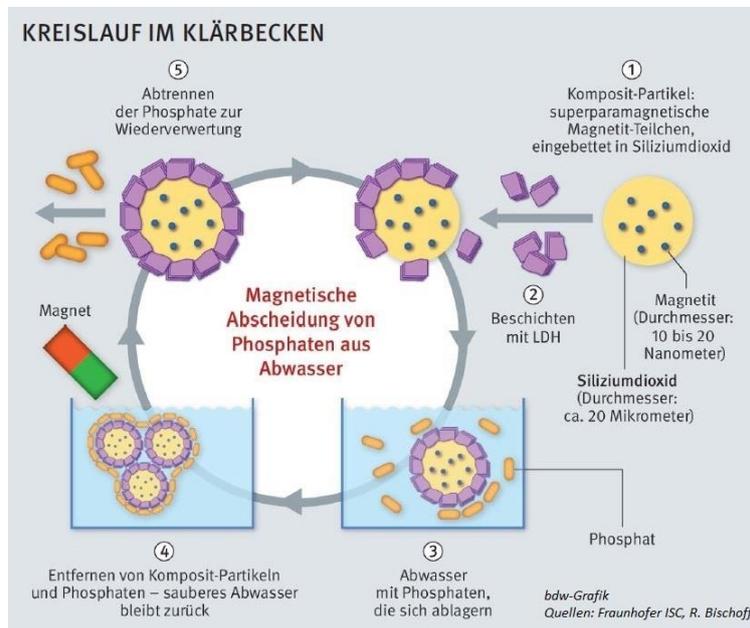


Transitionswege WasserInfraSTRUKTursysteme:
Anpassung an neue Herausforderungen im städtischen und ländlichen Raum



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Intelligente und multifunktionelle Infrastruktursysteme für eine zukunftsfähige Wasserversorgung und Abwasserentsorgung

Phosphorrückgewinnung mithilfe magnetisch abtrennbarer Mikropartikel

A. Drenkova-Tuhtan, C. Meyer, H. Steinmetz

ISWA Universität Stuttgart

In Zusammenarbeit mit Fraunhofer ISC: K. Mandel; M. Schneider; C. Gellermann und KIT –IFG: M. Franzreb in einem Projekt gefördert von der Baden-Württemberg Stiftung

Stand 16.12.2016

1 Hintergrund

Phosphat ist ein strategisch wichtiger Rohstoff, der in Zukunft noch mehr an Bedeutung gewinnen wird. Vor allem im Bereich der Landwirtschaft wird Phosphat als nicht substituierbarer Dünger benötigt. Phosphatlagerstätten, in denen der Rohstoff in akzeptabler Reinheit gewonnen werden kann, gehen zur Neige. Produkte, die mit hochtoxischen Schwermetallen oder radioaktiven Elementen verunreinigt sind, gelangen zunehmend als Dünger auf den Markt. Neben Gewinnung von Phosphat aus den Primärlagerstätten sollte der Stoff deshalb auch zunehmend aus Sekundärquellen recycelt werden. Dies unterstützt auch das politische Ziel der Reduzierung der Importabhängigkeit von den wenigen Phosphaterz-besitzenden Nationen. Dazu müssen Verfahren entwickelt werden, die in der Lage sind, aus unterschiedlichen Quellen Phosphat rückzugewinnen.¹

Das Ziel der »SuPaPhos«-Technologie ist die Entwicklung eines umweltverträglichen Verfahrens, mit dem in Abwasser bzw. Prozesswasser gelöstes Phosphat in wiederverwertbarer Weise zurückgewonnen werden kann. Dafür wurden magnetisch abtrennbare Mikropartikel entwickelt, deren Oberflächen mit einem spezifisch wirkenden Ionenaustauscher modifiziert wurden, um gelöstes Phosphat bei neutralem pH-Bereich (pH 7-8) möglichst selektiv und schnell adsorbieren zu können. Es handelt sich um mikrometergroße (20-25 µm) Komposit-Partikel aus nanometergroßen, superparamagnetischen Magnetit (Fe_3O_4)-Teilchen, die in einer Matrix aus SiO_2 eingeschlossen sind. Die Oberfläche der Partikel ist mit einem phosphatselektiven Adsorbermaterial aus ca. 20 Gew.-% Zink-Eisen-Zirkon-Hydroxid belegt. Die Mikropartikel werden von der Phosphatfracht (durch intervallmäßigen Ionenaustausch) in wässriger Natronlauge (pH 12-13) befreit und im Prozess erneut bzw. zyklisch eingesetzt. In der Austauschlösung (Regenerationslösung) wird das Phosphat entsprechend angereichert und steht dann für eine Wiederverwendung in konzentrierter Form zur Verfügung. Alternativ wäre es auch möglich, ein festes Düngerprodukt, z.B. Struvit, aus der Lösung auszufällen.

2 Zielsetzung innerhalb des Forschungsvorhabens

In einem von der Baden-Württemberg-Stiftung geförderten Projekt wurden mit der Partikelsynthese sowie der Optimierung der Phosphat-Adsorptions-/ Desorptionsbedingungen im Labormaßstab die Voraussetzungen für die Untersuchungen im TWIST++ - Projekt geschaffen (weitere Informationen in *Drenkova-Tuhtan et al., 2016, Coll. Surf. A 488, 145-153*).² Dabei konnten die magnetischen Sorbentien in 60-Zyklen einge-

¹ Ressourcenschutzprogramm der Bundesregierung, 2013

² Drenkova-Tuhtan, Asya, et al. "Influence of cation building blocks of metal hydroxide precipitates on their adsorption and desorption capacity for phosphate in wastewater—A screening study." *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 488 (2016): 145-153.



setzt werden, ohne dass es zu einem nennenswerten Materialverschleiß kam. Unter optimalen Reaktionsbedingungen konnte eine sehr hohe Gesamteffizienz von $> 95\%$ erreicht werden. Nachdem die neuartige Technologie im Labormaßstab optimiert wurde, bestand der nächste Schritt darin, die Machbarkeit eines Upscaling des Verfahrens, durch Reinigung von insgesamt $1,5 \text{ m}^3$ Abwasser (Ablauf Kläranlage, auf $\sim 10 \text{ mg/L PO}_4\text{-P}$ aufgestockt) nachzuweisen (siehe Abbildung 1).

Ziel innerhalb des TWIST++-Vorhabens war es, die Technologie der Magnetseparation auf die Abläufe des UASB- und CSTR-Reaktors anzuwenden. Diese Versuche fanden im Labormaßstab statt.



Abbildung 1: Versuchsaufbau zur Adsorption / Desorption von Phosphat aus Abwasser und Prozesswasser im Halbtechnikumsmaßstab am ISWA, Universität Stuttgart. (vgl. *Drenkova-Tuhtan et al., 2017*).³

3 Untersuchungen

Im halbtechnischen Maßstab wurden insgesamt 20 Adsorptions-/Desorptions-/Regenerations-Zyklen mit den magnetischen Partikeln im Abwasser aus dem Kläranlagenablauf (aufgestockt auf $\sim 10 \text{ mg/L PO}_4\text{-P}$) durchgeführt. Für diesen Zweck wurde die im Batch-Mode betriebenen Pilotanlage in Abbildung 1 mit einem 200 L-fassenden Adsorptionsreaktor, mit einem kontinuierlich betriebenen Magnettrommelseparator mit

³ Drenkova-Tuhtan, Asya, et al. "Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent@ Fe₃O₄/SiO₂ particles with magnetic harvesting." *Water Research* 109 (2017): 77-87.

Permanentmagneten und minimalem Energieverbrauch, mit einem Vorratsbehälter zur Zwischenspeicherung des gereinigten Abwassers, mit einem nachgeschalteten Hochgradientenmagnetseparator (HGMS) ebenfalls mit Permanentmagneten (Wirkungsgrad > 99%) sowie angeschlossenen Pumpen und weiteren Peripheriegeräten ausgestattet. Die Phosphatdesorption und gleichzeitige Partikelregeneration wurden in einem Rührbehälter mit kleinerem Volumen (ca. 30 L) in NaOH durchgeführt. Hierdurch sollte die Aufkonzentration des rückgewonnenen Phosphats erfolgen. Dieselbe Desorptionslösung wurde, um eine zusätzliche Anreicherung des kostbaren Nährstoffs zu erzielen, für alle Zyklen bis Versuchsende wiederverwendet. Die Reaktionsparameter wurden auf 20 Minuten Adsorption bei pH 7 und 1 g/L ZnFeZr-Adsorber (entspricht 4,4 g/L Partikel mit 23 Gew.-% Adsorber) und 20 Minuten Desorption / Regeneration in einer 1M NaOH-Lösung bei pH 13 eingestellt.

Im Labormaßstab wurden zusätzlich insgesamt 25 L UASB- und 35 L CSTR-Ablauf (halbtechnische Anaerobreaktoren) mit den magnetischen Partikeln behandelt. Die Zusammensetzung der faltenfiltrierten Abwässer ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung der behandelten Abwässer.

	pH	T	LF	PO ₄ ³⁻ -P	P _{ges}	AFS	CSB	TOC	TIC	TKN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
		°C	µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ablauf	7,3	15	1195	10,0	10,3	10	21	8	45		0,56	7,1	84	260
KA	±	±	±	±	±	±	±	±	±	< 5	±	±	±	±
UASB	6,9	18	2230	10,3	16,7	260	927	303	84	112	76	< 1	52	330
CSTR	7,6	17	6310	34,7	48,2	650	1100	298	892	713	620	< 1	10	368
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Si	Zn	Zr	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ablauf	182	19	89	14	0,5	0,3	13,3	0,2	0,13		0,002	0,033	0,005	0,002
KA	±	±	±	±	±	±	±	±	±	<0,001	±	±	±	±
UASB	82	6	24	4	0,4	0,2	10,4	0,1	0,12		0,001	0,031	0,003	0,001
CSTR	225	35	110	20	1,1	0,5	5,7	0,3	0,04	<0,001	0,007	0,023	0,011	0,001
	249	239	127	32	1,9	1,2	<0,1	0,2	0,08	0,001	0,010	0,049	0,015	0,002

Bei den UASB-Untersuchungen wurde aufgrund der vergleichbaren P-Konzentration (10,3 mg/L PO₄-P) erneut 1 g/L ZnFeZr-Adsorber eingesetzt. Die Adsorption fand im 1 L-Maßstab bei pH 7-7,5 innerhalb von 20 Minuten statt. Die Desorption und gleichzeitige Partikelregeneration wurden auch im 1-L-Maßstab in einer 1M NaOH-Lösung bei pH 13 und 20 Minuten Kontaktzeit durchgeführt. Dieselbe Desorptionslösung wurde bis Versuchsende wiederverwendet, um die Phosphatanionen aufzukonzentrieren. Aufgrund der höheren P-Konzentration im CSTR-Ablauf (34,7 mg/L PO₄-P) wurde die



ZnFeZr-Adsorber-Konzentration schrittweise von 1,5 auf 4,0 g/L angepasst, um eine bessere Adsorptionsleistung zu erreichen. Alle anderen Reaktionsparameter blieben unverändert.

4 Ergebnisse

Es wurde eine hohe Gesamteffizienz des Großversuchs mit dem Kläranlagenablauf nachgewiesen. Die gesamte P-Rückgewinnungsleistung über 20 Zyklen betrug ca. 82% (95,2% Adsorptions- und 86% Desorptionsleistung bezogen auf P im gespikten Ablauf KA). Gemäß der Massenbilanz wurden von der ursprünglich in das System eingebrachten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Gesamtmasse (14,7 g), 14 g im Verlauf der 20 Zyklen adsorbiert und 12 g $\text{PO}_4\text{-P}$ desorbiert und im finalen zurückgewonnenen Eluat aufkonzentriert, was zu einer 38-fachen Phosphatanreicherung im Eluat (382 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$), verglichen mit der anfänglichen Konzentration im Abwasser (10 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$), führte. In den ersten Zyklen betrug die Ablaufkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ $<0,01$ mg/L (Nachweisgrenze) und es konnte eine P-Eliminationsleistung $>99,9\%$ erreicht werden. Dieses Ergebnis verdeutlicht das immense Potential des Verfahrens, eine weitergehende P-Elimination im Ablauf kommunaler Kläranlagen sicherzustellen.

Genauso vielversprechend waren die Versuchsergebnisse mit dem UASB-Ablauf, wo trotz der höheren organischen Belastung und abfiltrierbaren Stoffe eine gesamte P-Rückgewinnungsleistung von ca. 79% nach 25 Zyklen erreicht werden konnte.

Dagegen lag der gesamte Wirkungsgrad nach 35 Zyklen Wiederverwendung der Partikel im dem CSTR-Abwasser bei nur 56%. Dieses Ergebnis konnte mit der deutlich höheren Konzentration an Karbonaten (TIC ≈ 900 mg/L, s. Tab.1) erklärt werden, die als konkurrierende Anionen die Adsorption vom Phosphat stark beeinträchtigen. Ein zusätzliches Problem war der hohe AFS-Wert von 650 mg/L im CSTR-Abwasser, was zu einer Störung der magnetischen Abtrennung der Partikel führte.

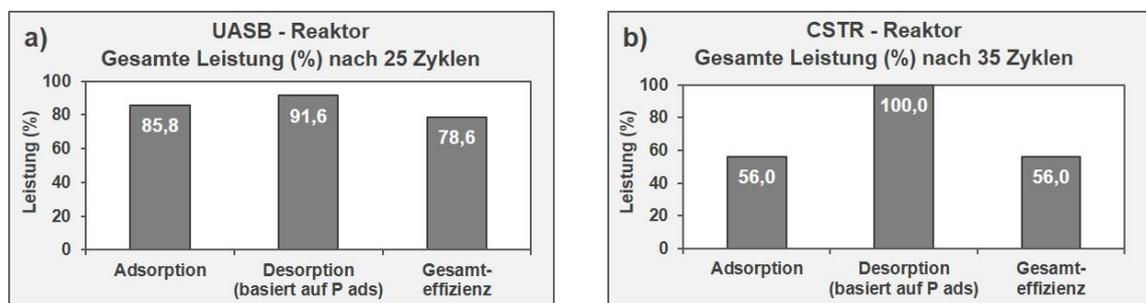


Abbildung 2: Gesamte Leistung der P-Rückgewinnung mit den magnetischen Partikeln in: a) UASB-Ablauf nach 25 Zyklen und b) CSTR-Ablauf nach 35 Zyklen.

Als letzter Schritt der Phosphatrückgewinnung wurde die Struvitfällung ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magnesium-Ammonium-Phosphat bzw. MAP) als hochwertiges

Düngemittel bei pH 8,5 durchgeführt. Die direkte Fällung von Struvit in Abwasser ist aufgrund der geringen P-Konzentrationen (<50 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$) unvorteilhaft und nicht wirtschaftlich attraktiv. Somit war es notwendig, das Phosphat zunächst mithilfe der magnetischen Mikropartikel im Eluat aufzukonzentrieren. Die Reaktionskinetik verlief schnell und führte zu einer P-Fällung von >95% nach 15 Min Kontaktzeit. Die Mikroskopaufnahmen in Abbildung 3 zeigen, dass die orthorhombischen Struvit-Kristalle im Niederschlag dominieren und belegen somit, dass die Gewinnung eines festen Düngemittels in der Endphase der technischen Anwendung einfach durchführbar ist.

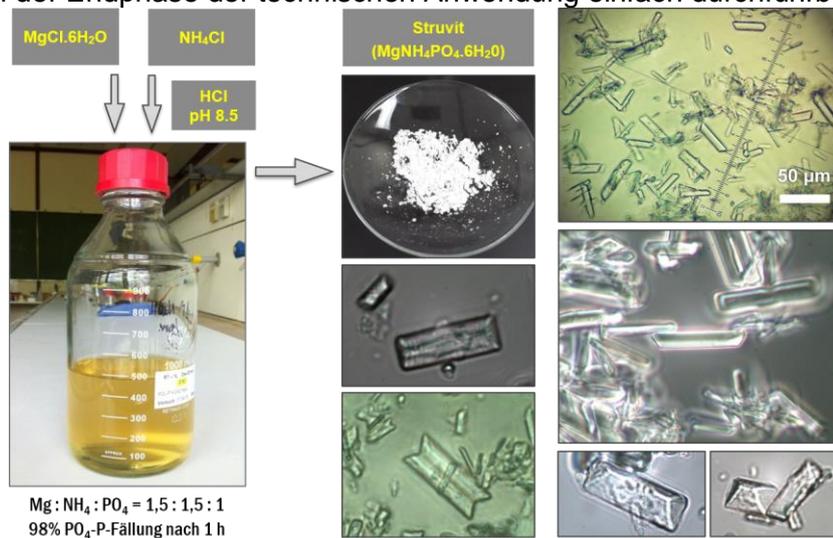


Abbildung 3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Struvitkristalle, die aus der gewonnenen phosphatangereicherten Desorptionslösung ausgefällt wurden.³

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

- Eine erfolgreiche Rückgewinnung von gelöstem Phosphor konnte realisiert und somit die technische Funktionsfähigkeit des Verfahrens nachgewiesen werden.
- Bei der Reinigung von 1,5 m³ Abwasser in 20 Zyklen konnte gelöstes Phosphat aus einem Medium mit geringen Konzentrationen (z.B. ~10 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$) durch Anreicherungsschritte in eine hochkonzentrierte NaOH-Lösung (mehrere hundert mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$) überführt werden.
- Aus der P-Regenerationslösung konnte durch Fällung ein MAP-reiches Düngemittel-Produkt hergestellt werden.
- Trotz hohen Konzentrationen an Phosphat und/oder Konkurrenzstoffen kann das Verfahren der Phosphorrückgewinnung in Anlehnung an die »SuPaPhos«-Technologie auch bei NASS eingesetzt werden.
- Zur weitgehenden Überführung von Phosphor aus Prozesswässern wie dem CSTR-Ablauf (Konzentrationen von P und Störionen > kommunales Abwasser) in eine wässrige Lösung mit hohen Phosphatkonzentrationen besteht weiterhin Optimierungsbedarf.

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
Bandtäle 2

70569 Stuttgart - Büsnau

