve von Versuch II zeigt innerhalb von fünf Tagen einen Konzentrationsanstieg auf einen Maximalwert von 2,5 g/L. Danach fallen die Konzentrationswerte ab. Die gleiche Charakteristik weist der Versuch I auf. Fällungsprozesse als Ursache für den Konzentrationsrückgang sind aufgrund keiner sichtbaren Trübung des Anolyts auszuschließen. Verantwortlich für den Konzentrationsrückgang ist vielmehr die pH-abhängige Speziation von Phosphat. Bei sehr niedrigen pH-Werten ($< 1,2$) liegt Phosphat als ungeladene Phosphorsäure im Anolytbehälter vor. Unbeeinflusst von dem elektrischen Feld wandert diese durch die porösen Membranen zurück in das Festbett. Somit wirkt sich der anfangs positive Effekt der Säureproduktion mit einer vermehrten Mobilisierung von Phosphat im Festbett kontraproduktiv auf die weitere Phosphatan-

reicherung im Festbett aus. Neben Phosphat wurden hohe Metallgehalte im Anolyten der Versuche I bis III nachgewiesen (siehe Tab. 7). Metalle liegen in ionischer Form meist positiv geladen vor (Kationen) und sollten in Richtung Kathode wandern bzw. sich im Katholyten anreichern. Die Analyseergebnisse untermauern diese Annahme nicht durchwegs; bis auf Kalium und Calcium waren alle Metallwerte im Katholyten niedriger als im Anolyten. Dies ist ein möglicher Hinweis auf negativ geladene Metallkomplexe im Anolyten, die unter den extrem sauren Bedingungen ($\text{pH} < 1,5$) nicht stabil vorliegen dürften. Alternativ könnten durch die Säurefront gelöste Metallionen passiv durch hydraulische Gradienten (aufgebaut durch die Brunnenspülung) in den Anolyten eingetragen worden sein.

Der Konzentrationsverlauf im Anolyten von Phosphat (Versuch IV) zeigt eine linear ansteigende Charakteristik (vgl. Abb. 18). Am Ende des Versuchs wurde gegenüber den Versuchen I bis III eine Maximalkonzentration von 1,0 g/L erreicht. Diese geringe Konzentration ist die Folge der Anionenaustauschmembran. Im Unterschied zu den porösen Brunnen dringen in Versuch IV keine bzw. kaum Metallionen in den Anolyten ein (vgl. Tab. 7). Durch den Ausschluss des Eindringens einer Säurefront kommt es im Festbett zu einer verstärkten Pufferwirkung in der Klärschlammasche, wodurch die Phosphatmobilisierung behindert wird.

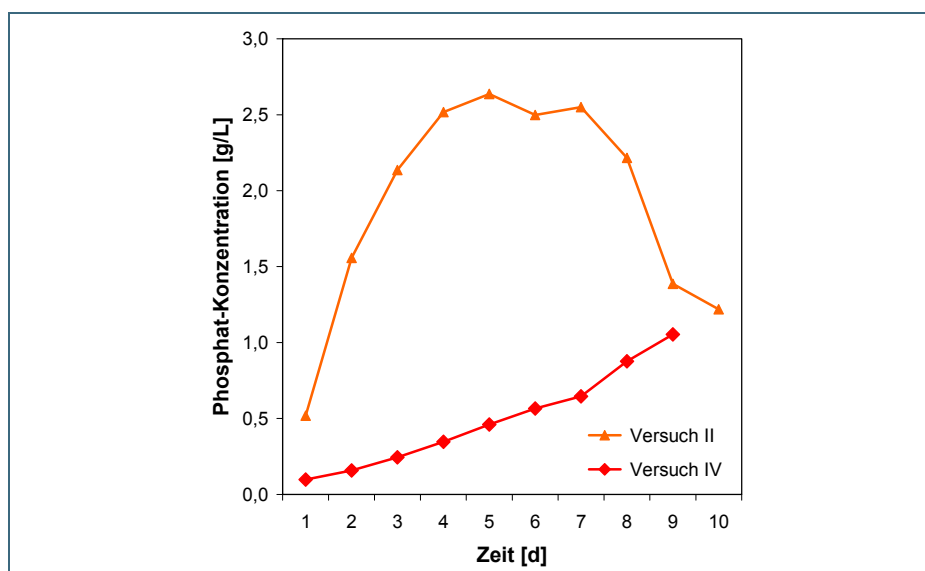


Abb. 18:
Verlauf der Phosphat-
konzentration in den
Anolyten bei den Ver-
suchen II und IV.

Tab. 7: Metallgehalte in den Anolyten und Katholyten zu Versuchsende der Versuche I bis IV, alle Werte in mg/L.

Element	Anolyt		Katholyt		
	Versuche I – III Mittelwert	Versuch IV Maximalwert	Versuche I – III Mittelwert	Versuche I – III Maximalwert	Versuch IV
Al	693,1	1.100,5	4,4	12,4	7,7
Ca	867,5	2.030,0	1.020,6	2.616,0	458,3
Cu	3,6	5,9	< 0,002	< 0,002	< 0,15
Fe	215,7	418,3	< 0,1	< 0,1	1,0
K	138,0	245,9	1.077,8	1.850,0	1.953,0
Ni	0,9	1,2	< 0,001	< 0,001	0,1
Zn	4,4	6,5	0,02	0,02	0,9

Im Katholyten traten während der Versuche I bis III weiße Ausfällungen auf. Diese wurden nach Versuchsende abgezogen, getrocknet und analysiert. Das feine, weiße Pulver (ca. 100 g) wurde mittels RFA auf die Elementgehalte analysiert. Die Ergebnisse zeigten Gehalte von Al (2 %), Ca (13 %), Fe (1 %), Mg (2 %) und P (5 %). Dies legt nahe, dass es sich um Calcium-Metall-Phosphate (molares Verhältnis: Ca : P : Mg : Al : Fe = 17 : 7 : 4 : 3 : 1) handelt, die unter alkalischen Bedingungen ausfallen. Die ergänzenden mineralischen Untersuchungen ergaben amorphe Strukturen.

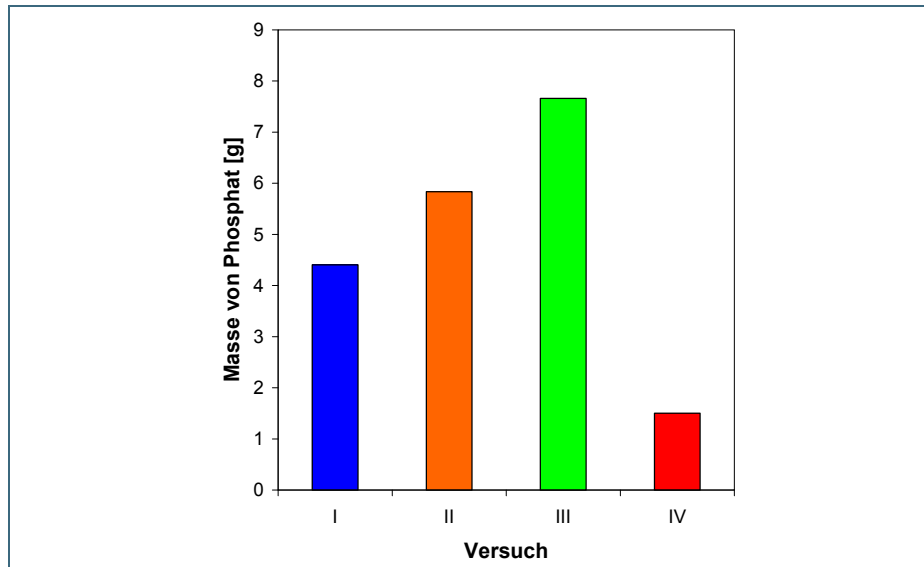


Abb. 19:
Zurückgewonnene
Phosphatmasse bei
den Versuchen I bis IV.

Die Abbildung 19 zeigt die in den vier Versuchen insgesamt aus der Klärschlammasche entfernte Phosphatmasse. Im Anolyten befand sich stets der Hauptanteil. Dazu kam bei den Versuchen II und III die im Porenwasser enthaltene Phosphatmasse. Da sich die Maximalkonzentration in Versuch II nicht gegen Versuchsende einstellte und der Konzentrationsrückgang möglicherweise auf Rückdiffusion von ungeladener Phosphorsäure in das Festbett beruht (s. o.), wurde eine Fehlerbetrachtung angestellt. Die Überschätzung der Phosphatmasse beträgt weniger als 5 %.

Bezüglich der in den vier Versuchen zurück gewonnenen Phosphormasse ergibt sich folgende Reihung – siehe Tabelle 8: Versuch IV < Versuch I < Versuch II < Versuch III. Daraus folgt, dass galvanostatische Versuchsbedingungen potenziostatischen vorzuziehen sind. Eine Säurebehandlung führt zu einer höheren Phosphatmobilisierung und somit zu einem schnelleren Phosphorausstrag als die Aufsättigung des Festbetts mit deionisiertem Wasser. Die Verwendung von ionenselektiven Membranen verbessert die Qualität des Anolyten bezüglich niedrigerer Metallgehalte, setzt aber dem Phosphorausstrag aus dem Festbett einen höheren Widerstand entgegen.

Tab. 8: Zurückgewonnene Phosphormasse und erzielter Wirkungsgrad bei den Versuchen I bis IV.

Versuch	I	II	III	IV
Klärschlammasche (Grundgehalt)				
Phosphor [g]	888,0	859,2	806,4	811,2
Flüssige Phase (Rückgewinnung)				
Phosphor [g]	4,4	5,6	7,5	1,5
Wirkungsgrad [%]	0,5	0,7	0,9	0,2

Der Phosphataustrag in den Versuchen I bis III erreichte ein Maximum von 7,5 g (Versuch III). Der höhere Membranwiderstand und die schlechtere Phosphatmobilisierung aufgrund der Pufferreaktionen in der Klärschlammasche in Versuch IV führten zu einer geringen P-Rückgewinnung (1,5 g). Der Phosphorgehalt der in den Versuchen eingesetzten Klärschlammasche lag zwischen 800 g und 900 g. Daraus resultiert für alle Experimente ein Wirkungsgrad für die Phosphorrückgewinnung von unter 1 %.

6.2.4 Elektrischer Energieverbrauch

Die vier Versuchsdesigns zur Phosphorrückgewinnung (potenziostatisch, galvanostatisch, Aufsättigung mit/ohne Säure) wirken sich auf den elektrischen Energieverbrauch unterschiedlich stark aus (vgl. Tab. 9). Die durchschnittliche Energieaufnahme pro Versuch ergibt die Reihung: Versuch I > Versuch II > Versuch IV > Versuch III. Dieses Ergebnis belegt, dass die Aufsättigung des Festbetts mit Säure im Unterschied zu deionisiertem Wasser den Energieverbrauch deutlich senkt; die ionenselektiven Membranen in Versuch IV erhöhen allerdings den Energieverbrauch im Vergleich zu porösen Brunnenmaterialien (Versuch III).

Tab. 9: Elektrischer Energieverbrauch bei den Versuchen I bis IV.

Versuch	I	II	III	IV
Elektrische Energieaufnahme [MJ]	78,5	62,4	5,4	22,0
Versuchsdauer [h]	184	261	189	236
Durchschnittliche Leistung [kJ/h]	426,4	239,2	28,3	93,3

Um die Wirtschaftlichkeit der elektrokinetischen Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche in einem Festbett abzuschätzen, wurde der Energieverbrauch auf die Phosphorausbeute bezogen, vgl. Tabelle 10. Der Energieverbrauch und die Zeitdauer, bis die maximale Phosphatkonzentration in den Anolyten erreicht war, unterschieden sich signifikant bei den Versuchen I bis IV.

Tab. 10: Elektrischer Energieverbrauch bezogen auf die zurückgewonnene Phosphormasse bei den Versuchen I bis IV.

Versuch	I	II	III	IV
Dauer ¹⁾ [h]	112	117	66	216
Elektrische Energieaufnahme ¹⁾ [MJ]	58,8	27,5	1,4	22,0
Spezifische elektrische Energieaufnahme ¹⁾ [MJ/(g P)]	13,4	4,7	0,2	14,7

¹⁾ Zeitdauer bis maximale P-Konzentration erreicht war

Gegenüber dem Versuch I (potenziostatisch, deionisiertes Wasser und poröse Brunnen) reduzieren die galvanostatischen Bedingungen in Versuch II die elektrische Energieaufnahme um 60 %. Hauptgrund für die Reduzierung ist die geringere Joule'sche Wärmeproduktion infolge der galvanostatischen Bedingungen.

Die Aufsättigung des Festbetts mit Säure für den Versuch III ergibt eine zusätzliche Energieeinsparung. Die spezifische Energieaufnahme von 0,2 MJ/(g P) entspricht einer Gesamteinsparung von 98 % im Vergleich zu Versuch I. Durch die hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit des Festbetts wird zusätzlich eine weitere Reduzierung der Joule'schen Wärmeproduktion erreicht; die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Phosphatkonzentration im Anolyten verkürzte sich um 40 %. Dies zeigt, dass die Säure einen höheren Phosphatanteil aus der Asche mobilisiert, was insgesamt eine deutlich gesteigerte Prozesseffizienz mit sich bringt. Da die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Phosphatkonzentration in Versuch III 2,5 Tage beträgt, ist ein technisches Verfahren mit dieser „Verweilzeit“ – ungeachtet weiterer negativer Einflüsse – für eine Behandlung von größeren Klärschlamm-mengen (mehrere Mg pro Tag) kaum praktikabel.

In Versuch IV wurde die höchste spezifische Energieaufnahme beobachtet. Mit 14,7 MJ/(g P) wurde der elektrische Energiebedarf von Versuch I um 10 % überschritten. Dies belegt, dass die Verwendung von ionenselektiven Membranen zum Erreichen einer minimalen Verunreinigung des Anolyten durch Schwermetalle einen höheren Energieaufwand benötigt. Zusätzlich kommt es aufgrund der ausbleibenden Säurefront zu verstärkten Puffervorgängen in der Klärschlammasche. Die Ausfällungen von Phosphat im Festbett und der Transportwiderstand der ionenselektiven Membranen sind Gründe für den geringeren Phosphataustrag in den Anolyten.

6.2.5 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen und weiteres Vorgehen

Sämtliche Versuchsergebnisse belegen, dass das in der Klärschlammasche enthaltene Phosphat mobilisiert und mit dem elektrischen Feld transportiert werden kann. Somit sind elektrokinetische Methoden grundsätzlich für eine Phosphatrückgewinnung nutzbar. Eine Anreicherung von Phosphat im Anolyten ist bis zu einer Konzentration im einstelligen g/L-Bereich möglich.

Einen wesentlichen Einfluss auf den Prozesswirkungsgrad besitzen der Energieaufwand und die Aschevorbehandlung. Eine Versuchsdurchführung mit konstantem Strom ist gegenüber konstanter Spannung energetisch deutlich wirkungsvoller, um die Umsetzung von elektrischer Energie in Joule'sche Wärme zu unterbinden.

Eine Säurevorbehandlung der Asche bewirkt eine höhere Mobilisierung und einen schnelleren Transport von Phosphat als die Verwendung von deionisiertem Wasser. Poröse Brunnenmaterialien erlauben die Ausbreitung einer Säure- und Basefront aus den Elektrodenbrunnen in das Festbett. Im Anodenbereich sorgt dies für die Aufrechterhaltung eines niedrigen pH-Werts, was sich wiederum positiv auf die lokale Phosphatmobilisierung auswirkt.

Als negativer Nebeneffekt findet eine starke Anreicherung von Schwermetallen im Anolyten statt. Um den phosphathaltigen Anolyten als Rohstoffquelle zu nutzen, sind zusätzliche Reinigungsschritte notwendig. Durch die Verwendung von ionenselektiven Membranen erhält man einen Schwermetall armen Anolyten, der einen deutlich geringeren Phosphatgehalt aufweist und einen hohen Energieeinsatz benötigt.

Unabhängig von den experimentellen Bedingungen ist die Phosphorausbeute von unter 1 % in den Versuchen wirtschaftlich nicht zielführend.

Aufgrund o. g. Versuchsergebnisse sind der Einsatz von ionenselektiven Membranen und die Säurevorbehandlung der Klärschlammasche wichtige Punkte auf dem Verfahrensweg, ein schwermetallarmes phosphathaltiges Produkt zu erhalten.

Auch ist die experimentelle Versuchszeit viel zu lang, um aus größeren Chargen Klärschlammasche Phosphat zu gewinnen.

Daraus lässt sich für das weitere Vorgehen folgendes Fazit ziehen:

- (i) Die Klärschlammasche ist mit Säure zu behandeln, um Phosphat in ausreichendem Maß zu mobilisieren.
- (ii) Die Elektroden-/Elektrolytkammern sind durch ionenselektive Membranen von der Klärschlammasche abzutrennen.
- (iii) Die Transportwege der Ionen sind zu minimieren, um eine effiziente Entfrachtung der Klärschlammasche und eine kurze Verweilzeit im System zu erreichen.
- (iv) Der Ausbildung von pH-Gradienten im System ist entgegenzuwirken.

Um diese Forderungen zu erfüllen, wurde eine Laborversuchsanlage zur Elektrodialyse entwickelt und die Anwendbarkeit für eine Phosphorrückgewinnung untersucht.

6.3 Elektrodialytische Experimente im gerührten Batchreaktor

Die Versuche zur Rückgewinnung von Phosphat mittels Elektrodialyse wurden in der in Abschn. 5.2 beschriebenen und in Abbildung 20 dargestellten Laboranlage durchgeführt.

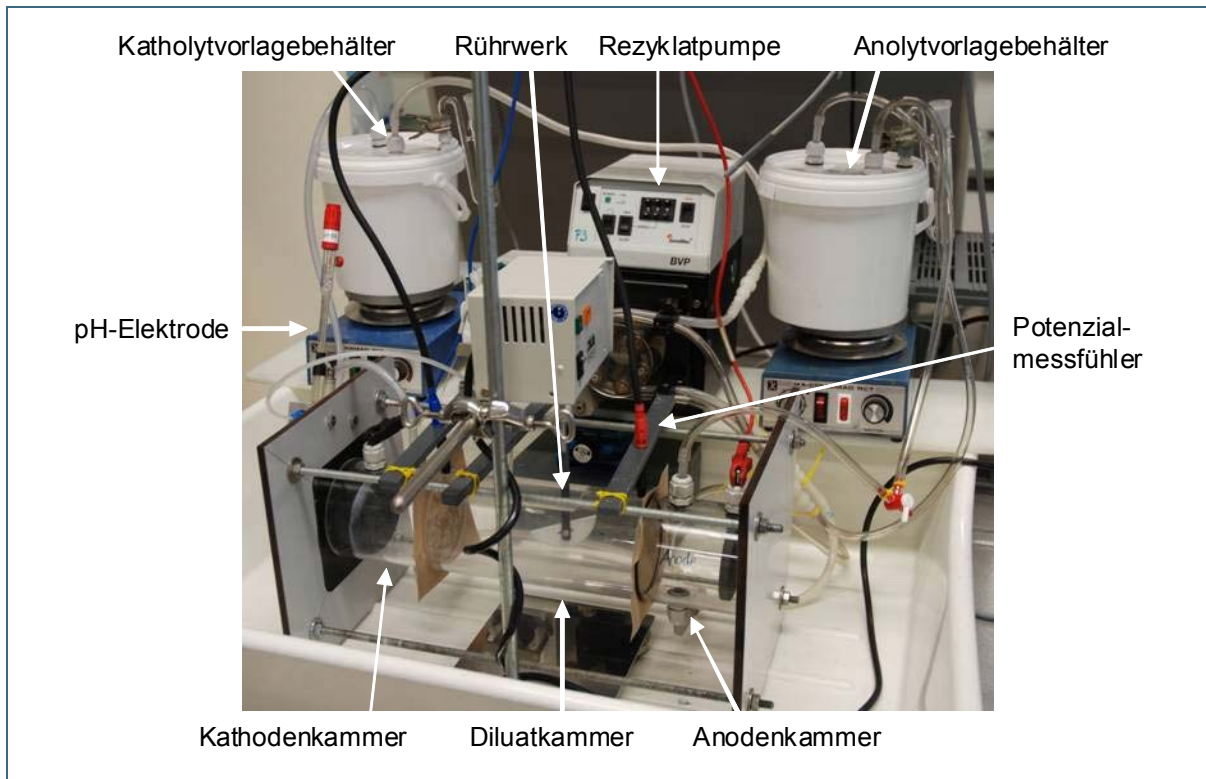


Abb. 20: Versuchsaufbau zur Phosphorrückgewinnung mittels Elektrodialyse.

Gegenüber der Beschreibung der Elektrodialyse und des abgebildeten mehrlagigen Stacks (siehe Abb. 5) bestand der Aufbau aus einer Diluatkammer. Die ständige Durchmischung des Diluats mit einem Rührwerk reduziert im gewählten Batch-Betrieb die Ausbildung von Konzentrationsgradienten auf ein Minimum. An den beiden Seiten der Diluatkammer befinden sich durch ionenselektive Membranen abgetrennten Elektrolytkammern mit den Graphitelektroden und Anschlüssen für die Rezyklatzirkulation. Das Rührwerk wurde zentral in der oben offenen Diluatkammer angeordnet.

Um die grundsätzliche Eignung des Systems zu testen, wurden Versuche mit einer „synthetischen“ Phosphatlösung aus Diammoniumphosphat (DAP) und Natriumnitrat (NaNO_3) durchgeführt. Als Phosphatkonzentration wurde ein Wert von 2,5 g/L (vgl. Abschn. 6.2) eingestellt.

Eine wichtige Auslegungsgröße ist die Grenzstromdichte: sie ist konzentrations-, spannungs- und stromabhängig und tritt bei Verarmung an Ladungsträgern (Ionen) auf. Stehen nicht mehr genügend Ladungsträger (z. B. PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+}) im Diluat für den Stromfluss zur Verfügung, kommt es meist an der Anionenaustauschmembran (AAM) zur Wasserspaltung. Die aus der Wasserspaltung stammenden OH^- -Ionen wandern sofort durch die AAM in den Anolyten, während die H^+ -Ionen die Diluatkammer Richtung Kathode durchqueren. Dies führt zu einer Versauerung des Diluats. Die Grenzstromdichte des verwendeten Systems lag in einem Bereich von $7,8 \text{ mA/cm}^2$ bis $10,9 \text{ mA/cm}^2$. Die Abbildung 21 zeigt einen typischen pH-Verlauf, an dessen Ende ein starker pH-Abfall im Diluat infolge der Wasserspaltung auftrat [81].

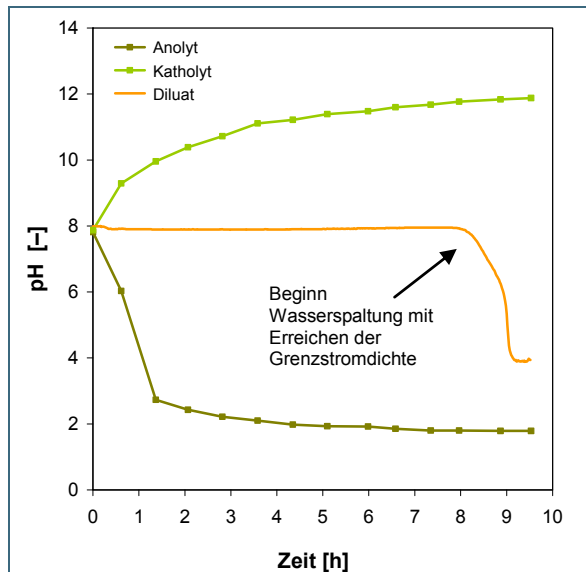


Abb. 21: pH-Verlauf eines Versuchs mit Erreichen der Grenzstromdichte gegen Ende der Versuchszeit (KAM-AAM).

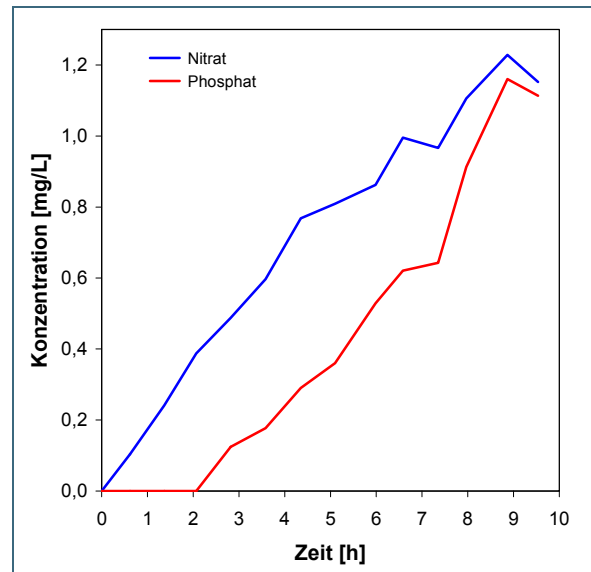


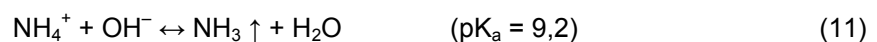
Abb. 22: Nitrat- und Phosphatkonzentration im Anolyten bei Experiment mit synthetischer Phosphatlösung.

Bei den Versuchen stellte sich eine Totzeit von ca. 2 h beim Transport von Phosphat gegenüber Nitrat durch die AAM heraus (vgl. Abb. 22). Die Transportgeschwindigkeit durch die Membran hängt v. a. von der Molekülgröße (Phosphat > Nitrat) und von der Speziation der Ionen ab. Phosphat liegt bei einem pH-Wert von 8 (vgl. Abb. 21 Diluat) überwiegend als HPO_4^{2-} vor. Um das zweiwertige Phosphat-Ion zu bewegen, wird gegenüber dem einwertigen Nitrat die doppelte Menge an Energie benötigt. Die weiteren Ergebnisse bestätigten die Funktionalität des Dialysesystems.

Das Leitfähigkeitsdiagramm (Abb. 23) zeigt einen kontinuierlichen Abfall der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Diluat bis auf annähernd Null. Dies belegt die Entfernung der meisten Ladungsträger (Anionen,

Kationen) aus dem Diluat. Durch die eintretende Wasserspaltung wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit im System niemals zu Null.

Die mit der Versuchszeit zunehmende Differenz zwischen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Anolyten und Katholyten hat zwei Ursachen: (i) Ausfällungen von Hydroxiden im Katholyten und (ii) infolge des hohen pH-Werts die Deprotonierung von Ammonium zu Ammoniak (vgl. Gl. 11).



Die Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (Diluat abnehmend, Anolyt und Katholyt zunehmend) spiegelt sich im Strom-/Spannungsverlauf in Abbildung 24 wider. Nach Beginn des Experiments nimmt aufgrund des Ohm'schen Gesetzes die Spannung aufgrund des fallenden elektrischen Widerstands in den Elektrolyten ab. Das Minimum wird nach 4,5 h erreicht. Anschließend bestimmt der steigende elektrische Widerstand im Diluaten die Strom-/Spannungs-Charakteristik. Parallel dazu steigt die Spannung wieder an. Nach ca. 8 h ist aufgrund der Ladungsträgerverarmung im Diluat die Leistungsgrenze der Spannungsversorgung erreicht und die galvanostatische Begrenzung wird durch eine potenziostatische ersetzt.

Insgesamt belegen die Experimente mit der synthetischen Phosphatlösung die prinzipielle Eignung des ausgewählten elektrodialytischen Systems. Die Überführung von Anionen und Kationen in die jeweiligen Rezyklatkammern wurde innerhalb einer Versuchszeit von unter einem Tag erreicht.

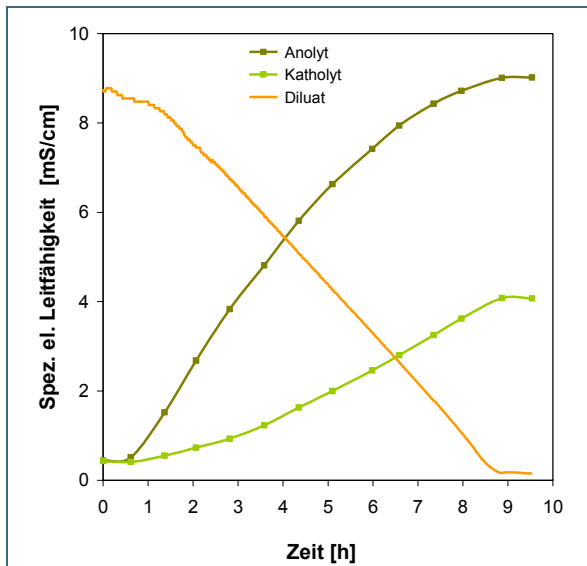


Abb. 23: Spezifische elektrische Leitfähigkeit im Anolyten, Katholyten und im Diluat bei dem Experiment mit synthetischer Phosphatlösung.

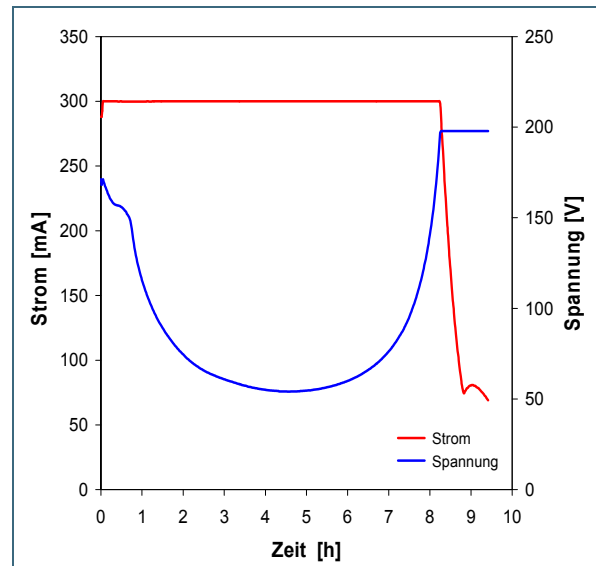


Abb. 24: Elektrische Spannung und Strom an der Stromquelle bei dem Experiment mit synthetischer Phosphatlösung.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen mit der synthetischen Phosphatlösung wurden Batch-Experimente mit der Klärschlammasche aus dem Klärwerk Steinhäule als Ausgangssubstanz durchgeführt. Für die beiden ersten Versuche wurde die Klärschlammasche eluiert: 160 g Asche wurden mit Schwefelsäure (0,2 M) im Verhältnis 1:10 versetzt, 2 h im Überkopfschüttler durchmischt und das Eluat mittels Unterdruck filtriert (Celluloseacetat-Filter, Porengröße: 0,45 μm , \varnothing 110 mm, Whatman GmbH, Dassel). Das Filtrat wurde in die Diluatkammer gefüllt und mit einer Drehzahl von rd. 120 U/min gerührt.

In den weiteren Versuchen wurde das unfiltrierte Klärschlammasche-Schwefelsäuregemisch (Herstellung siehe oben) als Suspension direkt in die Diluatkammer gegeben und ebenfalls gerührt. Als Grundeinstellung für die Versuche wurde eine galvanostatische Betriebsweise mit einer konstanten Stromstärke von 0,3 A gewählt.

Während des ersten Versuchs mit dem Klärschlammasche-Eluat traten pH-abhängige Ausfällungen in der Diluatkammer (KAM-AAM Konfiguration) auf. Deshalb wurde im zweiten Versuch die Membrankonfiguration geändert. Die Verwendung zweier Kationenaustauschmembranen diente dem Zweck, die Säurebildung an der Anode zu nutzen, um durch die Aufrechterhaltung eines niedrigen pH-Werts der Ausfällung von Elementen im Diluat zu begegnen (vgl. Abb. 25).

Diese Versuchsdesigns wurden auch auf die Klärschlammasche-Suspension angewandt.

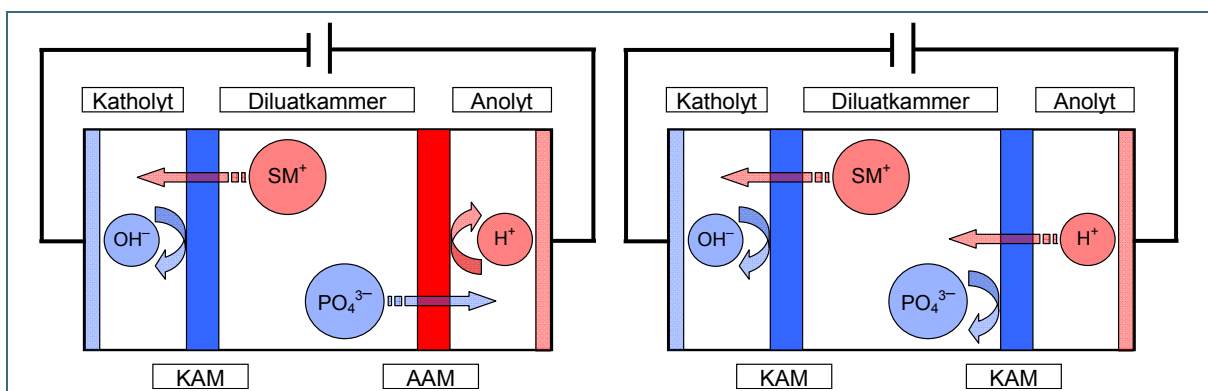


Abb. 25: Membrananordnungen und Prozesse bei den elektrodialytischen Versuchen; links: KAM-AAM Konfiguration, rechts: KAM-KAM Konfiguration.

6.3.1 pH-Wert und spezifische elektrische Leitfähigkeit

Wie schon bei den Festbettversuchen wurden in den Anolyten und Katholyten eine starke Versauerung bzw. Alkalisierung festgestellt. Während der ersten 2 h Versuchszeit wurden pH-Werte im Bereich von 2 bis 3 (anodenseitig) und 12 (kathodenseitig) erreicht. Dieser pH-Wertabfall bzw. -anstieg ist ein Beleg für die Elektrolysevorgänge an den Elektrodenoberflächen (vgl. Abschn. 4.1.3). In den Versuchen mit der KAM-KAM Konfiguration entwickelte sich im Anolyten ein höherer pH-Wert als mit der KAM-AAM Konfiguration. Verantwortlich dafür ist der Austrag von Protonen in die Diluatkammer. Je mehr Protonen als Säurebildner in die Diluatkammer wandern, desto weniger können sie zu der Versauerung des Anolyten beitragen. Während des Versuchs stellte sich in einem pH-Bereich um 3 ein Gleichgewicht zwischen ausgetragenen und durch Elektrolyse neu gebildeten Protonen ein. Der pH-Verlauf in der Diluatkammer unterscheidet sich in beiden Konfigurationen. Bei der KAM-AAM Konfiguration steigt der pH-Wert während des Versuchs aufgrund von Pufferreaktionen bei gleichzeitigem Ionenaustrag kontinuierlich von einem Startwert 2,4 auf einen Wert von 5 an. Bei der KAM-KAM Konfiguration sinkt der pH-Wert im Versuchsverlauf von 2,8 auf 1,6.

Stellvertretend für alle Versuche zeigen Abbildung 26 die pH-Verläufe für die KAM-AAM und Abbildung 27 für die KAM-KAM Konfiguration.

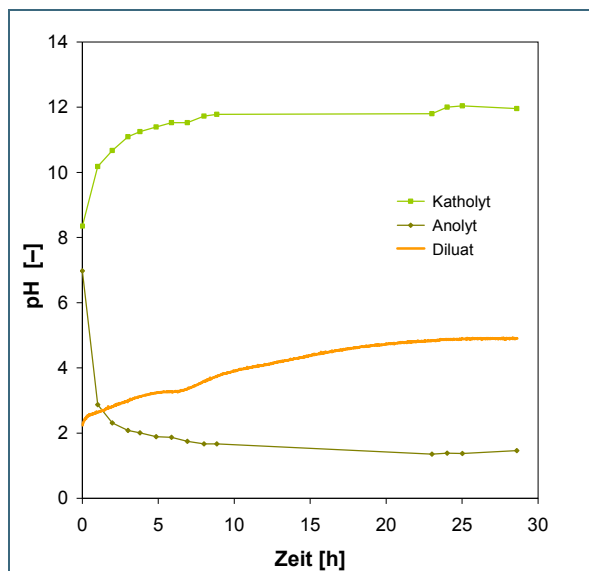


Abb. 26: pH-Verlauf bei den elektrodialytischen Versuchen in der KAM-AAM Konfiguration.

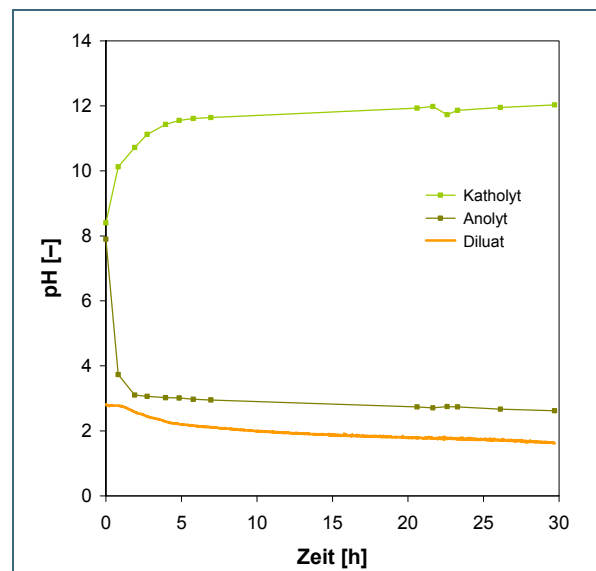


Abb. 27: pH-Verlauf bei den elektrodialytischen Versuchen in der KAM-KAM Konfiguration.

Während des KAM-AAM Versuchs mit dem Klärschlammasche-Eluat kam es zu Ausfällungen in der Diluatkammer. Diese wurden durch den Anstieg des pH-Werts begünstigt. Bei der KAM-KAM Konfiguration war dieses Phänomen als eine leichte Trübung zu Versuchsbeginn festzustellen; mit zunehmender Versuchsdauer und unter fortschreitender Versauerung verschwand die Trübung wieder.

In Abbildung 28 und 29 sind exemplarisch die Verläufe der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in dem Anolyten und Katholyten sowie in der Diluatkammer bei beiden Membrankonfigurationen dargestellt. Entsprechend den Versuchen mit der synthetischen Phosphatlösung zeigten die Leitfähigkeitswerte der KAM-AAM Konfiguration einen vergleichbaren Verlauf, wobei im Anolyten ein höherer Wert von ca. 16 mS/cm (8 mS/cm mit synthetischer Lösung) erreicht wurde. Dies resultiert aus dem höheren Ladungsträgervorrat im Diluat (v. a. Sulfat), das durch die Ansäuerung der Klärschlammasche in einer hohen Konzentration im Diluat vorlag. In der KAM-KAM Konfiguration erreichte die spezifische elektrische Leitfähigkeit im Anolyten Werte im Bereich von 1 mS/cm. Hier kam es durch die Blockierung des Transports von Anionen zur Anode und dem Austrag von H^+ -Ionen in das Diluat zu keiner Ladungsträgerakkumulierung im Anolyten.

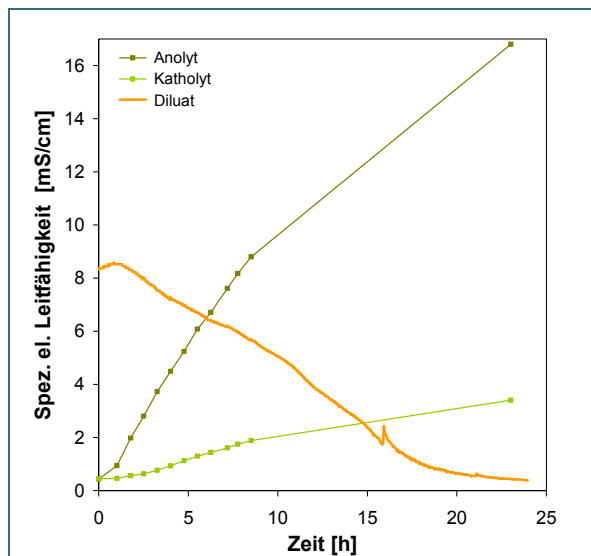


Abb. 28: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei dem elektrodialytischen Versuch mit filtriertem Eluat der Klärschlammmasche in der KAM-AAM Konfiguration.

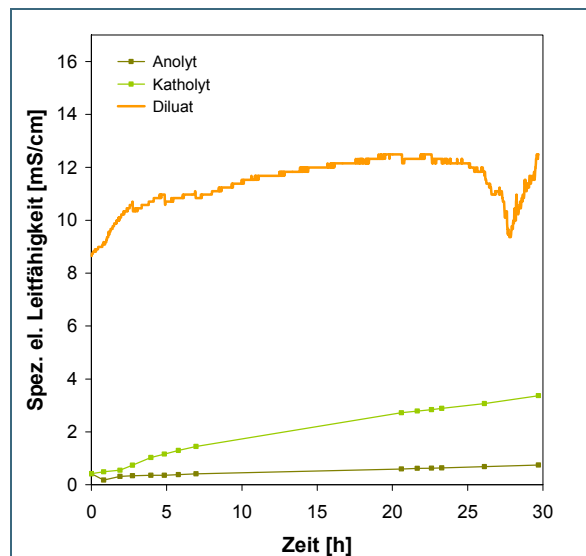


Abb. 29: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei dem elektrodialytischen Versuch mit filtriertem Eluat der Klärschlammmasche in der KAM-KAM Konfiguration.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit im Katholyten wurde in allen Versuchen durch Ausfällungen deutlich beeinträchtigt; Werte von über 4 mS/cm wurden nicht erreicht.

Aus dem Diluat der KAM-AAM Konfiguration fand ein Ladungsträgeraustrag statt, wie die fallende Kurve belegt. In der KAM-KAM Konfiguration sorgte der Einschluss von Anionen in der Diluatkammer und der Protonentransport aus dem Anolyten in die Diluatkammer für eine konstant hohe Leitfähigkeit von 10 mS/cm bis 12 mS/cm (vgl. Abb. 29). Hierbei reduzierte sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Anolyten durch den Protonenaustrag und die Separierung durch die KAM signifikant.

In Abbildung 30 ist der zeitliche Verlauf der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei dem Versuch mit der Klärschlammmasche-Suspension dargestellt. Die nicht gelösten Klärschlammaschepartikel bringen einen pH-Wertanstieg und weitere physikalisch-chemische Vorgänge in der Diluatkammer mit sich: Mobilisierungs-, Sorptions- und Desorptionsprozesse. Bei der kontinuierlichen Durchmischung des Diluats kam es an den Potenzialmeselektroden laufend zum Anhaften und Ablösen von Partikeln. Diese Vorgänge sind die Ursache für den „unruhigen“ Kurvenverlauf.

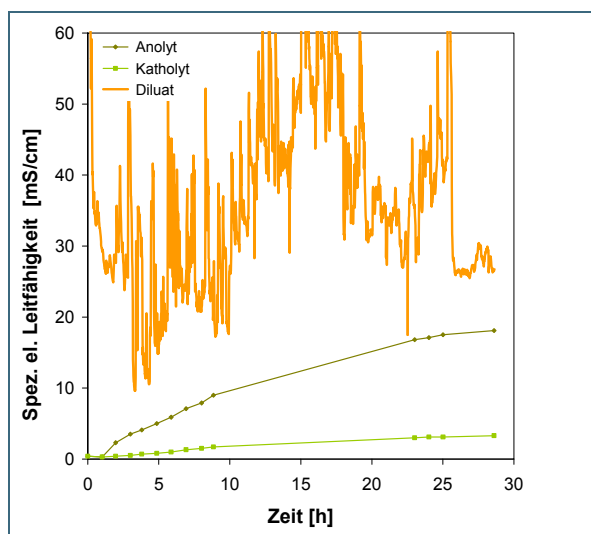


Abb. 30: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei dem Versuch mit der Klärschlammmasche-Suspension (KAM-AAM Konfiguration).

6.3.2 Elektrischer Widerstand und Temperatur

Der elektrische Widerstand wurde analog zu den Festbettversuchen aus dem Spannungsabfall zwischen den Potenziensensoren, die in der Diluatkammer in unmittelbarer Nähe zu den ionenselektiven Membranen installiert waren, und dem elektrischen Strom bestimmt. Die daraus berechneten elektrischen Widerstände von Anolyt-, Katholyt- und Diluatkammer sind in Abbildung 31 und 32 für beide Membrankonfigurationen dargestellt.

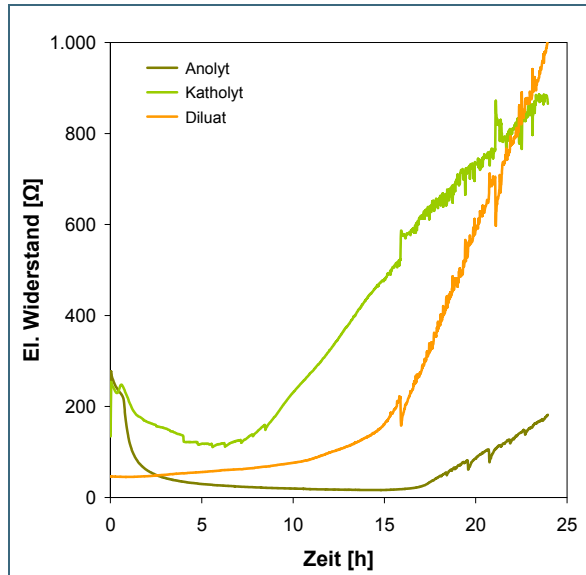


Abb. 31: Elektrischer Widerstand bei den elektrodialytischen Versuchen in der KAM-AAM Konfiguration.

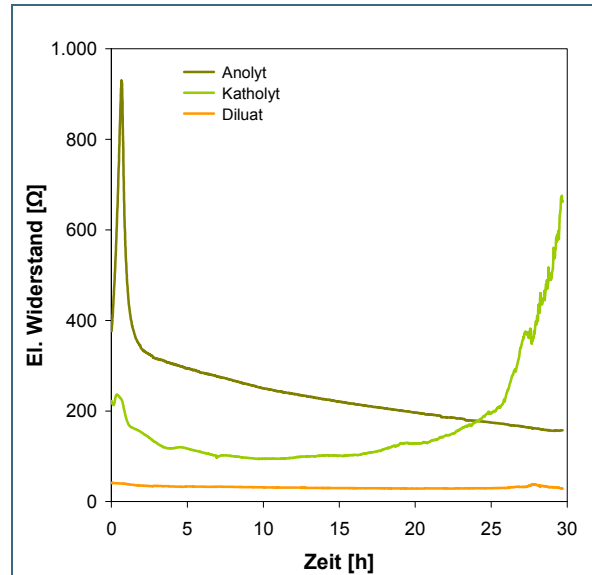


Abb. 32: Elektrischer Widerstand bei den elektrodialytischen Versuchen in der KAM-KAM Konfiguration.

Unabhängig von den an der Anolytkammer eingesetzten ionenselektiven Membranen (AAM oder KAM) steigt der elektrische Widerstand (Katholyt) zu Versuchsende stark an. Grund sind die Ausfällungen im Katholyten, die sich auch in den niedrigen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten widerspiegeln (vgl. Abb. 28 und Abb. 29).

Der elektrische Widerstand (Diluat) in der KAM-AAM Konfiguration erhöht sich durch den Austrag der Ionen während des Versuches.

In der KAM-KAM Konfiguration ist der elektrische Widerstand im Diluat durch den Protoneneintrag aus der Anodenkammer über den gesamten Versuch sehr niedrig und nahezu konstant.

Der Widerstand der Anodenkammer weist während der ersten 2 Stunden Versuchszeit einen ausgeprägten Peak auf. Dieser resultiert aus der erhöhten Kationenkonzentration in der Diluatkammer als Folge des vorgelagerten Elutionsverfahrens. Im elektrischen Feld entsteht ein dem Kationenfluss entgegengesetzter Ausgleichsvorgang. Die Kationen wandern aus dem Diluat durch die Membran in den Anolyten, um den Konzentrationsgradienten auszugleichen. Erst nach Erreichen des Gleichgewichts kehrt sich der Netto-Ionenfluss durch die Membran um und der Netto-Protonentransport in das Diluat beginnt. Ab diesem Zeitpunkt führt die Elektrolyse zu einer höheren Konzentration an Kationen im Anolyten als im Diluat. Im weiteren Verlauf fällt der Widerstand im Anolyten auf Werte von 200 Ω.

Die Abbildung 33 zeigt exemplarisch den zeitlich normierten Temperaturverlauf in der Diluatkammer. Bei der KAM-AAM Konfiguration steigt die Temperatur von 25 °C kontinuierlich bis auf Werte von 41 °C an. Mit Erreichen der Leistungsgrenze der elektrischen Versorgung und dem Einsetzen der potenziostatischen Begrenzung fällt die Energiezufuhr im weiteren Verlauf des Versuchs ab. Entsprechend sinkt auch die Temperatur und erreicht zu Versuchsende Werte um 31 °C.

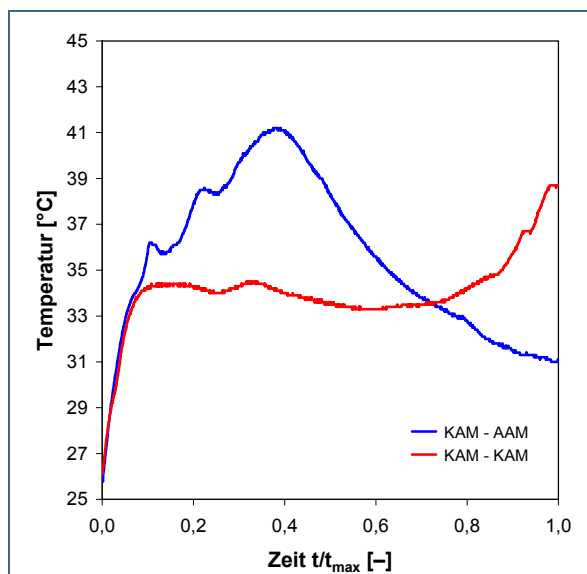


Abb. 33:
Temperatur in den Diluatkammern bei einer Versuchsdauer t_{\max} von 29 h (KAM-AAM) und 30 h (KAM-KAM).

Bei der KAM-KAM Konfiguration stellt sich durch die hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit im Diluat eine Temperatur im Bereich von 34 °C ein. Erst gegen Versuchsende, wenn der elektrische Widerstand in der Katholytkammer steigt und die Energiezufuhr erhöht wird, nimmt die Temperatur im Diluat weiter zu.

6.3.3 Phosphoraustrag und -rückgewinnung

Während der Versuche wurden dem Anolyten und Katholyten tagsüber in regelmäßigen Abständen, alle 45 min bis 60 min, Proben entnommen. Bei den Versuchen mit KAM-KAM Konfiguration wurde zusätzlich das Diluat beprobt.

Der Katholyt aller Versuche enthielt keine nennenswerten Phosphatkonzentrationen.

Analog zu den Versuchen mit einer synthetischen Phosphatlösung erhöhten sich die Anolytenkonzentrationen in den KAM-AAM Konfigurationen linear mit der Zeit. Phosphat im Anolyten wurde nach ca. 3,5 h (Eluat) bzw. 8 h (Suspension) erstmals nachgewiesen. Dies spiegelt den verzögerten Transport von Phosphat im Vergleich zu den anderen, im Diluat vorhandenen Ionen durch die Membran wider. Bei der Herstellung des Eluats konnten ca. 15 Masse-% an Phosphor aus der Klärschlammasche mobilisiert werden. Dieser Wert wurde als Maximalwert in den Eluatversuchen angesetzt. Die Ausfällungen in der Diluatkammer während des Eluatversuchs (KAM-AAM) wurden getrocknet und auf Phosphor untersucht. Dabei wurde ein Phosphorgehalt von 45 % der Ausgangskonzentration festgestellt. Somit stand die Hälfte des aus der Asche gelösten Phosphors für einen Transport in den Anolyten nicht mehr zur Verfügung. Dies bestätigte sich auch bei der Analyse von Diluat und Anolyt nach dem Versuch. Die Wiederfindung lag bei ca. 54 %. Bei der KAM-KAM Konfiguration trat dieser Effekt nicht auf, was auf einen pH-abhängigen Fällungsprozess hindeutet, der mit einem konstant niedrigen pH-Wert unterbunden werden kann.

In der Diluatkammer des Eluatversuchs (KAM-KAM) erreichte die Phosphatkonzentration nach 5,5 h einen über die restliche Versuchsdauer stabilen Wert, der der Maximalkonzentration bei Versuchsbeginn entsprach. Grund hierfür war der stetige Säureeintrag aus dem Anolyten, der einen konstant niedrigen pH-Wert im Diluat ermöglichte.

In dem Versuch mit der Klärschlammasche-Suspension (KAM-AAM) kam es zu einem geringeren Austrag von Phosphat in den Anolyten, da gleichzeitig Sorptions- und Fällungsreaktionen aufgrund des ansteigenden pH-Werts auftraten. Zusätzlich kam es zu einer Verkrustung von Aschepartikeln mit der Membran, die damit den Ionen einen deutlich höheren Transportwiderstand entgegensetzte. Bei der KAM-KAM Konfiguration fiel in den ersten 6 h Versuchszeit die Phosphatkonzentration im Anolyten durch Pufferungseffekte der Asche ab, erst danach erreichten sie allmählich den Anfangsgehalt.

Für die Bestimmung des Wirkungsgrades einer Phosphorrückgewinnung in den „Eluatversuchen“ wurde als Basis die Anfangskonzentration im Diluat, in den „Suspensionsversuchen“ der Phosphorgehalt der Ascheeinwaage bestimmt. Nach Abschluss der Versuche wurden die Phosphatkonzentrationen in Anolyt und Diluat bestimmt und bilanziert, vgl. Tabelle 11.

Tab. 11: Phosphor: Massenbilanz und Wirkungsgrad der elektrodialytischen Versuche.

Versuch	KSA Eluat		KSA Suspension	
	KAM-AAM	KAM-KAM	KAM-AAM	KAM-KAM
Versuchsbeginn (Grundgehalt)				
Phosphor [g]	1,19	1,04	4,80	4,80
Versuchsende (Rückgewinnung)				
Masse P im Anolyten [g]	0,48	< 0,01	0,31	0,01
Masse P im Diluat [g]	0,17	1,00	0,08	2,76
Masse P gesamt [g]	0,65	1,00	0,39	2,77
Wirkungsgrad [%]	55	97	8,1	57,7

In den Versuchen mit einer KAM-AAM Konfiguration ist das Klärschlamm-Asche-Eluat einer Suspension vorzuziehen, da das filtrierte Eluat die Membran kaum zusetzt (s. u.). Um den Wirkungsgrad von 55 % zu erhöhen, sind vor allem die Ausfällungen im Diluat zu unterbinden. Dazu bietet sich eine pH-Wert-Regelung an, um den pH-Wert möglichst konstant im niedrigen pH-Bereich zu halten.

In den Versuchen mit der Suspension wurde nach Abschluss des Experiments bei der Demontage der Anlage eine starke Verkrustung von Klärschlamm-Aschepartikeln mit der Membran festgestellt, die hohe Transportwiderstände verursacht. Zusätzlich sind Puffervorgänge in der Asche für den pH-Anstieg verantwortlich, die wiederum neue Sorptions- und Fällungsreaktionen zur Folge hatten.

In den Versuchen mit der KAM-KAM Konfiguration zeigte sich aufgrund des hohen Säureeintrags eine Stabilisierung bzw. eine zusätzliche Mobilisierung von Phosphat. Im Diluat konnte am Ende annähernd der gesamte Phosphor (97 %) wiedergefunden werden. In dem Versuch mit der Suspension wurde eine zusätzliche Mobilisierung von Phosphor am Ende des Versuchs festgestellt. Diese belief sich auf rund 13 % mehr Phosphor als zu Beginn des Versuchs. Auch wurde in diesem Versuch die höchste Masse an gelöstem Phosphor (2,77 g) im Diluat festgestellt.

6.3.4 Elektrischer Energiebedarf

Eine Energiebetrachtung lässt wichtige Schlüsse auf die Optimierungsmöglichkeiten und die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens zu. Der elektrische Energieeinsatz lag bei allen Versuchen in einem Bereich zwischen 1,7 MJ und 4,7 MJ.

Den spezifischen Energieverbrauch (Energie pro zurück gewonnener Masse Phosphor) zeigt Tabelle 12. Den geringsten spezifischen Energieverbrauch mit 1,7 MJ/(g P) hatte der Versuch mit der Klärschlammasche-Suspension KAM-KAM Konfiguration gefolgt von dem Eluatversuch (KAM-AAM) mit 2,7 MJ/(g P).

Tab. 12: Energiedaten bei den elektrodialytischen Versuchen.

Versuch	KSA Eluat		KSA Suspension	
	KAM-AAM	KAM-KAM	KAM-AAM	KAM-KAM
Energie				
Gesamt [MJ]	1,7	4,0	3,6	4,7
Phosphorspezifisch [MJ/(g P)]	2,7	4,0	9,3	1,7
Anteile der Energie (Mittelwert)				
Anolyt und AAM/KAM [%]	29,0	7,6	12,9	9,70
Diluat [%]	10,0	56,6	6,5	43,3
Katholyt und KAM [%]	61,0	35,8	80,6	47,0

Für den Energieverbrauch sind verschiedene Faktoren maßgebend. Einen großen Anteil hatten die elektrischen Verluste in den Elektrodenkammern, speziell in der Katholytkammer (Ausfällung); dort traten Energieverluste im Bereich von 50 % bis 80 % auf. Diesem Phänomen ist durch geeignete Wahl der Katholytflüssigkeit zu begegnen {Unterbindung (i) einer zu starken Alkalisierung und (ii) von Ausfällungen}.

6.3.5 Metallgehalte im Anolyt, Katholyt, Diluat

Die Elementanalysen aller Proben geben einen Überblick über die Konzentrationen der Schwermetalle während und nach den Versuchen. Die folgenden Tabellen zeigen die Werte, die nach Beendigung der Versuche in den Anolyten, Katholyten und in den Diluaten gemessen wurden; in den Versuchen mit der Klärschlammasche-Suspension wurde zusätzlich die Suspension nach dem Versuch getrocknet und mittels RFA analysiert.

In den Anolyten – siehe Tabelle 13 – der beiden KAM-AAM Versuche blieben die Elementgehalte der Schwermetalle über die Versuchsdauer konstant. Die Werte entsprachen den Konzentrationen des als Rezyklat eingesetzten Leitungswassers. Eine Ausnahme bildete Zink, dessen Konzentration sich annähernd verdoppelte.

In den KAM-KAM Versuchen kam es zu einer deutlichen Konzentrationsabnahme der Schwermetalle in den Anolyten, da durch die Verwendung einer KAM zur Trennung von Anolyt und Diluat die Metallkationen mit dem elektrischen Feld in das Diluat wandern konnten.

Tab. 13: Metallgehalte in den Analyten am Ende der elektrodialytischen Versuche, alle Werte in µg/L.

Element	KSA Eluat		KSA Suspension	
	KAM-AAM	KAM-KAM	KAM-AAM	KAM-KAM
Al	310	< 500	420	< 250
Ca	65.585	965	59.855	368
Cu	201	< 150	< 150	< 150
Fe	200	< 100	146	< 100
K	390	< 1.250	1.315	< 1.250
Mg	16.670	71,7	16.300	81,5
Ni	< 25	< 50	< 50	< 50
Zn	2.010	138	1.737	100

In den Katholyten – siehe Tabelle 14 – zeigten die Konzentrationswerte von Aluminium, Calcium, Magnesium zu Beginn der Versuche starke Rückgänge und stiegen dann wieder an. Dies basierte auf Ausfällungen der Schwermetalle zu Versuchsbeginn und einem sukzessiven Konzentrationsanstieg durch den Eintrag von Ionen aus dem Diluat. Alle anderen Schwermetalle reicherten sich während des Versuchs im Katholyt an.

Tab. 14: Metallgehalte in den Katholyten am Ende der elektrodialytischen Versuche, alle Werte in µg/L.

Element	KSA Eluat		KSA Suspension	
	KAM-AAM	KAM-KAM	KAM-AAM	KAM-KAM
Al	< 250	3.542	550	1.339
Ca	106.550	63.140	115.250	174.250
Cu	< 150	277	< 150	< 150
Fe	< 100	196	< 100	< 100
K	142.600	147.250	182.500	188.550
Mg	111	18.225	1.934	5.903
Ni	< 25	< 50	< 50	< 50
Zn	76	584	85	228

Im Diluat kam es während der Eluatversuche zu Ausfällungen, die sich unter den Versuchsbedingungen nicht mehr lösten. Dies und der Austrag von Schwermetallen in den Katholyten bewirkten eine deutliche Abnahme der Konzentrationen im Diluat. In den Versuchen mit der Klärschlammasche-Suspension kam es ebenfalls zu einem Austrag von Metallen. Zusätzlich waren während des Versuchs mit der KAM-KAM Konfiguration Fällungs- und Lösungsreaktionen bei Eisen und Nickel anhand der Konzentrationsverläufe im Diluat feststellbar.

Tab. 15: Metallgehalte im Diluat am Ende der elektrodialytischen Versuche, alle Werte in µg/L.

Element	KSA Eluat		KSA Suspension	
	KAM-AAM	KAM-KAM	KAM-AAM	KAM-KAM
Al	9.914	225.450	21.530	1.439.000
Ca	9.415	337.850	525.200	529.500
Cu	< 150	8.192	< 150	14.645
Fe	< 100	15.010	500	199.550
K	56	16.315	6.527	33.880
Mg	76.275	613.300	385.500	478.250
Ni	< 25	96,8	< 50	180
Zn	278	21.670	226	18.530

Nach den Versuchen mit der Klärschlammasche-Suspension wurde die Suspension getrocknet und mittels RFA auf die Elementgehalte untersucht. Mit Ausnahme von Aluminium (KAM-AAM) und Calcium ergab sich eine Reduzierung der Metallgehalte um bis zu 50 %. Dies zeigt, dass eine Reduzierung der Schadstoffbelastung der Asche durch elektrodialytische Behandlung stattfindet. Ausgewählte Metallwerte zeigt Tabelle 16.

Tab. 16: Metallgehalte in der Asche am Ende der elektrodialytischen Versuche, alle Werte in mg/kg.

Element	KAM-AAM	An-/Abreicherung [%]	KAM-KAM	An-/Abreicherung [%]
Al	34.600	10	25.000	-20
Ca	95.100	6	123.000	37
Cu	539	-23	388	-45
Fe	51.600	-3	52.400	-1
K	9.320	-24	8.330	-32
Mg	7.640	-39	5.880	-53
Ni	71	-7	75	-1
Zn	1.920	-14	2.030	-10

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Vergleicht man die Projektergebnisse mit den Zielsetzungen, lassen sich auf Grundlage der durchgeführten Versuche die Fragen zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche mittels elektrokinetischer Verfahren wie folgt beantworten:

Es konnte gezeigt werden, dass im elektrischen Gleichstromfeld Phosphat in einer wasser- oder mit Säure gesättigten Klärschlammasche zur Anode transportiert wird. Aufgrund der langen Behandlungsdauer und der geringen Ausbeute ($\sim 1\%$) wird ein Festbettaufbau für eine Phosphorrückgewinnung als wenig geeignet angesehen.

Mit Hilfe eines elektrodialytischen Verfahrens ließ sich die Rückgewinnung von Phosphor im Vergleich zum Festbett von 1% auf 7% erhöhen. Unter Verwendung von Kationenaustauschmembranen an der Anoden- und Kathodenkammer konnte bis zu 60% des in der Asche gebundenen Phosphors in die Flüssigphase überführt werden. Ebenso ließ sich nach einer Filtrationsstufe mit einem KAM-AAM Dialyseaufbau und unter Minimierung von Nebeneffekten, wie z. B. Ausfällungen im Katholyten und im Diluat, Phosphor im Anolyten anreichern.

Die Metallgehalte im Anolyten zeigten bei den Dialyseversuchen keine Auffälligkeiten. Die Endkonzentrationen entsprachen mit wenigen Ausnahmen den Werten zu Versuchsbeginn. Im Diluat (KAM-KAM Konfiguration) fand ebenfalls eine Abreicherung an Metallen statt.

Der spezifische Energieaufwand war bei einer deutlich geringeren Versuchsdauer in den Dialyse- gegenüber den Festbettversuchen fast gleich. Da sich mit jedem Versuchsdesign auch die Energieflüsse im System bzw. zwischen den Teilsystemen ändern, sind keine belastbaren Aussagen für den Energiebedarf bei einem Scale-up möglich.

In den Laborversuchen stellte sich heraus, dass Dialysezellen nur effizient zu betreiben sind, wenn ein Filtrat der Klärschlammasche-Eluats eingesetzt wird. Sonst erhöhen Verkrustungen und Zusetzungen den Membranwiderstand signifikant, so dass die Rückgewinnung energieintensiv und unwirtschaftlich wird. Insbesondere sind Vorkehrungen zu treffen, dass keine Nebeneffekte, wie z. B. Ausfällungen in der Diluat- und Kathodenkammer, den Prozess behindern. Dementsprechend erscheint für eine Realisierung im technischen Maßstab ein dreistufiges Verfahren zweckmäßig:

Stufe 1: Säureextraktion der Klärschlammasche

Stufe 2: Fest-Flüssig-Trennung

Stufe 3: Auftrennung von Phosphat und Schwermetallen in einer Dialyseeinheit

Zuerst würde die Asche in einer Mobilisierungsstufe mit Säure versetzt und die maximal mögliche Menge an Phosphor als flüssige Phase abgezogen. Nach einer Filtration können die Schwermetalle in einer Dialyseeinheit von der phosphathaltigen Lösung abgetrennt werden.

Für die Umsetzung des vorgeschlagenen Verfahrens in die industrielle Anwendung bedarf es hinsichtlich der Verfahrenstechnik und v. a. der Wirtschaftlichkeit weiterer Untersuchungen im größeren Maßstab.

8 Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen

8.1 Abkürzungen

AAM	Anionenaustauschmembran
DAP	Diammoniumphosphat
ICP-MS	Induktiv-gekoppeltes Plasma-Massenspektroskopie
KAM	Kationenaustauschmembran
KSA	Klärschlammasche
MAP	Magnesiumammoniumphosphat
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
TS	Trockensubstanzmasse
TSP	Triple-Superphosphat
USGS	US Geological Survey
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

8.2 Formelzeichen, Einheit

A	Querschnittsfläche	[m ²]
	Einwohner	[E]
E	Feldstärke	[V · m ⁻¹]
EC	Spez. elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm]
F	Faraday-Konstante	96.485 A · s · mol ⁻¹
I	Stromstärke	[A]
Me	Kation/Anion	
Q	umgesetzte Ladungsmenge	[mol]
Q _e	elektroosmotischer Fluss	[m ³ · s ⁻¹]
a	Jahr	
c	Massekonzentration	[g · L ⁻¹]
d	Tag	
e ⁻	Elektron	

grad	Gradient	[je nach physikalischer Größe]
k_e	elektroosmotischer Leitfähigkeitskoeffizient	$[\text{m}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$
n	Porosität des Haufwerks	[-]
t	Zeit	[s, min, h]
u	Ionenmobilität	$[\text{m}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$
v_{em}	elektromigratorische Ionengeschwindigkeit	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
v_{eo}	elektroosmotische Ionengeschwindigkeit	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
z	Ladungszahl Kation/Anion	[-]
Λ_∞	Äquivalent-Grenzleitfähigkeit von Ionen in Wasser	$[\text{A} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$
ϵ	Dielektrizitätskonstante des porösen Mediums	$[\text{A} \cdot \text{s} \cdot (\text{V} \cdot \text{m})^{-1}]$
η	dynamische Viskosität	$[\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}]$
φ	elektrisches Potenzial	[V]
τ	Tortuosität	[-]
ζ	Zeta-Potenzial	[V]

9 Literatur

- [1] DULEY, B.:
Recycling Phosphorus by Recovery From Sewage.
Rhodia Consumer Specialties UK Ltd., 2001, 17 S.
- [2] SPEKTRUM VERLAG (HRSG.):
Lexikon der Chemie, Band 3.
Sonderausgabe für Jokers, Berlin, 2007, S. 25–32.
- [3] RÖMER, W.:
Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch.
Journal of Plant Nutrition and Soil Science, **169** (2006), S. 826–832.
- [4] HOLLEMANN-WIBERG:
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, begr. von A.F. Hollemann, fortgef. von E. Wiberg.
91.–100. Auflage von N. Wiberg.
De Gruyter, Berlin, New York, 1985, S. 655f.
- [5] WAVE GMBH (HRSG.):
Studie zum Phosphorrecycling aus kommunalem Abwasser in Baden-Württemberg – Möglichkeiten und Grenzen. Schlussbericht. Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Wave-Auftrags-Nr. 006490-041.
Stuttgart, 2003, 81 S.
- [6] PINNEKAMP, J.; BAUMANN, P.; BUER, T.; CORNEL, P.; DONNERT, D.; GÖTTLICHER-SCHMIDLE, U.; HEINZMANN, B.; JARDIN, N.; LONGDONG, J.; MUELLER, J.; VON SOTHEN, F.; TEMMINK, H.; BERG, U.; CHRISTIAN-BICKELHAUPT, R.; SCHAUM, C.; WEIDELNER, A.; WICHMANN-SEIDEL, A.:
Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.1 "Phosphorrückgewinnung".
KA – Abwasser, Abfall, **50** (2003) 6, S. 805–814.
- [7] GAUDRY, A.; ZEROUAL, S.; GAIE-LEVREL, F.; MOSKURA, M.; BOUJRHAL, F-Z.; CHERKAOUI EL MOURSLI, R.; GUESSOUS, A.; MOURADI, A.; GIVERNAUD, T.; DELMAS, R.:
Heavy Metals Pollution of the Atlantic Marine Environment by the Moroccan Phosphate Industry, as Observed through their Bioaccumulation in *Ulva Lactuca*.
Water Air Soil Pollution, **178** (2007), S. 267–285.
- [8] STEEN, I.:
Phosphorus availability in the 21st century. Management of a non-renewable resource.
Phosphorus & Potassium, **217** (1998), 11 S.
- [9] PINNEKAMP, J.; GETHKE, K.; MONTAG, D.:
Möglichkeiten und Grenzen der Phosphorrückgewinnung bei der Abwasser- und Abfallentsorgung.
Internationales Klärschlamm-Symposium „Wege zu einer verantwortungsvollen Klärschlamm-entsorgung“. 30. Juni–2. Juli 2008, Veranstaltungsforum Fürstenfeld. Tagungsband hrsg. vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz.
München 2008, S. 121–129.

- [10] ELSNER, H.:
Stand der Phosphat-Reserven weltweit.
Vortrag, Braunschweiger Nährstofftage 2008 „Ressourcenschonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft, 10.–11. November 2008, Braunschweig.
http://www.jki.bund.de/fileadmin/dam_uploads/koordinierend/bs_naehrstofftage/phosphor_landwirtschaft/2_Elsner.pdf. Aufgerufen am 14.07.2009, 16:34h.
- [11] U.S. GEOLOGICAL SURVEY (HRSG.):
2007 Minerals Yearbook, Phosphate Rock [Advance Release].
U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2008, 12 S.
- [12] INSTITUTE WAR - Institute of Water Supply and Groundwater Protection, Wastewater Technology, Waste Management, Industrial Material Cycles, Environmental and Spatial Planning, TU Darmstadt WAR (Hrsg.):
Some Basics. Phosphorus and phosphates.
http://www.phosphorus-recovery.tu-darmstadt.de/index2.php?option=com_content&task=view&id=26&pop=1&page=0&Itemid=40.
Aufgerufen am 29.01.2009, 13:36 h.
- [13] HEFFER, P.; PRUD'HOMME, M.:
34th IFA Enlarged Council Meeting.
Summary Report, Vietnam 2008.
- [14] MAENE, L.M.:
International Fertilizer Supply and Demand.
Australian Fertilizer Industry Conference August 2007, Australia, 2007.
- [15] DOCKHORN, T.:
Ökonomische Aspekte des Phosphor-Recyclings.
Vortrag, Braunschweiger Nährstofftage 2008 „Ressourcenschonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft, 10.–11. November 2008, Braunschweig.
http://www.jki.bund.de/fileadmin/dam_uploads/koordinierend/bs_naehrstofftage/phosphor_landwirtschaft/4_Dockhorn.pdf. Aufgerufen am 24.11.2009, 15:21h.
- [16] CORDELL, D.:
The Story of Phosphorus: missing global governance of a critical resource.
Paper prepared for SENSE Earth Systems Governance, Amsterdam, 24th–31st August, 2008, 25 S.
- [17] CORNEL, P.:
Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen.
Nachrichten aus dem Institut für Technische Chemie, Geo- und Wassertechnologie, 1. Jahrgang, Heft 3, Darmstadt, 2002, S. 102–114.
- [18] DESTATIS (HRSG.):
Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung Wasserabgabe an private Haushalte.
<http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Content/Statistiken/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/Content75/Wasserabgabe,tempateld=renderPrint.psm!>.
Aufgerufen am 11.02.2009, 14:59 h.

- [19] MORSE, G.K.; BRETT, S.W.; GUY, J.A.; LESTER, J.N.:
Review: Phosphorus removal and recovery technologies.
Science of the Total Environment, **212** (1998), S. 69–81.
- [20] DESTATIS (HRSG.):
Klärschlamm Entsorgung aus der biologischen Abwasserbehandlung 2006 in t Trockenmasse.
<http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Content/Statistiken/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/Content100/Klaerschlamms.psml>.
Aufgerufen am 11.12.2008, 17:20 h.
- [21] DESTATIS (HRSG.):
Pressemitteilung Nr. 125 vom 21.03.2006, Öffentliche Abwasserkanäle umspannen 13-mal die Erde.
http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Presse/pm/2006/03/PDO6_125_32.psml. Aufgerufen am 11.12.2008, 17:22 h.
- [22] DESTATIS (HRSG.):
Pressemitteilung Nr. 436 vom 13.10.2006, Absatz von Kunstdüngern gesunken.
http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Presse/pm/2006/10/PDO6_436_411.psml. Aufgerufen am 11.12.2008, 17:26 h.
- [23] STURM, G.; WEIGAND, H.:
Elektrokinetische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche – EPHOS.
Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden Württemberg und dem Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.).
Augsburg und Karlsruhe, 2009.
- [24] BERGS, C.-G.:
Zukunft der Klärschlammverwertung in Deutschland – Anforderungen der neuen Klärschlammverordnung.
KA – Abwasser, Abfall, **56** (2009) 10, S.1002–1006.
- [25] KÖRDEL, W.; HERRCHEN, M.; MÜLLER, J.; KRATZ, S.; FLECKENSTEIN, J.; SCHNUG, E.; SARING; THOMAS, J.; HAAMANN, H.; REINHOLD:
Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung.
Umweltbundesamt, Forschungsbericht, Text 30/07, ISSN 1862-4804.
Dessau, 2007, 125 S.
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3295.pdf>. Aufgerufen am 17.11.2009, 10:23h.
- [26] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (HRSG.):
Klärschlammbericht Bayern 2007.
https://www.klaerschlamms.bayern.de/informationen/doc/schlammbericht_07.pdf.
Aufgerufen am 18. 02. 2009, 10:35 h.
- [27] BERNHARD, O.:
„Wege zu einer verantwortungsvollen Klärschlamm Entsorgung“.
Rede am 30. Juni 2008 von Staatsminister Dr. Otmar Bernhard auf dem Internationalen Klärschlamm-Symposium 2008, Veranstaltungsforum Fürstfeld, 30. Juni bis 2. Juli 2008.
Fürstfeldbruck 2008

- [28] FAULSTICH, M.; BARON, M.:
Empfehlungen des Sachverständigenrates für Umweltfragen an die Politik zur Zukunft der Klärschlamm Entsorgung.
Internationales Klärschlamm-Symposium „Wege zu einer verantwortungsvollen Klärschlamm-entsorgung“. 30. Juni–2. Juli 2008, Veranstaltungsforum Fürstenfeld. Tagungsband hrsg. vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz.
München 2008, S. 21–29.
- [29] SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN:
Umweltgutachten 2008. Umweltschutz im Zeichen des Klimawandels. Band 2.
Hausdruck, Berlin, Juni 2008, S. 698–714.
http://www.umweltrat.de/cae/servlet/contentblob/465446/publicationFile/34317/2008_Umweltgutachten_HD_Band2.pdf. Aufgerufen am 12.01.2010, 14:05 h.
- [30] MAIER, J.; SCHEFFKNECHT, G.:
Systematische Untersuchung zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern.
Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Universität Stuttgart, 2007, 11 S.
- [31] REICHENBERGER, H.P.; GLEIS, M.; QUICKER, P.; MOCKER, M.; FAULSTICH, M.:
Feste Rückstände aus Verbrennungsanlagen – Teil 1 –
Müll und Abfall, **40** (2008) 8, S. 386–393.
- [32] KÜGLER, I.; ÖHLINGER, A.; WALTER, B.:
Dezentrale Klärschlammverbrennung.
Bericht BE-260, Umweltbundesamt Österreich, Wien, 2004, 88 S.
- [33] ADAM, C.; KRATZ, S.; SCHICK, J.:
Düngemittel aus Klärschlammasche. Die Ergebnisse aus dem EU-Projekt SUSAN legen die großtechnische Umsetzung eines neuen thermochemischen Verfahrens für die Phosphor-Rückgewinnung nahe.
Müllmagazin, **21**, (2008) 3, S. 16–20.
- [34] ANONYM:
Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV). Vom 14.08.2003.
BGBl. I, (2003) 41, S. 1634–1651
- [35] LANGE, J.:
GTZ ecosan program, news: Peak phosphorus estimated by 2030. Working paper on phosphorus the limited resource: „Phosphor – so wichtig wie Luft, so knapp wie Erdöl?“
ecosan Newsletter (2009) 33.
<http://www2.gtz.de/Dokumente/oe44/ecosan/de-phosphor-working-paper-2009.pdf>.
Aufgerufen am 14.10.2009, 14:12h.
- [36] ANONYM:
BMBF/BMU Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“.
<http://www.phosphorrecycling.eu/>. Aufgerufen am 29.10.2009, 10:31 h.

- [37] ANONYM:
Homepage der Firma Ingitec Leipzig.
<http://www.ingitec.de/Deutsch/Sartger.htm>. Aufgerufen am 30.10.2009, 09:45 h.
- [38] ANONYM:
Julius Kühn Institut, Quedlinburg, „Mephrec – Metallurgisches Phosphor-Recycling, Klaus Scheidig, Leipzig“.
http://www.jki.bund.de/nn_1269000/DE/veroeff/bs_naehrstofftage/PosterScheidig.pdf.html.
Aufgerufen am 30.10.2009, 11:05 h.
- [39] MONTAG, D.:
Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung.
Dissertation, RWTH Aachen, Fakultät für Bauingenieurwesen.
Aachen, 2008, 211 S.
- [40] VON HORN, J.:
Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphat aus Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrt biologischer Phosphatelimination.
Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät für Bauingenieurwesen,
Weimar 2007, S. 1–27.
- [41] MONTAG, D.:
Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm.
Präsentation BWK Seminar, Rostock, 23.09.2004, 20 S.
- [42] PINNEKAMP J.; MONTAG, D.; GETHKE, K.; GOEBEL, S.; HERBST, H.:
Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers "Magnesium-ammoniumphosphat – MAP" aus Abwasser und Klärschlamm.
UBA Forschungsbericht 25/2007, 2007, 275 S.
- [43] WEIDELNER, A.:
Rohstoffersparnis und Umweltschutz.
Stuttgarter Unikurier Nr. 100 2/2007, 2 S.
- [44] WEIDELNER, A.; KRAMPE, J.; STEINMETZ, H.; MAIER, W.:
Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP).
Wasser und Abfall **1-2**, 2008, S. 23–26.
- [45] BERLINER WASSERBETRIEBE (HRSG.):
Energie und Phosphor aus Klärschlamm.
<http://www.bwb.de/content/language1/html/1515.php>. Aufgerufen am 14.01.2009, 10:24 h.
- [46] EWERT, W.:
Phosphor-Rückgewinnung – eine zukunftsorientierte Strategie in der Abwasseraufbereitung.
Die Wasserlinse, **7** (2008), S. 8–9.
- [47] DONNERT, D.; BERG, U.; WEIDLER, P.G.; NÜESCH, R.; SONG, Y.; SALECKER, M.; KUSCHE, I.; BUMILLER, W.; FRIEDRICH, F.:
Phosphorus Removal and Recovery from Waste Water by Crystallisation.
Nachrichten aus dem Institut für Technische Chemie, Geo- und Wassertechnologie, 1. Jahrgang, Heft 3, Darmstadt, 2002, 18 S.

- [48] ADAM, C.:
Optionen der landwirtschaftlichen Verwertung von P aus der Abwasserreinigung: Technische Möglichkeiten.
Vortrag, Braunschweiger Nährstofftage 2008 „Ressourcenschonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft, 10.–11. November 2008, Braunschweig.
http://www.jki.bund.de/fileadmin/dam_uploads/koordinierend/bs_naehrstofftage/phosphor_landwirtschaft/9_Adam.pdf. Aufgerufen am 22.10.2009, 13:14h.
- [49] INGITEC (HRSG.):
Kurzinformation zum Mephrec-Verfahren.
Ingenieurbüro für Gießereitechnik Leipzig, 2008, 1 S.
- [50] INGITEC (HRSG.):
Poster: Mephrec Verfahren.
ingitec, 2007, 1 S.
- [51] WIECZOREK, S.; WEIGAND, H.; SCHMID, M.; MARB, C.:
Electrokinetic remediation of an electroplating site: design and scale-up for an in-situ application in the unsaturated zone.
Engineering Geology, **77** (2005), S. 203–215.
- [52] LAGEMANN, R.; POOL, W.; SEFFINGA, G.:
Electro-reclamation: Theory and practice.
Chemistry & Industry, **9** (1989), S. 585–590.
- [53] PROBSTEIN, R.F.:
Physicochemical Hydrodynamics. An Introduction, 2nd Edition.
John Wiley & Sons, New York 1994, 400 S.
- [54] PROBSTEIN, R.F.; HICKS, R.E.:
Removal of contaminants from soils by electric fields.
Science, **260** (1993), S. 498–503.
- [55] TINDALL, J.A.; KUNKEL, J.R.:
Unsaturated zone. Hydrology for scientists and engineers.
Prentice Hall, New Jersey, 1999, 624 S.
- [56] VANE, L.M.; ZANG, G.M.:
Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes.
Journal of Hazardous Materials, **55** (1997), S. 1–22.
- [57] HIDALGO-ALVAREZ, R.:
On the Conversion of Electrokinetic Data into Double Layer Characteristics in Solid-Liquid Interfaces.
Advances in Colloid and Interface Science, **34** (1991), S. 217–341.
- [58] SUNDERLAND, J.G.:
Electrokinetic Dewatering and Thickening I, Introduction and Historical Review of Electrokinetic Applications.
Journal of Applied Electrochemistry, **17** (1987), S. 889–898.

- [59] ALSHAWABKEH, A.N.; YEUNG, A.T.; BRICKA, M.R.:
Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction.
Journal of Environmental Engineering, **1** (1999), S. 27–35.
- [60] SHAPIRO, A.P.; PROBSTEIN, R.F.:
Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis.
Environmental Science & Technology, **27** (1993), S. 283–291.
- [61] MITCHELL, J. K.:
Fundamentals in Soil Behaviour, 2nd Edition.
John Wiley, New York, 1993, 437 S.
- [62] BOWMAN, R.S.; MATTSON, D.:
Electrokinetic remediation of soils contaminated with heavy metals. Technical completion report.
New Mexico Waste-management and Education and Research Consortium, Socorro, New Mexico, 1994, S. 843–863.
- [63] MAES, N.; MOORS, H.; DIERCKX, A.; AERTSENS, M.; WANG, L.; DE CANNIÈRE, P.; PUT, M.:
Studying the migration behaviour of radionuclides in boom clay by electromigration.
In: Czurda, C.; Haus, R.; Kappeler, C.; Zorn, R. (Hrsg.): 3rd Symposium and status report on electrokinetic remediation. EREM, 18.–20. April 2001, Forschungszentrum Umwelt, Karlsruhe, 2001, Schriftenreihe Bd. 63.
- [64] ALSHAWABKEH, A.N.:
Basics and applications of electrokinetic remediation.
Handouts Prepared for a Short Course, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil, 19.–20. November 2001, 95 S.
- [65] ATKINS, P.W.:
Physikalische Chemie. 1. Auflage.
VCH Verlag, Weinheim, 1990.
- [66] BARAUD, F.; TELLIER, S.; ASTRUC, M.:
Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH.
Journal of Hazardous Materials, **64** (1999), S. 263–281.
- [67] KRAUSE, T.R.; TARMAN, B.:
Preliminary results from the investigation of thermal effects in electrokinetic soil remediation.
In: Tedder, D.W.; Pohland, F.G. (Hrsg.): Emerging technologies in hazardous waste management V.
American Chemical Society (ACS), Washington (DC), 1993, S. 21–31.
- [68] CLARKE, R.L.; LAGEMAN, R.; SMEDLEY, S.:
Some Practical Applications of Integrated Electrochemical Techniques Used on Remediation, Recycling and Resource Recovery 1.
Electrokinetic Treatment of Soils and Sediments, Geokinetics International Inc., Presentation, Electrochemical Processing 1997 Conference, sponsored by ICI and EA Technology, Barcelona, April 14.–18. 1997.

- [69] [UNRUH, J.:
Elektrochemische Umweltschutzverfahren – eine Übersicht.
In: Zielonka, A. (Hrsg.): Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 51.
Metall Verlag, Heidelberg, 1995, S. 331–364.
- [70] RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.:
Environmental Electrochemistry.
Academic Press, San Diego CA, 1997, S. 361–499.
- [71] SCHMID, M.; MARB, C.:
Control of electrode processes in electrokinetic soil remediation.
In: Czurda, C.; Haus, R.; Kappeler, C.; Zorn, R. (Hrsg.): 3rd Symposium and status report on electrokinetic remediation. EREM, 18.–20. April 2001, Forschungszentrum Umwelt, Karlsruhe, 2001, Schriftenreihe Bd. 63, 12 S.
- [72] ACAR, Y.B., GALE, R.J.; HAMED, J.; PUTNAM, G.:
Acid/base distributions in electrokinetic soil processing.
Transportation research record, issue 1288 (1990), S. 23–34.
- [73] MELIN, T.; RAUTENBACH, R.:
Membranverfahren.
Springer-Verlag, Berlin, 2007, S. 369–371.
- [74] ANONYM:
Verordnung zur Vereinfachung des Deponierechts. Vom 27. April 2009. Artikel 1: Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung – DepV).
BGBl. I (2009) 22, S. 900–946
- [75] LEVLIN, E.:
Phosphorus recovery with acid and base from inorganic sewage sludge residues.
Water Practice & Technology **2**, (2007), doi: 10.2166/WPT.2007018.
- [76] SPIEGELBERG, V.:
Konzept, ES+S – Wirbelschichtverbrennungsanlagen kleiner Leistung, zur Klärschlamm-
sorgung.
ES+S Energy Systems & Solutions GmbH, Rostock, 2006, 18 S.
- [77] ANONYM:
Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten
und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Vom 16. Dezember 2008.
BGBl. I (2008) 60, S. 2524–2581
Zuletzt geändert durch Artikel 1 der Ersten Verordnung zur Änderung der Düngemittelverord-
nung. Vom 14. Dezember 2009.
BGBl. I (2009) 80, S. 3905–3907.
- [78] KAPS, CH.; SCHNEIDER, J.:
Prüfbericht 318/08.
Bauhaus Universität Weimar, 2008, 14 S.

- [79] SIMS, J.T.; PIERZYNSKI, G.M.:
Chemistry of Phosphorus in Soils.
In: Al-Amoodi, L.; Tabatabai, M.A.; Sparks, D.L.: Chemical Processes in Soils, SSSA Book Series 8, Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2005, S. 151–192.
- [80] ANONYM:
Steckbrief – Whitlockit.
Zeitschrift LAPIS 9/2003, Christian Weise Verlag, München, 2003, S. 9–11.
- [81] OTTOSEN, L.M.; HANSEN, H.K.; HANSEN, C.B.:
Water splitting at ion-exchange membranes and potential differences in soil during electrodi-
alytic soil remediation.
Journal of Applied Electrochemistry, **30**, (2000), S. 1199–1207.
- [82] LIDE, D.R. (EDITOR-IN-CHIEF):
Atomic radii of the Elements.
CRC Handbook of Chemicals and Physics, 89th Edition, Section 9, CRC Press, Boca Raton,
Florida, USA, 2008, S. 9–49.

