



Hochschule Magdeburg – Stendal

Fachbereich Wasser, Umwelt, Bau und Sicherheit

Studiengang Wasserwirtschaft

**Bachelorarbeit zur Erlangung des Akademischen Grades
„Bachelor of Engineering“ (B. Eng.)**

Thema:

Untersuchungen zum Phosphorrückgewinnungspotential aus
Nassschlämmen der Kläranlage Magdeburg/Gerwisch

Bearbeiter: Florian Ristau
Matrikelnummer: 20112009

Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing. J. Wiese
Zweitprüfer: Dipl.-Ing. K. Neumann

Ort: Magdeburg
Bearbeitungszeitraum: 15.03.2016 – 16.05.2016
Abgabetermin: 16.05.2016

Aufgabenstellung

„Untersuchungen zum Phosphorrückgewinnungspotential aus Nassschlamm der Kläranlage Magdeburg/Gerwisch“

Die MAP-Rückgewinnung aus Reststoffströmen einer Abwasserreinigungsanlage rückt in den letzten Jahren nicht zuletzt auch wegen der geänderten gesetzlichen Anforderungen immer mehr in den Fokus. Derzeit werden zwei Hauptstrategien verfolgt:

1. Rückgewinnung auch Asche von Monoverbrennungsanlagen
2. Rückgewinnung aus Nassschlamm einer Abwasserreinigungsanlage

Beide Strategien beinhalten verfahrenstechnisch aufwändige Prozessschritte, um ein vermarktungsfähiges Düngemittelprodukt zu gewinnen. Gerade aus Nassschlamm ist die Gewinnung von MAP-Dünger bei Kläranlagen unter 1 Millionen EW unwirtschaftlich. Um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern und solche Rückgewinnungsverfahren attraktiver zu machen, wird nach Lösungsansätzen gesucht, das Rückgewinnungspotential deutlich zu steigern.

Auch auf dem Klärwerk Magdeburg/Gerwisch wird derzeit die Strategie der MAP-Gewinnung aus Nassschlamm mittels Airprex-Verfahren favorisiert. Allerdings reicht das derzeitige Rückgewinnungspotential nur bedingt aus, dies wirtschaftlich vertretbar umzusetzen, weshalb Möglichkeiten gefunden werden sollen, das Rückgewinnungspotential deutlich zu steigern, wobei die Funktionstüchtigkeit und Betriebsstabilität der Schlammbehandlungsstufe nicht beeinträchtigt werden soll.

In der Bachelorarbeit sind deshalb folgende Aspekte zu untersuchen und mit einer Literaturrecherche zu untersetzen:

1. Rücklöseverhalten von Phosphaten aus eingedicktem Überschussschlamm und Mischschlamm in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur
2. Bewertung des Einflusses von thermischen Verfahren auf die Schlammbehandlung und das P-Rückgewinnungspotential.

Hierfür sind im Labor Rücklöseversuche durchzuführen, für die ein Versuchsplan incl. Analysenplan aufzustellen ist, der auch die Einflüsse auf andere Prozessstufen der Kläranlage (Rückbelastung Biologie durch Zentratwasser, Gasausbeute in der anaeroben Schlammbehandlung, Entwässerbarkeit des Faulschlammes) feststellen lässt.

Außerdem soll das sogenannte Pondus-Verfahren im Labormaßstab durchgeführt werden. Im Ergebnis dieser Versuchsreihen sind insbesondere die Wirkung auf die Schlammfäulung und Gasausbeute als auch das P-Rückgewinnungspotential zu ermitteln.

Danksagung

Zunächst möchte ich Herr Prof. Dr.-Ing. J. Wiese (Hochschule Magdeburg-Stendal) für die Übernahme des Hauptreferats und die fachliche Betreuung der Bachelorarbeit danken.

Ganz besonders danken möchte ich Frau Dipl.-Ing. K. Neumann (Hochschule Magdeburg-Stendal) für die fachliche Hilfe und der Unterstützung bei den Laborversuchen.

Dank gilt auch meinen Kommilitonen Michelle Busch, Martin Keitz und Alexander Bönicke die mir mit Anregungen und Hilfestellungen bei den praktischen Versuchen zur Seite standen.

Des Weiteren möchte ich den Mitarbeitern des Klärwerks Magdeburg/Gerwisch danken, die mir fachlich und praktisch bei der Umsetzung dieser Arbeit geholfen haben. Ich danke Herr Dipl.-Ing. (FH) M. Regner, Herr F. Zettelmann und Herr B. Pinkernelle (Städtische Werke Magdeburg GmbH & Co. KG).

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich mich ganz herzlich bei Juliane von Hackewitz, Tobias Dademasch und Patrick Gerngroß bedanken.

Am Ende möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken die mich während des Studiums begleitet haben und mir eine angenehmen Zeit abseits des Studiums ermöglichten. Besonderer Dank gilt dabei meiner Mutter, meinem Vater, meinem Bruder, meinem Großvater und meinen Großmüttern, die mich in all meinen Vorhaben unterstützten und mein Studium stets mit großem Interesse verfolgten.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Teile, die wörtlich oder sinngemäß einer Veröffentlichung entstammen, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde noch nicht veröffentlicht oder einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Magdeburg, den 16.05.2016

Ort, Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung	I
Danksagung	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Abkürzungen	VI
1 Veranlassung und Problematik	1
2 Verfahren zur Phosphorelimination	2
2.1 Chemisch-physikalische Phosphorelimination	2
2.2 Vermehrte Biologische Phosphorelimination	3
2.3 Verfahrenstechnische Umsetzung	6
2.4 UCT – Verfahren	8
2.4.1 Modifiziertes UCT-Verfahren	9
3 Klärwerk Magdeburg/Gerwisch	10
3.1 Betrachtung der Schlammbehandlung	10
3.2 Betrachtung der unkontrollierten MAP-Ausfällung	11
4 Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor	14
4.1 Ausgangssituation	14
4.2 Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen	15
4.3 Stand der internationalen Forschung	17
5 Rücklöseverhalten von Phosphor aus Überschussschlämmen	19
5.1 Einfluss der Verweilzeit	20
5.2 Einfluss der Temperatur	21
5.3 Einfluss der Substratzugabe	22
6 Desintegration von Klärschlamm	24
6.1 Effekte und Einsatzbereiche	24
6.2 Klärschlamm-desintegrationsverfahren	26
6.2.1 Pondus-Verfahren	26
7 Rücklöseversuche von Phosphaten aus eingedicktem Nassschlämmen	28
7.1 Material und Methodik	28
7.1.1 Phosphorfraktionen	28
7.1.2 Rücklöseversuche	28
7.2 Versuchsaufbau und -durchführung	30
7.3 Versuchsergebnisse	31
7.3.1 Auswertung Vorversuch 20 °C	31
7.3.2 Auswertung Versuchsreihe 10 °C	35

7.3.2.1	Rücklöseverhalten von Phosphor	37
7.3.2.2	Phosphorrücklösung	39
7.3.2.3	Rücklöseverhalten von Ammonium	42
7.3.3	Auswertung Versuchsreihe 20 °C	43
7.3.3.1	Rücklöseverhalten von Phosphor	44
7.3.3.2	Phosphorrücklösung	47
7.3.3.3	Rücklöseverhalten von Ammonium	49
7.4	Diskussion der Ergebnisse	50
8	Batchversuche – Klärschlammintegration und Faulung	55
8.1	Material und Methodik	55
8.1.1	Vorbetrachtung	55
8.1.2	Thermisch-chemischer Zellaufschluss (Pondus-Verfahren) und Batchfaulversuche	56
8.2	Versuchsaufbau und –durchführung	58
8.3	Versuchsergebnisse	60
8.3.1	Pondus-Verfahren	60
8.3.2	Batch-Faulversuche	61
8.4	Diskussion der Ergebnisse	68
9	Zusammenfassung und Fazit.....	71
10	Literaturverzeichnis.....	73
	Verzeichnis der Bilder	77
	Tabellenverzeichnis.....	78
	Diagrammverzeichnis.....	79
	Anlagenverzeichnis	79

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung und Einheit
Al^{3+}	dreiwertiges Aluminium
ARA	Abwasserreinigungsanlage
Bio-P	biologische Phosphorelimination
BSB_5	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
Ca^{2+}	Calcium
CaP	Calciumphosphat
$\text{C}_{\text{CH}_4, \text{ korr}}$	korrigierter Volumenanteil an Methan im trockenen Gas [%]
CH_4	Methan
Cl^-	Chlor
C:N	Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnis
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf [mg/l]
E	Essigsäure
el. LF	elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
Fe^{2+}	zweiwertiges Eisen
Fe^{3+}	dreiwertigem Eisen
FS	Feststoff
Fs	Faulschlamm
GEH	Granuliertes Eisenhydroxid
GK	Größenklasse
GR	Glührückstand
GV	Glühverlust [%; %Tm]
K^+	Kalium
KA	Kläranlage
KS	Klärschlamm
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat

MBR	Membranbioreaktor
MD	Membrandestillation
Mg ²⁺	Magnesium
N	Stickstoff
N _{ges}	Gesamtstickstoff [mg/l]
NaOH	Natriumhydroxid
nasschem.	nasschemisch
nassoxidat.	nassoxidativ
NH ₃	Ammoniak
NH ₄	Ammonium
NH ₃ -N	Ammoniakstickstoff [mg/l]
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff [mg/l]
O-PO ₄	Orthophosphat
oTR	organischer Trockenrückstand
oTm	organische Trockenmasse [%Tm]
oTS	organische Trockensubstanz
oTS-Gehalt	organischer Trockensubstanzgehalt [% , kg _{oTS} /kg _{TS}]
P	Phosphor [mg/l]
P ₄	reines Phosphor ("weißer Phosphor")
P _{ges}	Gesamtphosphor [mg/l]
PAO	Polyphosphatakkumulierenden Organismen
pFM	polymere Flockungsmittel
PHA	Poly-β-hydroxyalkanoate
PHB	Poly-β-hydroxybuttersäure
PHV	Polyhydroxyvalerat
PO ₄ ³⁻	Phosphat
PO ₄ -P	Phosphatphosphor
Po	Pondus
RS	Rücklaufschlamm

SO ₄ ²⁻	Sulfate
TNb	Total Nitrogen bound (Gesamt gebundener Stickstoff)
TR	Trockenrückstand [%; g/l],
TS	Trockensubstanz
TS-Gehalt	Trockensubstanzgehalt [g/l]
ÜSS	Überschussschlamm
ÜSS + E	Überschussschlamm mit Essigsäure
ÜSW	Überstandswasser [ml]
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VO	Vorwärts-Osmose
ZS	Zirconium-Sulfat

1 Veranlassung und Problematik

Phosphor ist ein wichtiger Nährstoff für alle Lebewesen und in jedem Organismus zu finden. Ohne Phosphor würden alle lebenswichtigen Stoffwechsel- und Wachstumsprozesse zum Erliegen kommen. Phosphor ist darüber hinaus nicht substituierbar und die weltweiten Ressourcen sind in absehbarer Zeit erschöpft. Im Sinne einer nachhaltigen Ressourcenbewirtschaftung rücken daher neue Wege zur Bereitstellung von Phosphor in den Blickpunkt der Wissenschaft. In Abwasserreinigungsanlagen werden täglich große Mengen an Phosphor eingetragen. Um Gewässer vor einer Eutrophierung zu schützen, wird der Phosphor biologisch oder chemisch eliminiert. Durch die biologische Phosphorelimination kann es auf großen Abwasserreinigungsanlagen zu Verkrustungen, Anlagerungen und Ausfällung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP) kommen. Betroffen von den unkontrollierten MAP-Bildungen ist meist die Schlammbehandlung. Dies führt oft zu erheblichen Betriebsproblemen. Eine Reinigung ist kostenintensiv und aufwendig. In den letzten Jahren wurde nach Lösungsansätzen gesucht, die unkontrollierten MAP-Ausfällungen zu vermeiden und den Phosphor zurückzugewinnen. Entwickelt wurden zahlreiche Verfahren, die es möglich machen Phosphor aus den Kläranlagen zurückzugewinnen und diesen, z. B. in Form eines Sekundärdüngers, weiterzuverwenden. Auch die Kläranlage in Magdeburg/Gerwisch ist von MAP-Ablagerungen betroffen. Eine Möglichkeit bietet die MAP-Gewinnung durch das Airprex®-Verfahren. Das auf der Kläranlage Berlin-Waßmannsdorf entwickelte Verfahren stellt eine einfache und gut in Anlagen integrierbare Lösung dar. Zurzeit ist ein wirtschaftlicher Betrieb des Verfahrens für die Kläranlage Magdeburg/Gerwisch aber noch nicht gegeben, wobei das derzeitige Rückgewinnungspotential als limitierender Faktor erscheint. Eine interessante Möglichkeit zur Steigerung des Rückgewinnungspotentials bieten Desintegrationsverfahren. Mit Hilfe eines solchen Zellaufschlusses könnten große Teile des biologisch gebundenen Phosphors freigesetzt und zurückgewonnen werden. Das Rückgewinnungspotential würde sich erhöhen und die Wirtschaftlichkeit würde sich verbessern.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, wie eine Verbesserung des Rückgewinnungspotentials erreicht werden könnte. Dazu wurden zunächst Laborversuche zum Rücklöseverhalten von Phosphor aus eingedickten Nassschlamm durchgeföhrt. Betrachtet wurden dabei verschiedene Randbedingungen und deren Auswirkung auf die Rücklösung. Für verschiedene Schlammischverhältnisse wurde der Einfluss der Temperatur, der Verweilzeit und der Substratzugabe untersucht. Zur Beurteilung der Rücklösung wurden die im Schlamm gebundenen Phosphor- und Stickstoffgehalte und die ins Schlammwasser zurückgelösten Phosphor- und Ammoniumstickstoffmengen untersucht und festgehalten. Weiterhin wurde das Zellaufschlussverfahren der Firma Pondus mit Schlamm der Kläranlage Magdeburg/Gerwisch durchgeföhrt. Analysiert wurde einerseits die sich nach dem Aufschluss ergebende Phosphorkonzentration im Schlammwasser. Zum anderen wurden Auswirkungen des Verfahrens auf die anaerobe Schlammstabilisierung untersucht. Dazu wurden Batchfaulversuche mit unterschiedlichen Schlammischverhältnissen durchgeföhrt. Während und nach dem Versuch wurden die Auswirkungen auf die Gasproduktion, des organischen Abbaus und der Rückbelastung erfasst. Die ermittelten Daten aus beiden Versuchen wurden in dieser Arbeit dargestellt und ausgewertet.

2 Verfahren zur Phosphorelimination

In den allermeisten Gewässern kommt Phosphor begrenzt als Nährstoff vor. Ein vermehrtes Vorkommen führt in Gewässern zu einem übermäßigen Algenwachstum. Es ist daher notwendig Phosphor aus dem Abwasser zu entfernen um die Gewässer vor Eutrophierung zu schützen. Damit die ARA die gesetzlichen Ablaufgrenzwerte einhalten und dem Gewässerschutz in diesen Belangen nachkommen können, sind Verfahren notwendig, die einen sicheren Phosphor-Rückhalt gewährleisten. In ARA sind dazu grundsätzlich folgende Eliminationswege möglich (ATV/DVWK, 2015a):

- biologische Phosphorelimination
- chemisch-physikalische Phosphorelimination

Eine Kombination beider Verfahren ist in der Praxis sehr verbreitet und wird auch auf der Anlage in Gerwisch praktiziert. Im Folgenden werden beide Varianten dargestellt. Bedeutender für die Rückgewinnung von Phosphor ist jedoch die biologische Entfernung, da der Phosphoranteil, der von Mikroorganismen biologisch eingelagert wurde, insgesamt leichter zurückgewonnen werden kann.

2.1 Chemisch-physikalische Phosphorelimination

Die chemisch-physikalische Elimination von Phosphor basiert auf der Fällung und der Flockung (Flockungsfiltration). Von den in Abwasser vorliegenden Phosphatverbindungen kann einzig Orthophosphat durch Fällung aus dem Abwasser entfernt werden. Orthophosphat macht den überwiegenden Teil der gesamten Phosphorfracht aus, welche mit dem Abwasser der Kläranlage zugetragen wird. (ATV/DVWK, 2011)

Folgende chemische und physikalische Prozesse laufen nach (ATV/DVWK, 2011) nacheinander ab:

- 1) Dosierung und vollständiges Einmischen des Fällmittels ins Abwasser
- 2) Entstabilisierung; meist gleichzeitig mit Einmischung und in gleichen Anlagenteil ablaufend
- 3) Fällungsreaktion: Bildung partikulärer Verbindungen von Fällmittelkationen (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) und Phosphatanionen (PO_4^{3-}) sowie anderen Anionen
- 4) Aggregationen zu Mikrofloken: Brown'sche Molekularbewegung, Einfluss durch Rühren kaum möglich
- 5) Flokkenbildung: Bildung von gut abtrennbaren Makrofloken aus den Mikrofloken. Dabei können Schwebestoffe und Kolloide, einschließlich des organisch gebundenen Phosphors, in die Flokken mit eingeschlossen werden (Mitfällung und –flockung)
- 6) Abscheidung der Makrofloken aus dem Abwasser durch Sedimentation, Flotation, Filtration

Die wichtigsten eingesetzten Fällmittel sind Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} und Ca^{2+} . Weitere gebräuchliche Fällmittel können bspw. der Tabelle 1 (ATV/DVWK, 2011) entnommen werden. Durch die Zugabe von Metallsalzen wird ein Anionenaustausch im Abwasser bewirkt, d. h., die Anionen des Fällmittels (bspw. Cl^- oder SO_4^{2-}) gelangen ins Wasser.

Damit verbunden ist eine tolerierbare Aufsalzung des Abwassers. Fällmittel sind jedoch teilweise Neben- oder Abfallprodukte großtechnischer Prozesse und können Verunreinigungen, wie z. B. Schwermetalle und organische Halogenverbindungen, enthalten. Diese Verunreinigungen werden durch die chemisch-physikalische Elimination in den Klärschlamm überführt und erhöhen somit die Schadstofffracht des Schlammes. Dies ist bei einer landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes zu beachten. (ATV/DVWK, 2011)

Je nach Dosierstelle der Fällmittel ergeben sich folgende Verfahrenstypen (ATV/DVWK, 2011):

- Vorfällung,
- Simultanfällung,
- Nachfällung
- Flockungsfiltration

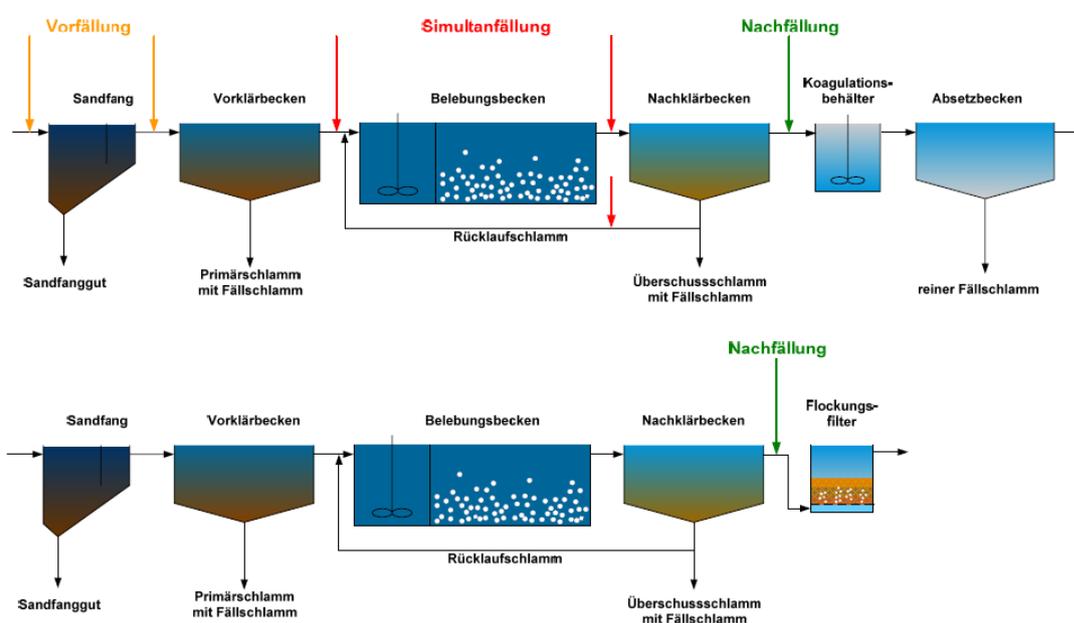


Bild 1: Fällungsverfahren mit Dosierstellen (Pinnekamp et al., 2007)

2.2 Vermehrte Biologische Phosphorelimination

Der Zuwachs von Mikroorganismen in konventionellen biologischen Kläranlagen ist stets mit einer Phosphorinkorporation in die Zelle verbunden, da Phosphor elementar für deren Zellaufbau ist (Mudrack und Kunst, 2010). Bei der biologischen Phosphorelimination wird der im Abwasser enthaltene Phosphor mit Hilfe von phosphorumsetzenden Mikroorganismen entfernt. Bakterien im Belebtschlamm lagern, aufgrund ihres Stoffwechsels, den im Abwasserstrom vorhandenen Phosphor in ihren Zellen ein. Mit Entnahme des Überschussschlammes erfolgt auch die Entfernung des biologisch eingelagerten Phosphors aus dem System (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014). Diese Inkorporation durch die Mikroorganismen kann gezielt gesteigert werden und man spricht von einer „vermehrten biologischen Phosphorelimination“ (Pinnekamp et al., 2007). Dabei

wird weit mehr Phosphat von den Mikroorganismen eingelagert, als für ihr Zellwachstum benötigt wird. (Baumann, 2003; Verbundprojekt ProPhos, 2010)

Es gilt zu unterscheiden in (Pinnekamp et al., 2007):

- Polyphosphat-Überkompensation (overplus accumulation) und
- Vermehrte Phosphataufnahme (luxury uptake)

Wird nach einem Wechsel, von einem phosphatarmen in ein phosphatreiches Milieu, von Mikroorganismen mehr Polyphosphat in den Zellen gespeichert als für den Zellaufbau benötigt, so bezeichnet dies die „overplus accumulation“. Mit fortlaufendem Zellwachstum wird der Polyphosphatgehalt in den Zellen der Mikroorganismen wieder auf Normalniveau abgebaut. (Pinnekamp et al., 2007)

Beim „luxury uptake“ wird das von den Mikroorganismen übermäßig aufgenommene Polyphosphat mit fortschreitendem Zellwachstum hingegen nicht wieder abgeben, sondern verbleibt in der Zelle (Verbundprojekt ProPhos, 2010). Zudem ist kein vorausgegangener Phosphatmangel die Ursache für die vermehrte Phosphataufnahme. Der belebte Schlamm wird stattdessen abwechselnd anaeroben und aeroben Bedingungen ausgesetzt, um eine übermäßige Phosphataufnahme zu bewirken (Barjenbuch und Exner, 2009). Auf ARA kann dies zum Beispiel durch ein, dem Belebungsbecken vorgeschaltetes, anaerobes Mischbecken geschehen mit Kontaktzeiten von z. B. 0,5 h - 0,75 h (ATV/DVWK, 2015a). Im Normalfall wird so im ÜSS ein P-Gehalt von 30 g P/kg TS erreicht (Barjenbuch und Exner, 2009).

Die für den „luxury uptake“ verantwortlichen Polyphosphatakkumulierenden Organismen (PAO), wie z. B. *Tetrasphaera spec.* (Eschenhagen, 2004), lassen sich im Belebtschlamm einer ARA durch die abwechselnden anaeroben und aeroben Bedingungen gezielt Vermehren. Die PAO besitzen, im Gegensatz zu anderen aeroben heterotrophen Bakterien, die Fähigkeit auch unter anaeroben Bedingungen für ihren Stoffwechsel günstige organischen Säuren aufzunehmen und zu metabolisieren. Der ständige Wechsel verschafft den PAO gegenüber konkurrierenden Mikroorganismen einen Vorteil und hilft ihnen so sich schneller und leichter zu vermehren.

Beim Eintritt des Rücklaufschlammes in die anaerobe Zone ist der Phosphatspeicher der aus dem Rücklaufschlamm stammenden Mikroorganismen gefüllt. Den PAO stehen in dieser Zone im Idealfall weder Luftsauerstoff noch Nitrit oder Nitrat für ihren Stoffwechsel zur Verfügung. Wenn Nitrat vorhanden ist, können die Bakterien des Belebtschlammes teilweise zur Denitrifikation übergehen und die Phosphorrücklösung funktioniert nicht ausreichend gut. Außerdem konkurrieren die Denitrifikanten mit den PAO um die organischen Säuren. Deshalb muss der Nitratreintrag in die anaerobe Zone minimiert werden. Da der Atmungsstoffwechsel der PAO unter anaeroben Bedingungen nicht funktioniert, wird das intrazellulär gespeicherte Phosphat abgegeben.

Unter Abgabe des Phosphates nehmen die PAO die für sie leicht verstoffwechselbaren organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure (überwiegend) oder Propionsäure, auf. Da die Polyphosphate unter Energiegewinn abgegeben werden, können die gleichzeitig aufgenommenen organischen Säuren mit der freigesetzten Energie in Poly- β -hydroxyalkanoate (PHA) umgewandelt und in der Zelle eingelagert werden. Dies geschieht beispielsweise in Form von Poly- β -hydroxybuttersäure (PHB) oder Polyhydroxyvalerat (PHV). Gleichzeitig werden auch geringe Mengen an metallischen Kationen, (bspw. Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) von den Mikroorganismen ins zelläußere Milieu abgegeben. Die organischen Säuren stammen entweder aus dem Zulaufstrom des

Abwassers zur anaeroben Zone oder sind Stoffwechselprodukte anderer fakultativ anaerober Mikroorganismen. Die Aufnahme der PHA korreliert dabei bis zu einem gewissen Grenzwert mit der Abgabe von Polyphosphat und Kationen. Der Phosphatgehalt im Abwassermilieu steigt an, während der Phosphatgehalt im Inneren der Zelle sinkt. Der PHA-Gehalt in den PAO-Zellen steigt hingegen an, während der Phosphatgehalt sinkt. (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)

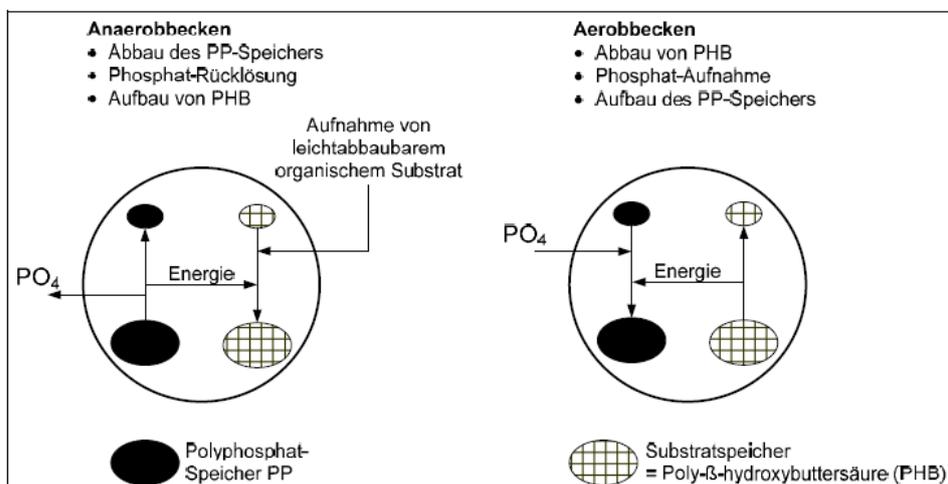


Bild 2: Vereinfachte Darstellung der bei der erhöhten biologischen Phosphorelimination ablaufenden Stoffwechselprozesse (Röske und Uhlmann, 2005)

Werden die PAO dann mit dem Belebtschlamm der aeroben Zone zugeführt, so ist es ihnen möglich ihre Stoffwechselprozesse mit den eingelagerten Säuren zu betreiben. Die in der Zelle gespeicherten PHA werden metabolisiert und bieten zum einen Kohlenstoff für das Zellwachstum und zum anderen nutzbare Energie, freigesetzt durch die zellinneren Oxidationsvorgänge der PHA. Mit der gewonnenen Energie können nun die im Abwasser gelösten Orthophosphate (O-PO₄) aufgenommen, zu Polyphosphaten umgeformt und in der Zelle eingelagert werden. Der Phosphatspeicher der Mikroorganismen ist wieder gefüllt. Die PAO vermehren sich unter diesen Bedingungen gut und es bilden sich Tochterzellen aus, durch welche weiteres gelöstes Phosphat aufgenommen wird. Die Aufnahme ist deshalb insgesamt höher als die Rücklösung. Diese Differenz bezeichnet man als Nettoelimination (Pinnekamp et al., 2007). Der eingelagerte Phosphor wird dann nach Absterben der Bakterien mit dem ÜSS aus dem System entfernt. Diese Stoffwechselvorgänge können zudem auch in anoxischen Zonen stattfinden, da es Spezies der PAO gibt, welche ihren Stoffwechsel mit Nitrit oder Nitrat betreiben können. (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)

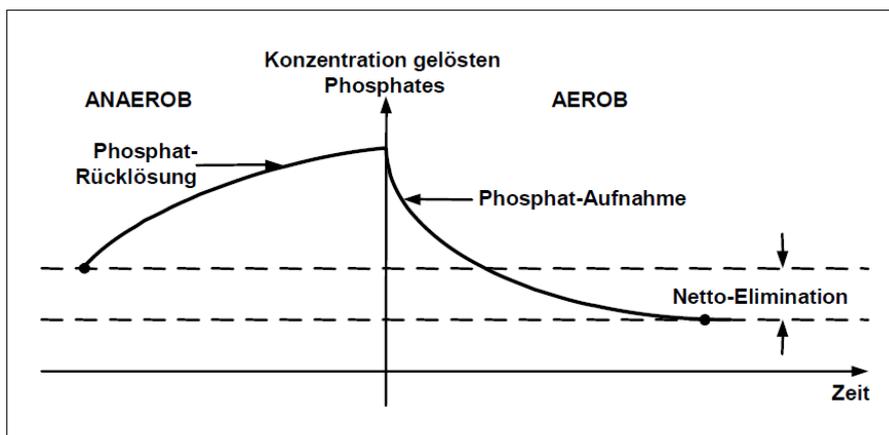


Bild 3: Biologische Phosphorelimination aus dem Abwasser (Pinnekamp et al., 2007)

Einige begünstigende Faktoren für die vermehrte Bio-P:

- Ausreichend hohe Konzentrationen von organische Säuren im anaeroben Mischbecken → genügend leicht abbaubares Substrat (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)
- wenig Nitrat und geringe Sauerstoffgehalte im Abwasser und RS im Zulauf des anaeroben Mischbeckens (ATV/DVWK, 2015a)
- Ausbildung des anaeroben Mischbeckens als Kaskade, bei der das Nitrat des Rücklaufschlammes im ersten Becken denitrifiziert wird (ATV/DVWK, 2015a)
- Günstiges Nährstoffverhältnis z. B. $BSB_5 : P = 30 : 1$ (oder höher) (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014); $BSB_5 : N = 5 : 1$ (oder niedriger) (Barjenbuch und Exner, 2009)
- Weitgehende Denitrifikation (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)
- Ausreichende Kontaktzeiten des Schlammes in der anaeroben Zone (ATV/DVWK, 2015a)
- Optimaler pH-Wert um 7,0 (Barjenbuch und Exner, 2009)

2.3 Verfahrenstechnische Umsetzung

Die verfahrenstechnische Realisierung der vermehrten biologischen Phosphorelimination kann im Hauptstrom oder im Nebenstrom der Reinigungsanlage erfolgen. Meist sind jedoch auch hier die Ablaufgrenzwerte nur einzuhalten, wenn zusätzlich Fällmittel zur biologischen Phosphorelimination eingesetzt werden.

Bei den **Hauptstromverfahren** wird den konventionellen Nitrifikations- und Denitrifikationsbecken ein anaerobes Becken vorgeschaltet. Die Rückführung des RS in dieses Becken gewährleistet den für die Phosphatrücklösung erforderlichen Wechsel von einer aeroben zu einer anaeroben Zone. Das gesamte eingelagerte Phosphat wird später mit dem ÜSS-Abzug aus dem System entfernt. (Röske und Uhlmann, 2005)

Beim **Nebenstromverfahren** wird ein Teil des phosphathaltigen RS separat behandelt und dem Hauptstrom wieder phosphatarm zugeführt. Der RS wird zunächst einem anaeroben Eindicker (Stripper) zugeführt. Dort findet eine Rücklösung des Phosphates in die wässrige Phase statt. Das im abgezogenen Überstand gelöste Phosphat wird in einem nachfolgendem Behälter chemisch ausgefällt. Der Fällschlamm wird abgezogen und das

Abwasser wird dem Belebungsbecken zugeleitet. Eine Phosphorentnahme erfolgt einerseits über den Überschussschlamm und andererseits über den Fällschlamm des Nebenstroms. Somit wird bei diesen Verfahren eine erhöhte P-Elimination mit einer chemisch-physikalischen P-Elimination kombiniert. (Bauhaus-Universität Weimar, 2001; Röske und Uhlmann, 2005)

Darüber hinaus können die Verfahren nach ihrer Nitrifikations- bzw. Denitrifikationsleistung unterschieden werden. Zudem ist bei einigen Verfahren eine Kombination mit MBR möglich. Aus verschiedenen Literaturquellen ist in der folgenden Tabelle 1 eine Übersicht einiger internationaler und nationaler Verfahrensvarianten zusammengestellt. Nähere Prozessbeschreibungen der u. g. Verfahren finden sich u. a. in (Bever et al., 1995; ATV, 1997; Baumann, 2003; Röske und Uhlmann, 2005; Pinnekamp et al., 2007; Mudrack und Kunst, 2010; Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)

Tabelle 1: Übersicht Verfahrensvarianten zur vermehrten Bio-P mit Einordnungsmerkmalen

Hauptstrom	ohne Denitrifikation	teilweise Denitrifikation	weitg. Denitrifikation	RS-Denitrifikation	Kombination mit MBR	Großtechnische Realisierung
A/O-Verfahren	ja	nein	nein	nein	nein	k.A.
A ² /O-Verfahren	nein	ja	nein	nein	ja	ARA in USA, Brasilien (Pinnekamp et al., 2007)
mod. Bardenpho-Verfahren	nein	(ja)	ja	nein	ja	USA, Südamerika, Kanada (Pinnekamp et al., 2007)
Biodenipho-Verfahren	nein	-	ja	nein	k.A.	versch. ARA Dänemark (Pinnekamp et al., 2007)
Extended Anaerobic Sludge Contact-(EASC)-Verfahren	nein	-	ja	nein	k.A.	nein (Bever et al., 1995; Pinnekamp et al., 2007)
Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover- ISAH-Verfahren	nein	-	ja	ja	k.A.	größentechnisch auf KA Hildesheim erprobt (Bever et al., 1995)
Johannesburg-(JHB)-Verfahren	nein	-	ja	ja	ja	ARA Johannesburg (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)
modifiziertes University of Cape Town-(UCT)-Verfahren	nein	-	ja	faktisch ja	ja	ARA Magdeburg-Gerwisch
Virginia Initiative Plant-(VIP)-Verfahren	nein	-	ja	nein	k.A.	USA (Overstreet, 2003)
SBR	nein	-	ja	nein	ja	k.A.
Westbank-Verfahren	nein	-	ja	nein	k.A.	Kanada (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)
Nebenstrom						
Phostrip-Verfahren	nein	-	ja	nein	k.A.	USA (ATV, 1997)
CISAH-Verfahren (combined ISAH-Verfahren)*	nein	-	ja	ja	k.A.	KA Husum (Verbundprojekt ProPhos, 2010)

* Anm.: Zwischenstellung; Das Konzept verbindet die erhöht Bio-P im Hauptstromverfahren mit bedarfsweiser Fällung eines Teilstromes aus anaeroben Vorbecken (Bauhaus-Universität Weimar, 2001)

2.4 UCT – Verfahren

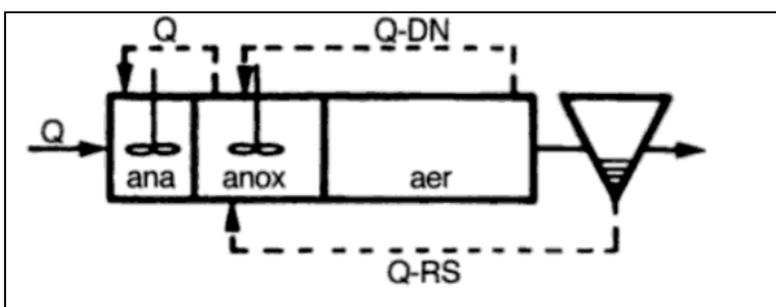


Bild 4: Verfahrensschema UCT-Verfahren (Barjenbuch und Exner, 2009)

Das UCT-Verfahren wurde nach der **University of Cape Town (UCT)** in Südafrika benannt und an der dortigen Universität entwickelt. Bei diesem Verfahren kommt eine vorgeschaltete Denitrifikation zum Einsatz, mit der prinzipiell keine 100%ige Nitrit- bzw. Nitratentfernung erzielt werden kann. Dies führt zu nitrat- bzw. nitrihaltigen Schlämmen. Um den Nitrit- und Nitratgehalt im RS zu reduzieren, wird dieser daher zur Denitrifikation direkt in eine anoxische Zone geleitet. Ein Teil des denitrifizierten Schlammes wird dann aus diesem Becken in ein vorgeschaltetes anaerobes Mischbecken gepumpt, wo auch der Kontakt mit dem zufließenden Abwasser erfolgt. Der Eintrag von Nitrit- bzw. Nitrat durch den Schlamm in die anaerobe Zone wird so minimiert. Gleichzeitig werden auch gelöste leicht abbaubare Substanzen in die anaerobe Zone überführt. Dies ist vor allem für Anlagen mit schwach belasteten Abwässern vorteilhaft, da ausreichend leicht abbaubare Substanzen für eine vermehrte Bio-P zur Verfügung stehen müssen. So entsteht eine optimale Ausnutzung der vorhandenen Nährstoffe. (Bever et al., 1995; Baumann, 2003; Pinnekamp et al., 2007)

In Tabelle 2 sind noch einmal Vor- und Nachteile des UCT-Verfahrens dargestellt.

Tabelle 2: Vor- und Nachteile des UCT-Verfahrens nach (Baumann, 2003; Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)

Vorteile	Nachteile
+ Nitrat-Belastung in anaerober Zone wird reduziert → Leistungsfähigkeit der biologischen Phosphorelimination steigt + Produktion von Schlamm mit guten Absetzeigenschaften + gute Stickstoffelimination + Kompatibel mit MBR + Bei schwach belastetem Abwasser können verbesserte P-Eliminationsgrade erreicht werden	- komplexes Verfahren - Erfordert zusätzliche Rezirkulationssysteme → höherer Förderaufwand - geringerer Feststoffgehalt im anaeroben Reaktor (als bei anderen Verfahren)

2.4.1 Modifiziertes UCT-Verfahren

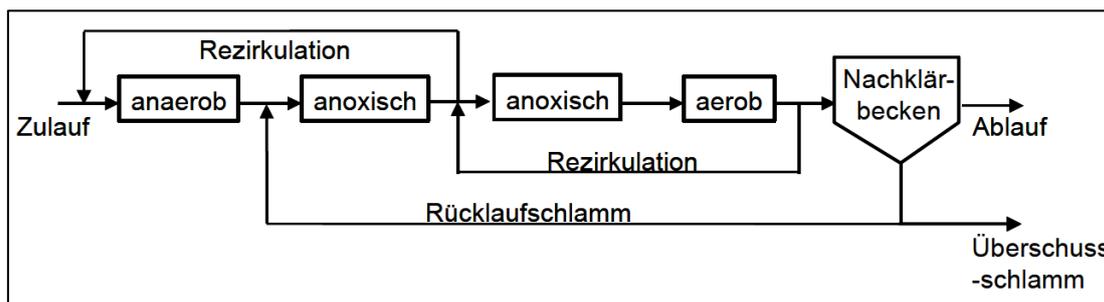


Bild 5: Verfahrensschema modifiziertes UCT-Verfahren (Pinnekamp et al., 2007)

Beim modifizierten UCT-Verfahren wird das anoxisch betriebene Becken nochmals zwei Teilbecken eingeteilt. Dies bewirkt eine größere Sicherheit gegen unerwünschten nitrathaltigen Schlammeintrag in das anaerobe Becken. Dem ersten Denitrifikationsbecken wird nur der Rücklaufschlamm zugeleitet. Unter diesen Bedingungen wird das im RS enthaltene Nitrat schnell und zu einem Großteil denitrifiziert. Aus diesem Becken erfolgt dann die Rezirkulation, von nahezu nitratfreiem belebtem Schlamm, in das vorgeschaltete anaerobe Becken. Die Rezirkulation aus dem Belüftungsbecken wird dem nachfolgenden zweiten Denitrifikationsbecken zugeführt. Dies stellt eine weitgehende Denitrifikation des Abwassers sicher. (Bever et al., 1995; Baumann, 2003; Pinnekamp et al., 2007)

Tabelle 3: Bemessungsparameter des UCT-Verfahrens (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)

<i>charakteristische Bemessungsparameter UCT-Verfahren</i>							
Schlamm- alter [d]	Belebschlamm- konzentration [mg/L]	hydraulische Verweilzeit τ [h]			RS- Zufuhr [% vom Zufluss]	Interne Rezirkulation [%, vom Zufluss]	
		anaerob	anoxisch	aerob		200 -400 (anoxisch)	100 - 300 (aerob)
10 -25	3000 - 4000	1 - 2	2 - 4	4 - 12	80 - 100	200 -400 (anoxisch)	100 - 300 (aerob)

3 Klärwerk Magdeburg/Gerwisch

Die Abwasserreinigungsanlage in Magdeburg/Gerwisch besitzt eine Ausbaugröße von 426.000 Einwohnerwerten und ist somit der Größenklasse 5 einzuordnen. Die Reinigung des mittleren Abwasserzuflusses von 47.000 m³/d (Stand 2015) geschieht über eine mechanische und biologische Reinigungsstufe. Der Stickstoff- und Kohlenstoffabbau wird durch in Kaskadenbauweise errichtete Belebungsbecken gewährleistet. Bei einem schlechten Verhältnis von CSB/TN_b im Zulauf der Anlage werden als Kohlenstoffquelle Produktionsabwässer zugegeben, da diese einen hohen Anteil an organischen Säuren aufweisen. Bei zu hohen Nitratwerten kann zusätzlich eine Dosierung von Essigsäure in die Belebung erfolgen. Eine Phosphorelimination erfolgt durch die Kaskadenbelebungsbecken (modifiziertes UCT-Verfahren) einerseits biologisch und unterstützend durch eine chemische Simultanfällung mit Eisen(III)-chlorid. Auf die Simultanfällung wird jedoch meist nur bei hohen hydraulischen Belastungen, z. B. nach einem Regenereignis, zurückgegriffen, damit ein ausschwemmen des Phosphors vermieden wird und die Ablaufwerte eingehalten werden können.

Weitere allgemeine Informationen zum Klärwerk können aus Anlage 1 entnommen werden.

3.1 Betrachtung der Schlammbehandlung

Die im folgenden Abschnitt verwendeten Werte beziehen sich auf Jahresmittelwerte des Betriebsjahres 2015.

Das Verfahrensschema der Schlammbehandlung im Klärwerk Magdeburg/Gerwisch (Anlage 2) lässt sich in die Schlammeindickung, die Schlammfäulung und die Schlammwässerung einteilen.

Der zu behandelnde Rohschlamm setzt sich aus PS und eingedicktem ÜSS zusammen. Der Primärschlamm (TS ≈ 4,0 %) wird aus dem Schlammtrichter des Vorklärbeckens abgezogen und im Primärschlammeindicker (530 m³) zwischengespeichert. Maßgeblich eingedickt wird der Primärschlamm jedoch in den Schlammtrichtern des Vorklärbeckens. Vom Primärschlammeindicker aus erfolgt dann die Beschickung des Mischschlammbehälters (300 m³). Der Überschussschlamm (TS ≈ 4,3 %) wird je nach Fahrweise aus der Rücklaufschlammleitung entnommen und der Überschussschlammeindickung zugeführt. Die Eindickung erfolgt mittels Seihbandanlagen. Zur Konditionierung des Schlammes wird das Flockungsmittel EUROFLOC K7 zugegeben. Nach der Eindickung wird der Überschussschlamm in den Mischschlammspeicher gepumpt. Das Trübwasser aus der Eindickung wird direkt in den Zulauf der biologischen Reinigungsstufe geleitet. Die Zusammensetzung des Schlammes im Mischschlammbehälter betrug im Jahresmittel (Betriebsjahr 2015) 1/3 PS und 2/3 ÜSS. insgesamt werden pro Tag rund 200 m³ Schlamm eingeleitet. Die Verweilzeit des Mischschlammes (TS ≈ 4,1 %) im Behälter beträgt rund eineinhalb Tage. Zusätzlich erfolgt in den Mischschlammbehälter zur Phosphorausfällung eine Dosierung von 2200 l/d Eisen(III)-chlorid. Die Schlammstabilisierung des Mischschlammes geschieht anaerob im mesophilen Temperaturbereich im Faulbehälter 1 (8.650 m³) der ARA. Die Verweilzeit des

Schlamm betrug im Betriebsjahr 2015 rund 18,5 Tage. Über einem dem Faulturm vorgeschalteten Gegenstromwärmetauscher wird der Mischschlamm auf ca. 40 °C aufgeheizt und anschließend der Faulstufe zugeleitet. Durch Vertikalmischer und Wälzschlammumpfen wird eine Durchmischung des Faulschlammes (TS ≈ 2,4 %) im Schlammbehälter gewährleistet. Das bei der anaeroben Schlammstabilisation entstehende Klärgas hat einen Methangehalt von rund 58 %. Dieses wird zur Strom- und Wärmeproduktion dem BHKW auf dem Gelände des Klärwerks zugeführt oder kann in einem Niederdruck-Klärgasspeicher zwischengespeichert werden. Der stabilisierte Faulschlamm wird zunächst in den Faulschlambunker geleitet und danach weiter in den Faulschlamm Speicher (3.000 m³) gepumpt. Auch in den Faulschlambunker erfolgt eine Dosierung von Eisen(III)-chlorid um freien Phosphor zu binden. Dosierte wurden im Betriebsjahr 2015 rund 550 l/d Eisen(III)-chlorid. Anschließend wird der ausgefaulte Schlamm in die Dünnschlammvorlage (300 m³) gefördert um eine gleichmäßige Beschickung der maschinellen Schlammmentwässerung zu ermöglichen. Zwei Dekanterzentrifugen (je 40 m³/h) entwässern den Faulschlamm auf einen TS-Gehalt von rund 21,50 %. Zur Konditionierung des Schlammes wird das Flockungsmittel EUROFLOC K2-41 zugegeben. Das bei der Entwässerung entstehende Zentratwasser wird über eine Hebeanlage zunächst in den Trüb- und Zentratwasserspeicher (3000 m³) gepumpt und nachfolgend von dort kontinuierlich der Kaskadenbiologie zugeführt. In den Bereich der Hebeanlage wird, um MAP-Inkrustationen aufzulösen, alle zwei bis drei Monate Ameisensäure dosiert. Der entwässerte Schlamm wird in ein Dickschlamm silo (170 m³) geleitet und zur landwirtschaftlichen Verwertung abtransportiert.

3.2 Betrachtung der unkontrollierten MAP-Ausfällung

Aufgrund der gut funktionierenden biologischen Phosphorelimination ist die Schlammbehandlung der ARA in Magdeburg-Gerwisch von schnell wachsenden MAP-Ablagerungen in Bögen, Leitungen und an Aggregaten betroffen. Ursache sind die in Folge der biologischen Phosphatelimination in den Bakterien eingelagerten Polyphosphate. Diese werden aufgrund des anaeroben Milieus in der Schlammstabilisierung von den Mikroorganismen zurückgelöst und bilden dann mit im Schlamm vorhandenen Magnesium- und Ammoniumionen MAP. (Moser, 2014)

Dies führt zu erheblichen Betriebsproblemen insbesondere im Bereich der Faulschlammbehandlung. Die MAP-Kristalle setzen sich an den Rohrwänden fest und führen bei ausbleibenden Gegenmaßnahmen zum vollständigen Verschluss der Leitungen. Dies betrifft vor allem die in Bild 7 hervorgehobenen Faulschlamm- und Zentratwasserleitungen. Zudem kommt es bei der Förderung des Schlammes aufgrund der mitgeführten MAP-Kristalle zu abrasiven Verschleißerscheinungen an Pumpen und Dekantern. Auch am Tauchrührwerk des Trüb- und Zentratwasserspeichers sind MAP-Kristalle zu finden. Bild 6 zeigt die Gestängeführung des im Speicher installierten Tauchrührwerks. Die Folge der Inkrustationen und Verschleißerscheinungen sind kostenintensive und aufwendige Maßnahmen zur Instandhaltung der einzelnen Anlagenteile im Bereich der Faulschlammbehandlung. (Neumann, 2002; Moser, 2014)

Es wurden daher zur Verringerung der Inkrustationen bisher verschiedene Gegenmaßnahmen eingeleitet. Zum einen wird an verschiedenen Stellen der Schlammbehandlung kontinuierlich Eisen(III)-chlorid zugeführt. Dies geschieht zum einen in den Mischschlammbehälter. Zum anderen wurde Ende Februar 2016 damit begonnen

auch in den Faulschlambunker Eisen(III)-chlorid zu dosieren. So soll frei vorhandener Phosphor chemisch gebunden werden und im weiteren Verlauf für eine MAP-Bildung nicht mehr zur Verfügung stehen. Des Weiteren wird im Bereich der Zentratwasserhebeanlage Ameisensäure zugegeben. Dies geschieht um MAP-Ablagerungen in den Leitungen zu lösen. Die Ameisensäure wird automatisch zudosiert, wenn bei der Überwachung in den Leitungen ein erhöhter Anteil an MAP-Inkrustationen festgestellt wird. Auf der Anlage in Gerwisch geschieht dies aller zwei bis drei Monate. Die aufgezeigten Maßnahmen führen jedoch zu einem erhöhten Chemikalienverbrauch, was wiederum eine Zunahme der Betriebskosten zur Folge hat.



Bild 6: Gestängeführung des Zentratspeicherrührwerks (Moser, 2014)

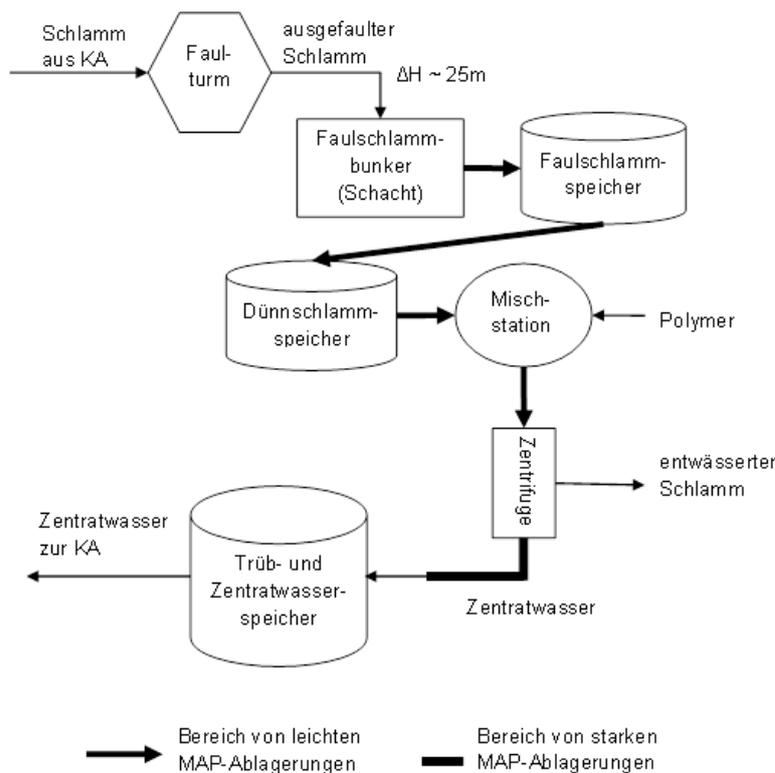


Bild 7: MAP-Ablagerungen in der Schlammbehandlung der ARA Magdeburg-Gerwisch (Neumann, 2002)

Langfristig gesehen, sind die bisher ergriffenen Gegenmaßnahmen wirtschaftlich und betriebstechnisch jedoch nicht sinnvoll. Auch im Rahmen einer Phosphorrückgewinnung sollten langfristig andere Strategien zur Vermeidung der MAP-Ablagerungen gefunden werden. Zum einen würden so die kostenintensiven Instandhaltungsmaßnahmen für Wartungen und Reparaturen wegfallen und ein abrasiver Verschleiß von Anlagen der maschinellen Schlammwässerung würde vermieden. Andererseits würden die Kosten, welche durch den Einsatz der Chemikalien im Bereich der Faulschlammbehandlung entstehen, minimiert werden oder sogar ganz wegfallen. Weiterhin würde bei einer entsprechenden Phosphorrückgewinnung die Phosphat-Rückbelastung in der Anlage sinken. Ein weiterer positiver Nebeneffekt könnten Erlöse sein, die durch den Verkauf des rückgewonnenen Phosphors, bspw. als Düngemittel, zustande kommen. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Kläranlage Berlin-Waßmannsdorf. Diese vermarkten den rückgewonnenen Phosphor in Form eines MAP-Düngers als „Berliner Pflanze“. (DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1, 2013)

(Moser, 2014) untersuchte Möglichkeiten zur Implementierung verschiedener Rückgewinnungsverfahren. Ausführlich betrachtet wurde dabei das auf Kläranlage Berlin-Waßmannsdorf entwickelte Airprex®-Verfahren. Es stellte sich heraus, dass das Verfahren zwar gut in die Anlage integriert werden kann, jedoch mittelfristig nicht wirtschaftlich wäre. Dies hängt auch vom Phosphatrückgewinnungspotential ab. Das Rückgewinnungspotential an Phosphor ist mit 7,8 %, bezogen auf den täglichen Kläranlagenzulauf, noch gering (Moser, 2014). Es wird daher nach Verfahren und Strategien gesucht, das Rückgewinnungspotential zu steigern und die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen. Interessante Ansätze bieten Klärschlammdeintegrationsverfahren oder Verfahren zur P-Rückgewinnung, deren Stoffstrom nicht der Schlamm sondern das Schlammwasser ist. Nachfolgend werden die theoretischen Grundlagen der Verfahrenstechniken dargestellt.

4 Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor

4.1 Ausgangssituation

Der Abwasser-/ Klärschlammweg birgt in Deutschland, aufgrund des theoretisch hohen verfügbaren P-Potentials, das größte Rückgewinnungspotential in sich (Wiechmann et al., 2013; iat - Ingenieurberatung GmbH, 2014). Daher werden Verfahren zur Phosphorrückgewinnung in Zukunft immer wichtiger, nicht nur aufgrund abnehmender Reserven, sondern auch wegen einer gesunkenen landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes. Dieser Entsorgungszweig wird in den nächsten Jahren weiter zurückgehen. Einerseits aufgrund analytisch besser nachweisbarer und potentiell schädlicher Verunreinigungen im KS (Schwermetalle, Spurenstoffe, etc.) und den damit einhergehenden Bedenken der landwirtschaftlichen Abnehmer. Andererseits aber auch wegen den Novellierungen der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) bzw. der Düngemittelverordnung (DüMV) und den damit verbundenen verschärften Grenzwerten für Schadstoffe im KS. (DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1, 2013; Wiechmann et al., 2013) Ab dem Jahr 2025 (Inkrafttreten der neuen Klärschlammverordnung) wird es, nach Verstreichen einer Übergangsfrist, für ARA der GK 4 und 5 (oder bei KS mit Phosphorgehalten von mindestens 20 g P/kg TR) zur Pflicht werden Phosphor zurückzugewinnen (Montag et al., 2015). Parallel dazu endet 2025 dann auch die Möglichkeit der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung für KS aus Kläranlagen der GK 4 und 5 (Montag et al., 2015). (Wiechmann et al., 2013; Roskosch et al., 2014)

In Kläranlagen ergeben sich unterschiedlichste Zulaufkonzentrationen und daraus resultierende Phosphorfrachten, die je nach Anlage zwischen 1,6 g/(E * d) bis 2,0 g/(E * d) liegen können (Lohse et al., 2005; Montag, 2008; ATV/DVWK, 2011). Ca. 10 %, d. h. 0,2 g P/(E*d), verlassen die Anlage über das gereinigte Abwasser (Verbundprojekt ProPhos, 2010; iat - Ingenieurberatung GmbH, 2014). Der restliche Anteil, etwa 90 % der Zulaufmenge, verbleibt im Klärschlamm und kann potenziell zurückgewonnen werden. Dabei können Phosphate, welche durch die biologische P-Elimination im ÜSS gebunden wurden, besser zurückgewonnen werden als mit Metallsalzen ausgefällte Phosphorverbindungen. Hohe Eisengehalte, verursacht durch den Einsatz von Eisensalzen als Fällmittel, wirken sich außerdem negativ auf die Pflanzenverfügbarkeit aus (Wiechmann et al., 2013). Wird eine ARA nur mit biologischer P-Elimination betrieben, vereinfacht sich daher meist die Phosphorrückgewinnung. (Lohse et al., 2005; Verbundprojekt ProPhos, 2010; Wiechmann et al., 2013)

In Deutschland wurde deshalb in den letzten Jahren intensiv geforscht, um Verfahren zu entwickeln die großtechnisch umsetzbar sind. Daraus resultiert eine große Bandbreite an Verfahren, die zwar im Labor- und Technikumsmaßstab erfolgreich umgesetzt wurden, jedoch teilweise großtechnisch nur schwer realisierbar bleiben. Verfahren die schon großtechnisch eingesetzt wurden, sind zurzeit für die meisten Anlagen noch unrentabel. Dies verstärkt wiederum die wissenschaftlichen Anstrengungen und Maßnahmen Verfahren zu entwickeln, die gut implementierbar und wirtschaftlich für ARA sind. (Dimaczek et al., 2012; Roskosch et al., 2014)

4.2 Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen

Grundsätzlich kann Phosphor aus den Stoffströmen des **Faul- bzw. Klärschlammes**, der **Klärschlamm- asche**, den **Schlammwassern** und dem **Kläranlagenablauf** zurückgewonnen werden (Egle et al., 2014a). Die Möglichkeit zur Integration von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung besteht im ARA an folgenden Stellen (Bild 8) (Egle et al., 2014b):

1. Kläranlagenablauf
2. Schlammwasser
3. Rückgewinnung des gelösten Anteils direkt aus dem Faulschlamm
4. Rückgewinnung aus dem nicht eingedickten Faulschlamm
5. Rückgewinnung aus dem eingedickten Faulschlamm
6. entwässertem Klärschlamm
7. Klärschlamm- asche

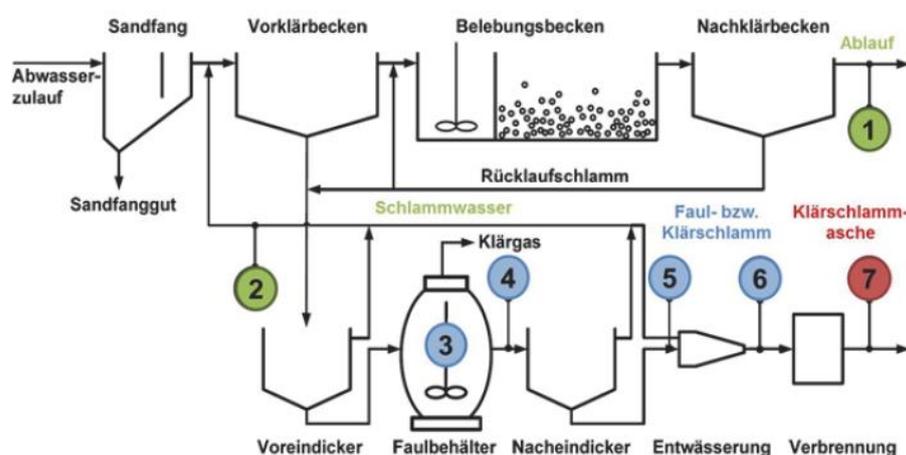


Bild 8: Ansatzpunkte zur Rückgewinnung von P aus dem Abwasser (Egle et al., 2014b)

Die Art, die Effizienz und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind wiederum abhängig von (Egle et al., 2014b):

- der Art der Phosphorelimination in der Kläranlage resp. der Bindungsform des Phosphors
- der Durchsatzmenge bzw. dem Volumenstrom,
- der Phosphorkonzentration,
- dem Rückgewinnungspotential des Verfahrens

Je nach Einsatzort ergeben sich zudem verschiedene Rückgewinnungspotentiale der Verfahren. Das größte Potential für eine Rückgewinnung von P liegt im Klärschlamm bzw. in der Klärschlamm-Mono-Asche. Hier können potentiell bis zu 90 % des im Zulauf der Kläranlage ankommenden Phosphors zurückgewonnen werden (Egle et al., 2014b). Weiterhin besteht die Möglichkeit einer Rückgewinnung von P bereits vor dem Einleiten der menschlichen Ausscheidungsstoffe ins Kanalnetz. Dazu ist eine getrennte Sammlung der flüssigen und festen Stoffströme nötig, bspw. durch eine Urinseparation bzw. NoMix-System. Diese Möglichkeit wird in dieser Arbeit aber nicht dargestellt (iat - Ingenieurberatung GmbH, 2014). (DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1, 2013)

In der Tabelle 4 ist eine Übersicht mit Eigenschaften der Einsatzstellen bezogen auf die Stoffströme dargestellt. Die Eigenschaften Volumenstrom, P-Konzentration und Bindungsform des Phosphors wurden (Egle et al., 2014b) entnommen. Die jeweiligen Angaben zum Rückgewinnungspotential sind den einzelnen Quellen entnommen.

Tabelle 4: Eigenschaften der Einsatzstellen von P-Rückgewinnungsverfahren verändert nach (Egle et al., 2014b)

	Stoffstrom	Volumenstrom	P-Konzentration	Bindungsform P	max. P-Rückgewinnungspotential bezogen auf Zulaufrecht der ARA						
					(Remy und Kabbe, 2013)	(Her-mann, 2014)	(Schaum und Cornel, 2014)	(Montag, 2008)	(Egle et al., 2014b)	(Egle et al., 2014a)	
1	Kläranlagen-ablauf	200 L/(EW * d)	< 5 mg /l	gelöst	-	-	-	max. 55 %	max. 50 %	15 - 40 %	
2	Schlammwasser	1 - 10 L/(EW*d)	10 - 300 mg/l	gelöst	20 - 50 %*	10 - 70 %*	10 %	max. 50 %	10 - 30 %		
3	Rückgewinnung des gelösten Anteils direkt aus Faulschlamm	1,6 kg/(EW*d)	1,4 g/ kg FS	gelöst/ biologisch und chemisch gebunden	10 - 50 %*	10 - 70 %*	ca. 90 %	-	ca. 90 %	< 50 % bei nasschem. Verfahren; 50 - 60 % bei nassoxidat. Verfahren	
4	Rückgewinnung aus dem nicht eingedickten Faulschlamm	1,6 kg/(EW*d)	1,4 g/ kg FS	gelöst/ biologisch und chemisch gebunden				-			
5	Rückgewinnung aus dem eingedickten Faulschlamm	0,6 kg/(EW*d)	4 g/ kg FS	biologisch und chemisch gebunden	-						
6	entwässertem Klärschlamm	0,2 kg/(EW*d)	12 g/ kg FS	biologisch und chemisch gebunden	-	-	-	ca. 90 %			
7	Klärschlamm- asche	0,03 kg/(EW*d)	60 - 100 g/kg TS	chemisch gebunden	>80%	>80 %	ca. 90 %	ca. 90 %	ca. 90 %		60 - 85 % Monoverbrennung; 60 - 70 % nasschem. Verfahren

Anm: * Nur nach Lösung von P mittels Säuren; ohne Zusatz von Säuren < 30 % in Bio-P Kläranlagen

Außerdem können die Verfahren mit Hilfe folgender Unterscheidungsmerkmale voneinander abgegrenzt werden (Dimaczek et al., 2012):

- verwendete Ausgangsstoffe (Schlammwässer, Kläranlagenablauf, Klärschlamm, Klärschlamm-asche)
- Prozessführung (Kristallisation, Säureaufschluss, thermischer Aufschluss)
- P-Rückgewinnungseffizienz
- den erzeugten Produkten (Calciumphosphat, MAP und andere)
- Betriebsmittelbedarf und Komplexität des Verfahrens
- Notwendige Betriebsführung der Kläranlage (z. B. biologische P-Elimination)

Des Weiteren stellen sich folgende Anforderungen an das Verfahren, damit eine großtechnische Umsetzung sinnvoll erscheint (Dimaczek et al., 2012; Egle et al., 2014b):

- Gute Pflanzenverfügbarkeit des gewonnenen Produktes
- Schadstoffentfrachtung → umweltverträgliches Produkt
- Zulassungs- und Kennzeichnungspflicht des Produktes nach DüMV
- Entsorgungspflicht für Rückstände
- Geringer Ressourcen- und Energieaufwand (Umweltauswirkungen)
- Wirtschaftlichkeit/Betriebswirtschaftlichkeit der Anlagen

Es ist jedoch zu erwarten, dass diese Anforderungen untereinander ein großes Konfliktpotenzial beinhalten. Unbedingt beachtet werden muss außerdem, dass die Verfahren je nach technologischem Ansatz in ihrem Wirkungsgrad und ihrer Wirtschaftlichkeit, abhängig von den speziellen lokalen Gegebenheiten einer Kläranlage, schwanken und deshalb immer am Standort abgewogen werden sollte, welches Verfahren sich am besten implementieren lässt. (Dimaczek et al., 2012; Egle et al., 2014b)

Nähere Beschreibungen der in Tabelle 5 gezeigten Verfahren, für viele aber nicht alle Prozesse zur P-Rückgewinnung, und der in Tabelle 4 dargestellten Stoffströme finden sich u. a. in (Pinnekamp et al., 2007; Montag, 2008; Dimaczek et al., 2012; Egle et al., 2014a; Egle et al., 2014b; iat - Ingenieurberatung GmbH, 2014)

Tabelle 5: Übersicht einiger P-Rückgewinnungsverfahren (P-Rückgewinnung aus Schlammwasser und Ablauf (grün), Klärschlamm(blau) und Klärschlammasche (rot)) (Egle et al., 2014a)

	Verfahren	Technologischer Ansatz
1	REM-NUT®	Ionentauscher, MAP-Fällung
2	DHV Crystalactor	Kristallisation, CaP
2	Ostara Pearl Reactor®	Kristallisation, MAP
2	PRISA	Mechanische P-Rücklösung, Fällung
2	P-Roc	Kristallisation an Calcium-Silikat-Hydrat (CSH)
3	AirPrex®	MAP-Fällung des gelösten P-Anteil im Faulschlamm
4	Seaborne®	Nasschemischer Aufschluss, sulfidische Schwermetallentfernung, MAP-Fällung
4	Stuttgarter Verfahren	Nasschemischer Aufschluss, Eisen- und Schwermetallkomplexierung, MAP-Fällung
5	AquaReci®	Superkritische Wasseroxidation (SCWO), basischer Aufschluss der Asche, CaP-Fällung
5	PHOXNAN	Saurer Aufschluss, Nassoxidation, Ultra- und Nanofiltration. MAP-Fällung
6	MEPHREC	Metallurgisches Verfahren, Schlackebad (? 2000 °C)
7	Ash Dec®	Thermochemische Aschenentfrachtung
7	LEACHPHOS®	Nasschemischer Aufschluss, keine gezielte Schwermetallentfrachtung, CaP-Fällung
7	PASCH	Nasschemischer Aufschluss, gezielte Schwermetallentfrachtung (flüssig-flüssig-trennung), CaP-Fällung
7	RecoPhos®	Nasschemischer Aufschluss mit Phosphorsäure, Pelletierung
7	SESAL-Phos	Nasschemischer Aufschluss, basische Behandlung, CaP-Fällung
7	Düngemittelindustrie	Nasschemischer Aufschluss mit Schwefelsäure, Pelletierung
7	Thermophos®	Thermoelektrisch, reines P4 als Endprodukt

4.3 Stand der internationalen Forschung

Auch international steigt das Interesse an einer Phosphorrückgewinnung auf ARA. Dieses Kapitel soll einen kurzen Überblick über einige ausgewählte Verfahren geben, deren Potential zur Rückgewinnung derzeit erforscht wird. Die Technologien wurden bisher nur in labortechnischem Maßstab untersucht, besitzen aber teilweise hohe Rückgewinnungspotentiale. In der Forschung befindliche Verfahren und Technologien zur Phosphorrückgewinnung, die nachfolgend nicht dargestellt werden, sind z. B. Granulierte

Eisenhydroxide (GEH) (Sperlich, 2010) oder das Magnetseparator-Verfahren (Drenkova-Tuhtan et al., 2013)

In (Pitakteeratham, 2014) wurde die Phosphorrückgewinnung durch Ionenaustausch mit Hilfe einer grenzflächenaktiven Substanz in Laborversuchen getestet. Die grenzflächenaktive Substanz ist hier Zirconium-Sulfat (ZS). Zirconium-Sulfat ist ein mesoporöses Material und kann, nach entsprechender Aufbereitung, in Form von Zirconium-Sulfat Mizellen zur Phosphorrückgewinnung verwendet werden. Dazu wird das phosphorreiche Wasser mit dem zu Pulver aufbereitetem Zirconium-Sulfat versetzt. Die Phosphorverbindungen lagern sich dann am Zirconium-Sulfat an. Nach Filtration der Lösung kann der phosphorhaltige ZS-Rückstand mit einer Lauge, z. B. Natriumhydroxid, versetzt werden. Bei pH-Werten über 13,3 löst der Phosphor sich zurück. Dabei wurde eine Beladung von 114 mg P/g ZS erreicht und es konnten bis zu 85 % des im Wasser vorhandenen Phosphors entfernt werden. Dieses Verfahren weist ein hohes Rückgewinnungspotential auf, ist aber aufgrund der begrenzten Anzahl der Wiedernutzungen des ZS-Pulvers und der komplexen Verfahrenstechnik derzeit noch unwirtschaftlich und nicht sinnvoll für eine großtechnische Phosphorrückgewinnung. (Pitakteeratham, 2014)

(Xie et al., 2014) stellt zur Rückgewinnung von Phosphor aus Faulschlammwasser ein hybrides Verfahren vor, welches Vorwärts-Osmose (VO) und Membrandestillation (MD) verbindet. Diese Verfahrenskombination ermöglicht einerseits eine Wasseraufbereitung und andererseits eine Phosphorrückgewinnung in Form von Struvit. Die Vorwärts-Osmose konzentriert Orthophosphat und Ammonium in der zugeführten wässrigen Lösung auf, während Magnesiumionen aus der „Draw Solution“ durch Umkehrosmoste Prozesse in die Lösung diffundieren. Dadurch erhöht sich die Magnesiumionenkonzentration, in der mit Phosphor und Ammonium angereicherten Lösung. Zeitgleich diffundieren Protonen aus der mit P und NH_4 angereicherten Lösung in die „Draw Solution“. Dies bewirkt einen Anstieg des pH-Wertes in der Ausgangslösung. Die Anreicherung der Protonen und der daraus resultierende pH-Wert Anstieg schaffen so die Voraussetzungen für die Struvitfällung. Im weiteren Verlauf dann durch die Membrandestillation sauberes Wasser erzeugt. Verschmutzungen in den Membranen können durch Spülvorgänge entfernt werden, was sich jedoch bei längerem Gebrauch der MD negativ auf die Durchlässigkeit der Membranwände auswirkt. Zur Rückgewinnungseffizienz des Verfahrens wurde jedoch keine Aussage getroffen. (Xie et al., 2014)

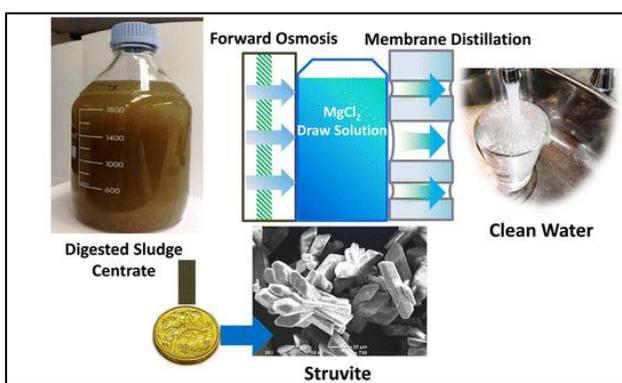


Bild 9: vereinfachte bildhafte Darstellung des hybriden Vorwärts-Osmose-Membrandestillation-Verfahrens (Xie et al., 2014)

5 Rücklöseverhalten von Phosphor aus Überschussschlämmen

Abhängig vom auf der ARA angewendeten Verfahren zur Phosphorelimination kommt Phosphor im Klärschlamm entweder chemisch gebunden vor, bspw. als Eisen- oder Aluminiumphosphat, oder er wird im Zuge der vermehrten Bio-P in den Zellen der PAO als Polyphosphat angereichert und gespeichert (siehe Kapitel 2.2). Chemisch gebundene Phosphoranteile werden in keinem signifikanten Maße, auch nicht durch biologische Vorgänge, aus dem Schlamm freigesetzt (Montag, 2008).

Phosphor, welcher durch die vermehrte Bio-P in den Überschussschlamm überführt wurde, kann durch biologische Umkehrvorgänge zu einem gewissen Teil wieder in das Schlammwasser zurückgelöst werden. Die biologische Phosphatrücklösung geschieht dabei aufgrund eines Wechsels von anaeroben zu aeroben bzw. von aeroben zu anaeroben Milieubedingungen. Durch die PAO kommt es dann zur erneuten Abgabe der zuvor aufgenommenen Phosphate.

Die gezielte Schaffung anaerober Bedingungen kann deshalb für eine Phosphorrückgewinnung genutzt werden, um gespeicherte Polyphosphate aus dem Bio-P-Überschussschlamm ins Schlammwasser zu überführen. Dies spielt vor allem bei den Verfahren eine Rolle, die Phosphor aus der flüssigen Phase zurückgewinnen. Beim PRISA-Verfahren wird im Bereich der Schlammbehandlung ein statischer Eindicker so betrieben, dass eine gezielte und erhöhte Phosphatrücklösung stattfindet. Das im Schlammwasser gelöste Phosphat kann anschließend in einer nachfolgenden Verfahrensstufe zurückgewonnen werden. Damit möglichst hohe Konzentrationen an gelösten Phosphaten im Schlammwasser erreicht werden, ist folglich eine überwiegend biologische P-Elimination erforderlich. Zudem sollten im anaeroben Eindicker strikt anaerobe Bedingungen vorherrschen da Sauerstoff, Nitrit und Nitrat die Aufnahme von leicht abbaubarem Substrat hemmen und damit die Rücklöseprozesse negativ beeinflussen. Außerdem sollte eine gezielte, periodische vertikale Durchmischung des Schlammes im Eindicker vorgenommen werden. Das in unteren Schlammschichten vorhandene anaerobe Milieu führt zwar zur Abgabe von Phosphaten durch die PAO, jedoch gelangen die Phosphate aufgrund ausbleibender Turbulenzen nicht in den Überstand. Die Phosphatverbindungen würden in den unteren Schlammschichten verbleiben. Eine Durchmischung gewährleistet, dass die in den unteren Schlammschichten gelösten Phosphate ins Überstandwasser überführt werden. Insgesamt hängt die Effizienz einer biologischen Rücklösung von eingelagertem Phosphat im Eindicker immer von mehreren Faktoren ab. (Pinnekamp et al., 2007; Montag, 2008)

Wichtige Einflussfaktoren auf die Rücklösung sind (Pinnekamp et al., 2007; Montag, 2008; Verbundprojekt ProPhos, 2010):

- Anaerobe Kontaktzeit/Verweilzeit
- Menge und Qualität des leicht abbaubaren organischen Substrats
- pH-Wert
- Temperatur
- TS-Gehalt des Schlammes
- Einsatz von chemischen Fällmitteln

5.1 Einfluss der Verweilzeit

In (Lohse et al., 2005) wurden verschiedene Rücklöseversuche in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren durchgeführt. Zudem wurden die Versuche Vergleichsweise mit Schlämmen von ARA ohne und mit Simultanfällung durchgeführt. Die in diesen Versuchen festgestellten optimalen Verweilzeiten lagen im Mittel im Bereich von drei bis vier Tagen, wobei sich wegen unterschiedlichen Einflussfaktoren (Temperatur, Substratzugabe, TS-Gehalt ÜSS, Verweilzeit, Fällmitteleinsatz) Abweichungen zum Durchschnittswert ergaben. Niedrigere Verweilzeiten von etwa zwei Tagen wurden vereinzelt bei ÜSS der ARA mit Simultanfällung festgestellt. (Lohse et al., 2005)

In (Pinnekamp et al., 2007) finden sich Versuche zur Polyphosphatrücklösung aus nicht eingedicktem ÜSS einer halbtechnischen Versuchsanlage, in der Phosphor ausschließlich mit einer vermehrten Bio-P entfernt wurde. Im Vorversuch hierzu wurden verschiedene Mischungsverhältnisse (ÜSS : PS) von ÜSS zu PS eingestellt (1:0; 1:1; 2:1; 1:2; 0:1). Die Versuche erstreckten sich jeweils über fünf Tage. Zudem wurden die drei unterschiedlichen Mischvarianten statische Eindickung, permanentes Mischen und tägliches kurzes Durchmischen untersucht. Die mit Abstand höchsten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösungen werden in täglich kurz durchgemischtem reinem Überschussschlamm erzielt (siehe Bild 10). Der TS-Gehalt liegt hier bei rund 0,5 % TS. Die statische Eindickung erzielte für alle TS-Verhältnisse bzw. Schlammverhältnisse die geringsten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im ÜSW. Die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im ÜSW vom permanentem Mischen bzw. kurzem Durchmischen fielen im Vergleich dazu mindestens um den Faktor 5 höher aus. Die Ergebnisse der Versuche wurden später als Grundlage für eine halbtechnische Versuchskläranlage zur Phosphorrückgewinnung genutzt, in welcher Phosphor dann mittels PRISA-Verfahren zurückgewonnen wurde. Die signifikanteste Erhöhung der Phosphatphosphor-Rücklösung aus dem ÜSS wurde bei einer Eindickzeit von drei Tagen und einmaligem Durchmischen je Tag erreicht. Der im Voreindicker der PRISA-Straße mehr als in der Referenz-Straße zurück gelöste Phosphor betrug im Mittel 22,8 % statt 3,5 % und stellt die zusätzlich rückgewinnbare Phosphatfracht des entwickelten Rückgewinnungsverfahrens dar. (Pinnekamp et al., 2007)

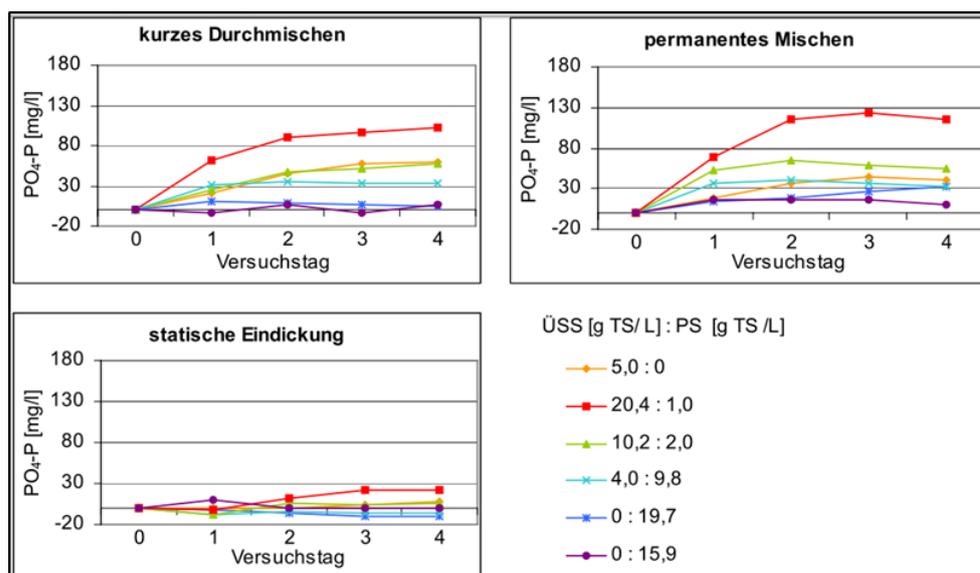


Bild 10: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach den drei Schlammeindickvarianten (Pinnekamp et al., 2007)

5.2 Einfluss der Temperatur

Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die biologische Rücklösung finden sich in (Lohse et al., 2005). Verglichen wurden wieder ÜSS von ARA mit und ohne Simultanfällung. Hier wurden in Abhängigkeit der Verweilzeit thermophile, mesophile und psychrophile (untemperiert) Bedingungen untersucht. Für ÜSS ohne Simultanfällung bei psychrophiler Betriebsweise, im Versuch 15 °C, erfolgte im Vergleich zur mesophilen (35 °C) Betriebsweise an den ersten beiden Tagen eine langsamere Rücklösung des Phosphates aus Bio-P-Überschussschlamm. Bei beiden Ansätzen wurde das Maximum der P-Konzentrationen nach ca. vier Tagen erreicht und lag bei ca. 100 mg/l. Das ermittelte maximale Rückgewinnungspotential ist jedoch bei beiden Ansätzen nach drei bis vier Tagen gleich hoch. Eine Erhöhung der Temperatur bis in den thermophilen Bereich (55 °C) führte zu keiner höheren Rücklösung. Die Anfangskonzentration des gelösten Phosphates war bereits zu Beginn des thermophilen Versuchs sehr hoch. Die Konzentration ließ sich jedoch nicht weiter erhöhen und blieb mit ca. 80 mg/l relativ konstant (siehe Bild 11). Für ÜSS aus Anlagen mit Simultanfällung ergab sich analog zum ÜSS der ARA ohne Simultanfällung ein schnellerer Anstieg der Konzentration bei mesophiler Betriebsweise. Die im Filtrat gemessenen Phosphat-Konzentrationen der ÜSS aus ARA mit Simultanfällung lagen signifikant unterhalb der festgestellten Konzentrationen der ARA ohne Simultanfällung. Das P-Rückgewinnungspotential lag im Vergleich mit ARA ohne Simultanfällung auch nur bei ca. 10 %. (Lohse et al., 2005)

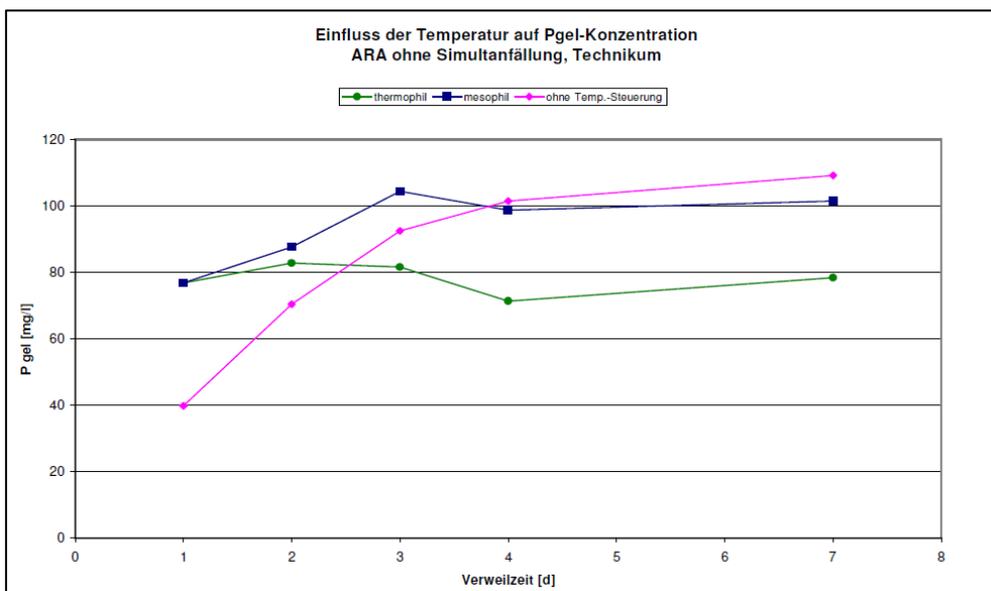


Bild 11: Verlauf der P_{gel}-Konzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen (ARA ohne Simultanfällung), Technikumsversuch (Lohse et al., 2005)

Des Weiteren verweist (Montag, 2008) auf (Kunst, 1991). Ziel der Versuche war es, eine Optimierung der Phosphatrücklösung im Anaerobbecken der Belebungsstufe zur Verbesserung der biologischen Phosphorelimination zu erreichen. Hier wurden im Bereich von 5 °C, 10 °C, 15 °C und 20 °C Rücklöseversuche mit Zugabe von Essigsäure, Propionsäure und Milchsäure. Die Ergebnisse waren, zitiert nach (Montag, 2008): „Die Absenkung der Temperatur von 20 °C auf 15 °C ergab keinen signifikanten Einfluss auf die Phosphatrücklösung. Bei 10 °C ist eine Verminderung der Rücklösung nach fünf Stunden Versuchsdauer bei Essigsäure um 10 %, bei Propionsäure um 22 % und bei

Milchsäure um 52 % feststellbar. Nach fünf Stunden bewirkt eine Temperatur von 5 °C für alle untersuchten Säuren etwa eine Halbierung der Rücklösung bezogen auf die Rücklösung bei 15 °C. Nach 24 bzw. 36 Stunden sind die bei 10 °C, 15 °C und 20 °C absolut rückgelösten Phosphatfrachten gleich. Lediglich bei 5 °C ist eine nachhaltige Verminderung der rückgelösten Phosphatmenge von 10 % verglichen mit der Rücklösung bei 20 °C feststellbar.“ (Montag, 2008)

In (Montag, 2008) finden sich zudem Verweise auf (Jardin, 1995). Hier wurde in Standversuchen der Einfluss der Temperatur auf die Rücklösegeschwindigkeit untersucht. Auch diese Ergebnisse des Versuchs bestätigen eine Abhängigkeit von der Temperatur, zitiert nach (Montag, 2008): *„In Abwesenheit von direkt verwertbarem Substrat wurde eine 90 %ige Polyphosphathydrolyse bei 55 °C nach 2,5 Stunden und bei 10 °C erst nach über 12 Tagen erreicht.“* (Montag, 2008)

Insgesamt kommen alle Untersuchungen zum gleichen Ergebnis und bestätigen die Annahme, dass die bei der Phosphatrücklösung ablaufenden biologischen Prozesse temperaturabhängig sind. Durch eine Temperaturerhöhung wird jedoch keine Steigerung der absoluten Phosphatkonzentration erreicht.

5.3 Einfluss der Substratzugabe

In (Lohse et al., 2005) konnte in Technikumsversuchen durch Zugabe von Natriumacetat als zusätzliche Kohlenstoffquelle eine Steigerung der Phosphatrücklösung nachgewiesen werden. Die Untersuchungen zur Rücklösung fanden unter Zudosierung von Primärschlamm, die Anteile betragen 0 %, 25 %, 50 % und bei ARA mit Simultanfällung zudem 100%. Die Ergebnisse brachten hervor, dass allgemein eine vermehrte Rücklösung des Phosphatanteils aus dem ÜSS möglich ist, die absoluten Konzentrationen im Rücklösereaktor jedoch nicht erhöht werden konnten. Zudem wurde ein marginal schnellerer Umsatz des in den Zellen des ÜSS eingelagerten Phosphates beobachtet. Da in den Untersuchungen mesophile Bedingungen herrschten und mehr PS zugegeben wurde, als üblicher Weise in kommunalen ARA anfällt (ca. 8 %), können die Versuchsergebnisse nicht direkt auf die Praxis übertragen werden. Der Referenzschlamm (ÜSS) ohne Zugabe von PS lagerte zudem eine Woche länger als die Ansätze mit Zugabe von PS, was wiederum Auswirkungen auf die Zusammensetzung des ÜSS und die biologische Rücklösung hat. (Lohse et al., 2005)

Versuche zur anaeroben Phosphatrücklösung aus Überschussschlamm einer Kläranlage ohne gezielte Phosphorelimination von (Horn und Londong, 2006) im Labormaßstab ergaben, dass bei einem Essigsäuregehalt von 200 mg/l eine um 10 – 15 % höhere Rücklösung erreicht wurde, als in einer Versuchsreihe ohne Zudosierung von leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen. Der pH-Wert war dabei stets > 6. Weiterhin wurde durch die Essigsäuredosierung in den ersten 6 Stunden eine stärkere Rücklösung erreicht als ohne Essigsäuredosierung. Nach 24 Stunden ist die Rücklösung mit Essigsäure immer noch um ca. 8%. Die maximal erreichten Rücklösegrade betragen dabei ca. 28 % mit Essigsäure und 20 % ohne Essigsäure. Durch die Zudosierung konnte insgesamt rund ein Drittel mehr Phosphat freigesetzt werden. In einem weiteren Versuch mit Bio-P-Schlamm einer Versuchsanlage konnten die Rücklöseergebnisse noch verbessert werden. Unter Essigsäureeinsatz wurden die pH-Werte von pH 4 und pH 6 eingestellt. Die Rücklöseraten ergeben sich zu 47 % für pH 4 und 29 % für pH 6. (Horn und Londong, 2006)

(Verbundprojekt ProPhos, 2010) untersuchte verschiedene Schlämme verschiedener Kläranlagen auf ihre Phosphorrücklösegeschwindigkeit und -menge. Die Schlämme, je nach ARA ÜSS oder RS, stammen aus Anlagen, die mit einer erhöhten Bio-P und teilweise auch mit einer chemische Fällung betrieben wurden. Als leicht verwertbare Substrate wurden Essigsäure und der Überstand einer PS-Versäuerung zugegeben. Dabei wurden Auswirkungen auf die Rücklösegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Substratmenge und -qualität untersucht. Die Versuche zur Abhängigkeit der Substratmenge wurden dabei mit RS und nur mit dem Überstand der PS-Versäuerung durchgeführt. Dabei wurden unabhängig von der Substratmenge schon nach einer Kontaktzeit von bis zu 2 Stunden Rücklöseraten von über 80% erzielt. Zur genaueren Ermittlung der Einflüsse der Substratqualität auf das P-Rücklösungsverhalten wurden zum Vergleich an ÜSS die PS-Versäuerung und Essigsäure zugegeben. Die Dosierung der Substrate (2 mg CSB/mg $P_{\text{rücklösbar}}$) erfolgte nicht unmittelbar nach Ansetzen der Versuche, sondern mit einer Zeitverzögerung von etwa einem Tag. Vor der Substratzugabe wurden dabei schon hohe Rücklösegrade von 50 % festgestellt. Mit Essigsäure konnten dabei die besseren Ergebnisse erzielt werden (beispielhaft Bild 12). Die Zugabe der PS-Versäuerung hingegen führte in den Versuchen aufgrund eines hohen Calcium-Anteils im PS wahrscheinlich zu einer Ausfällung von Phosphor und beeinträchtigte damit den Wirkungsgrad der Rücklösung. Die Ergebnisse zeigten insgesamt, dass die zur Verfügung gestellte Substratmenge in erster Linie die P-Rücklösungsgeschwindigkeit beeinflusst. Neben der Substratart und -menge hat auch der „Füllungsgrad“ des Phosphatspeichers einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit. Sind die Speicher der Bakterien „gefüllten“, geben diese bereits ohne zusätzliche Unterstützung allein durch den Ausschluss von Sauerstoff sind Phosphate ab. Demgegenüber wurde eine verzögerte Abgabe bei einem nur sehr geringen Speicheranteil eindeutig festzugestellt. (Verbundprojekt ProPhos, 2010)

Zusammenfassend hat die Zugabe von leicht verfügbarem Substrat (z. B. Essigsäure) einen positiven Einfluss auf die Phosphatrücklösung. In Abhängigkeit von der Qualität, der Menge des Substrates und auch vom pH-Wert können hierbei verschiedene Wirkungsgrade erzielt werden. Prinzipiell ist dabei die Zusammensetzung des Schlammes sowie die vorher aufgenommene Menge an Phosphat („luxury uptake“) zu berücksichtigen, da nur diese für eine Rücklösung zur Verfügung steht.

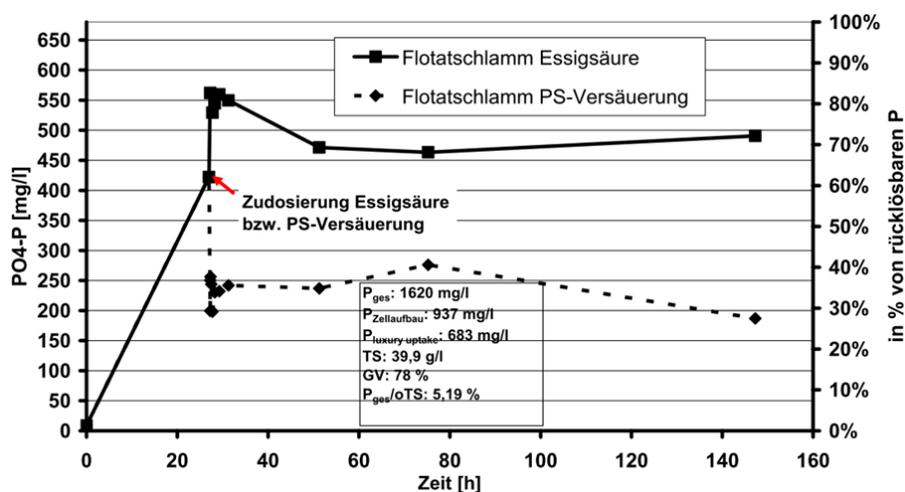


Bild 12: Langzeitrücklösungsversuch 1 in Abhängigkeit der Substratart (Verbundprojekt ProPhos, 2010)

6 Desintegration von Klärschlamm

6.1 Effekte und Einsatzbereiche

Im Rahmen der Nährstoffrückgewinnung, insbesondere von Phosphor, rücken mehr und mehr Verfahren in den Vordergrund, die eine Rückgewinnung wirtschaftlich sinnvoller machen und die angestrebte Rückgewinnung von Nährstoffen begünstigen.

Bei der Klärschlamm-Desintegration geht es im Wesentlichen darum, Zellinhaltsstoffe, die einem biologischen Abbau bislang nicht zur Verfügung standen, freizusetzen und bioverfügbar zu machen. Die Zerstörung der Zellwände erfolgt chemisch, thermisch oder physikalisch. Die Anreicherung der Zellsubstanzen im Schlammwasser und die damit verbundenen erhöhte Bioverfügbarkeit führen zu einem weitergehenden anaeroben Abbau organischer Stoffe. Dies steigert wiederum die Gasausbeute in der Faulung. Der Schlamm wird zudem stärker stabilisiert bzw. mineralisiert. Vorteilhaft ist außerdem, dass es im Zuge der Zerstörung der Zellen zu einer Freisetzung des physiologisch gebundenen Phosphors und des Phosphors vom „luxury uptake“ kommt. Diese gehen in die wässrige Phase über. Der Phosphor kann dann im Anschluss mit verschiedenen Verfahren zurückgewonnen werden. Dementsprechend ist ein Aufschluss von Klärschlamm ein Teilschritt vieler Verfahren zur P-Rückgewinnung. (ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6, 2003; ATV/DVWK, 2015b)

(ATV/DVWK, 2015b) charakterisiert die Desintegration von Klärschlamm wie folgt: *„Die Klärschlamm-Desintegration wird als die Zerkleinerung von Klärschlämmen durch die Einwirkung äußerer Kräfte (physikalisch, chemisch, biologisch) definiert. Sie führt von der Auflösung der Flockenstruktur bis zum Aufschluss der im Schlamm enthaltenen Mikroorganismen und Partikel“.*

Zusammenfassung wichtiger Einflüsse der Klärschlamm-Desintegration (ATV/DVWK, 2015b):

- **Steigerung der Gasausbeute** infolge besserer Bioverfügbarkeit organischer Substanzen → durch weitergehenden Abbau der organischen Inhaltsstoffe höhere Abbaugrade/Faulgasausbeuten bei gleichen Verweilzeiten bzw. durch beschleunigte aerobe/anaerobe Abbauprozesse identische Abbaugrade in kürzeren Verweilzeiten
- **Verminderung der KS-Menge** aufgrund des weitergehenden organischen Substratabbaus durch Mikroorganismen → geringere KS-Entsorgungskosten
- **Verbesserung des Entwässerungsverhaltens** durch veränderte Partikelstruktur und in einigen Fällen Auflösung der stark wasserbindenden Biopolymeren (EPS) → Anpassung des eingesetzten pFM erforderlich
- **alternative Kohlenstoffquelle** Desintegrat (desintegrierte KS) bei ungünstigem C:N-Verhältnis im Zulauf der Belebungsanlage
- **Nährstofffreisetzung (P, N, C)** durch Aufschluss → Transport der Nährstoffe in die wässrige Phase; zudem Nährstoffanreicherung im Schlammwasser durch weitergehenden Abbau organischer Substanzen
- **Bekämpfung von Schaum, Bläh- und Schwimmschlamm** durch Aufbruch der fadenförmigen Strukturen → einerseits bessere Nährstoffaufnahme Organismen in Belebung, andererseits durch Aufbruch der Fadenbakterien entgegenwirken einer möglichen Ursache von Schaum, Bläh- und Schwimmschlamm; Beeinflussung schwimmschlamm- und schaubildender Eigenschaften (EPS, Tenside) um

Verbesserung des Absatzverhaltens bzw. vermindern der Schaumneigung zu bewirken

Des Weiteren spielen Aspekte wie die technische Realisierbarkeit, die Beeinflussung des Kläranlagenbetriebs, der spezifische Energiebedarf und die Wirtschaftlichkeit der Klärschlamm-desintegrationsverfahren eine Rolle. Je nach ARA sollte abgewogen werden, welches Desintegrationsverfahren zum Einsatz kommt und an welcher Stelle der Anlage es integriert wird. Abhängig vom Einsatzort können verschiedene Ziele mit der Desintegration erreicht werden. Eine ausführliche Tabelle mit Einsatzorten und Zielen kann (ATV/DVWK, 2015b) entnommen werden. Ein Auszug für ÜSS mit Einsatzorten und Zielen wurde in Tabelle 6 dargestellt und steht im Zusammenhang mit der unteren Bild 13. (ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6, 2000)

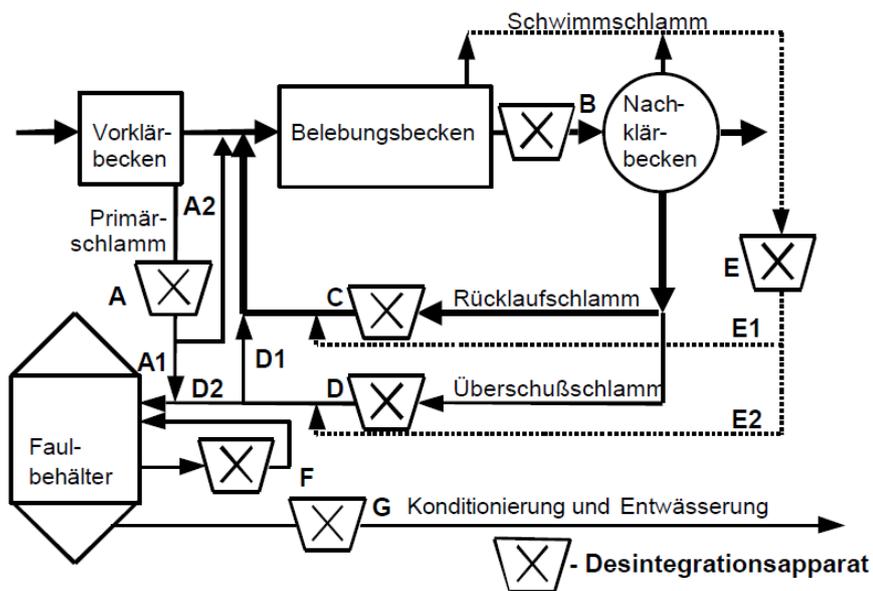


Bild 13: Mögliche Einsatzorte der Klärschlamm-desintegration (ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6, 2000)

Tabelle 6: Einsatzorte und Ziele der Desintegration für Überschussschlamm nach (ATV/DVWK, 2015b)

Behandelter Schlammstrom	Einsatzort	Ziele
Überschussschlamm	D1	<ul style="list-style-type: none"> - Verminderung der Klärschlammmenge - Optimierung der Denitrifikation - Bekämpfung von Blähschlamm, Schwimmschlamm und Schaum in der Belebung
	D2	<ul style="list-style-type: none"> - Steigerung der Gasausbeute - Verminderung der Klärschlammmenge - Bekämpfung von Schwimmschlamm und Schaum in der Faulung - Verbesserung des Entwässerungsverhaltens - Freisetzung von Nährstoffen

Grundsätzlich ist zu beachten, dass die Desintegrationsverfahren in der Praxis aus wirtschaftlichen Gründen selten zur Optimierung der Denitrifikation eingesetzt werden, da ein Einsatz vor oder bei der Faulung sinnvoller erscheint. Auch sekundäre Effekte wie die Rücklösung von Nährstoffen in der Belebung sollten nicht unterbewertet werden. Allgemein ist der Aufschluss von ÜSS effektiver als der Aufschluss von PS, weshalb i.d.R. meist nur der ÜSS behandelt wird. Weil Nährstoffe (insbesondere P) sowohl im PS als auch im ÜSS vorhanden sind, sollte in Anbetracht einer hohen Nährstoffrückgewinnung die Behandlung des gesamten Schlammes angestrebt werden. Die Desintegration geschieht sinnvoller Weise unmittelbar vor dem Rückgewinnungsprozess, wenn die Nährstoffrückgewinnung im Vordergrund steht. (ATV/DVWK, 2015b)

6.2 Klärschlamm-desintegrationsverfahren

Ein Aufschluss von Klärschlamm kann mit verschiedensten Verfahren erreicht werden. Allgemein können sie nach ihrem Wirkprinzip unterschieden werden in physikalische, chemische und biologische Verfahren. Zudem ist eine Kombinationen verschiedener Verfahrensvarianten möglich. Die untere Bild 14 stellt eine Übersicht mit den Desintegrationsverfahren und deren Unterteilung nach deren Wirkprinzipien dar. Ausführlichere Beschreibungen der Verfahren können (ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6, 2000; ATV/DVWK, 2015b) entnommen werden. In diesem Abschnitt wird lediglich das Pondus-Verfahren näher erläutert, da es für die praktischen Versuche angewandt wurde.

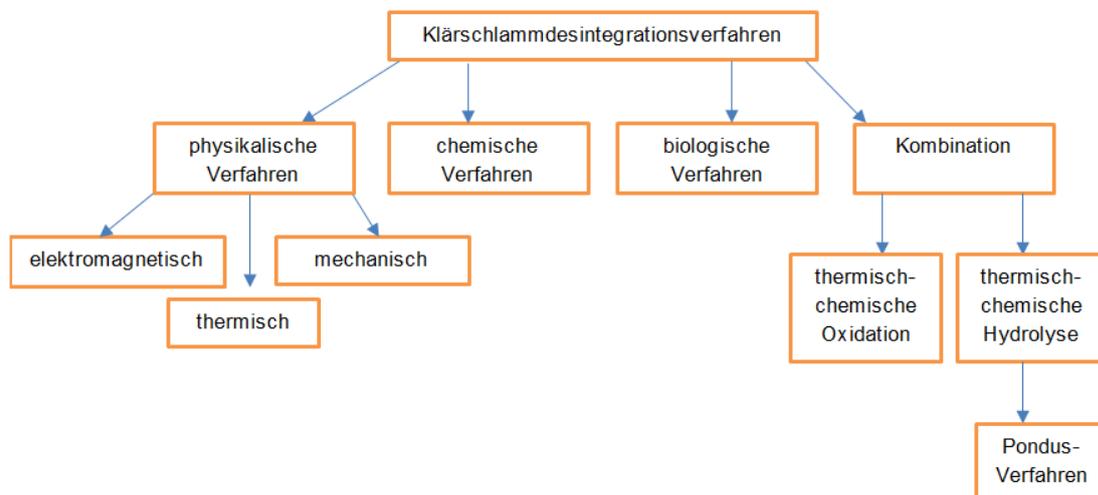


Bild 14: Desintegrationsverfahren nach Wirkprinzipien (ATV/DVWK, 2015b)

6.2.1 Pondus-Verfahren

Das von der Firma Pondus entwickelte Verfahren ist eine Kombination von thermischen und chemischen Einflüssen zur Desintegration. Dabei werden alle Zellen in einem speziellen Reaktor unter Zufuhr von Wärme in einem basischen Milieu behandelt, wodurch die Zellmembranen weitestgehend zerstört und die Zellinhaltsstoffe freigesetzt werden. Zunächst wird der auf 4 % - 8 % TR eingedickte aufzuschließende Schlamm dem Reaktionsreaktor zugeführt und mit 2 l NaOH/m³ Schlamm versetzt. Der Schlamm wird dann über einen im Reaktor integrierten oder externen Wärmetauscher auf eine

Temperatur zwischen 60°C – 70 °C erwärmt. In einem isolierten Reaktionsraum, welcher gegebenenfalls Wandbeheizt ist, verweilt der Schlamm 2 Stunden. Der Behälter wird drucklos betrieben und verfügt über eine Entlüftungsleitung, welche mit dem Freien verbunden ist. Der aufgeschlossene Schlamm ist annähernd pH-Neutral und kann anschließend der Faulung zugeführt werden. Die eingesetzte Wärmeenergie steht weiterhin in der nachfolgenden Faulung zur Verfügung. Die Temperatur ist auch nach dem vermischen mit Primärschlamm noch knapp oberhalb der Faultemperatur. Der CSB-Aufschlussgrad liegt meist über 40 %. (Dünnebeil, 2006)

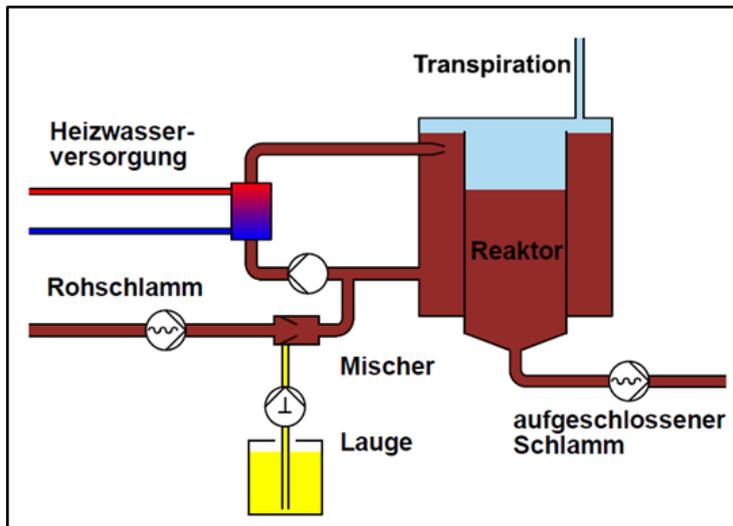


Bild 15: Schematische Darstellung Pondus-Verfahren (Dünnebeil, 2006)

Dieses Verfahren stellt insgesamt eine wirtschaftliche Variante für einen Zellaufschluss dar. Die für die Erwärmung des Schlammes erforderliche Wärmeenergie kann bspw. durch 90 °C warmes Heiz-/Kühlwasser aus einem Blockheizkraftwerk gewonnen werden. Die Laugenzugabe erhöht zwar kurzzeitig den pH-Wert des Schlammes, wird aber durch die freigesetzten organischen Säuren im Laufe des Verfahrens wieder neutralisiert. In zahlreichen Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass neben einer erhöhten Gasproduktion (ca. 30%) auch eine verbesserte Entwässerbarkeit erreicht wird (Dünnebeil, 2006). Die damit verbundenen erhöhten Feststoffgehalte erhöhen somit deutlich einen wirtschaftlichen Einsatz des Verfahrens. Dies sollte auch bei der Auswahl des pFM und der Dosiermenge sowie der Auswahl des Entwässerungsverfahrens berücksichtigt werden. Anzumerken ist weiterhin, dass es bereits bei Aufschlüssen mit lediglich 70°C zu einer deutlich messbaren Bildung schwer abbaubarer Verbindungen kommt. Dies muss bei einer Rückführung des Schlammwassers in andere Anlagenteile unbedingt beachtet werden. Das patentgeschützte Verfahren wird großtechnisch bereits auf den Kläranlagen in Gifhorn und Ratekau-Seeretz eingesetzt. (Dünnebeil, 2006; ATV/DVWK, 2015b)

Tabelle 7: Technische Daten des Pondus-Verfahrens (Dünnebeil, 2006)

Aufschlussgrad A_{CSB}	40 – 50 %
Energiebedarf elektrisch	ca. 1,2 bis 1,5 kWh/m ³ Schlamm
Wärmebedarf ohne Wiederverwertung	ca. 50 kWh/m ³ Schlamm
Wärmebedarf mit Wiederverwertung	nur Abstrahlungsverluste
Schlamm durchsätze	Ab ca. 1 m ³ ÜSS/h

7 Rücklöseversuche von Phosphaten aus eingedicktem Nassschlamm

7.1 Material und Methodik

7.1.1 Phosphorfraktionen

Nach (Verbundprojekt ProPhos, 2010) treten vorrangig zwei Bindungsformen von Phosphor im belebten Schlamm auf:

- die biologisch gebundene Fraktion und
- die physikochemisch gebundene Fraktion

Der biologisch gebundene Phosphor beinhaltet den assimilativ gebundenen Phosphor (z. B. Biomoleküle, wie DNS, RNS, ATP) und eingelagerte anorganische Polyphosphate vom „luxury uptake“. Zur physikochemisch gebundene Fraktion zählen in an den Schlamm adsorbierte Phosphate und chemische Fällungsprodukte (Eisen- oder Aluminiumphosphate) (Verbundprojekt ProPhos, 2010).

Nach (Verbundprojekt ProPhos, 2010) kann der Gesamtphosphor (P_{gesamt}) vereinfacht in vier Fraktionen unterteilt werden:

- $PO_4\text{-P}$ – Orthophosphat-Phosphor in flüssiger Phase
- $P_{\text{luxury uptake}}$ – von PAO eingelagerte Polyphosphate
- $P_{\text{physiologisch}}$ – in Biomasse assimilativ gebundener P
- $P_{\text{mineralisch}}$ – gebundener oder gefällter Phosphor (bspw. mit Eisen)

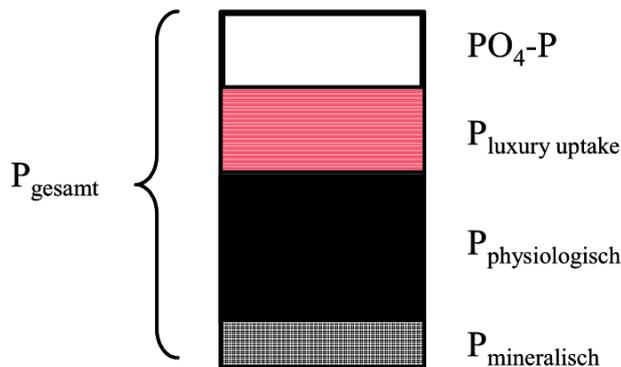


Bild 16: Phosphorfraktionen im Abwasser und Schlamm (vereinfacht)
(Verbundprojekt ProPhos, 2010)

7.1.2 Rücklöseversuche

Ziel dieser Versuche war es, aus den eingedickten Schlammern der Kläranlage Magdeburg-Gerwisch, eine möglichst hohe Rücklösung des biologisch gebundenen Phosphors („luxury uptake“), von der Schlammphase in die Wasserphase, zu erreichen. Analysiert und festgehalten wurden daher zum einen die Gesamtkonzentrationen des im Schlamm gebundenen Phosphors und zum anderen der Teil des Phosphors, welcher in das Schlammwasser überführt wurde. Dabei wurden verschiedene Randbedingungen und

Einflüsse auf das Rücklöseverhalten untersucht. Dazu zählen die Verweilzeit, die Temperatur und die Auswirkungen der Zugabe einer leicht abbaubaren Kohlenstoffquelle. In den Versuchen wurde Essigsäure als leicht abbaubare Kohlenstoffquelle zugegeben. Diese stellt für die Mikroorganismen ein gut verwertbares Substrat dar (Verbundprojekt ProPhos, 2010).

Die Schlämme wurden immer morgens vor Beginn des Versuchs frisch aus der Kläranlage geholt. Es konnten reiner PS und ÜSS abgezogen werden, da auf dieser Kläranlage eine separate Eindickung der Überschuss- und der Primärschlämme stattfindet. Die Probe des verwendeten ÜSS wurde nach der Seihbandeindickung entnommen. Die Primärschlammprobe stammt aus dem Ablauf der statischen PS-Eindickung, mit Ausnahme des Vorversuchs. Da der Mischschlammbehälter aus betriebstechnischen Gründen umfahren wurde und die PS-Eindickung als Mischschlammbehälter diente, musste der PS im Vorversuch direkt aus der Vorklärung entnommen werden.

Die Versuchsdurchführung fand bei zwei verschiedenen Temperaturen statt. Gewählt wurden 10 °C und 20 °C um annähernd winter- bzw. sommerliche Bedingungen nachzustellen. Zur temperierten Lagerung wurden die Ansätze in den Thermostatschrank des Abwasserlabors gestellt. Für jede Versuchsreihe erfolgte einen Tag vorher das Einstellen der gewünschten Temperatur. Insgesamt wurden drei Versuchsreihen durchgeführt. Ein Vorversuch bei 20 °C und jeweils eine Versuchsreihe bei 10 °C und bei 20 °C. Der Vorversuch diente zum Abschätzen der zu untersuchenden Schlammengen, der zu wählenden Verdünnungen und zum Bestimmen der Analysezeitpunkte.

In Anlehnung an die Versuche aus (Pinnekamp et al., 2007) wurde sich für eine statische Eindickung mit kurzem Durchmischen der Schlämme entschieden. Die Durchmischung fand einmal täglich zum gleichen Zeitpunkt statt. So kann auch das an Phosphor hochkonzentrierte Kontaktwasser freigesetzt werden, welches zwischen den Schlammflocken verblieben wäre. Damit ist ein Transport, des zwischen den Schlammflocken verbliebenen Phosphats, ins Schlammwasser möglich.

Im Vorversuch wurden die Analysen nach 0 h, 2 h, 6 h, 19 h, 24 h, 48 h und 72 h durchgeführt. Die Proben der beiden anderen Versuchsreihen wurden nach 0 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h und 72 h analysiert. Alle Versuche wurden nach einer Verweilzeit von 72 h beendet, da danach keine signifikanten Rücklöseprozesse mehr zu erwarten sind (Pinnekamp et al., 2007; Montag, 2008).

Zudem wurden Vergleichsweise unterschiedlicher Mischverhältnisse von ÜSS zu PS angesetzt und analysiert. Die Verhältnisse wurden durch abwägen und anschließendes Vermischen der Schlammmassen hergestellt. Die untersuchten Verhältnisse waren ÜSS : PS = 1:0 (ÜSS); 1:0 + Essigsäure (ÜSS + E); 2:1 und 1:1.

Die Proben des ÜSS und PS wurden vor Versuchsbeginn auf ihren Trockenrückstand untersucht. Die Trocknung geschah bei 105 °C und wurde beendet, sobald keine Gewichtsveränderung der Probe mehr stattfand. Die Analyse der Abwasserinhaltsstoffe wurde mittels HACH Test 'n Tube Küvettentests durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurde eine Messung des im Schlamm insgesamt vorhandenen Phosphors und Stickstoffes vorgenommen. Nach Erreichen der gewünschten Verweilzeit wurden die Proben in der Becherglaszentrifuge des Labors bei 3500 1/min 5 Minuten lang eingedickt. Die Menge

des Schlammwassers wurde mit einem Messzylinder erfasst. Das Überstandswasser wurde auf Ammoniakstickstoff und Phosphor untersucht. Die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Konzentrationen wurden dann in $\text{NH}_4\text{-N}$ umgerechnet. Dazu wurden die molaren Massen der beiden Stoffe ins Verhältnis gesetzt und der Umrechnungsfaktor ($\text{NH}_3\text{-N} / \text{NH}_4\text{-N} = 1,0325$) berechnet. Die Ammoniumstickstoffkonzentration wurde dann mit Hilfe des Umrechnungsfaktors von 1,0325 berechnet. Aus den Überstandswassermengen, den P-Konzentrationen im Schlammwasser und der Menge an Gesamtphosphor im Schlamm wurde die Phosphorrücklösung berechnet. Die Analyse der Abwasserinhaltsstoffe wurde dabei nach den in Tabelle 8 angegebenen Verfahren durchgeführt.

Tabelle 8: Verfahren zur Untersuchung der Abwasserinhaltsstoffe

Parameter	Phase	Messbereich	Verfahren
Gesamtphosphor, P_{ges}	Schlamm	0 - 100 mg/l	HACH Test ´n Tube-Küvetten (TNT-Küvetten) ; Molybdovanadat mit Säure-Persulfat-Aufschluss
Gesamtstickstoff, N_{ges}	Schlamm	0 - 25 mg/l	HACH TNT-Küvetten, Persulfat-Aufschluss
Phosphor, P	Schlammwasser	0,02 - 1,60 mg/l	HACH PhosVer 3 Methode
Ammoniakstickstoff, $\text{NH}_3\text{-N}$	Schlammwasser	0 - 50 mg/l (High Range); 0 - 2,5 mg/l (Low Range)	HACH TNT-Küvetten, Salicylat-Methode
Trockenrückstand, TR	Schlamm	-	Ermittlung bei 105 °C mit Sartorius MA 30

7.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Zunächst wurden die Schlämme immer morgens vor Beginn des Versuchs frisch aus der Kläranlage geholt. Immer zu Beginn der Versuche wurde der TS-Gehalt von Primär- bzw. Überschussschlamm ermittelt. Danach wurden die für die Ansätze benötigten Schlammmassen abgewogen. Zuerst wurde die benötigte Überschussschlammmasse abgewogen und in ein ausreichend großes Becherglas gegeben. Anschließend wurde der für das Mischverhältnis benötigte PS-Anteil abgewogen und dem Becherglas mit ÜSS zugegeben. Die eingewogenen Schlammanteile wurden anschließend vermischt. Beim Ansatz ÜSS + E erfolgte nach abwiegen der benötigten Überschussschlammmenge die Dosierung der Essigsäure. So sollte ein möglichst gleichmäßiger Eintrag des Substrates in den ÜSS erfolgen. Während der Substratzugabe erfolgte eine Überwachung des pH-Wertes. Den angesetzten Schlammmischungen wurde eine geringe Probemenge entnommen, welche später auf die P_{ges} - und N_{ges} -Konzentrationen untersucht wurde. Die durchmischten Schlammmassen wurden dann auf Bechergläser aufgeteilt. Die Bechergläser erhielten eine Beschriftung mit dem jeweiligen Mischverhältnis. Zur Verminderung von Verdunstungsverlusten wurden Folien auf den Bechergläsern befestigt. Im Vorversuch wurden pro Becherglas 400 g Schlammgemisch eingewogen. Für die beiden anderen Versuchsreihen wurden pro Becherglas nur 200 g Schlammgemisch eingewogen. Im Vorversuch wurden pro Mischungsverhältnis insgesamt sieben Ansätze hergestellt. In den darauffolgenden Versuchsreihen wurden sechs Ansätze pro Mischungsverhältnis hergestellt. Zu den festgelegten Zeitpunkten konnte so immer ein Becherglasansatz pro Mischungsverhältnisse analysiert werden. Nachfolgend wurden, bis auf einen 0-Ansatz, alle Bechergläser in den Thermostatschrank gestellt. Der 0-Ansatz

wurde dann entwässert. Nach der Zentrifugation erfolgte die Analyse des Schlammwassers auf $\text{NH}_3\text{-N}$ und P. Die Bechergläser im Thermostatschrank wurden erst zur Durchführung der Analysen entnommen. Vor der Durchführung der Analysen erfolgte die tägliche Durchmischung der weiter verweilenden Ansätze. Im Vorversuch wurden die Analysen nach 0 h, 2 h, 6 h, 19 h, 24 h, 48 h und 72 h durchgeführt. Die Proben der beiden anderen Versuchsreihen wurden nach 0 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h und 72 h analysiert.

7.3 Versuchsergebnisse

7.3.1 Auswertung Vorversuch 20 °C

Für jedes Mischverhältnis wurden pro Ansatz 400 g des Schlammgemisches abgewogen. Die eingestellte Temperatur im Thermostatschrank, bei der die Ansätze gelagert wurden, betrug 20 °C. Im Vorversuch betrug der pH-Wert, nach Zugabe von 5 ml Essigsäure auf 2,0 l ÜSS, 4,33. Die Bestimmung der Trockenrückstände ergab, dass der PS einen höheren TR-Gehalt aufwies als der eingedickte ÜSS. Die Probe des PS wies einen Trockenrückstand von 4,41 % bzw. einen TR-Gehalt von 44,09 g/l auf. Dieser war damit im auf der Kläranlage vorherrschenden Bereich von 4 % TR. Der Trockenrückstand des eingedickten Überschussschlammes war niedriger als der Trockenrückstand des aus der Vorklärung stammenden PS. Für den ÜSS ergab sich ein Trockenrückstand von 3,79 % bzw. ein TR-Gehalt von 37,88 g/l. Die Werte können der nachfolgenden Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Trockenrückstand der Schlämme im Vorversuch

Ansatz	TR [%]	TR [g/l]
ÜSS	3,79	37,88
PS	4,41	44,09

Die Messungen der Gesamtkonzentrationen an Stickstoff und Phosphor in der Schlammphase konnte nur für die in Tabelle 10 aufgeführten Ansätze durchgeführt werden. Für das Mischverhältnis 2:1 konnten keine Messwerte ermittelt werden, da nach dem herstellen der übrigen Ansätze für dieses Mischverhältnis nicht mehr genug Schlamm vorhanden war, um die Gesamtkonzentrationen an N und P zu bestimmen. Für den ÜSS ergab sich die höchste Konzentration an Phosphor mit 1025 mg/l. Für den ÜSS mit Essigsäure wurde lediglich eine P-Konzentration von 780 mg/l festgestellt. Der Wert lag damit noch unter der P-Konzentration des Mischverhältnisses 1:1. Die P-Konzentration lag hier bei 900 mg/l. Da durch die erhöht Bio-P und die chemische Fällung der Großteil des Phosphors während der Abwassereinigung im ÜSS eingebunden wird, hätte der Messwert im Bereich der analysierten Probe des ÜSS liegen sollen. Zudem wurde das Substrat der gleichen ÜSS-Probe zugeführt. Der ÜSS beinhaltete 3940 mg/l an Stickstoff insgesamt, während die Konzentration an N_{ges} für den ÜSS + Essigsäure bei 2540 mg/l lag. Im Mischverhältnis 1:1 wurden 3240 mg/l an Stickstoff festgestellt. Die Konzentration war damit geringer als die des reinen ÜSS, aber höher als im ÜSS + E.

Tabelle 10: Messwerte der Stickstoff- und Phosphorgesamtkonzentrationen im Vorversuch

Ansatz	N _{ges} [mg/l]	N _{ges} [g/kg FS]	P _{ges} [mg/l]	P _{ges} [g/kg FS]
ÜSS	3940	104	1025	27
ÜSS + E	2540	67	780	21
1:1	3240	79	900	22

Nachfolgend werden in Tabelle 11 und Diagramm 1 die ermittelten Ergebnisse der Phosphor- und Ammoniumstickstoffkonzentrationen dargestellt. Die Schlamm-mischungen dieser Versuchsreihe wurden beim Ansetzen schlecht durchmischt. Dies zeigt sich am deutlichsten in den ermittelten Überstandswassermengen. Bei gleichmäßiger Durchmischung sollten die Überstandswassermengen nur verhältnismäßig geringen Schwankungen unterliegen. Vergleicht man bspw. die Überstandswassermengen von Mischverhältnis 2:1, so konnten nach der Zentrifugation nach 2 Stunden nur 182 ml ÜSW gemessen werden, während nach 19 Stunden 250 ml ÜSW ab-zentrifugiert wurden. Für das Schlammgemisch 2:1 konnten keine Gesamtkonzentrationen an Phosphor und Stickstoff ermittelt werden, da nach Ansetzung der Mischverhältnisse nicht mehr genügend ÜSS vorhanden war, um einen entsprechende Ansatz herzustellen. Der Ansatz mit einer Verweilzeit von 2 Stunden beinhaltete aus demselben Grund nur 372 g Schlamm statt der angedachten 400 g. Für den alleinigen ÜSS war nach Herstellung der anderen Ansätze nicht mehr genügend Überschussschlamm-masse vorhanden, um alle vorgesehenen Ansätze vorzubereiten. Daher fehlt für den ÜSS der Ansatz mit einer Verweilzeit von 72 Stunden. Insgesamt lässt sich aber bei allen Ansätzen eine Zunahme der Phosphorkonzentrationen im Schlammwasser beobachten. Nur für den ÜSS konnte eine jedoch stetige Zunahme beobachtet werden. Betrug die P-Konzentration anfänglich noch 70 mg/l, so steigerte sich diese nach 48 Stunden auf 530 mg/l. Für die anderen Mischverhältnisse ergaben sich größere Schwankungen. Deutlich wird dies in Diagramm 1, in welchem die P-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Verweilzeit aufgetragen sind. Bei gut durchmischten Schläm-men sollten die Kurven der Phosphorkonzentrationen annähernd so verlaufen wie Bild 10 (siehe Kapitel 5.1). Die schlechte Durchmischung könnte zur Folge gehabt haben, dass je nach Mischverhältnis und untersuchtem Ansatz, anteilig mehr PS oder ÜSS in den Bechergläsern vorhanden war. Dies hat Auswirkungen auf die Entwässerbarkeit und folglich auf die gemessenen ÜSW-Mengen. So könnten höhere Mengen an ÜSW auf einen höheren PS-Anteil und niedrigere Mengen an ÜSW auf einen höheren ÜSS-Anteil im Ansatz hinweisen. Je nach Schlammart ist außerdem unterschiedlich viel Phosphor im Schlamm gebunden. Im PS ist Phosphor, im Vergleich zum ÜSS, nur in kleinen Mengen vorhanden. Im ÜSS wurde Phosphor gezielt angereichert, wodurch sich unterschiedliche Phosphorkonzentrationen in der Schlamm-matrix ergeben. Daraus würden höhere P-Konzentrationen bei einem höheren ÜSS-Anteil resultieren, während höhere PS-Anteile niedrigere P-Konzentrationen zur Folge hätten. Je nach analysiertem Mischverhältnis könnte so ein größerer Anteil an PS oder an ÜSS in den Bechergläsern vorhanden gewesen sein. Dies würde die Schwankungen der gemessenen P-Konzentrationen im Schlammwasser erklären. Für diese Versuchsreihe können insgesamt jedoch keine Schlüsse über das Rücklöseverhalten gezogen werden.

Tabelle 11: Rückgelöste P-Konzentrationen und ÜSW-Mengen im Vorversuch

Dauer [h]	ÜSS		ÜSS + E		1:1		2:1	
	P [mg/l]	Q _{PW} [ml]						
0	70	-	182	-	162	-	-	-
2	94	165	288	169	244	202	244	182
6	190	157	160	156	196	268	276	225
19	338	142	358	119	252	286	324	250
24	352	144	690	153	332	251	690	236
48	530	145	610	141	500	267	520	198
72	-	-	1050	100	1050	220	920	199

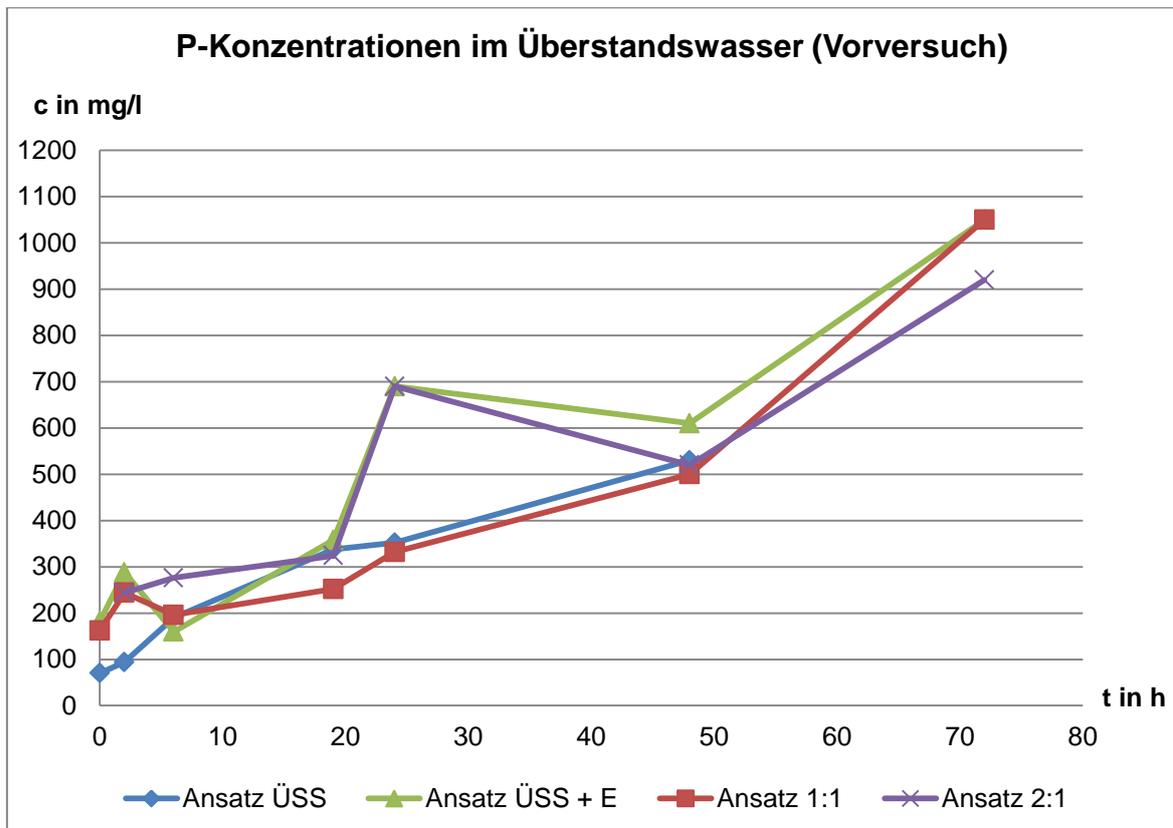


Diagramm 1: P-Konzentrationen im Überstandswasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für den Vorversuch

Zur Kontrolle über eine Rücklösung von Ammoniumstickstoff, wurden die Ammoniakstickstoffkonzentrationen erfasst. In Tabelle 12 sind die Konzentrationen an $\text{NH}_4\text{-N}$ für die einzelnen Mischverhältnisse dargestellt. Die Veränderungen der Konzentrationen sind außerdem in Diagramm 2 abgebildet. Auch hier ergaben sich größere Schwankungen der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen. Im Gegensatz zur Phosphorrücklösung war jedoch keine erhöhte $\text{NH}_4\text{-N}$ -Rücklösung zu erwarten [UBA]. Hohe Konzentrationsschwankungen der Messwerte, wie sie in Diagramm 2 gezeigt werden, können auch hier auf eine schlechte Durchmischung (außer beim ÜSS) zurückzuführen sein. Es wird daher nicht weiter auf die Versuchswerte eingegangen.

Tabelle 12: Rückgelöste $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Schlammwasser der Mischverhältnisse für den Vorversuch

Dauer [h]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/l]			
	ÜSS	ÜSS + E	1:1	2:1
0	2	0	37	-
2	81	19	33	34
6	17	19	105	109
19	39	54	140	145
24	68	31	132	136
48	163	190	279	288
72	-	176	244	252

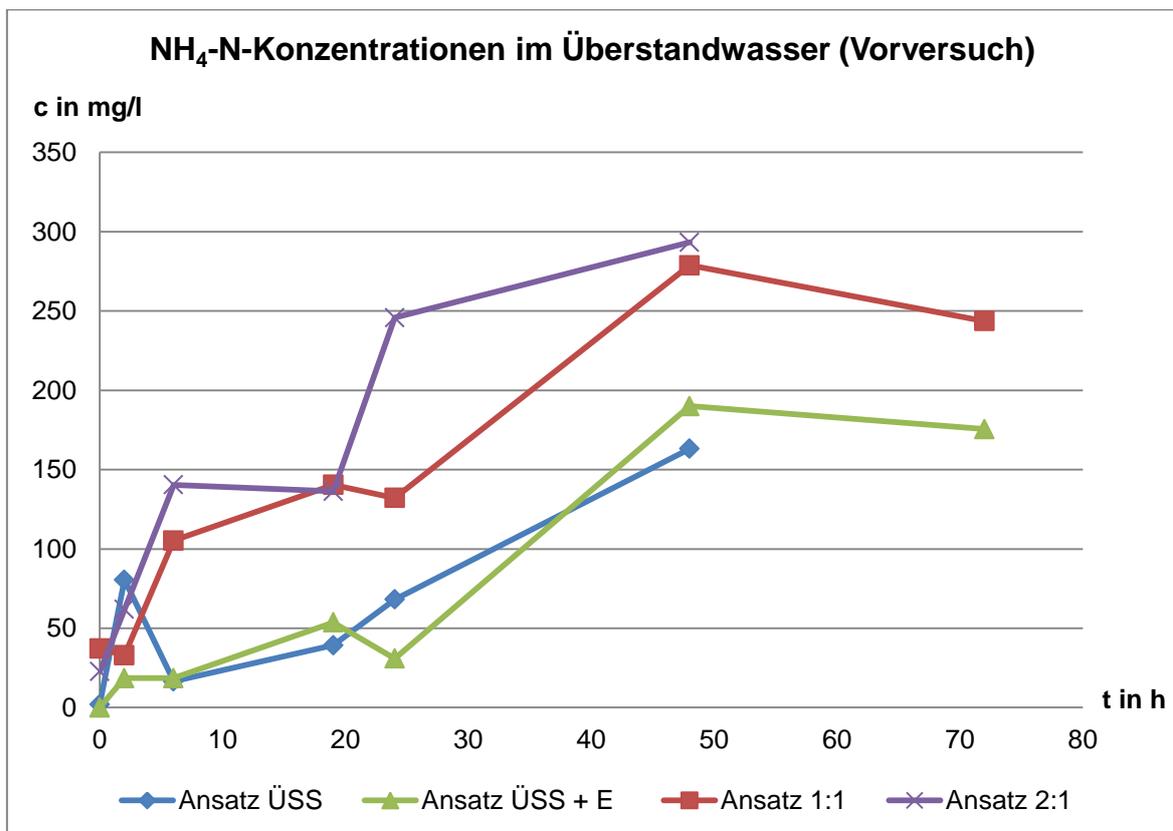


Diagramm 2: $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für den Vorversuch

Anzumerken ist noch, dass alle untersuchten Schlammwässer mit fortschreitender Dauer immer trüber wurden, wobei die Ansätze mit PS generell immer trüber waren als die Ansätze ohne PS (siehe Bild 18). Dies trifft für alle Versuchsreihen zu. Weiterhin konnte noch eine Auffälligkeit beobachtet werden. Für die Ansätze ÜSS + E und 1:1 konnte, nach einer Verweilzeit von 72 Stunden und nach der Zentrifugation des Schlammes, im Schlammwasser eine Flockenbildung beobachtet werden (siehe Bild 17). Dabei wurden im Ansatz des ÜSS + E größere und mehr Flocken als im Mischverhältnis 1:1 vorgefunden. Da dem ÜSS während der Eindickung zur Verbesserung der Entwässerbarkeit Flockungsmittel zugegeben wird, könnte es im Zuge der hohen P-Konzentration (1050 mg/l beide Ansätze) im ÜSW zur Flockenbildung gekommen sein.

Eine Flockenbildung wurde im Verlauf der anderen Versuchsreihen nicht beobachtet. Eine Ursache könnten aber die geringeren Schlammengen der Ansätze (200 g statt 400 g) und der damit verbundene niedriger Phosphorgehalt im ÜSW sein.



Bild 17: Flocken in den Ansätzen ÜSS + E (links) und 1:1 (rechts)



Bild 18: Unterschiedliche Trübungen der Ansätze (von links nach rechts: ÜSS, ÜSS + E, 1:1, 2:1) nach 72 h Verweilzeit

7.3.2 Auswertung Versuchsreihe 10 °C

Der PS dieser Versuchsreihe stammte aus der PS-Voreindickung. Die Probe des PS wies jedoch mit 4,28 % keinen höheren TR als im Vorversuch (TR = 4,41 % im Vorversuch) auf. Der TR des eingedickten ÜSS war in dieser Versuchsreihe mit 4,13 % leicht höher als im Vorversuch (TR = 3,79 % im Vorversuch). Die pH-Werte der Schlämme waren, mit 6,55 für den ÜSS und 6,23 für PS, annähernd im neutralen Bereich. Die ermittelten Werte können der Tabelle 13 entnommen werden.

Tabelle 13: Trockenrückstände und pH-Werte der Schlämme für Versuchsreihe 10°C

Ansatz	TR [%]	TR [g/l]	pH-Wert
ÜSS	4,13	41,33	6,55
PS	4,28	42,84	6,23

Die Konzentrationen an P_{ges} und N_{ges} und der pH-Wert können der Tabelle 14 entnommen werden. In dieser Versuchsreihe ergab sich, durch die Zugabe von 1 ml Essigsäure auf 1,4 l ÜSS, ein pH-Wert im ÜSS + E von 5,33. Die pH-Werte der angesetzten Mischverhältnisse lagen mit 6,45 für 1:1 und 6,53 für 2:1 im Bereich des alleinigen ÜSS. Der alleinige ÜSS hat mit 1490 mg/l die höchste P-Konzentration. Der ÜSS mit Essigsäure wies mit 1355 mg/l einen ähnlich hohen Gesamtphosphorgehalt auf wie der alleinige ÜSS. Das Mischverhältnis 1:1 hatte mit 695 mg/l den niedrigsten Gesamtphosphorgehalt. Das Mischverhältnis 2:1 hatte mit 965 mg/l an Gesamtphosphor mehr P_{ges} als das Schlammgemisch 1:1.

Ähnlich sieht es für die Gesamtstickstoffkonzentrationen der Schlammgemische aus. Der ÜSS weist demnach mit 2300 mg/l die höchste Konzentration an Gesamtstickstoff auf. Der ÜSS mit Substrat enthielt 1980 mg/l an Gesamtstickstoff. Im Mischverhältnis 1:1 war die geringste N_{ges} -Konzentration vorzufinden. Der N_{ges} -Gehalt im Schlamm betrug 1460 mg/l. Für das Mischverhältnis 2:1 ergab sich eine Gesamtstickstoffkonzentration von 1700 mg/l. Insgesamt wurde mehr Gesamtstickstoff als Gesamtphosphor in den Schlämmen vorgefunden.

Tabelle 14: Messwerte der N- und P-Gesamtkonzentrationen Versuchsreihe 10 °C

Ansatz	N_{ges} [mg/l]	N_{ges} [g/kg FS]	P_{ges} [mg/l]	P_{ges} [g/kg FS]	pH-Wert
ÜSS	2300	56	1490	36	6,55
ÜSS + E	1980	48	1355	33	5,33
1:1	1460	35	695	17	6,45
2:1	1700	41	965	23	6,53

7.3.2.1 Rücklöseverhalten von Phosphor

Die für die Versuchsreihe gemessenen Werte der rückgelösten P-Konzentrationen und die nach der Zentrifugation erhaltenen Überstandswassermengen können der Tabelle 15 entnommen werden. Diagramm 3 veranschaulicht die im Schlammwasser vorgefundenen P-Konzentrationen dieser Versuchsreihe. Für alle Mischungsverhältnisse, außer für 1:1, konnte eine stetige Zunahme der P-Konzentrationen festgestellt werden. Die höchste Konzentration an Phosphor im Schlammwasser erzielte der ÜSS + E. Hier ergab sich nach 72 Stunden eine Konzentration von 490 mg/l. Die Schlammgemische 2:1 und ÜSS wiesen nach 72 Stunden ähnlich hohe Konzentrationen von Phosphor im Schlammwasser auf. Die P-Konzentrationen betragen 425 mg/l (2:1) und 400 mg/l (ÜSS). Die P-Konzentration im Mischverhältnis 2:1 ist von 48 Stunden zu 72 Stunden nicht mehr groß gestiegen. Lediglich 20 mg/l Phosphor wurden noch zurückgelöst. Anders verhält es sich bei den Ansätzen ÜSS und ÜSS + E. Dort wurden in den letzten 24 Stunden noch 70 mg/l (ÜSS) respektive 100 mg/l (ÜSS + E) Phosphor zurückgelöst. Am Versuchsende konnte, trotz der höheren Rücklösung, im Schlammwasser des Gemisches 2:1 eine höhere P-Konzentration vorgefunden werden als im Schlammwasser des ÜSS. Im Schlammgemisch 1:1 stagnierte die Rücklösung schon nach einer Verweilzeit von 8 Stunden. Hier wurden, ausgehend von 8 Stunden Verweilzeit, bis zur Beendigung des Versuchs nur 44 mg/l Phosphor zurückgelöst, wobei die höchste Konzentration an Phosphor im Schlammwasser nach 48 Stunden erreicht wurde. Die P-Konzentration im ÜSW betrug hier 300 mg/l, fiel jedoch nach weiteren 24 Stunden wieder auf 295 mg/l. Dies ist für eine Verweilzeit von 72 Stunden die geringste P-Konzentration im ÜSW. Auffällig ist jedoch, dass im Vergleich zum ÜSS mit Essigsäure in den ersten 4 Stunden mehr Phosphor zurückgelöst wurde. Die P-Konzentration im Schlammgemisch 1:1 erhöhte sich von anfänglich 140 mg/l um 112 mg/l auf 252 mg/l. Im ÜSS mit Essigsäure wurden im gleichen Zeitraum nur 52 mg/l Phosphor zurückgelöst. Im Mischverhältnis 2:1 lösten sich im selben Zeitraum nur 26 mg/l P ins Schlammwasser zurück und im alleinigen ÜSS lösten sich in den ersten 4 Stunden noch 36 mg/l P zurück. Im Mischverhältnis 2:1 konnte im Zeitraum von 8 Stunden bis 48 Stunden die höchsten P-Konzentrationen aller Gemische im Schlammwasser festgestellt werden, obwohl der Kurvenverlauf, verglichen mit den Ansätzen ÜSS und ÜSS + E, flacher ist. Für den ÜSS + E ist bis zum Versuchsende keine Verflachung der Kurve zu erkennen. Die Kurven des ÜSS und des Mischverhältnis 2:1 verlaufen mit zunehmender Versuchsdauer leicht flacher.

Tabelle 15: Rückgelöste P-Konzentrationen und ÜSW-Mengen in der Versuchsreihe 10 °C

Dauer [h]	ÜSS		ÜSS + E		1:1		2:1	
	P [mg/l]	Q _{PW} [ml]						
0	60	85	134	88	140	121	182	110
4	96	84	186	90	252	125	208	112
8	128	86	218	88	256	125	278	112
24	265	87	295	88	260	127	345	114
48	330	87	390	88	300	125	405	115
72	400	85	490	86	295	128	425	115

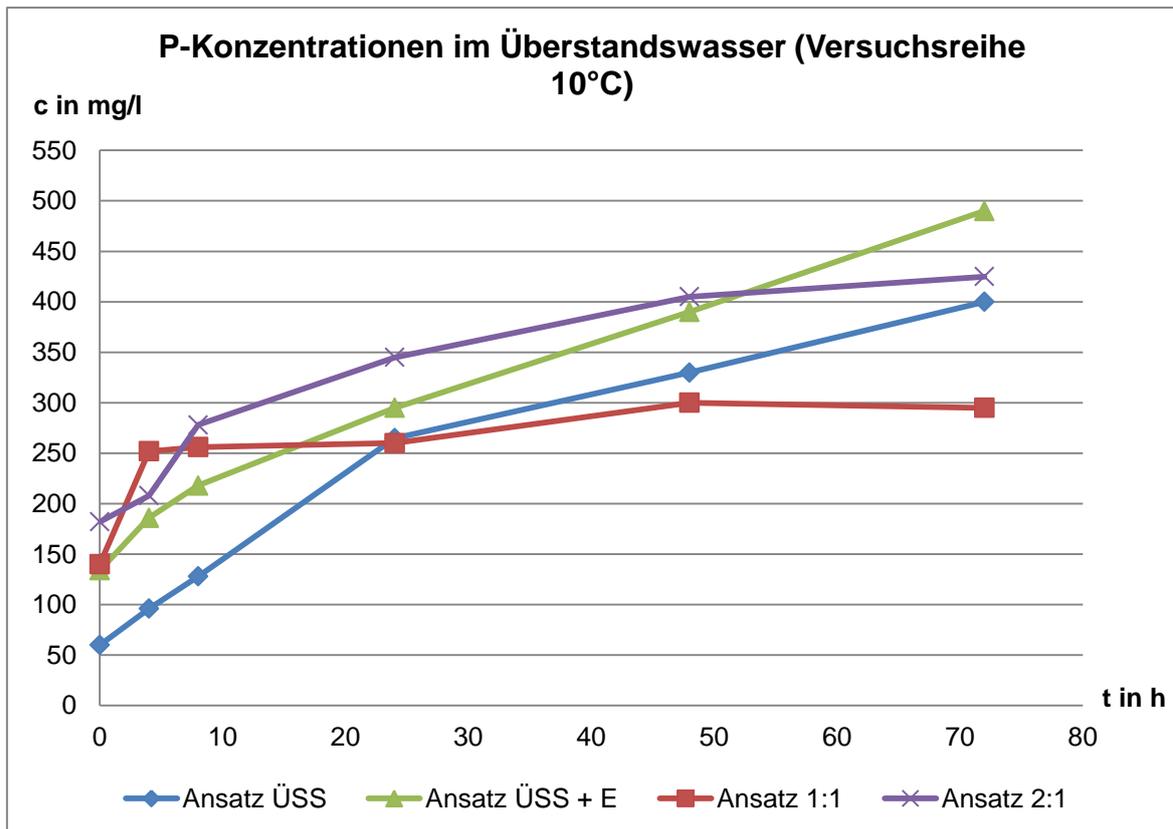


Diagramm 3: P-Konzentrationen im Überstandswasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für die Versuchsreihe 10 °C

Die in Diagramm 4 dargestellten Kurven veranschaulichen nur die aus den Rücklöseprozessen resultierenden P-Konzentrationen, indem die P-Konzentrationen des Versuchsstarts abgezogen wurden. Dadurch beginnen alle Kurven bei 0 mg/l. Gut zu erkennen ist die sprunghafte Konzentrationserhöhung im Mischverhältnis 1:1. Die nach 4 Stunden Verweilzeit in das Schlammwasser zurückgelöste Phosphormenge ist erkennbar höher als die der anderen Schlammgemische. Gleichzeitig feststellbar sind aber auch die stagnierende Rücklöseprozesse des Mischverhältnisses und die daraus resultierenden geringen P-Konzentration im Schlammwasser. Nach 24 Stunden wurde in den übrigen Mischverhältnissen schon mehr Phosphor zurückgelöst, als insgesamt im Schlammgemisch 1:1 nach 72 Stunden. Erkennbar ist auch eine leichte Stagnation im Kurvenverlauf des Mischverhältnisses 2:1 nach 24 Stunden. Die Kurve verflacht mit zunehmender Verweilzeit und es ist eine Verminderung der zurückgelösten Phosphormengen erkennbar. Für den alleinigen ÜSS und den ÜSS + E sind steilere Kurvenanstiege zu erkennen. Die rückgelösten Phosphormengen sind bis zum Versuchsende in beiden Schlämmen ähnlich hoch. Insgesamt sind, im Gegensatz zum Schlammgemisch 1:1, in den übrigen Mischverhältnissen auch noch nach 24 Stunden vermehrt Rücklöseprozesse zu erkennen. Jedoch sind zwischen dem ÜSS + E, dem Mischverhältnis 2:1 und dem ÜSS erst nach 24 Stunden größere Unterschiede in den einzelnen Kurvenverläufen ersichtlich. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde in den oben genannten Mischverhältnissen ähnlich viel Phosphor freigesetzt. Während im alleinigen ÜSS nach 24 Stunden der meiste Phosphor zurückgelöst wurde, sind bei den Ansätzen 2:1 und ÜSS + E nahezu gleiche P-Konzentrationen zu erkennen. Nach 48 Stunden wurden im ÜSS und ÜSS + E ähnlich hohe P-Konzentrationen zurückgelöst. Innerhalb der

letzten 24 Stunden wurde im ÜSS +E mehr Phosphor freigesetzt als im alleinigen ÜSS. Dasselbe gilt für die Verweilzeit von 48 Stunden für den ÜSS + E verglichen mit dem Mischverhältnis 2:1. Erst zu diesem Zeitpunkt wurde mehr Phosphor im ÜSS + E zurückgelöst als im Schlammgemisch 2:1. Bezüglich der rückgelösten P-Konzentration am Versuchsende liegen der ÜSS und der ÜSS + E nicht weit auseinander. Abzüglich des Anfangswertes wurden im ÜSS 340 mg/l Phosphor freigesetzt. Im ÜSS + E wurden insgesamt 356 mg/l P zurückgelöst. Es konnte damit, verglichen mit allen Ansätzen, der meiste Phosphor zurückgelöst werden. Im Mischverhältnis 2:1 wurden bis zum Versuchsende 243 mg/l Phosphor zurückgelöst. Im Schlammgemisch 1:1 wurden nach 72 Stunden nur 160 mg/l nach 48 Stunden respektive 155 mg/l an Phosphor freigesetzt. Die steilen Kurvenverläufe der Überschussschlämme (ÜSS, ÜSS + E) lassen aber erkennen, dass vermutlich auch noch nach 72 Stunden eine erhöhte Menge an Phosphor freigesetzt worden wäre.

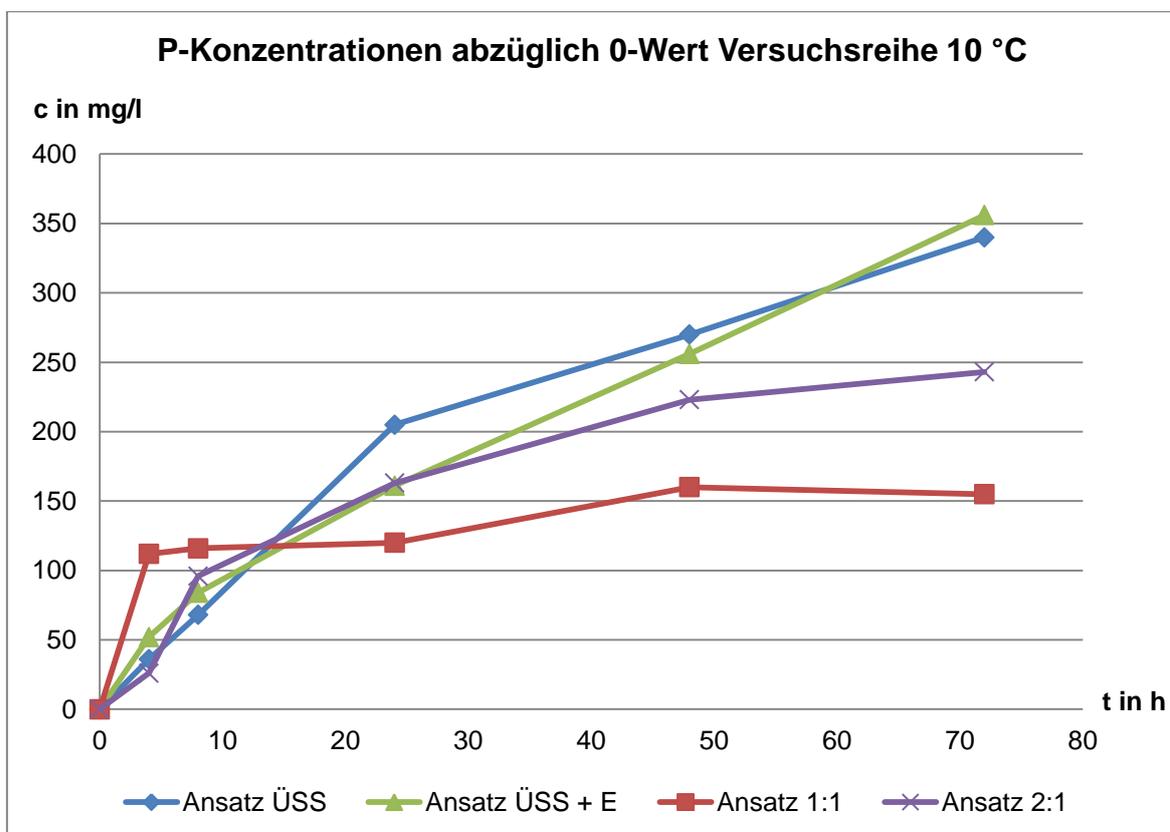


Diagramm 4: P-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse abzüglich der 0-Werte vom Versuchsstart für die Versuchsreihe 10 °C

7.3.2.2 Phosphorrücklösung

In die Berechnung der rückgelösten Phosphormenge fließt nur der durch die Rücklöseprozesse ins Schlammwasser überführte Phosphoranteil ein. Daher wird die zu Beginn des Rücklöseversuches im Schlammwasser gemessene Phosphorkonzentration von den im Verlauf der Eindickung ermittelten Phosphorkonzentrationen abgezogen. Als Bezugsgröße des rückgelösten Phosphoranteils dient die vor Versuchsbeginn ermittelte

P_{ges} -Konzentration des jeweiligen Ansatzes. Zur Berechnung der Phosphorrücklösung wurde folgende Formel genutzt (Montag, 2008):

$$P_{Rücklösung} = \frac{V_{ÜSW} * [c(P_{ÜSW}) - c(P_{ÜSW,0})]}{V_{KS} * c(P_{ges})} * 100 \% \quad \text{Gleichung (1)}$$

V:	Volumen [l],
c:	Konzentration [mg/l],
P:	Phosphor,
P_{ges} :	Gesamtphosphor,
Index „KS“:	Klärschlamm,
Index „ÜSW“:	Überstandswasser,
Index „ÜSW,0“:	Überstandswasser beim Versuchsstart.

In die Berechnung der prozentualen Rücklösung fließt außer der im ÜSW gemessenen Phosphatkonzentration auch die ÜSW-Menge ein. Eine Verbesserung der Schlammbabsetzbarkeit bzw. eine vollständige Fest-Flüssig-Trennung führt daher zur Berechnung einer höheren Rücklösung (Montag, 2008).

Nachfolgend werden die sich ergebenden P-Rücklösungen der Versuchsreihe in Tabelle 16 dargestellt und in Diagramm 5 für die einzelnen Mischungsverhältnisse veranschaulicht. Eine Beispielrechnung kann der Anlage 3 entnommen werden. Die höchsten relativen Phosphorrücklösungen konnten von den Ansätzen mit PS-Anteil erzielt werden. Dies widerspricht den zuvor erhaltenen Ergebnissen dieser Versuchsreihe, wurden doch, abzüglich der Phosphoranfangskonzentrationen, die größten Phosphormengen in den beiden Mischverhältnissen mit ÜSS zurückgelöst. Nach 72 Stunden wurden im ÜSS nur rund 9,7 % des im Schlamm gebundenen Phosphors zurückgelöst. Im ÜSS + E konnten 11,30 % des Phosphors zurückgelöst werden. Die Rücklösungen waren damit geringer als in den beiden übrigen Ansätzen. Beim Mischverhältnis 2:1 wurden nach 72 Stunden 14,48 % des im Schlamm gebundenen Phosphors freigesetzt. Dies stellt die höchste Rücklösung aller Ansätze dar. Für das Mischverhältnis 1:1 wurden mit 14,39 % nach 48 Stunden respektive 14,27 % nach 72 Stunden Versuchsdauer fast identische Rücklösungen ermittelt. Hervorzuheben ist, dass in diesem Mischverhältnis schon nach 4 Stunden rund 10 % des Phosphors zurückgelöst wurde. Im Versuchsverlauf stieg die Rücklösung lediglich nach 48 Stunden von knapp 11 % auf über 14 % an. Die Rücklöseprozesse im Schlammgemisch 1:1 fanden also vermehrt nach 4 Stunden und von 24 auf 48 Stunden statt. In den anderen drei Ansätzen liefen die Rücklöseprozesse wesentlich langsamer ab. Es wurden nach 4 Stunden Versuchsdauer, verglichen mit den 10,07 % des Schlammgemisches 1:1, im ÜSS 1 %, im ÜSS + E 1,73 % und im Mischverhältnis 2:1 1,51 % der gesamten Phosphormenge ins ÜSW überführt. Mit fortschreitender Versuchsdauer sind dann sukzessiv Zunahmen der

prozentualen Rücklösung zu erkennen. Für den ÜSS und den ÜSS + E sind die Zunahmen der Rücklösung annähernd gleich, was auch anhand der Kurvenverläufe der beiden Ansätze zu erkennen ist. Der Kurvenverlauf des Mischverhältnis 2:1 hebt sich dagegen, ab einer Verweilzeit von 8 Stunden, von den Kurvenverläufen der ÜSS-Ansätze ab. Die errechneten Rücklösungen nähern sich mit zunehmender Verweilzeit denen des Mischverhältnisses 1:1 an. Am Versuchsende sind nur noch marginale Unterschiede zwischen den Schlammgemischen 1:1 und 2:1 erkennbar.

Tabelle 16: P-Rücklösungen der Ansätze Versuchsreihe 10 °C

Dauer [h]	P _{Rücklösung} [%]			
	ÜSS	ÜSS + E	1:1	2:1
0	-	-	-	-
4	1,01	1,73	10,07	1,51
8	1,96	2,73	10,43	5,57
24	5,98	5,23	10,96	9,63
48	7,88	8,31	14,39	13,29
72	9,70	11,30	14,27	14,48

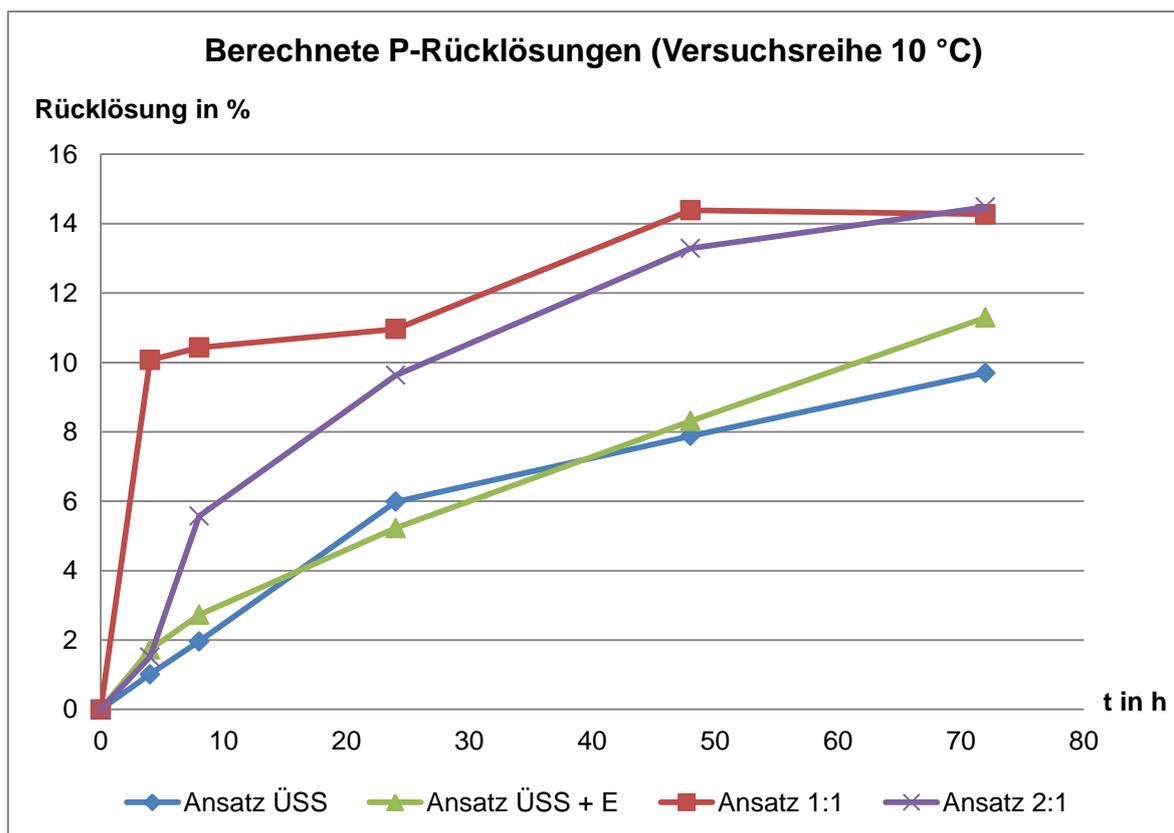


Diagramm 5: Phosphorrücklösungen der Mischverhältnisse in der Versuchsreihe 10 °C

7.3.2.3 Rücklöseverhalten von Ammonium

Die in Tabelle 17 und Diagramm 6 dargestellten Ammoniumstickstoffkonzentrationen lassen erkennen, dass für alle Ansätze nur eine geringe Freisetzung von $\text{NH}_4\text{-N}$ erfolgte. Die anfänglichen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen der Gemische lagen, bis auf den des ÜSS, über 20 mg/l. Im ÜSS konnten am Versuchsanfang 8 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ im Schlammwasser nachgewiesen werden. Auffällig ist, dass die Konzentrationen des ÜSS + E immer über denen des ÜSS lagen, obwohl für alle Ansätze ein und dieselbe ÜSS-Probe genutzt wurde. Die Analysen nach 4 und nach 8 Stunden zeigen, dass nur leichte Schwankungen der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen um den 0-Wert auftreten. Für den ÜSS + E und das Mischverhältnis 2:1 war die Zunahme der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Versuchsverlauf insgesamt ähnlich. Im Schlammgemisch 2:1 stieg die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration jedoch nach 4 Stunden an, während die Konzentration im ÜSS + E sank. Gleiches ist für das Schlammgemisch 1:1 festzustellen. Auch hier stieg die Konzentration an $\text{NH}_4\text{-N}$ nach 4 Stunden Verweilzeit leicht an, fiel jedoch nach 8 Stunden wieder auf den Ausgangswert zurück. Die Ammoniumstickstoffkonzentrationen aller Gemische stiegen erst nach 24 Stunden leicht an. Von da an konnte eine Zunahme der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Schlammwasser beobachtet werden. Ein annähernd linearer Anstieg der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen ist nach 24 Stunden für das Mischverhältnis 1:1 zu erkennen. Im Schlammgemisch 1:1 wurden, zu jedem der Analysezeitpunkte, die höchsten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen nachgewiesen. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den Schlammgemischen 1:1, 2:1 und ÜSS + E sind, trotz der unterschiedlichen Kurvenverläufe, am Ende nur noch sehr gering. Die beiden Mischverhältnisse 1:1 und 2:1 wiesen nach 72 Stunden 78 mg/l an $\text{NH}_4\text{-N}$ im Schlammwasser auf. Dies stellt gleichzeitig die höchste Endkonzentration in dieser Versuchsreihe dar. Lediglich 2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ weniger waren im Schlammwasser des ÜSS + E gelöst. Für den alleinigen ÜSS wurden nur 50 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ nachgewiesen. Dies ist gleichzeitig die niedrigste Endkonzentration. Eine erhöhte Rücklösung wie beim Phosphor konnte hier insgesamt nicht beobachtet werden, obwohl in allen Schlammansätzen höhere N_{ges} -Konzentrationen als P_{ges} -Konzentrationen gemessen wurden. Im Vergleich dazu wurde jedoch sehr wenig Stickstoff in Form von $\text{NH}_4\text{-N}$ zurückgelöst.

Tabelle 17: Rückgelöste $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Schlammwasser der Mischverhältnisse für die Versuchsreihe 10 °C

Dauer [h]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/l]			
	ÜSS	ÜSS + E	1:1	2:1
0	8	21	25	21
4	6	17	35	31
8	6	25	31	21
24	14	29	45	25
48	23	47	62	41
72	50	76	78	78

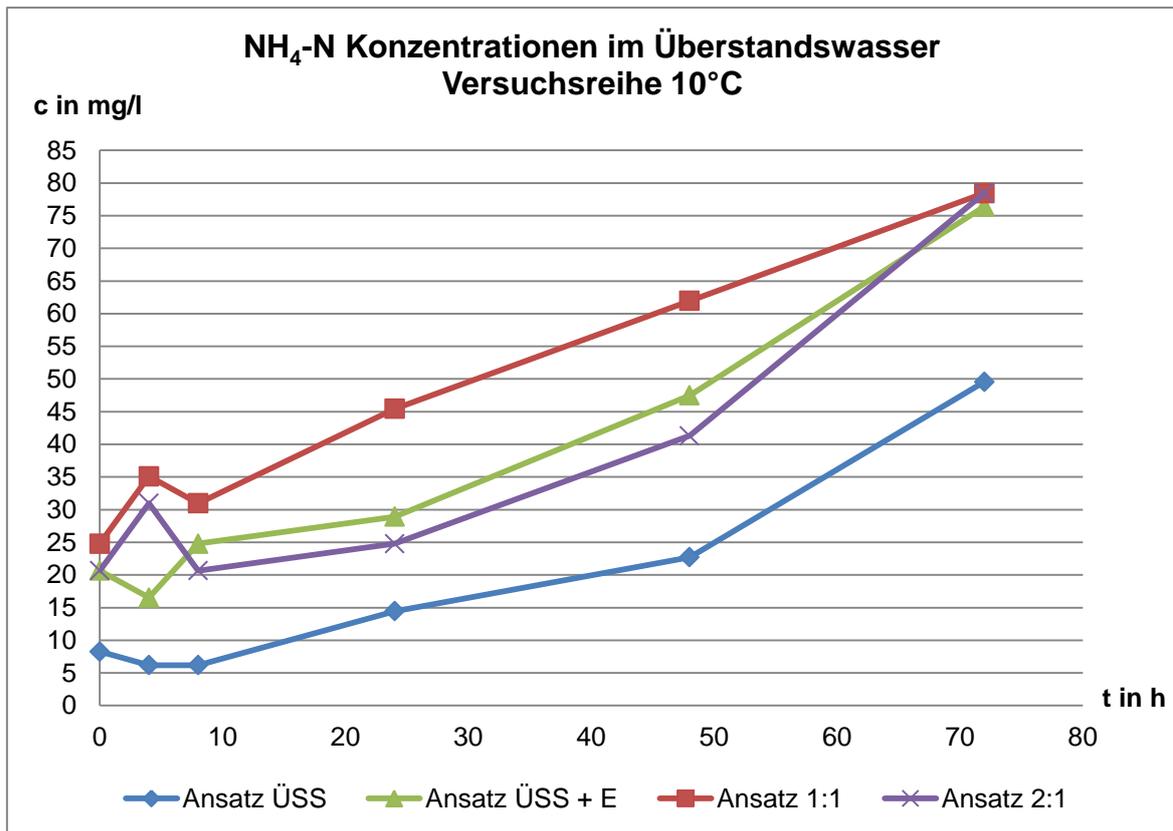


Diagramm 6: NH₄-N-Konzentrationen im Überstandswasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für den Vorversuch der Versuchsreihe 10 °C

7.3.3 Auswertung Versuchsreihe 20 °C

Die verwendete PS-Probe stammte aus der PS-Voreindickung. Die Probe des PS wies mit 3,54 % einen niedrigeren TR als im Vorversuch (TR = 4,41 %) und der vorherigen Versuchsreihe (4,28 % TR) auf. Der TR des eingedickten ÜSS war in dieser Versuchsreihe mit 3,74 % annähernd wie im Vorversuch (TR = 3,79 %), jedoch leicht niedriger als in der Versuchsreihe 10 °C (4,13 % TR). Im Unterschied zu den vorigen TR-Analysen hatte der eingedickte ÜSS diesmal einen leicht höheren TR als der eingedickte PS. Die pH-Werte der Schlämme waren, mit 6,49 für den ÜSS und 6,21 für PS, fast gleich der pH-Werte in der vorigen Versuchsreihe. Die ermittelten Werte können der Tabelle 18 entnommen werden.

Tabelle 18: Trockenrückstände und pH-Werte der Schlämme für Versuchsreihe 20°C

Ansatz	TR [%]	TR [g/l]	pH-Wert
ÜSS	3,74	37,35	6,49
PS	3,54	35,36	6,21

Durch die Zugabe von 1 ml Essigsäure auf 1,4 l ÜSS ergab sich ein pH-Wert des ÜSS + E von 5,57. Die pH-Werte der angesetzten Mischverhältnisse lagen mit 6,29 für 1:1 und 6,37 für 2:1 leicht unter dem pH-Wert des alleinigen ÜSS und näher am pH-Wert des PS.

Die analysierten Gesamtphosphorkonzentrationen waren für alle Mischverhältnisse, außer für 1:1, niedriger als die P_{ges} -Konzentrationen der vorigen Versuchsreihe. Der ÜSS mit Essigsäure hat mit 1170 mg/l die höchste P-Konzentration. Der alleinige ÜSS hatte mit 1095 mg/l einen ähnlich hohen Gesamtphosphorgehalt. Entsprechend den PS- und ÜSS-Anteilen hat das Mischverhältnis 1:1 mit 765 mg/l den niedrigsten Gesamtphosphorgehalt dieser Versuchsreihe. Das Schlammgemisch 2:1 hat, aufgrund des höheren ÜSS-Anteils, mit 865 mg/l an Gesamtphosphor mehr P_{ges} gebunden, als im Schlammgemisch 1:1.

Anders verhält es sich in dieser Versuchsreihe mit den Gesamtstickstoffkonzentrationen. Im Vergleich zur vorigen Versuchsreihe weisen die Schlammgemische mit PS-Anteil höhere N_{ges} -Konzentrationen auf. Im ÜSS + E war die geringste N_{ges} -Konzentration vorzufinden. Der N_{ges} -Gehalt im Schlamm betrug 740 mg/l und war damit deutlich niedriger als der N_{ges} -Gehalt im alleinigen ÜSS. Der alleinige ÜSS enthielt 1100 mg/l an Gesamtstickstoff, obwohl die Ansätze aus der gleichen ÜSS-Probe stammen. Für das Mischverhältnis 2:1 ergab sich eine Gesamtstickstoffkonzentration von 1540 mg/l. Die N_{ges} -Konzentration des Schlammgemisches 1:1 war mit 1600 mg/l die höchste. Die Konzentrationen an P_{ges} und N_{ges} können der Tabelle 19 entnommen werden.

Tabelle 19: Messwerte der N- und P-Gesamtkonzentrationen Versuchsreihe 20 °C

Ansatz	N_{ges} [mg/l]	N_{ges} [g/kg FS]	P_{ges} [mg/l]	P_{ges} [g/kg FS]	pH-Wert
ÜSS	1100	29	1095	29	6,49
ÜSS + E	740	20	1170	31	5,57
1:1	1600	44	765	21	6,29
2:1	1540	42	865	24	6,37

7.3.3.1 Rücklöseverhalten von Phosphor

Die für die Versuchsreihe gemessenen Werte der rückgelösten der P-Konzentrationen und die nach der Zentrifugation erhaltenen Überstandswassermengen können der Tabelle 20 entnommen werden. In Diagramm 7 veranschaulicht sind die im Schlammwasser vorgefundenen P-Konzentrationen dieser Versuchsreihe. Für den alleinigen ÜSS konnte für die Versuchsdauer 4 Stunden keine Analyse durchgeführt werden. Nach der Zentrifugation wurde das ÜSW verschüttet und es konnte keine Untersuchung auf die zurückgelöste P-Konzentration stattfinden. Daher fehlen die Ergebnisse dieses Analysezeitpunkts bei allen nachfolgenden Auswertungen. Die ÜSW-Mengen der Schlammgemische schwankten in dieser Versuchsreihe ein wenig. Dies lässt auf eine schlechtere Durchmischung als bei der Versuchsreihe 10 °C schließen. Die beiden ÜSS-Ansätze weisen auch hier die geringsten Mengen an ÜSW auf. Die Gemische mit PS wiesen die höchsten ÜSW-Mengen auf. Dem Mischverhältnis 1:1 konnte mehr ÜSW entnommen werden als dem Gemisch 2:1. Letztlich waren auch in dieser Versuchsreihe die ÜSW-Mengen des ÜSS + E stets wenige Milliliter höher, als die des ÜSS, obwohl die gleiche Probe an ÜSS verwendet wurde. In dieser Versuchsreihe konnte diesmal für alle Versuchsansätze eine stetige Zunahme der P-Konzentrationen festgestellt werden. Die 0-Werte der P-Konzentrationen lagen für den ÜSS + E, 2:1 und 1:1 nicht weit auseinander.

Die Anfangskonzentrationen betragen 146 mg/l für 1:1, 168 mg/l P für 2:1 und 158 mg/l P für den ÜSS + E. Der ÜSS wies mit 64 mg/l anfänglich die geringste P-Konzentration auf. Jedoch stiegen die P-Konzentrationen im Schlammwasser des ÜSS innerhalb der ersten 24 Stunden am schnellsten an. Dies lässt sich auch am Kurvenverlauf feststellen. Der Anstieg der ÜSS-Kurve ist in den ersten 24 Stunden deutlich steiler als der Anstieg der übrigen Kurven und es konnte im Versuch mehr P zurückgelöst als bei den Ansätzen 2:1 und 1:1. Die höchste Endkonzentration an P im Schlammwasser erzielte der ÜSS + E. Nach 72 Stunden ergab sich eine Konzentration von 685 mg/l P im ÜSW. Die Schlammgemische 2:1 und 1:1 wiesen, verglichen untereinander, nach 72 Stunden ähnlich hohe P-Konzentrationen im Schlammwasser auf. 480 mg/l P im Gemisch 2:1 und 430 mg/l P im ÜSW von Mischverhältnis 1:1. Nach 72 Stunden konnten für den ÜSS 540 mg/l P im ÜSW gemessen werden. Auffällig ist zudem, dass die Kurvenverläufe der Mischverhältnisse 1:1 und 2:1 insgesamt sehr ähnlich sind. Im Schlammgemisch 2:1 wurde jedoch über die gesamte Versuchsdauer mehr P zurückgelöst, da durch den höheren ÜSS-Anteil auch ein höherer P-Gehalt im Schlammgemisch vorzufinden war und somit mehr Phosphor für Rücklöseprozesse zur Verfügung stand. Nach einer Verweilzeit von 24 Stunden verläuft auch die Kurve des ÜSS ähnlich den Kurven der Schlammgemische 1:1 und 2:1. Erkennbar ist aber, dass bei den drei Gemischen die Rücklöseprozesse langsam stagnieren. Im Mischverhältnis 2:1 wurden von 24 Stunden auf 48 Stunden noch 80 mg/l P zurückgelöst, wurden im selben Gemisch von 48 Stunden auf 72 Stunden nur noch 35 mg/l P freigesetzt. Innerhalb der letzten 24 Stunden wurden im ÜSS nur noch 45 mg/l zurückgelöst. Im Zeitraum von 24 Stunden bis 48 Stunden wurden dagegen noch 80 mg/l freigesetzt. Für die Kurve des ÜSS + E ist nur eine leichte Verflachung zu erkennen. Die P-Konzentrationen nahmen innerhalb der letzten 24 Stunden jedoch auch nicht mehr so stark zu. Wurden von 24 Stunden auf 48 Stunden noch 160 mg/l P zurückgelöst, waren es von 48 Stunden auf 72 Stunden nur 80 mg/l P.

Tabelle 20: Rückgelöste P-Konzentrationen und ÜSW-Mengen in der Versuchsreihe 20 °C

Dauer [h]	ÜSS		ÜSS + E		1:1		2:1	
	P [mg/l]	Q _{PW} [ml]						
0	64	95	158	97	146	144	168	115
4	-	-	218	96	194	132	242	110
8	236	95	250	98	224	132	268	111
24	415	94	445	97	320	138	365	121
48	495	91	605	93	390	137	445	125
72	540	88	685	93	430	142	480	129

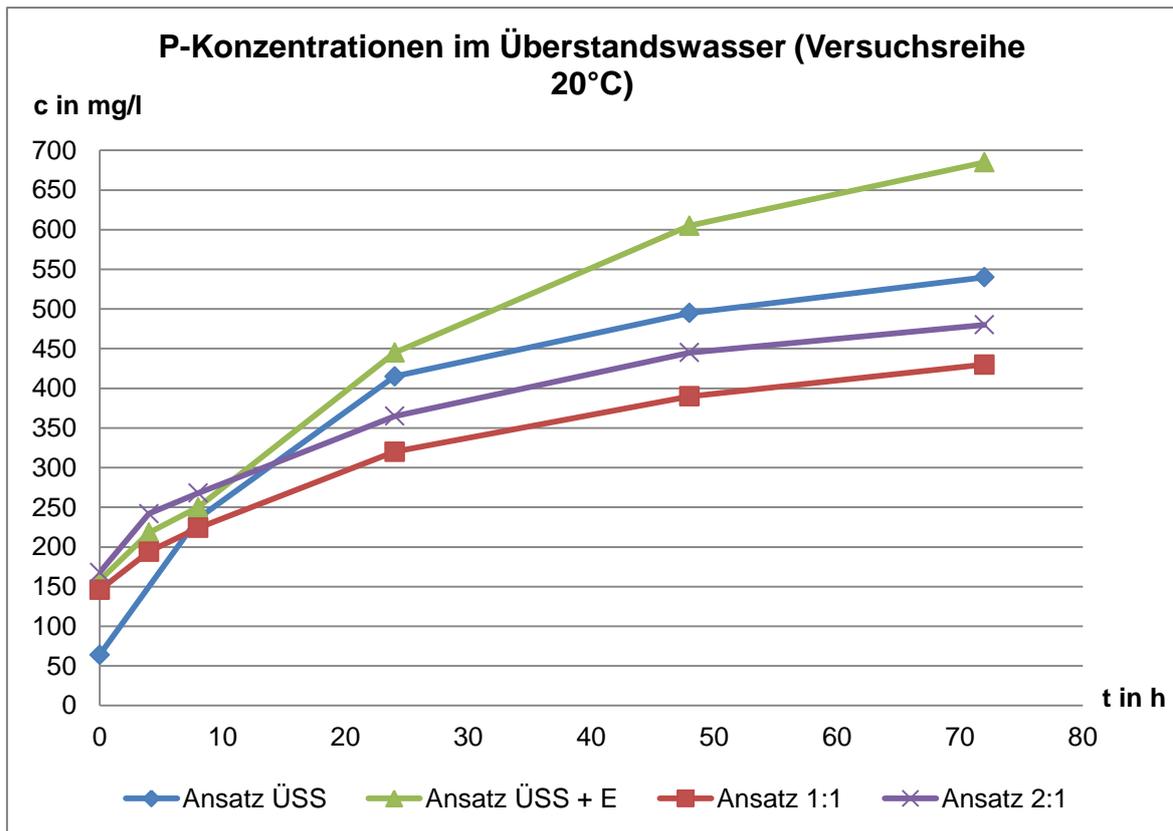


Diagramm 7: P-Konzentrationen im Überstandswasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für die Versuchsreihe 20 °C

Die in Diagramm 8 dargestellten Kurven veranschaulichen die aus den Rücklöseprozessen resultierenden P-Konzentrationen. Eine stetige Zunahme der P-Konzentrationen ist auch in diesem Diagramm ersichtlich. Gut zu erkennen ist die zuvor beschriebene Rücklösung im ÜSS in den ersten 24 Stunden. Diese ist erkennbar höher als die Rücklösung in den anderen Gemischen. Die freigegebenen Phosphormengen liegen für den ÜSS sogar nach 48 Stunden Versuchsdauer immer noch über denen der anderen Ansätze. Die im ÜSS + E zurückgelösten Phosphormengen übertreffen erst nach 24 Stunden merklich die freigesetzten Phosphormengen der Schlammgemische 1:1 und 2:1. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde nahezu die gleiche Menge an Phosphor in den Schlämmen zurückgelöst. Die zurückgelöste Menge Phosphor des alleinigen ÜSS wurde sogar erst nach 48 Stunden vom ÜSS mit Essigsäure erreicht, respektive überschritten. Erkennbar sind auch die niedrigeren resultierenden P-Konzentrationen der Mischverhältnisse 1:1 und 2:1. Die Kurven der beiden Gemische verlaufen deutlich flacher als die Kurven der ÜSS-Ansätze. Es fanden in beiden Schlammgemischen, 1:1 und 2:1, weniger Rücklöseprozesse statt. Dementsprechend weniger Phosphor wurde ins Schlammwasser zurückgelöst. Im Mischverhältnis 2:1 wurde dabei stets mehr P freigesetzt, als im Mischverhältnis 1:1. Insgesamt verlaufen die Kurven aber nahezu parallel, in ungefähr gleichbleibenden Abständen. Abzüglich des Anfangswertes wurden im ÜSS am Ende 476 mg/l Phosphor zurückgelöst. Dies entspricht fast der Konzentration des ÜSS + E. Im ÜSS + E wurden insgesamt 527 mg/l P zurückgelöst. Es konnte damit auch in dieser Versuchsreihe der meiste Phosphor im ÜSS + E zurückgelöst werden. Für das Mischverhältnis 2:1 wurden, nach Ende des Versuchs, 312 mg/l Phosphor zurückgelöst. Im Schlammgemisch 1:1 ergaben sich nach 72 Stunden 284 mg/l P.

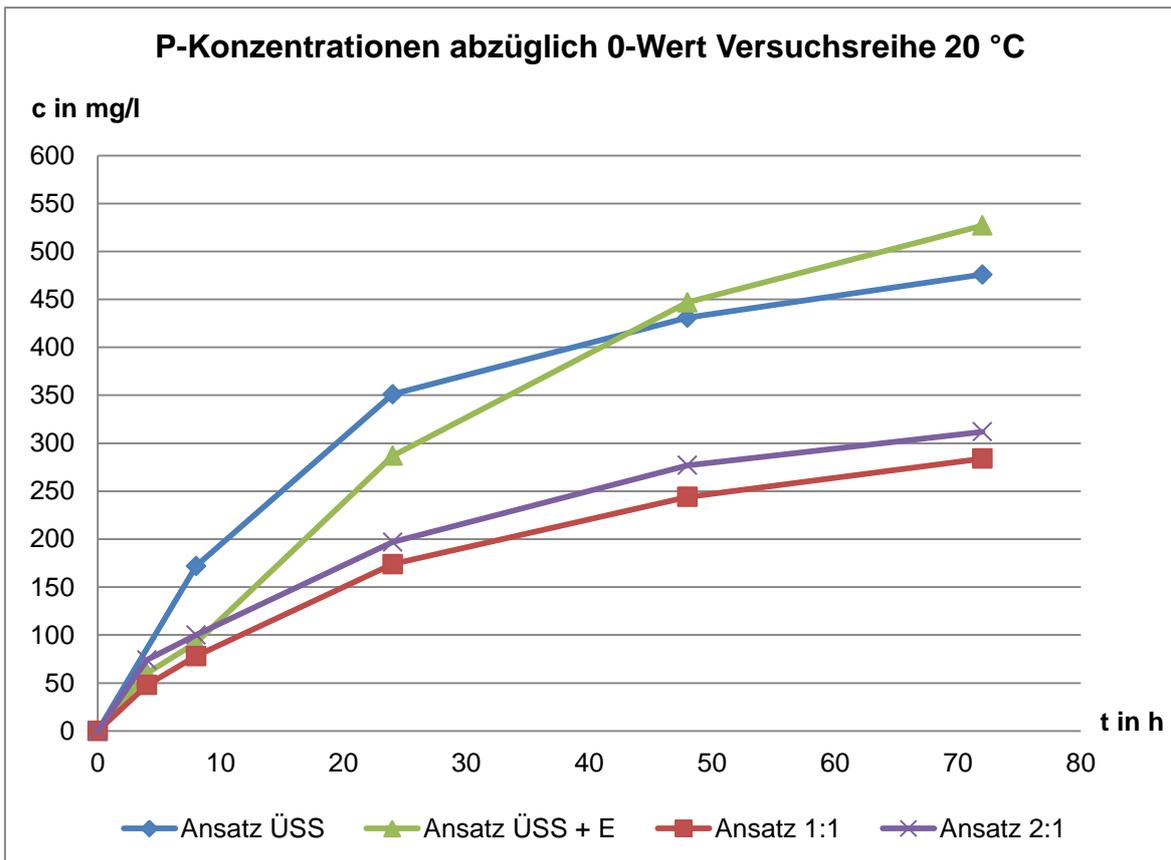


Diagramm 8: P-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse abzüglich der 0-Werte vom Versuchsstart für die Versuchsreihe 20 °C

7.3.3.2 Phosphorrücklösung

Die sich für diese Versuchsreihe ergebenden P-Rücklösungen sind in Tabelle 21 und in Diagramm 9 für die einzelnen Mischungsverhältnisse veranschaulicht. Die höchsten prozentualen Phosphorrücklösungen konnten auch hier von den Ansätzen mit PS-Anteil erzielt werden. Nach 72 Stunden wurden im ÜSS rund 19,1 % des im Schlamm gebundenen Phosphors zurückgelöst. Im ÜSS + E konnte, im Vergleich zum alleinigen ÜSS, mit 20,94% nicht sehr viel mehr des im Schlamm insgesamt gebundenen Phosphors freigesetzt werden. Beim Mischverhältnis 1:1 wurden nach 72 Stunden 26,36 % des im Schlamm gebundenen Gesamtphosphors zurückgelöst. Dies war gleichzeitig die höchste erreichte Rücklösung aller Schlammgemische. Für das Schlammgemisch 2:1 wurde mit 26,31 % nach 72 Stunden Versuchsdauer eine fast identische Rücklösungen ermittelt. Die erzielten Rücklösungen von den Schlammgemischen 1:1, 2:1 und ÜSS waren bis zum Zeitpunkt 24 Stunden nur wenig unterschiedlich. Die Kurvenverläufe sind dementsprechend nahezu gleich. Nach 24 Stunden Verweilzeit verflacht die Kurve des ÜSS sichtlich. Dies lässt auf abnehmende Rücklöseprozesse in den letzten 48 Stunden schließen. Wurden in den ersten 24 Stunden im alleinigen ÜSS noch rund 15 % des Gesamtphosphors freigesetzt, wurden in den darauffolgenden 48 Stunden nur noch rund 4 % mehr an Phosphor freigegeben. Demgegenüber verlaufen die Kurven der Mischverhältnisse 1:1 und 2:1 bis zum Versuchsende mit einem steileren Anstieg und

geradezu gleicher Weise weiter. Jedoch sind auch hier nach 24 Stunden verminderte Rücklöseprozesse anhand der prozentualen Rücklösungen zu erkennen. Der Kurvenverlauf des ÜSS + E hebt sich dagegen von denen der übrigen Gemische ab. Die Rücklösungen waren stets niedriger als in den anderen Gemischen, obwohl ähnlich hohe Rücklösungen wie beim ÜSS zu erwarten waren. Die errechneten Rücklösungen nähern sich mit zunehmender Verweilzeit denen des alleinigen ÜSS an. Es konnte jedoch im ÜSS + E erst nach 48 Stunden ähnlich viel Phosphor freigesetzt werden wie alleinigen ÜSS. Erst am Versuchsende wurde im ÜSS + E prozentual mehr Phosphor zurückgelöst als beim ÜSS. Die erzielten Rücklösungen der Schlammgemische mit PS-Anteil wurden allerdings von keinem der beiden ÜSS nicht mehr erreicht.

Tabelle 21: P-Rücklösungen der Ansätze Versuchsreihe 20 °C

Dauer [h]	P _{Rück} [%]			
	ÜSS	ÜSS + E	1:1	2:1
0	-	-	-	-
4	-	2,46	4,14	5,32
8	7,46	3,85	6,73	7,25
24	15,07	11,90	15,69	15,58
48	17,91	17,77	21,85	22,63
72	19,13	20,94	26,36	26,31

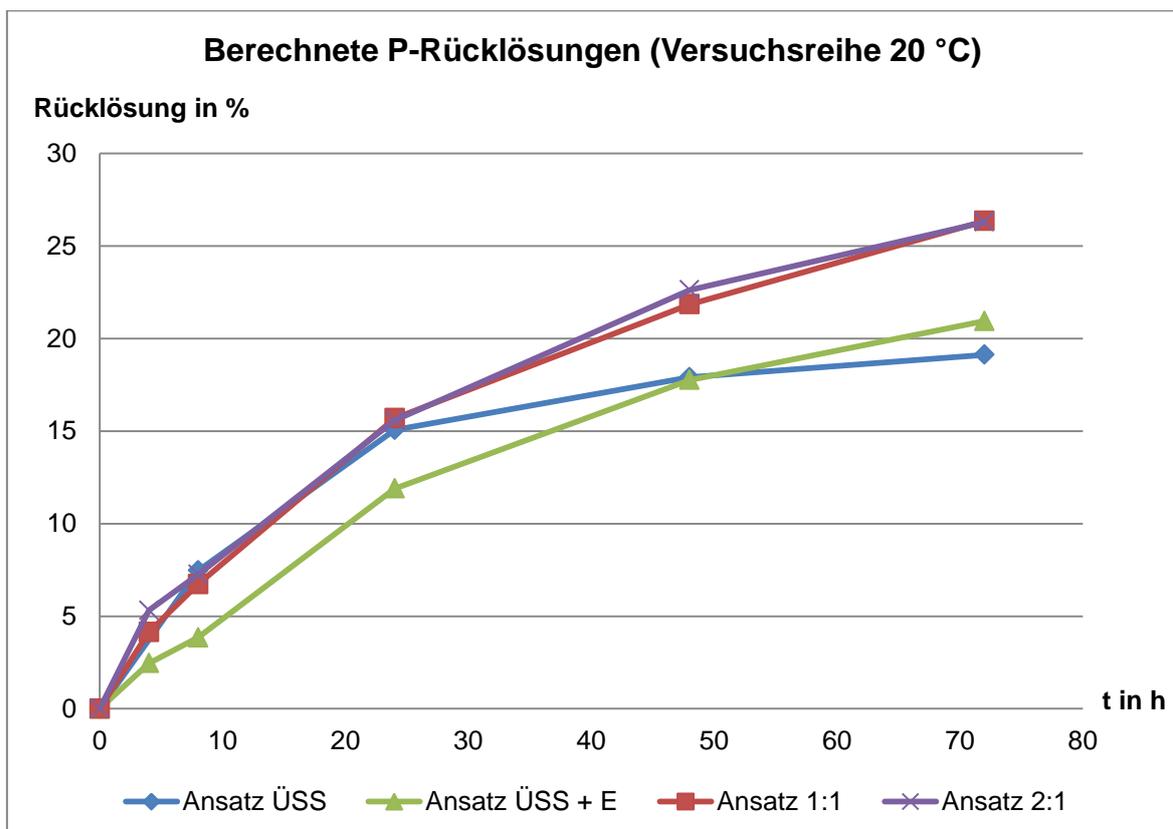


Diagramm 9: Phosphorrücklösungen der Mischverhältnisse in der Versuchsreihe 20°C

7.3.3.3 Rücklöseverhalten von Ammonium

In Tabelle 22 und Diagramm 10 sind die Ammoniumstickstoffkonzentrationen dargestellt. Da in der vorigen Versuchsreihe keine erhöhte $\text{NH}_4\text{-N}$ -Rücklösung beobachtet werden konnten und zur Einsparung von Labormaterialien, wurden die Analysezeitpunkte reduziert. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Schlammwasser der ÜSS-Ansätze waren bei Versuchsbeginn 6 mg/l im ÜSS und im ÜSS + E bei 8 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. In den Schlammgemischen 1:1 und 2:1 wurden leicht höhere $\text{NH}_4\text{-N}$ -Anfangskonzentrationen nachgewiesen. 25 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ im ÜSW des Gemisches 1:1 und 18 mg/l an $\text{NH}_4\text{-N}$ für das Mischverhältnis 2:1. Nach 4 stündiger Verweilzeit ist bei allen analysierten Mischverhältnissen eine geringfügige Zunahme der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen zu verzeichnen. Für den ÜSS steht aufgrund des verschütteten Überstandswassers kein Wert zur Verfügung. Ein anderes Bild zeigen die Analysen nach 24 Stunden Verweilzeit. Im Schlammgemisch 1:1 sind zu diesem Zeitpunkt schon 162 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ ins ÜSW gelöst. Dies stellt eine signifikante Erhöhung im Vergleich zur $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration nach 4 Stunden dar. Eine solche Steigerung konnte bei den übrigen Schlammgemischungen nicht festgestellt werden. Im ÜSS erhöhte sich die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration im ÜSW lediglich von anfänglich 6 mg/l auf 9 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ nach 24 Stunden Verweilzeit. Im ÜSW des Schlammgemisches 2:1 konnten nach 24 Stunden wiederum nur 5 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ gemessen werden. Eine Verdoppelung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration von 4 auf 24 Stunden konnte im ÜSS + E beobachtet werden. Auffällig ist, dass die Konzentrationen des ÜSS + E auch in dieser Versuchsreihe über denen des ÜSS lagen, obwohl für die Bereitstellung Ansätze ein und dieselbe ÜSS-Probe genutzt wurde. Die Analysen am Versuchsende zeigen, dass bei allen Ansätzen eine Freisetzung von Ammoniumstickstoff stattgefunden hat. Es konnte zudem in allen Ansätzen eine vergleichbar hohe $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration vorgefunden werden. 199 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ im Schlammwasser des ÜSS, 208 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ im ÜSW des Gemisches 2:1 und 220 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ im ÜSW des ÜSS + E. Die höchste Konzentration wurde mit 256 mg/l im ÜSW des Mischverhältnisses 1:1 vorgefunden. Die Konzentrationserhöhung fiel jedoch nicht so stark aus wie im Zeitraum von 4 zu 24 Stunden. Hier erhöhte sich die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration in diesen 20 Stunden um 132 mg/l, währenddessen in den letzten 48 Stunden nur eine Erhöhung 94 mg/l festzustellen ist.

Tabelle 22: Rückgelöste $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Schlammwasser der Mischverhältnisse für die Versuchsreihe 20 °C

Dauer [h]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/l]			
	ÜSS	ÜSS + E	1:1	2:1
0	6	8	25	18
4	-	13	30	22
24	9	26	162	5
72	199	220	256	208

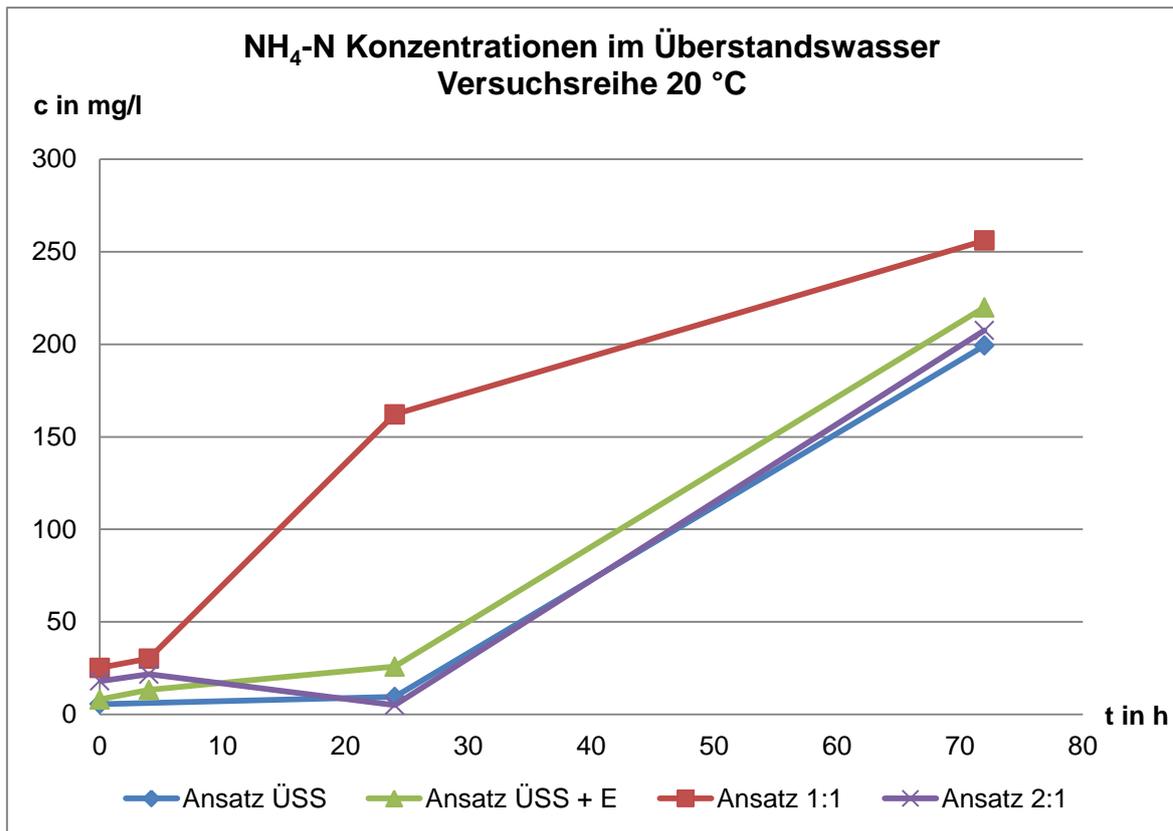


Diagramm 10: NH₄-N-Konzentrationen im Überstandswasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für den Vorversuch der Versuchsreihe 20 °C

7.4 Diskussion der Ergebnisse

In die Diskussion fließen nur die Ergebnisse der Versuchsreihen 20 °C und 10 °C ein. Der Vorversuch wurde nicht berücksichtigt, da keine aussagekräftigen Ergebnisse zustande kamen.

Bei der Substratzugabe war zu beachten, dass kein zu saures Milieu erzeugt wird. Der optimale pH-Wert für die Mikroorganismen zur Rücklösung des Phosphors liegt bei 6,5 – 7,5 (Verbundprojekt ProPhos, 2010). Unter einem pH-Wert von 5,0 ist nicht nur mit einer biologischen, sondern auch mit einer chemischen Freisetzung von Phosphor durch Zerstörung der Zellen zu rechnen (Verbundprojekt ProPhos, 2010). (Horn und Londong, 2006) gehen schon bei pH-Werten ab 6,0 von einer Zellzersetzung und somit einer chemischen Rücklösung aus. Chemische Rücklöseprozesse sollten aber bei einer rein biologischen Rücklösung weitestgehend vermieden werden. Für die Versuche wurde der pH-Wert über 5,0 gehalten. Es kann aber trotzdem nicht ausgeschlossen werden, dass eine chemische Freisetzung von Phosphor stattgefunden hat. In den Versuchsreihen wurde daher nur 1 ml Essigsäure in 1,4 l ÜSS dosiert. Zur Überwachung der pH-Werte wurden die Schlämme vor dem Zentrifugieren mittels pH-Meter überprüft und erfasst. Die pH-Werte können der Anlage 3 entnommen werden. Die Messungen der pH-Werte der Versuchsreihe 20 °C wurden mit zwei verschiedenen pH-Metern durchgeführt. Ab einer Verweilzeit von 24 Stunden wurde, aufgrund von Dauerversuchen im Labor, in welchen das pH-Meter der vorigen Messung gebraucht wurde, das zweite pH-Meter genutzt. So

können die Sprünge der pH-Werte erklärt werden. Ersichtlich ist aber, dass die pH-Werte mit steigenden Phosphorkonzentrationen im Schlammwasser abnehmen. Der pH-Wert des ÜSS + E steigt hingegen an. Dies deutet auf einen Verbrauch der Essigsäure hin, welche dem ÜSS + E zugegeben wurde. Ein Zusammenhang zwischen der Abnahme des pH-Wertes und steigenden Phosphorkonzentrationen im Schlammwasser ist nicht bekannt.

Entsprechend den PS- und ÜSS-Anteilen konnten die höchsten P-Konzentrationen im ÜSS respektive im ÜSS + E festgestellt werden. Durch die vermehrte Phosphorelimination wird Phosphor erst im ÜSS angereichert. Der PS weist dagegen geringere Phosphorkonzentrationen auf. Entsprechend den Mischverhältnissen wurde im Verhältnis 1:1 stets die geringste P_{ges} -Konzentration ermittelt. Die Gesamtkonzentrationen an Stickstoff und Phosphor lagen in den für Klärschlämmen üblichen Bereichen. In (Bergs, 2015) finden sich für Phosphor in kommunalen Klärschlämmen Durchschnittswerte von 23,5 g P/kg FS und für Stickstoff von 45,5 g N/kg FS. Nach (Brandt, 2011) enthält kommunaler Klärschlamm rund 31,0 g P/kg FS und 25,2 g N/kg FS. Die Phosphorkonzentration im ÜSS der Versuchsreihe 10 °C war mit 36 g/kg FS leicht höher als in der Literatur zu finden. Die Stickstoffkonzentrationen in den Schlämmen ÜSS und ÜSS + E der Versuchsreihe 10 °C waren höher als die in Literatur gefundenen Werte. Dies könnte womöglich mit der Zentratwasserzugabe zusammenhängen. Da das Zentratwasser der Belebung zugeführt wird, kann sich dies wiederum, je nach Zusammensetzung des Wassers, auf die Stickstoffgehalte im Schlamm auswirken. Ein Großteil der im Zentratwasser vorkommenden Stickstoffverbindungen liegt als $\text{NH}_4\text{-N}$ vor. Da das Zentratwasser nicht deammonifiziert wird, entsteht eine hohe Rückbelastung durch $\text{NH}_4\text{-N}$. Dementsprechend viel Stickstoff muss von den Mikroorganismen umgesetzt werden. Die im Klärwerk durchgeführten Analysen des Zentratwassers finden jedoch nur einmal in der Woche statt. Die genauen Zusammensetzungen des Zentratwassers an den einzelnen Versuchstagen konnte daher nicht ermittelt werden. Daher können Einflüsse auf P_{ges} und N_{ges} -Konzentrationen nicht eindeutig geklärt werden. Die Zusammensetzung des Zentratwassers kann der Anlage 4 entnommen werden.

Die beiden ÜSS-Ansätze weisen die geringsten Mengen an ÜSW auf, da der Überschussschlamm schon mittels Seihbandanlagen eingedickt und mit FM konditioniert wurde. Die Ansätze, welche PS enthielten, konnten, da der PS nur statisch eingedickt wird, durch die Zentrifuge stärker entwässert werden. Die ÜSW-Mengen der Versuchsreihe 10 °C schwanken im Gegensatz zum Vorversuch pro Ansatz nur gering. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Ansätze gut und gleichmäßig gemischt wurden. In der Versuchsreihe 20 °C sind größere Unterschiede der Schlammwassermengen zu erkennen. Dies trifft vor allem auf die Gemische 1:1 und 2:1 zu. Eine schlechtere Durchmischung der Schlammanteile könnte die Ursache sein. Folglich konnte mehr Wasser im Überstand entnommen werden. Anzumerken ist, dass die ÜSW-Mengen des ÜSS + E stets höher waren, wenn auch nur wenige Milliliter, als die des ÜSS, obwohl die gleiche Probe an ÜSS verwendet wurde. Außerdem war bei den Ansätzen ÜSS und ÜSS + E in der Versuchsreihe 20 °C eine leichte Abnahme der ÜSW-Menge mit zunehmender Verweilzeit zu beobachten. Ursache könnten kleinere Verdunstungsverluste sein, obwohl für die anderen Ansätze keine Abnahme der ÜSW-Mengen festgestellt werden konnte und die Bechergläser während ihrer Aufenthaltszeit im Thermostatschrank mit Folie abgedeckt wurden. An dieser konnten jedoch kein Kondenswasser beobachtet werden. In Betracht kommt daher noch, dass die Entwässerbarkeit durch steigende Phosphatgehalte negativ beeinflusst wird. In Bild 19

dargestellt ist Abhängigkeit der Entwässerbarkeit von Klärschlamm vom $\text{PO}_4\text{-P}$ Gehalt. Zu erkennen ist, dass ein steigender $\text{PO}_4\text{-P}$ -Gehalt im Schlammwasser eine Verschlechterung der TS-Gehalte nach der Entwässerung zur Folge haben kann. Da ab einer Verweilzeit von 24 Stunden im ÜSW der Schlämme P-Konzentrationen von weit über 400 mg/l festgestellt wurden, ist dies wahrscheinlich die Hauptursache der abnehmenden Schlammwassermengen.

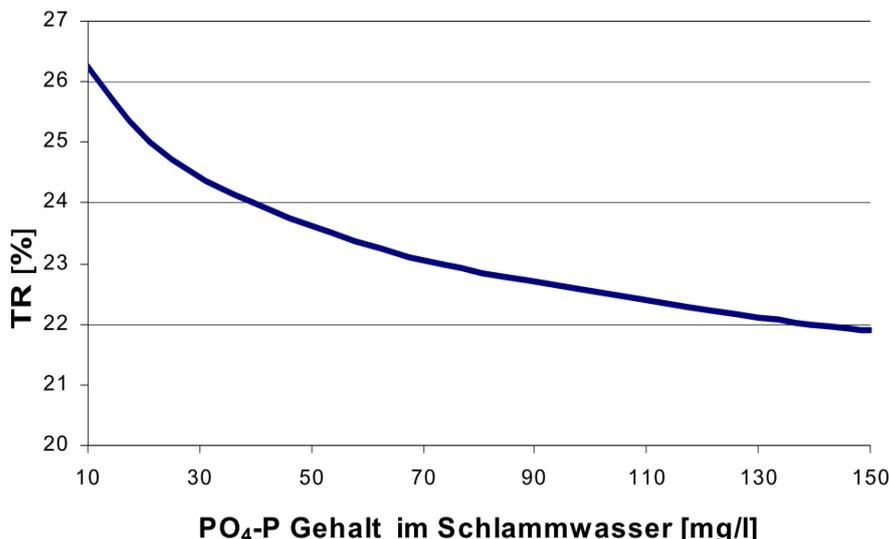


Bild 19: Abhängigkeit der Entwässerbarkeit von Klärschlamm vom $\text{PO}_4\text{-P}$ Gehalt (Haueter, 2012)

Die Untersuchungen der beiden Versuchsreihen zeigen, dass die zu erwartenden Rücklösungen absolut und relativ von der Umgebungstemperatur abhängig sind. Für die Versuchsreihe 20 °C konnten dabei höhere Rücklösungen beobachtet werden als bei einer Umgebungstemperatur von 10 °C. Die gemessenen Rücklösungen waren bei 20 °C fast doppelt so hoch wie bei 10 °C. Dabei wurden von den Ansätzen ÜSS und ÜSS + E, abzüglich der Anfangskonzentrationen, die meisten Mengen an Phosphor freigegeben. In den Ansätzen mit PS-Anteil dagegen wurde insgesamt immer weniger Phosphor zurückgelöst. Eine Eindickung mit Zugabe von PS ist daher als nicht sinnvoll anzusehen. Die Unterschiede der freigesetzten Phosphormengen zwischen den Ansätzen ÜSS und ÜSS + E sind für beide Versuchsreihen gering. Die zugegebene Substratmenge könnte also zu gering gewesen sein. Womöglich hätte eine größere Menge an Essigsäure eine schnellere und deutlich feststellbare Phosphorfreisetzung zur Folge gehabt. Denkbar wäre auch eine Substratzugabe zu einem späteren Versuchszeitpunkt und nicht zu Versuchsbeginn. So wäre der Einfluss der zugegebenen Menge an Essigsäure stärker zur Geltung gekommen. Zudem ließen sich eventuell eintretende Änderungen besser beurteilen. Möglich ist auch, dass bereits ein Großteil der Essigsäure schon nach der Zugabe von den Mikroorganismen verbraucht wurde und es zu keinen weiteren Rücklöseprozessen kam. In den Mischverhältnissen 1:1 und 2:1 sind für die Versuche bei 20 °C nur marginale Unterschiede in den Rücklöseprozessen zu erkennen. Bei einer Temperatur von 10 °C konnte im Schlammgemisch 2:1 insgesamt mehr Phosphor zurückgelöst werden, als im Mischverhältnis 1:1.

In den errechneten prozentualen Rücklösungen ist ein gegenteiliges Ergebnis der Fall. Die höchsten Rücklösungen wurden für die Ansätze mit PS erzielt, obwohl die freigesetzten Phosphormengen deutlich geringer waren. Einfluss hatten sicherlich die

höheren ÜSW-Mengen. Der PS kann stärker entwässert werden als der eingedickte ÜSS. Durch den PS-Anteil in den Versuchsansätzen kommen höhere ÜSW-Mengen beim Zentrifugieren zustande. Da die Menge des ÜSW in Gleichung (1) einfließt, sind die prozentualen Rücklösungen dementsprechend höher. Trotzdem wurde ein entsprechend hoher Teil des Gesamtphosphors auch in den Ansätzen mit Primärschlamm zurückgelöst. Eine Zu- bzw. Abnahme der prozentualen Rücklösung konnte im Zusammenhang mit der Umgebungstemperatur beobachtet werden. Für die höhere Temperatur, also 20 °C, ergab sich eine höhere Rücklösung. Bei 10 °C wurde insgesamt weniger Phosphor zurückgelöst. Dies trifft für alle Ansätze zu. Gleichung (1) wurde ursprünglich zur Berechnungen für Versuchsreihen mit statischer Eindickung genutzt, in denen die Versuchsansätze ein höheres Volumen aufwiesen (1 Liter pro Ansatz). Zudem wurde die ÜSW-Mengen nicht durch zentrifugieren der Ansätze bestimmt, sondern durch Filtration oder durch Sedimentation der Ansätze. Außerdem wurden keine voreingedickten Schlammproben für die Versuche verwendet (Montag, 2008). Da diese in dieser Arbeit mit geringere Schlammmassen und voreingedickten Schlammproben gearbeitet wurde (400 g und 200 g), wären die ÜSW-Mengen bei einer Sedimentation gering ausgefallen. Zur besseren Fest-Flüssig-Trennung wurde daher die Laborzentrifuge genutzt. Die nach der Zentrifugation erhaltenen ÜSW-Mengen fallen höher aus als bei einer rein statischen Eindickung. Es ist somit zu beachten, dass bei gleichen Schlammmassen die berechneten Rücklösungen nach einer Zentrifugation höher sind, als Rücklösungen, die nach Sedimentation oder Filtration bestimmt werden können.

Weiterhin sollten Auswirkungen der in der Kläranlage zugegebenen Fällmittel auf die Rücklösung beachtet werden. Ist freies Eisen im ÜSS vorhanden, könnte das durch die biologische Rücklösung freigesetzte Phosphat chemisch an das Fällmittel gebunden und so mineralisiert werden. Dasselbe gilt für freie Ionen, z. B. Calciumionen, die durch das Primärschlammwasser in die Ansätze eingetragen werden und dann Verbindungen mit Phosphaten eingehen. Diese Anteile werden dann nicht als Rücklösung erfasst und sind in den Messungen nicht bestimmbar. Eine Drosselung oder Einstellung der Fällmittelzugabe hätte einen positiven Einfluss auf die Rücklösung, da die biologische Rücklösung durch die Zugabe der Chemikalien stark eingeschränkt wird. Eine bessere biologische Rücklösung würde so insgesamt zu einer wirksameren P-Rückgewinnung führen. (Lohse et al., 2005)

Die teilweise höheren Anfangskonzentrationen der Ansätze ÜSS + E, 1:1 und 2:1 könnten darauf hinweisen, dass schon während der Versuchsansetzung Rücklöseprozesse stattgefunden haben. Dies würde bedeuten, dass die zugegebene Essigsäure respektive der PS diese Rücklöseprozesse hervorgerufen haben und eine Freisetzung des Phosphors die Folge war. Nicht auszuschließen ist auch, dass ein Teil der im Abwasser gelösten Phosphormenge über die flüssige Phase des Primärschlammwassers in den Versuch eingetragen und mit analysiert wurde[UBA]. Außerdem wurden in den Überstandswässern der Ansätze der gelöste Phosphor analysiert und nicht der gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$. Das heißt, es wurden zwar überwiegend die Rücklöseprozesse freigewordenen Phosphate gemessen, jedoch sind auch andere Phosphoranteile von z. B. Fetten durch die Analyse mit erfasst worden. Es ist aber davon auszugehen, dass ein Großteil des im Schlammwasser vorgefundenen Phosphors als Phosphat vorliegt, da die PAO vornehmlich Phosphor als Phosphat freigeben. Zur genaueren Analyse geeigneter ist daher eine Phosphorbestimmung als $\text{PO}_4\text{-P}$. Des Weiteren tritt nach zwei Tagen ein Zerfall von Biomasse auf (Verbundprojekt ProPhos, 2010). Auch diese Phosphoranteile wurden in den Messungen mit erfasst, sind aber nicht

den Rücklöseprozessen zuzuordnen. Es ist noch zu beachten, dass sich die Versuchsergebnisse nur nach einer Zentrifugation der Schlämme erzielen lassen. Dies ist jedoch für Kläranlagen kostenintensiver als eine rein statische Eindickung. Inwieweit sich die Rücklösungen bei einer rein statischen Entwässerung und größeren Schlamm Massen verhalten, ist näher zu untersuchen.

Der Zerfall von Biomasse könnte auch ein Indiz für die erhöhten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Schlammwasser sein, da Ammoniumstickstoff keinen Rücklösungsprozessen aus der festen Phase unterworfen ist (Pinnekamp et al., 2007). Nach 24 Stunden war in der Versuchsreihe 10 °C für alle Ansätze ein erhöhter Anstieg der $\text{NH}_4\text{-N}$ zu verzeichnen. Die teils höheren Anfangskonzentrationen von $\text{NH}_4\text{-N}$ im Schlammwasser können über den flüssigen Anteil des PS eingetragen worden sein. Beim ÜSS + E wurde kein PS zugegeben, daher kann ein Ammoniumstickstoffeintrag auf diese Weise ausgeschlossen werden. Auffällig ist aber, dass die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen des ÜSS + E immer über denen des ÜSS lagen, obwohl für die Bereitstellung Ansätze ein und dieselbe ÜSS-Probe genutzt wurde. Denkbar wäre, dass durch die Essigsäure und die Absenkung des pH-Wertes, eine Zerstörung von Mikroorganismen herbeigeführt wurde und Zellinhaltsstoffen der Organismen freigesetzt wurden.

8 Batchversuche – Klärschlammdeintegration und Faulung

8.1 Material und Methodik

8.1.1 Vorbetrachtung

Gegenwärtig kann im Zulauf einer Kläranlage eine einwohnerspezifische Phosphatfracht von ca. 2 g P/(E·d) zu Grunde gelegt werden (Lohse et al., 2005; Montag, 2008). In Bild 20 ist die Verteilung der angenommenen Fracht auf die einzelnen Schlammströme und den Ablauf der Kläranlage veranschaulicht. Im Zulauf der Kläranlage ist Phosphor im Abwasser einerseits physiologisch gebunden und andererseits gelöst als Orthophosphat vorhanden. Ein Teil des gebundenen Phosphors wird in der mechanischen Reinigungsstufe mit dem PS entfernt und in die Schlammbehandlung geleitet. In der biologischen Reinigungsstufe werden Teile des gelösten Orthophosphats durch die Mikroorganismen aufgenommen und für den Zellaufbau genutzt. Der in den Zellen eingebaute Teil des Orthophosphates wird dann als $P_{\text{physiologisch}}$ mit dem ÜSS aus dem Abwasser entfernt. Bei Betrieb einer vermehrten biologischen Phosphorelimination wird mehr Orthophosphat inkorporiert und von den Mikroorganismen als „luxury uptake“ eingelagert. Die als „luxury uptake“ aufgenommenen Phosphate können, wie in den Rücklöseversuchen gezeigt, mit geringem Aufwand in die flüssige Phase überführt werden. Unter optimalen Verhältnissen könnten rund 35 % des Phosphors, bezogen auf den Kläranlagenzulauf, freigesetzt werden. Der physiologisch gebundene Phosphoranteil steht dagegen für eine Rücklösung nicht zur Verfügung. Dieser Anteil kann aber durch eine Desintegration des Klärschlammes freigesetzt werden. Hierfür kommen nach heutigem Stand der Technik verschiedene Verfahren in Frage. In dieser Arbeit wurde in Laborversuchen die Schlammdeintegration mit einem thermisch-chemischen Zellaufschlussverfahren der Firma Pondus untersucht.

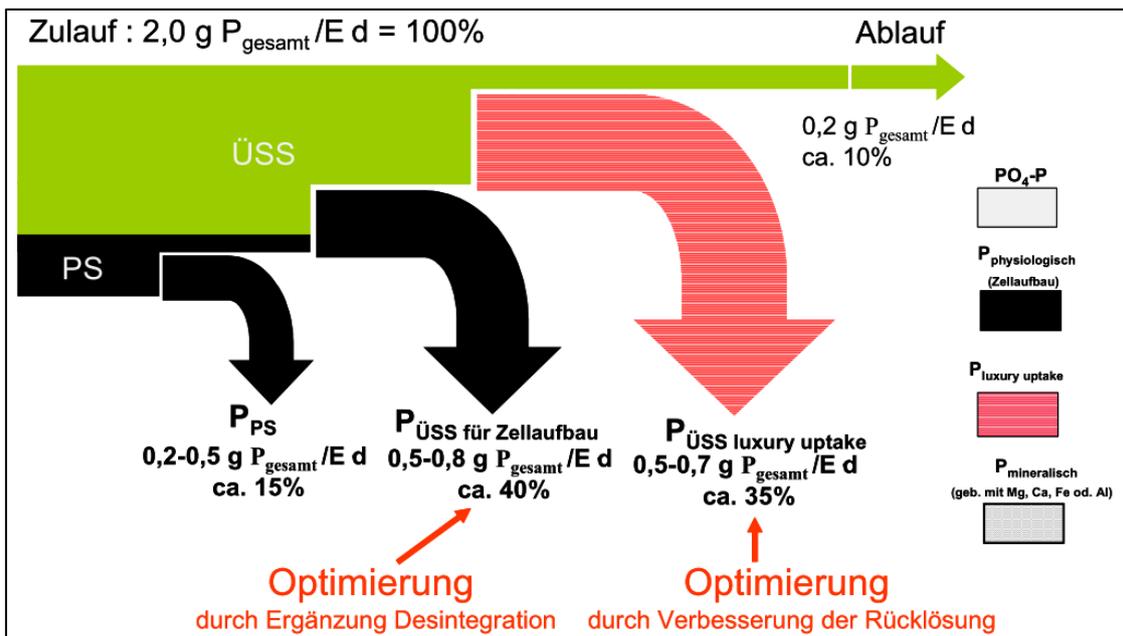


Bild 20: Phosphorrückgewinnungspotenziale (Verbundprojekt ProPhos, 2010)

8.1.2 Thermisch-chemischer Zellaufschluss (Pondus-Verfahren) und Batchfaulversuche

Ziel dieses Versuchs war, einen thermisch-chemischen Zellaufschluss an einer Probe des eingedickten ÜSS der Kläranlage Magdeburg-Gerwisch durchzuführen und dabei die Auswirkungen auf die Schlammfäulung, Gasausbeute als auch das P-Rückgewinnungspotential zu beurteilen.

Die Schlämme wurden immer morgens vor Beginn des Versuchs frisch aus der Kläranlage geholt. Die Probe des verwendeten ÜSS wurde nach der Seihbandeindickung entnommen. Die Primärschlammprobe stammt aus dem Ablauf der statischen PS-Eindickung. Der für die Faulversuche als Impfmateriale benötigte Faulschlamm stammt aus dem Ablauf des Faulbehälters 1 der Anlage in Gerwisch.

Die Proben des ÜSS, PS und des Faulschlammes wurden auf ihren Trockenrückstand und Glühverlust untersucht. Die Trocknung geschah bei 105 °C und wurde beendet, sobald keine Gewichtsveränderung der Probe mehr stattfand. Der Glühverlust wurde bei 550 °C und 30 Minuten im Laborofen des Fachbereichs bestimmt. Die Daten wurden zur Berechnung der spezifischen Gasausbeute und des Abbaugrades_{oTS} genutzt. Des Weiteren wurden die pH-Werte und die elektrische Leitfähigkeiten der Schlämme analysiert und festgehalten.

Für die Desintegration wurde ausschließlich ÜSS verwendet. Die Probe musste dabei auf eine Temperatur von 60 °C – 70 °C erhitzt werden. Anschließend wurde die Probe mit 50 % NaOH versetzt. Die Firma Pondus schreibt 2 l NaOH/m³ Schlamm vor. Die Reaktionszeit betrug nach Erreichen des gewünschten Temperaturbereichs 120 Minuten, wobei die Temperatur während der Reaktionszeit konstant im erforderlichen Bereich gehalten werden muss. Die Überwachung der Versuchsbedingungen wurde mit dem Multi-Parameter Handmessgerät AL15 der Firma Roth sichergestellt. Überwacht wurden der pH-Wert und die Temperatur des Schlammes. Außerdem wurde rechnerisch der Aufschlussgrad A_{CSB} ermittelt. Der dafür notwendige Vollaufschluss des ÜSS fand bei Raumtemperatur statt. Die Reaktionszeit betrug nach Zugabe von 1-molarer Natronlauge 24 Stunden (ATV/DVWK, 2015b). Das Verhältnis von Probe zu Lauge war 1:1 (ATV/DVWK, 2015b). Der vollaufgeschlossene Schlamm wurde zentrifugiert und anschließend durch einen Membranfilter mit 0,45 µm Porengröße filtriert und der gelöste CSB gemessen (ATV/DVWK, 2015b). (Dünnebeil, 2006; ATV/DVWK, 2015b)

Für die Faulversuche wurden verschiedene Mischungsverhältnisse mit den einzelnen Schlämmen hergestellt. Die Mischungsverhältnisse waren ÜSS : PS = 1:1 und 2:1. Für den aufgeschlossenen ÜSS wurden die gleichen Verhältnisse hergestellt. Das heißt Pondus ÜSS : PS = 1:1 (Po 1:1) und 2:1 (Po 2:1). Die Verhältnisse wurden durch abwiegen und anschließendes Vermischen der erforderlichen Schlammmassen hergestellt.

In Anlehnung an den Bericht der Kläranlagen Beratung (KB) Kopp (Kopp, 2015) wurden die organischen Frachtanteile für die Ansätze übernommen. Das Impfmateriale machte 55 % der Gesamtmasse aus und das Substrat 45 % der Gesamtmasse. Pro Mischungsverhältnis wurden zwei Faulansätze hergestellt. Bei Wegfallen eines Ansatzes

stand so weiterhin ein Faulansatz für Messungen zur Verfügung. Da der Impfschlamm in jedem Batchansatz über die Hälfte der Menge ausmachte, wurden die Versuche ebenfalls mit dem Faulschlamm durchgeführt. So konnte der Einfluss dieser Schlammkomponente rechnerisch eliminiert werden. Die Faulung fand bei 38 °C in einem Wasserbad statt. Ein Thermostat und eine Umwälzpumpe gewährleisteten konstante Bedingungen. Bei Abnahme des Wasserspiegels infolge von Verdunstungen wurde das Wasserbad mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Schlamm-mischungen wurden in Laborflaschen für 17 Tage anaerob stabilisiert. Das produzierte Gas der Ansätze wurde in separaten Laborflaschen gesammelt. Außerhalb des Wasserbades standen dabei pro Ansatz zwei Laborflaschen zur Verfügung, die jeweils über gasdichte Gummischläuche miteinander verbunden waren. Eine der Flaschen war mit dem Faulansatz im Wasserbad verbunden und enthielt eine Sperrflüssigkeit. Das im Ansatz produzierte Gas wurde in die erste Laborflasche mit Sperrflüssigkeit geleitet, wodurch die Sperrflüssigkeit durch das größer werdende Gasvolumen in die leere zweite Laborflasche gedrückt wurde. Die sich ergebenden Höhendifferenzen wurden mit einem Meterstab erfasst. Einerseits die Höhe der Sperrflüssigkeit der mit dem Faulansatz verbundenen Flasche. Zum anderen die Höhe des Schlauches in welchem die Sperrflüssigkeit von der gefüllten Flasche zur leeren Laborflasche geleitet wurde. Über die Höhen konnte der durch das Gas entstehende Druck, in den mit dem Faulansatz verbundenen Flaschen, berechnet werden. Mit den Massen der Flaschen, dem berechneten Druck und der Dichte der Sperrflüssigkeit konnte dann die Berechnung der produzierten Gasmenge erfolgen. Die Berechnungen erfolgten gemäß (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2014). Die Analyse des produzierten Faulgases wurde mit dem laboreigenen Gasmessgerät Dräger X-Am 7000 durchgeführt. Es fand dabei eine gleichzeitige Messung von Methangas, Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff statt.

Die Schlamm-mischungen wurden weiterhin auf die in Tabelle 23 aufgeführten Parameter untersucht. Die Analysen wurden vor dem Faulversuch und danach durchgeführt. Vor der Faulung wurde eine Probe aus der Gesamtheit des hergestellten Mischungsverhältnisses genommen und untersucht. Nach Beendigung des Versuches wurden die Faulansätze, getrennt nach den jeweiligen Mischungsverhältnissen, wieder vermischt und analysiert. Die Proben wurden in der Becherglaszentrifuge des Labors bei 3500 1/min 5 Minuten lang eingedickt. So konnte der Phosphorgehalt und die Ammoniakstickstoffkonzentration im Schlammwasser untersucht werden. Die Ammoniumstickstoffkonzentration wurde dann mit Hilfe des Umrechnungsfaktors von 1,0325 berechnet. Die aufzuschließende Probe des ÜSS wurde vor und nach dem thermisch-chemischen Aufschluss auf den Phosphorgehalt untersucht.

Tabelle 23: Verfahren zur Untersuchung der Abwasserinhaltsstoffe für die Batchversuche

Parameter	Phase	Messbereich	Verfahren
CSB	Schlammwasser, Schlamm	0 - 1500 mg/l	HACH Test 1n Tube-Küvetten (TNT-Küvetten)
Phosphor, P	Schlammwasser	0,02 - 1,60 mg/l	HACH PhosVer 3 Methode
Ammoniakstickstoff, NH ₃ -N	Schlammwasser	0 - 50 mg/l (High Range); 0 - 2,5 mg/l (Low Range)	HACH TNT-Küvetten, Salicylat-Methode
Trockenrückstand TR	Schlamm	-	Ermittlung bei 105 °C mit Sartorius MA 30
Glühverlust GV (oTm)	Schlamm	-	Ermittlung bei 550 °C

8.2 Versuchsaufbau und –durchführung

Zunächst wurden die Schlämme immer morgens vor Beginn des Versuchs frisch aus der Kläranlage geholt. Zunächst wurden der TR, der GV, pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit des PS, ÜSS und des Faulschlammes bestimmt. Anschließend wurden für den Aufschluss 750 g an ÜSS abgewogen und in eine 2 Liter Laborflasche gefüllt. Da kein Wassermantelheizbad für die Erwärmung des Schlammes zur Verfügung stand, wurde ein 5 Liter Becherglas zum Teil mit destilliertem Wasser befüllt und auf eine Heizplatte gestellt. Nach Erwärmung des Wassers wurde die mit Schlamm befüllte Laborflasche hineingestellt. Der ÜSS wurde so auf die erforderliche Temperatur von 60 °C – 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 1,5 ml 50 % NaOH zugegeben. Um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten wurde ein Rührwerk auf die Laborflasche geschraubt. Die Reaktionszeit betrug 2 Stunden. Die Versuchsbedingungen wurden dabei kontinuierlich überwacht und in regelmäßigen Abständen kontrolliert.

Während der 2-stündigen Reaktionszeit wurden die Mischungsverhältnisse für die Faulansätze hergestellt und Analysen an den Proben durchgeführt. Die Verhältnisse wurden durch abwiegen und anschließendes Vermischen der erforderlichen Schlammmassen angefertigt. Es wurden zunächst die Verhältnisse von ÜSS : PS = 1:1 und 2:1 angesetzt. Die Proben wurden anschließend zentrifugiert damit die Anfangskonzentrationen an Phosphor und $\text{NH}_3\text{-N}$ im Schlammwasser gemessen werden konnten. Außerdem wurde der CSB der Schlammphase der einzelnen Mischverhältnisse untersucht. Dieselben Analysen wurden für den alleinigen ÜSS und den Faulschlamm durchgeführt. Zudem wurden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit der Schlammisierungen untersucht.

Für den Vollaufschluss wurden 200 g ÜSS mit 200 ml 1-molarer NaOH versetzt. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Erreichen der Reaktionszeit wurde die Probe zentrifugiert und durch einen 0,45 μm Membranfilter filtriert um Feinpartikel abzuscheiden. Anschließend wurde der CSB des Schlammwassers bestimmt.

Nach dem die Reaktionszeit des thermisch-chemischen Aufschlusses erreicht war, wurde die Laborflasche mit dem aufgeschlossenen Schlamm aus dem Wasserbad genommen. Zur Analyse des Schlammwassers wurde ein Teil der aufgeschlossenen Probe zentrifugiert. Danach wurde der gelöste CSB, die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Konzentration sowie der Phosphorgehalt im Schlammwasser ermittelt.

Im Anschluss wurde damit begonnen die verbliebenen Mischungsverhältnisse herzustellen. Diese waren Pondus-ÜSS : PS = 1:1 und 2:1. Eine Probe der Mischungsverhältnisse wurde wieder zentrifugiert und das Schlammwasser nachfolgend auf $\text{NH}_3\text{-N}$ und Phosphor untersucht. Die Schlammphasen der Mischungsverhältnisse wurden auf ihren CSB untersucht.

Anschließend wurde damit begonnen die Schlammansätze für den Batchversuch herzustellen. Pro Mischungsverhältnis wurden zwei Ansätze angefertigt, wobei je Ansatz eine Schlammmasse von insgesamt 400 g auf eine 500 ml Laborflasche. Dabei waren 180 g an Substrat bzw. des Mischungsverhältnisses (45 % der Gesamtmasse) und 220 g (55 % der Gesamtmasse) an Impfschlamm (Faulschlamm) in den Ansätzen enthalten. Die

einzelnen Ansätze wurden mit gasdichten Deckeln verschraubt und anschließend gekreist um eine vollständige Durchmischung der Schlammanteile zu gewährleisten. Zur anaeroben Stabilisierung wurden die Ansätze in das Wasserbad gestellt und mesophilen Temperaturbedingungen (38 °C) ausgesetzt. Der Aufbau des Wasserbades respektive der Batchfaulanlage ist in den Bildern 21 und 22 beispielhaft abgebildet. Bild 21 zeigt die Laborflaschen im Wasserbad mit den gasdichten Deckeln und Gummischläuchen. Die Ansätze sind jeweils mit den Laborflaschen aus Bild 22 verbunden. In Bild 22 zu sehen sind die außerhalb des Wasserbades aufgestellten Laborflaschen. Die Flaschen mit der roten Sperrflüssigkeit waren direkt mit dem Faulansatz im Wasserbad verbunden und nahmen das entstehende Gas auf. Die leeren Laborflaschen nahmen die durch das Gasvolumen verdrängte Sperrflüssigkeit auf. Zur Ermittlung der Höhen wurde zum einen die Höhe der Sperrflüssigkeit, in der mit dem Faulansatz verbundenen Laborflasche, gemessen. Zum anderen wurde die Höhe des bogenförmigen Schlauches bestimmt, in welchem die Sperrflüssigkeit bis zur Hälfte stand und von der ersten zur zweiten Laborflasche geleitet wurde. Zur Gasmessung wurden die Laborflaschen aus Bild 21 von den Faulansätzen getrennt um mittels Gasmessgerät die CH_4 - und CO_2 -Gehalte zu untersuchen.

Die tägliche Pflege des Batchfaulversuches umfasste folgende Arbeitsschritte:

- Kontrolle der Temperatur im Wasserbad
- Aufnahme der Temperatur der Umgebungsluft
- Aufnahme des Umgebungs-Luftdrucks
- Gasmengen ablesen und gegebenenfalls Flaschen entleeren d. h. die Sperrflüssigkeit aus der zweiten in die erste mit dem Ansatz verbundene Flasche zurückfüllen
- Batchansätze schütteln um eine vollständige Durchmischung zu gewährleisten

Nach dem die Faulung beendet war, wurden die einzelnen Ansätze der Mischungsverhältnisse aus den Laborflaschen in Bechergläser überführt. Dabei wurden beide Faulansätze des jeweiligen Mischverhältnisses einem Becherglas vermischt. Anschließend wurden Untersuchungen zum TR, GV und den CSB-, Phosphor- und NH_3 -N-Konzentrationen durchgeführt.



Bild 21: Wasserbad des Fachbereichlabors mit Faulansätzen



Bild 22: Laborflaschen zur Gasvolumenmessung der einzelnen Ansätze

8.3 Versuchsergebnisse

8.3.1 Pondus-Verfahren

In Tabelle 24 dargestellt sind die Ergebnisse des vor der Faulung erfolgten Aufschlusses. Durch die thermisch-chemische Behandlung des ÜSS konnte die Phosphorkonzentration im Schlammwasser signifikant erhöht werden. In der Probe des unaufgeschlossenen ÜSS wurde lediglich eine Konzentration von 12 mg/l Phosphor gemessen. Nach dem Pondus-Verfahren konnte eine Konzentration von 536 mg/l im Schlammwasser nachgewiesen werden. Für den Vollaufschluss wurde nur der CSB analysiert. Der Aufschlussgrad (A_{CSB}) konnte dann mit Gleichung (2) berechnet werden (ATV/DVWK, 2015b).

Tabelle 24: CSB- und P-Konzentrationen nach der Desintegration

Ansatz	CSB [mg/l]	P [mg/l]
Pondus-ÜSS	20200	536
ÜSS	3950	12
Vollaufschluss _{ÜSS}	15400	-

$$A_{\text{CSB}} = \frac{\text{CSB} - \text{CSB}_0}{\text{CSB}_R - \text{CSB}_0} \quad \text{Gleichung (2)}$$

A_{CSB} : über die CSB-Freisetzung ermittelter Aufschlussgrad [%]

CSB: CSB in flüssiger Phase der aufgeschlossenen Probe [mg/l]

CSB_0 : CSB in flüssiger Phase der unaufgeschlossenen Probe [mg/l]

CSB_R : CSB in flüssiger Phase nach Referenzaufschluss [mg/l]

Werden die gemessenen CSB-Konzentrationen in die Gleichung eingesetzt ergibt sich folgender Aufschlussgrad:

$$A_{\text{CSB}} = \frac{\text{CSB} - \text{CSB}_0}{\text{CSB}_R - \text{CSB}_0} = \frac{20200 \frac{\text{mg}}{\text{l}} - 3950 \frac{\text{mg}}{\text{l}}}{15400 \frac{\text{mg}}{\text{l}} - 3950 \frac{\text{mg}}{\text{l}}} = 141,92 \%$$

Der Aufschlussgrad liegt mit 141,92 % weit über den durchschnittlichen Aufschlussgraden von 30 – 40 % (Dünnebeil, 2006).

8.3.2 Batch-Faulversuche

Die in Tabelle 25 dargestellten Ergebnisse geben die analysierten Messwerte der Schlämme vor und nach den Batchfaulversuchen wieder. Weiterhin sind die daraus abgeleiteten Werte aus den Berechnungen dargestellt. Berechnet wurden die Parameter $\text{CSB}_{\text{ohne FS}}$, $P_{\text{ohne FS}}$, $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{ohne FS}}$, $C_{\text{CH}_4, \text{korrr}}$, $\text{Abbaugrad}_{\text{oTS}}$. Bei den aufgezählten Parametern mit Index „ohne Fs“ wurde der Anteil des Faulschlammes rechnerisch eliminiert. Beim $\text{Abbaugrad}_{\text{oTS}}$ und der Methangaskonzentration fand keine Elimination der Faulschlammkomponente statt. Beispielrechnungen für die einzelnen Parameter können Anlage 5 entnommen werden. Auch bei den übrigen Angaben, wie z. B. dem TR, wurde der Faulschlamm nicht rechnerisch eliminiert. Anzumerken ist noch, dass für das Mischungsverhältnis Po 2:1 nach der Faulung nur einer der beiden Ansätze analysiert wurde. Während der Versuche fiel in diesem Mischungsverhältnis einer der beiden Ansätze aus. Es wurde sich nach Abschluss der Faulversuche daher entschlossen nur den stabilisierten Ansatz zu untersuchen. Die Werte „nach Batch“ des Mischungsverhältnisses Po 2:1 geben also nur die Messergebnisse für einen einzelnen Ansatz wieder.

Die Ergebnisse für den TR zeigen, dass bei allen Mischverhältnissen eine Abnahme stattgefunden hat. Vergleicht man die TR-Gehalte der Mischverhältnisse untereinander, so ist festzustellen, dass die Schlamm-mischungen mit dem Pondus-Schlamm, also Po 1:1 (TR = 22,60 g/l) und Po 2:1 (TR = 23,48 g/l), nach der Faulung einen marginal niedrigeren TR aufweisen als die Ansätze 1:1 (TR = 24,12 g/l) und 2:1 (TR = 24,84 g/l). Insgesamt sind die TR-Gehalte der Ansätze nach der Faulung aber ungefähr gleich dem TR-Gehalt des Faulschlammes (TR = 23,36) aus der Kläranlage.

Ähnliches konnte für den Glühverlust festgestellt werden. Die Gemische Po 1:1 und Po 2:1 weisen mit Glühverlusten von 64,60 % (Po 1:1) und 63,71 % (Po 2:1) geringfügig niedrigere Werte auf als die Mischverhältnisse 1:1 (GV = 67,66 %) und 2:1 (GV = 66,18 %). Demnach besitzen die Faulansätze mit Pondus-ÜSS auch höhere Glührückstände.

Auch die pH-Werte der Ansätze mit Pondus-Schlamm waren vor und nach der anaeroben Stabilisierung leicht höher als in den übrigen Ansätzen. Dies ist auf die Zugabe der Lauge während des Aufschlusses zurückzuführen. Die pH-Werte waren mit 7,15 im Schlammgemisch Po 1:1 und 7,17 im Schlammgemisch nur leicht über den pH-Werten der Mischverhältnisse 1:1 (pH-Wert = 7,05) und 2:1 (pH-Wert = 7,06).

Tabelle 25: Versuchsergebnisse vor und nach 17 Tagen Faulung

Parameter	Ansatz				
	Fs	1:1	2:1	Po 1:1	Po 2:1
TR [%] vor Batch	2,86	3,44	3,77	3,25	3,94
TR [%] nach Batch	2,34	2,41	2,48	2,26	2,35
TR [g/l] vor Batch	28,60	34,40	37,68	32,47	39,44
TR [g/l] nach Batch	23,36	24,12	24,84	22,60	23,48
oTm [%Tm] vor Batch	69,86	82,10	80,76	80,52	79,27
oTm [%Tm] nach Batch	65,58	67,66	66,18	64,60	63,71
pH-Wert vor Batch	6,95	6,21	6,30	6,73	6,93
pH-Wert nach Batch	7,08	7,05	7,06	7,15	7,17
el. LF [mS/cm] vor Batch	8,22	2,25	1,78	3,45	4,04
el. LF [mS/cm] nach Batch	8,96	8,56	9,28	9,48	10,31
CSB [mg/l] vor Batch	27900	30100	32050	41400	46300
CSB _{ohne Fs} [mg/l] nach Batch	17000	10800	10400	9900	10650
P [mg/l] vor Batch	242	202	234	306	392
P _{ohne Fs} [mg/l] nach Batch	220	139	304	199	274
NH ₄ -N [mg/l] vor Batch	1033	103	108	294	320
NH ₄ -N _{ohne Fs} [mg/l] nach Batch	1322	347	-25	-9	-443
C _{CH₄, korrr} [%]	71,61	70,01	70,01	70,84	71,31
Abbaugrad _{oTS} [%]	17,78	54,39	53,38	55,85	54,08

Bei den Messwerten der elektrischen Leitfähigkeit nach den Faulprozessen fällt auf, dass die Leitfähigkeit in den Schlammgemischen mit höherem ÜSS-Anteil zunimmt. Dies trifft für die Mischverhältnisse mit aufgeschlossenem Schlamm und ohne aufgeschlossenen Schlamm gleichermaßen zu. Darüber hinaus ist die Leitfähigkeit für die mit aufgeschlossenem Schlamm versetzten Gemische höher als die Leitfähigkeit der Faulansätze ohne behandelten Schlamm. Für die Mischverhältnisse 1:1 und 2:1 wurden elektrische Leitfähigkeiten von 8,56 mS/cm und 9,28 mS/cm gemessen. Im Vergleich dazu wurden in den Pondus-Ansätzen elektrische Leitfähigkeiten von 9,48 mS/cm für Po 1:1 und 10,31 mS/cm für Po 2:1 gemessen.

Die vor dem Batchversuch gemessenen CSB-Werte wurden durch den Aufschluss deutlich gesteigert. Für Mischverhältnis 1:1 betrug der CSB 30100 mg/l und für 2:1 32050 mg/l. Dagegen konnte im Schlammgemisch Po 1:1 ein CSB von 41400 mg/l und in der Schlammgemischung Po 2:1 ein CSB von 46300 mg/l festgestellt werden. Nach 17 Tagen Faulung konnten, abzüglich des CSB vom Impfschlamm, ähnliche CSB-Werte in den Ansätzen gemessen werden. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Schlammgemischen waren nach den Faulprozessen geringer. Im Batchansatz 1:1 wurde ein CSB von 10800 mg/l und Batchansatz 2:1 ein CSB von 10400 mg/l gemessen. Im Vergleich dazu wiesen die Batchansätze mit Pondus-ÜSS CSB-Werte von 9900 mg/l (Po 1:1) und 10650 mg/l (Po 2:1) auf.

Die anfänglichen Phosphorkonzentrationen im Schlammwasser konnten durch das Pondus-Verfahren deutlich erhöht werden. Entsprechend dem ÜSS-Anteil in den Mischverhältnissen waren die P-Konzentrationen bei einem höheren ÜSS-Anteil größer und bei einem niedrigeren ÜSS-Anteil geringer. Im Mischverhältnis 1:1 konnte eine

Phosphorkonzentration von 202 mg/l gemessen werden, während im Mischverhältnis 2:1 schon eine P-Konzentration von 234 mg/l festgestellt wurde. In den Gemischen mit aufgeschlossenem ÜSS Po 1:1 und Po 2:1 wurden P-Konzentrationen von 306 mg/l respektive 392 mg/l gemessen. Die Analysen nach Beendigung des Faulversuchs zeigen, dass sich die Phosphorkonzentrationen in allen Schlammgemischen, bis auf 2:1, verringert haben. Im Schlammwasser des Ansatzes 2:1 konnte eine Erhöhung der P-Konzentration von 234 mg/l auf 304 mg/l festgestellt werden. Im Gegensatz dazu verringerte sich die P-Konzentration im Schlammwasser des Ansatzes 1:1 auf 139 mg/l.

Die Endkonzentrationen der Pondus-Ansätze lagen mit 199 mg/l für das Mischverhältnis Po 1:1 und 274 mg/l unter der P-Konzentration des Schlammgemisches 2:1, aber über denen des Gemisches 1:1.

Auch die Ammoniumstickstoffkonzentrationen steigerten sich durch den Aufschluss. Vor dem Faulversuch konnten in den Mischverhältnissen Po 2:1 und Po 1:1 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen von 294 mg/l (Po 1:1) und 320 mg/l (Po 2:1) festgestellt werden. Im Vergleich dazu wurden in den Ansätzen ohne aufgeschlossenen Schlamm $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen von 103 mg/l (1:1) und 108 mg/l (2:1) bestimmt. Nach der anaeroben Stabilisierung konnte, abzüglich der durch den Faulschlamm eingetragenen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen, einzig für das Mischverhältnis 1:1 eine Zunahme der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration beobachtet werden. Die Konzentration an $\text{NH}_4\text{-N}$ im Schlammwasser des Schlammgemisches 1:1 betrug 347 mg/l. Im Faulschlamm wurden vor (1033 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$) und nach (1322 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$) der Faulung deutlich höhere $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationen gemessen. Durch die rechnerische Elimination, der durch den Faulschlamm eingetragenen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration, ergeben sich für die übrigen Ansätze negative $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen nach Beendigung der Faulung. Die tatsächlich ermittelten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen und eine Beispielrechnung können der Anlage 5 entnommen werden. Es ergeben sich rechnerisch ermittelte $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen von - 25 mg/l im Mischverhältnis 2:1, - 9 mg/l im Gemisch Po 1:1 und - 443 mg/l im Mischverhältnis Po 2:1.

Der CH_4 -Gehalt des produzierten Faulgases erhöhte sich durch den thermisch-chemischen Aufschluss. In Tabelle 25 dargestellt sind die gemittelten, nach (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2014) korrigierten, Methangaskonzentrationen der einzelnen Mischungsverhältnisse. Die Berechnung des jeweiligen korrigierten Volumenanteils im trockenen Gas kann der Anlage 5 entnommen werden. In den Mittelwert einbezogen wurden die gemessenen Methangaskonzentrationen beider Ansätze des jeweiligen Mischverhältnisses. Dabei flossen alle ermittelten CH_4 -Konzentrationen ein, die während des gesamten Faulversuches bestimmt werden konnten. Der CH_4 -Gehalt der Mischverhältnisse 1:1 und 2:1 war mit 70,01 % gleich. Durch den Aufschluss konnte der CH_4 -Gehalt auf 70,84 % im Schlammgemisch Po 1:1 und auf 71,31 % im Schlammgemisch Po 2:1 gesteigert werden.

Der oTS -Abbaugrad wurde mit Gleichung (3) bestimmt (Koch, 2015). Durch den thermisch-chemischen Aufschluss konnte auch der Abbaugrad $_{\text{oTS}}$ geringfügig gesteigert werden. Konnte für 1:1 ein Abbaugrad von 54,39 % ermittelt werden, so steigerte sich dieser, verglichen mit dem Mischverhältnis Po 1:1 auf 55,85 %. Für das Mischverhältnis 2:1 erhöhte sich der Abbaugrad, bedingt durch den aufgeschlossenen ÜSS, von 53,38 % (2:1) auf 54,08 % (Po 2:1).

$$\text{Abbaugrad}_{\text{oTS}} = 1 - \frac{\text{oTS}_{\text{Output}} * (1 - \text{oTS}_{\text{Input}})}{\text{oTS}_{\text{Input}} * (1 - \text{oTS}_{\text{Output}})} \quad \text{Gleichung (3)}$$

$\text{oTS}_{\text{Input}}$: oTS -Gehalt des Inputs [% bzw. $\text{kg}_{\text{oTS}} / \text{kg}_{\text{TS}}$]

$\text{oTS}_{\text{Output}}$: oTS -Gehalt des Outputs [% bzw. $\text{kg}_{\text{oTS}} / \text{kg}_{\text{TS}}$]

In Tabelle 26 und Diagramm 11 dargestellt sind die summierten spezifischen Gasproduktionen der einzelnen Mischungsverhältnisse. Zusammengestellt wurden hierbei die Mittelwerte der beiden Ansätze des jeweiligen Mischungsverhältnisses abzüglich des Impfssubstrates. Beispielrechnungen können der Anlage 5 entnommen werden. Für das Verhältnis Pondus 2:1 konnte nur ein Ansatz (Ansatz B) ausgewertet werden. Ansatz A des Verhältnisses Po 2:1 fiel während des Faulversuches aus und wurde nicht in die Betrachtung einbezogen. In Bild 23 sind typische Verläufe von Gasbildungskurven nach (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2014) dargestellt. Allgemein können die Verläufe unterschieden werden in eine Hemmung/Inhibition, einen verzögerten Abbau, eine Diauxie (zweiphasige Umsetzung) und einen normalen Abbau. Darüber hinaus gibt es zahlreiche Mischformen der in Bild 23 dargestellten Kurvenverläufe.

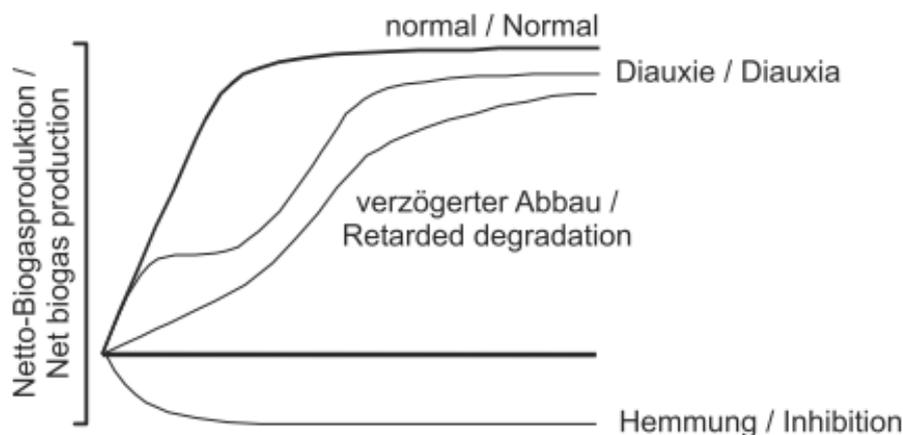


Bild 23: Typische Verläufe von Gasbildungskurven (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2014)

Die Kurvenverläufe der Mischungsverhältnisse 2:1, Po 1:1 und Po 2:1 können am ehesten einem verzögertem Abbau zugeordnet werden. Für Mischungsverhältnis 1:1 war in den ersten drei Tagen ein negativer Anstieg der Kurve zu verzeichnen. Dies lässt auf eine Hemmung schließen. Ab dem vierten Versuchstag kann jedoch ein positiver Anstieg beobachtet werden. Der Kurvenverlauf ab dem vierten Tag kommt einem verzögertem Abbau am nächsten. Durch die anfängliche Hemmung wurde vom Mischverhältnis 1:1 mit rund $220 I_{\text{Norm}} / \text{kg}_{\text{oTM}}$ die geringste Menge an Gas produziert. Die produzierten Gasmengen der einzelnen Ansätze des Mischungsverhältnisses 1:1 können der Anlage 5 entnommen werden. Für die Mischungsverhältnisse 2:1 und Po 2:1 ergeben sich in der Gasproduktion nur geringe Unterschiede. Vom Mischungsverhältnis 2:1 wurden bis Versuchsende $286 I_{\text{Norm}} / \text{kg}_{\text{oTM}}$ Gas produziert. Währenddessen konnte vom Mischungsverhältnis Po 2:1 durch

den aufgeschlossenen ÜSS nach 17 Tagen Faulung mit rund 296 $I_{\text{Norm}}/\text{kg}_{\text{OTM}}$ geringfügig mehr Gas produziert werden. Das meiste Gas wurde vom Mischverhältnis Po 1:1 produziert. Die gesamt Menge des produzierten Faulgases lag mit rund 370 $I_{\text{Norm}}/\text{kg}_{\text{OTM}}$ deutlich über denen der anderen Schlammisierungen. Außerdem ergab sich bis zum 6. Versuchstag ein nahezu gleicher Kurvenverlauf der Mischverhältnisse 2:1, Po 1:1 und Po 2:1. Erst ab dem 7. Versuchstag konnte eine erhöhte Gasproduktion im Mischverhältnis Po 1:1 verzeichnet werden. Die Kurvenverläufe der Schlammgemische 2:1 und Po 2:1 waren bis zum Versuchsende nahezu gleich, sodass nur ein geringer Unterschied in der insgesamt produzierten Gasmenge erkennbar ist. Nach 17 Tagen Faulzeit ist aber noch eine leichte Steigung bei allen Ansätzen zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Gasproduktion noch nicht komplett abgeschlossen war. Es ist anzunehmen, dass eine Verlängerung der Faulzeit eine Steigerung der Gasproduktion zur Folge gehabt hätte.

Tabelle 26: Spezifische Gasproduktion der Faulansätze

Σ Spezifische Gasproduktion				
$\Sigma V_S [I_{\text{Norm}}/\text{kg}_{\text{OTM}}]$				
Tag	1:1	2:1	Pondus 1:1	Pondus 2:1 B
0	5,24	3,37	1,82	9,46
1	0,01	30,67	35,61	31,71
2	-11,42	58,12	73,28	70,18
3	-8,70	91,69	100,24	103,52
4	28,56	137,79	137,69	144,39
6	105,30	201,19	222,89	212,35
7	141,03	213,15	280,72	223,36
8	152,80	224,80	302,31	233,17
9	160,51	238,75	311,00	244,30
10	169,52	246,28	321,58	255,96
13	197,87	267,25	347,65	277,03
14	205,13	272,11	354,04	282,93
15	210,66	276,39	360,45	288,25
16	214,48	281,46	364,99	291,93
17	220,23	286,35	369,99	296,44

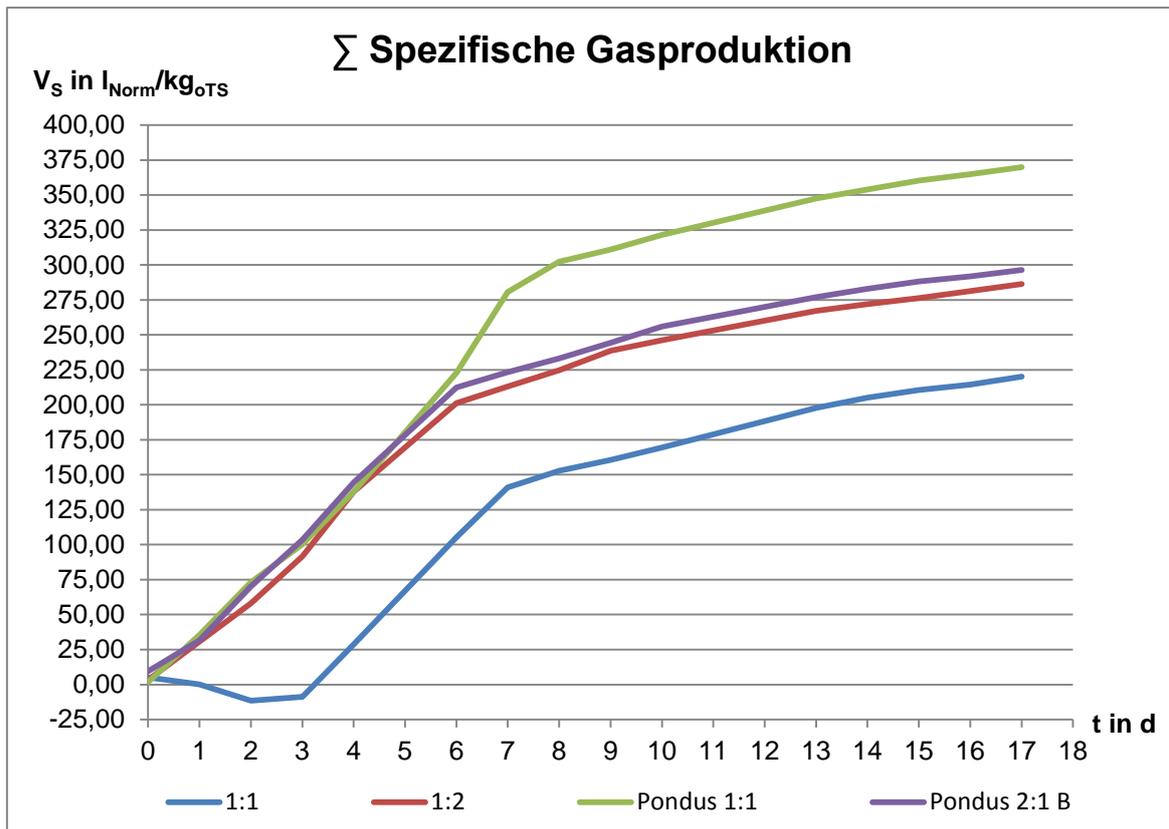


Diagramm 11: Spezifische Gasproduktion der Faulansätze

In Tabelle 27 und Diagramm 12 sind nachfolgend noch die summierten spezifischen Methangasproduktionen dargestellt. Da die spezifische Methangasproduktion, wie auch die spezifische Gasproduktion, mit Hilfe der trockenen Gasvolumina des produzierten Gases berechnet wird, ist ein ähnlicher Kurvenverlauf wie in Diagramm 11 zu erkennen. Die Kurvenverläufe können entsprechend Bild 23 wieder einem verzögerten Abbau zugeordnet werden. In die Berechnungen fließen zudem die im Gas gemessenen CH₄-Konzentrationen ein. Berechnungsbeispiele dazu können der Anlage 5 entnommen werden. Das meiste Methangas wurde vom Mischungsverhältnis Po 1:1 produziert. Hier konnten bis Versuchsende rund 244 I_{Norm}/kg_{oTM} an Methangas ermittelt werden. Die Mischungsverhältnisse Po 2:1 und 2:1 produzierten in der Summe ähnlich viel Methangas. Vom Mischungsverhältnis 2:1 wurden rund 190 I_{Norm}/kg_{oTM} Methangas produziert. Vom Schlammgemisch Po 2:1 wurden dagegen rund 198 I_{Norm}/kg_{oTM} Methangas produziert. Bedingt durch die Hemmung in einem der Ansätze des Mischungsverhältnisses 1:1, wurde hier im Mittel am wenigsten Methangas produziert. Am Ende des Versuchs wurden insgesamt rund 151 I_{Norm}/kg_{oTM} vom Mischungsverhältnis 1:1 an Methangas hervorgebracht. Auch bei der spezifischen Methangasproduktion kann ein nahezu gleicher Kurvenverlauf der Mischverhältnisse 2:1, Po 1:1 und Po 2:1 bis zum 6. Versuchstag festgestellt werden. Erst ab dem 7. Versuchstag konnte eine höhere Methangasproduktion im Schlammgemisch Po 1:1 verzeichnet werden. Die Kurvenverläufe der Gemische 2:1 und Po 2:1, respektive die produzierten Methangasmengen, waren bis zum Versuchsende nahezu gleich.

Tabelle 27: Spezifische Methangasproduktion der Faulansätze

Σ Spez. CH ₄ -Gasproduktion				
$\Sigma V_{S,CH_4}$ [l _{Norm} /kg _{oTM}]				
Tag	1:1	2:1	Pondus 1:1	Pondus 2:1 B
0	1,79	1,49	0,68	4,53
1	-6,15	11,40	14,53	13,19
2	-16,74	23,31	24,15	29,44
3	-18,53	44,14	37,06	50,16
4	5,34	76,95	63,04	79,29
6	60,44	124,49	125,70	130,66
7	89,04	133,80	171,95	139,71
8	98,64	142,88	189,54	147,78
9	104,81	153,73	196,69	156,91
10	111,96	159,45	205,28	165,97
13	133,80	175,39	226,05	182,39
14	139,40	179,08	231,18	187,00
15	143,67	182,34	236,30	191,15
16	146,62	186,20	239,93	194,02
17	151,07	189,91	243,96	197,55

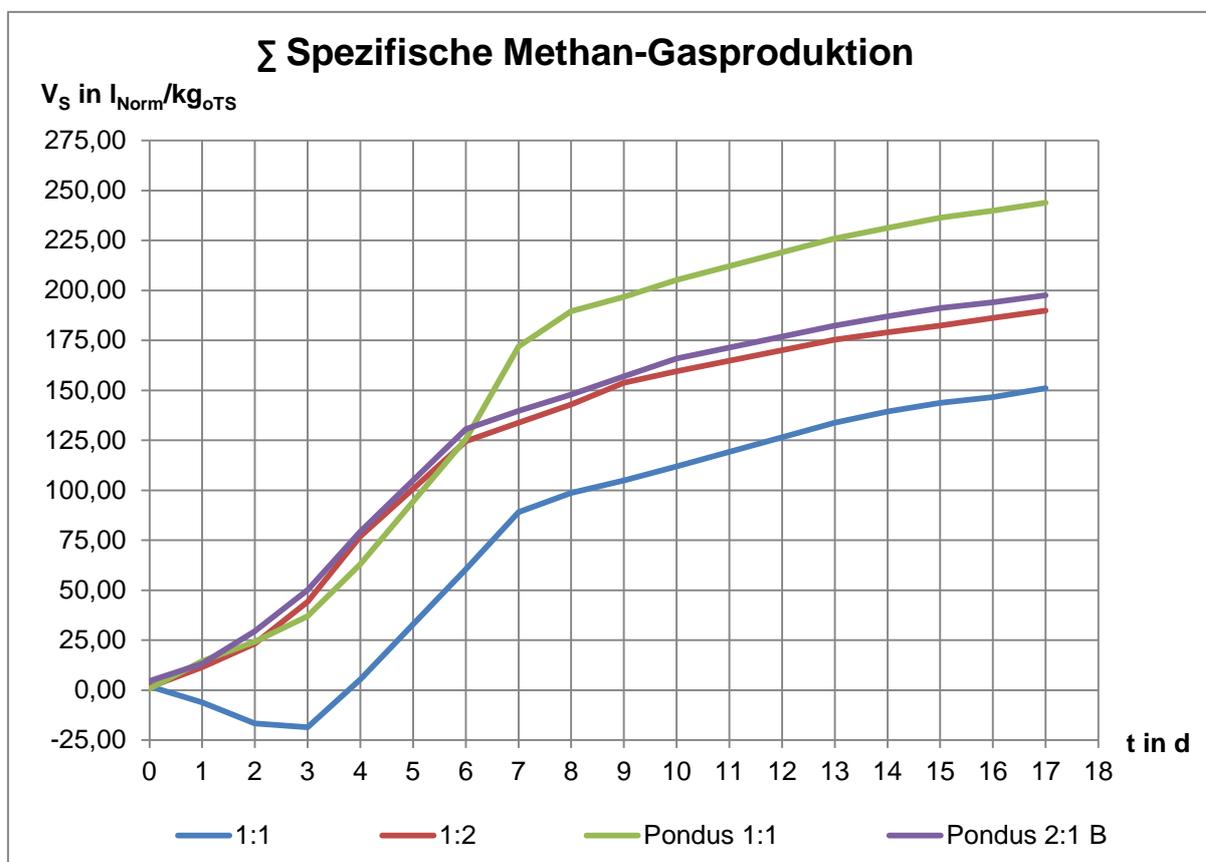


Diagramm 12: Spezifische Methangasproduktion der Faulansätze

8.4 Diskussion der Ergebnisse

Es muss zu allererst festgehalten werden, dass der Referenzaufschluss bei Raumtemperatur nicht so Effektiv war wie der thermisch-chemische Aufschluss. Der ermittelte Aufschlussgrad A_{CSB} lag mit 141,92 % weit über den üblichen Aufschlussgraden von 30 – 40 %. Ein Vollaufschluss, durch Erhitzen der Probe auf 90 °C für 10 Minuten sollte daher bevorzugt werden. (Dünnebeil, 2006; ATV/DVWK, 2015b) In (Kopp, 2015) wurde mit einer Rohschlammischung aus 2/3 ÜSS und 1/3 PS ein Aufschlussgrad von 38 % erreicht.

Durch den Zellaufschluss konnten hohe Phosphorkonzentrationen im Schlammwasser erreicht werden. In der Versuchsreihe 10 °C wurde bis Versuchsende in keinem Mischverhältnis eine so hohe Phosphorkonzentration erreicht. In der Versuchsreihe bei 20 °C wurden die Phosphorkonzentrationen des Aufschlusses erst nach 48 Stunden vom ÜSS + E erreicht. Vom alleinigen ÜSS sogar erst nach 72 Stunden. Die anderen Schlammgemische erreichten diese P-Konzentration überhaupt nicht.

Durch die Reaktionen, die während der anaeroben Stabilisierung stattgefunden haben, wurde ein Großteil der partikulären organischen Substanzen umgesetzt. Infolge der Reaktionsabläufe entstehen als Endprodukte vor allem Methan, Kohlendioxid und Wasser. Die Abnahme des TR-Gehaltes ist daher plausibel. Insgesamt sind die TR-Gehalte aller Mischverhältnisse nach der Faulung aber ungefähr gleich dem TR-Gehalt des Faulschlammes aus der Kläranlage.

Durch den thermisch-chemischen Zellaufschluss konnte der Glühverlust, gegenüber den Mischungsverhältnissen ohne behandelten Schlamm, nach der anaeroben Stabilisierung gesenkt werden. Die Schlammisierungen mit Pondus-ÜSS weisen daher einen höheren Glührückstand auf. Durch einen niedrigeren Glühverlust respektive einen höheren Glührückstand werden meist bessere Entwässerungsergebnisse erreicht. Das Entwässerungsverhalten der einzelnen Schlammisierungen wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Aus den Analysen der KB Kopp (Kopp, 2015) konnte aber für eine Rohschlammischung durch den Aufschluss eine Verbesserung der Entwässerbarkeit erreicht werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die geringeren GV der in dieser Arbeit untersuchten Schlammisierungen eine verbesserte Entwässerbarkeit zur Folge haben. Die Auswirkungen auf die Entwässerbarkeit der einzelnen Mischverhältnisse sollten aber genauer untersucht werden.

Die erhöhte elektrische Leitfähigkeit der Mischverhältnisse P 1:1 und P 2:1 vor der Faulung deutet auf eine erhöhte Anzahl an gelösten Ionen hin. Durch den vorangegangenen Zellaufschluss kommt es zur Freisetzung von Zellinhaltsstoffen und somit auch von zellintern gebundenen von Ionen. Diese werden dann im Zuge der Analyse der elektrischen Leitfähigkeit mit erfasst. In Betracht kommen Salzverbindungen, die nicht näher untersucht, aber durch die elektrische Leitfähigkeit erfasst wurden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch Zugabe von NaOH Reaktionen mit den im Schlamm gelösten und gebundenen Stoffen herbeigeführt wurden. So könnte es zur Bildung von Salzen gekommen sein, die mit der elektrischen Leitfähigkeit erfasst wurden.

Betrachtet man die nach der Faulung gemessene erhöhte elektrische Leitfähigkeit der Mischverhältnisse in Zusammenhang mit den niedrigen NH_4 -N- und P-Konzentrationen, so kommt auch die Bildung von MAP in Frage. Durch die Desintegration konnte ein hoher P-Gehalt (> 300 mg/l) im Schlammwasser des aufgeschlossenen ÜSS nachgewiesen werden. Die P-Konzentrationen lagen jedoch auch in den Mischverhältnissen bei über 200 mg/l. Auch waren die NH_4 -N-Konzentrationen in den

Mischverhältnissen mit aufgeschlossenem Schlamm entsprechend hoch. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen waren in den Mischverhältnissen ohne Pondus-ÜSS niedriger. Da der Faulschlamm eine hohe $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration (1033 mg/l) aufwies und dieser mit 55 % über die Hälfte der Masse der Ansätze ausmachte, wurde entsprechend viel NH_4 durch den Faulschlamm in die Ansätze eingetragen. Im Verlauf der anaeroben Stabilisierung ist durch Abbauprozesse von Stickstoffverbindungen mit einer weiteren Erhöhung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen zu rechnen. Infolge der hohen Phosphor- und NH_4 -Konzentrationen und durch die im Schlamm vorkommenden freien Magnesiumionen, ist eine Bildung von MAP-Kristallen denkbar. Nach (Moser, 2014) wurden bei pH-Werten über 7,0 und $\text{PO}_4\text{-P}$ -Werten > 140 mg/l MAP-Ausfällungen im Faulturm beobachtet. Das Vorkommen von MAP-Kristallen in den Ansätzen wurde jedoch nicht weiter untersucht. Im Widerspruch dazu stehen jedoch die ermittelten P-Konzentrationen im Schlammgemisch 1:1. Im Laufe der Faulung konnte hier eine Erhöhung der P-konzentration festgestellt werden, obwohl auch hier die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Konzentration im negativen Bereich war.

Durch den Aufschluss konnten zudem höhere CSB-Konzentrationen im Schlammgemisch festgestellt werden. Der CSB wurde aber im Verlaufe des Batchfaulversuchs wieder weitgehend abgebaut. Nach Abschluss des Versuchs befanden sich die CSB-Werte der Schlammgemische mit Pondus-ÜSS ungefähr auf dem Niveau der Mischverhältnisse ohne aufgeschlossenen Schlamm. Durch den Abbau des zusätzlich entstandenen CSB könnte eine höhere Rückbelastung durch schwer oder nicht abbaubare Substanzen entstehen. Im Bericht nach (Kopp, 2015) wurde dazu ein aerober Abbauteil durchgeführt. Damit konnte eine erhöhte Belastung durch harten CSB nachgewiesen werden. In dieser Arbeit wurde ein solcher Versuch nicht durchgeführt. Für die im Versuch angesetzten Mischungsverhältnisse sind daher weitere Untersuchungen bezüglich des refraktären CSB nötig. (Kopp, 2015)

Der Aufschluss des ÜSS führte weiterhin zu einer erhöhten Gasproduktion respektive einer Erhöhung des Methangehaltes im Gas und damit zu einer erhöhten Methangasproduktion. Dies kann auf freigesetzte organische Zellinhaltsstoffe und eine, für die Mikroorganismen vorteilhafte, Veränderung von Proteinstrukturen zurückgeführt werden. Durch die verbesserte Bioverfügbarkeit können die Verbindungen von den Mikroorganismen leichter umgesetzt und während der Faulung weitergehend abgebaut werden. Eine erhöhte Gasproduktion ist die Folge. (ATV/DVWK, 2015b; Kopp, 2015)

Insgesamt wurde die höchste Gasproduktion vom Mischverhältnis Po 1:1 erreicht. Da in einem Ansatz des Schlammgemisches 1:1 eine Hemmung zu verzeichnen war, sind die Ergebnisse dieses Ansatzes weniger aussagekräftig. In Diagramm 13 dargestellt sind daher nochmal die spezifischen Gasproduktionen der Mischverhältnisse. Dabei wurde für das Schlammgemisch 1:1 diesmal nur der Ansatz einbezogen, der während des Faulprozesses ohne Hemmung blieb. Zu erkennen ist, dass die Gasproduktion des Ansatzes 1:1 A über denen der Mischverhältnisse 2:1 und Po 2:1 liegt. Durch den Aufschluss konnte die Gasproduktion im Mischverhältnis Po 1:1 nochmal gesteigert werden.

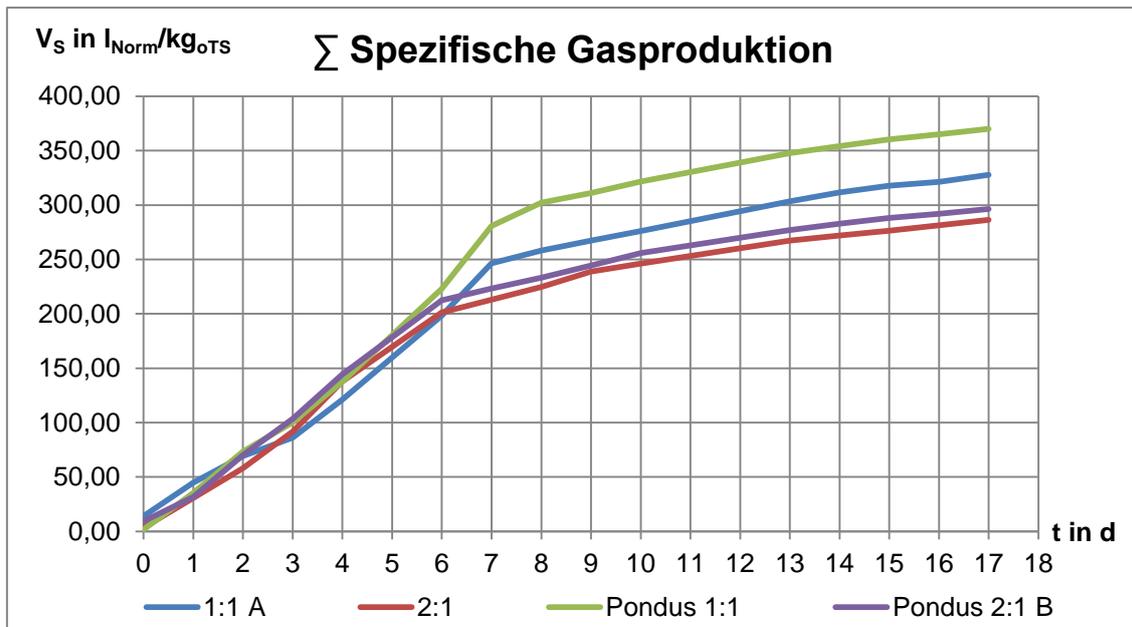


Diagramm 13: Spezifische Gasproduktionen der Mischverhältnisse

Der verzögerte Abbau der Substrate in den Faulansätzen ist wahrscheinlich auf ein zu hohes Nährstoffangebot zurückzuführen, da die Faulansätze mit reinem Impfschlamm ein normales Abbauverhalten aufwiesen. Dies könnte insbesondere für den Ansatz P 2:1 A zutreffen, da dieser während der kompletten Versuchsdauer ausfiel und keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern konnte. Auch die anfängliche negative Gasproduktion des Ansatzes 1:1 A könnte auf ein zu hohes Nährstoffangebot zurückzuführen sein. Es ergab sich eine große Diskrepanz zwischen den produzierten Gasmengen der einzelnen Ansätze des Mischungsverhältnisses 1:1. Einer der Ansätze (1:1 A) produzierte deutlich weniger Gas. Auf diesen Ansatz kann auch die in den ersten drei Versuchstagen erkennbare Inhibition zurückgeführt werden. Die Kurvenverläufe und Messergebnisse der Ansätze Po 2:1 A und 1:1 A können der Anlage 5 entnommen werden. Es sollte bei nochmaliger Versuchsdurchführung daher in Betracht gezogen werden, den Impfschlammanteil im Ansatz zu erhöhen und den Substratanteil zu verringern. So könnte ein weniger verzögerter Substratabbau erreicht und eine Hemmung vermieden werden. Zudem wurde der Impfschlamm keiner einwöchigen Hungerphase ausgesetzt. Der Impfschlamm wies daher wahrscheinlich noch eine erhöhte Eigengasproduktion auf. Die erhöhte Eigengasproduktion mindert dementsprechend die Aussagekraft der erzielten Ergebnisse. Es wird daher empfohlen bei einer weiteren Versuchsdurchführung ausgehungerten Impfschlamm in die Ansätze einzubringen. (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2014)

Für die Ansätze konnte nicht immer die Messung zum notwendigen Zeitpunkt erfolgen. An wenigen Tagen wurde innerhalb eines kurzen Zeitraumes so viel Gas in den Ansätzen produziert, dass zum Zeitpunkt der Messungen die komplette Sperrflüssigkeit in die zweite Laborflasche gedrückt war. In den Faulansätzen wurde aber weiter Gas produziert. Dieses produzierte Faulgas konnte aber nicht mit erfasst werden und muss daher als verloren betrachtet werden. Die an den einzelnen Tagen produzierten Faulgasmengen können der Anlage 5 entnommen werden.

9 Zusammenfassung und Fazit

Im Klärwerk Magdeburg/Gerwisch kommt es aufgrund der angewendeten Verfahrenskombination aus biologischer P-Elimination und anaerober Schlammbehandlung zu ungewollten MAP-Inkrustationen und -Ausfällungen im Bereich der gesamten Schlammbehandlung. Eine Phosphorrückgewinnung mit dem favorisierten AirPrex®-Verfahren scheint zurzeit aufgrund eines geringen Rückgewinnungspotentials noch nicht wirtschaftlich. Derzeit wird daher nach Möglichkeiten gesucht, das Rückgewinnungspotential zu steigern, damit ein wirtschaftlicher Weg zur Rückgewinnung des Phosphors gefunden werden kann. Die Funktionstüchtigkeit und Betriebsstabilität der Schlammbehandlungsstufe sollte dabei nicht beeinträchtigt werden.

In dieser Arbeit wurden zunächst die Grundlagen der Phosphorelimination erarbeitet und die verschiedenen Möglichkeiten zur Phosphorgewinnung näher veranschaulicht. Weiterhin wurden die theoretischen Grundlagen zum Rücklöseverhalten von Phosphaten aus eingedicktem Überschussschlamm und Mischschlamm in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur dargestellt. Zur Beurteilung des Rücklöseverhaltens von Phosphor wurden mit Schlämmen der Kläranlage Magdeburg/Gerwisch Rücklöseversuche durchgeführt. Analysiert und ausgewertet wurden Einflüsse verschiedener Faktoren. Zu den untersuchten Einflussgrößen zählten die Verweilzeit, die Substratzugabe und die Temperatur. Zudem wurden die Auswirkungen der Klärschlamm-Desintegrationsverfahren auf die Schlammbehandlung dargelegt. Dabei stellt insbesondere das Pondus-Verfahren für Kläranlagen eine wirtschaftliche und gut in den Anlagenbetrieb integrierbare Möglichkeit zur Schlamm-Desintegration dar. Das Verfahren und dessen Auswirkungen auf die Schlammbehandlung wurden dazu in Batchversuchen genauer untersucht.

Aus durchgeführten Untersuchungen zur biologischen Rücklösung konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Eine Erhöhung der bis Versuchsende rückgelösten Phosphormengen konnte durch die Zugabe von PS nicht erreicht werden. Die zurückgelösten Phosphormengen waren höher, wenn der ÜSS ohne PS-Anteil eingedickt wurde.
- Die berechneten prozentualen Rücklösungen, in Bezug auf den P_{ges} -Gehalt des Schlammes, waren jedoch höher, wenn der ÜSS mit PS-Anteil eingedickt wurde. Dies ist aber wahrscheinlich auf die höheren Schlammwassermengen zurückzuführen und nicht auf die biologischen Rücklöseprozesse.
- Es konnte zudem ein Einfluss der Essigsäure auf die bis zum Versuchsende absolut freigesetzten Phosphormengen festgestellt werden. Diese waren im Schlammwasser des ÜSS mit Essigsäure am Versuchsende höher als im Schlammwasser des alleinigen ÜSS.
- Durch die Zugabe der Essigsäure und die Vermischung des ÜSS mit PS konnte eine kurzfristig erhöhte Phosphorfreisetzung herbeigeführt werden. Dies kann an den höheren Phosphoranfangskonzentrationen der jeweiligen Mischverhältnisse festgemacht werden
- Es konnte ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der Rücklöseprozesse beobachtet werden; bei Verringerung der Temperatur von 20 °C auf 10 °C verlangsamten sich die Rücklöseprozesse. Die prozentuale Rücklösung hat sich fast halbiert und in den Schlammgemischen wurde eine geringere Phosphormenge ins Schlammwasser überführt

- In allen Ansätzen ist nach einer Verweilzeit von 24 Stunden ein Rückgang der Rücklöseprozesse zu beobachten gewesen, obwohl die bis Versuchsende zurückgelöste Menge an Phosphor noch erkennbar stieg. Es ist aber spätestens nach 48 Stunden mit weitaus weniger Mengen an zurückgelösten Phosphor zu rechnen.
- Bei sehr hohen Phosphorkonzentrationen im Schlammwasser muss möglicherweise mit einer zunehmend schlechteren Entwässerbarkeit der Schlämme gerechnet werden
- Eine erhöhte Rückbelastung durch Ammoniumstickstoff ist bei Eindickzeiten, die kleiner als 24 Stunden sind, nicht zu erwarten. Nach 48 Stunden muss aufgrund von Biomassenzerfall mit erhöhten Ammoniumkonzentrationen im Schlammwasser gerechnet werden. Darüber hinaus konnten aber keine Rücklöseprozesse für Ammonium beobachtet werden

Aus den Batchfaulversuchen konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Durch den Zellaufschluss konnten eine hohe Phosphorkonzentration im Schlammwasser erreicht werden
- Der Zellaufschluss führte aufgrund der freigesetzten organischen Substanzen zu einer erhöhten Gasproduktion und bewirkte außerdem eine höhere Methangaskonzentrationen im Faulgas
- Für die in den Batchversuchen analysierten Parameter TR, GV konnte eine Verbesserung durch die Desintegration erzielt werden.
- Durch den Zellaufschluss wurden höhere oTS-Abbaugrade erreicht
- Aufgrund der erhöhten $\text{NH}_4\text{-N}$ - und P-Konzentrationen kam es wahrscheinlich vermehrt zu MAP-Ausfällungen in den Faulansätzen mit desintegriertem Schlamm

In den Rücklöseversuchen konnte gezeigt werden, dass durch einfache Mittel hohe Mengen Phosphor zurückgelöst werden können. Für Ammoniumstickstoff konnten keine Rücklöseprozesse beobachtet werden. Mit einer erhöhten Rückbelastung durch $\text{NH}_4\text{-N}$ ist daher erst nach rund 2 Tagen zu rechnen. Auch ist bei hohen Phosphorkonzentrationen mit einer schlechteren Entwässerung zu rechnen. Das Entwässerungsverhalten wurde in dieser Arbeit jedoch nicht weiter analysiert, da dies den Umfang der Arbeit überschritten hätte. Es kann weiterhin festgehalten werden, dass durch eine separate Eindickung von ÜSS wahrscheinlich die höchsten Phosphorkonzentrationen im Schlammwasser erreicht werden. Durch die Zugabe eines Substrates (Essigsäure) konnte höhere Anfangskonzentrationen und Endkonzentrationen von Phosphor im Schlammwasser erreicht werden. Die Substratzugabe ist daher positiv zu bewerten. Um die Aussagekraft der Ergebnisse aus den Rücklöseversuchen noch zu verbessern, sollten die in Kapitel 7.4 aufgeführten Einwände und Vorschläge berücksichtigt werden. Denkbar wären Rücklöseversuche mit größeren Schlammmassen damit höhere Schlammwassermengen zustande kommen. So könnte auf eine Zentrifugation verzichtet werden und die erzielten Rücklösungen wären praxisnäher.

Auch der Zellaufschluss stellt eine Alternative zur Freisetzung von gebundenem Phosphor dar. Die Auswirkungen auf die Schlammbehandlung sind als überwiegen positiv zu betrachten. Die Gasausbeute sowie der Methangehalt im Faulgas konnten gesteigert werden. Des Weiteren sind im Ansatz auch positive Einflüsse auf die Entwässerbarkeit der Schlämme erkennbar gewesen. Genauere Auswirkungen auf die Entwässerbarkeit sollten jedoch im Rahmen weitere Arbeiten betrachtet werden. Dies betrifft auch die nicht näher untersuchten Abnahmen der $\text{NH}_4\text{-N}$ - und P-Konzentrationen im Verlaufe der Faulung und erhöhte Rückbelastungen durch eventuell entstehende schwer Abbaubare Verbindungen. Diese könnten z. B. durch einen Zahn-Wellens Test näher quantifiziert werden.

10 Literaturverzeichnis

- ATV (1997):** Biologische und weitergehende Abwasserreinigung. 4. Aufl. Berlin: Ernst (ATV-Handbuch).
- ATV/DVWK (Hg.) (2015a):** Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Arbeitsblatt DWA-A 131 (Entwurf). Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA). Hennef.
- ATV/DVWK (Hg.) (2015b):** Klärschlamm-Desintegration. Merkblatt DWA-M 302 (Entwurf). Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA). Hennef.
- ATV/DVWK (Hg.) (2011):** Arbeitsblatt DWA-A 202. Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA). Hennef.
- ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6 (2000):** Verfahren und Anwendungsgebiete der mechanischen Klärschlamm-Desintegration. 1. Arbeitsbericht der ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6 „Klärschlamm-Desintegration“. In: Korrespondenz Abwasser 47 (2000) (4), S. 570–576.
- ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6 (2001):** Verfahrenvergleich und Ergebnisse der mechanischen Klärschlamm-Desintegration. 2. Arbeitsbericht der ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6 „Klärschlamm-Desintegration“. In: Korrespondenz Abwasser 48 (3), S. 393–400.
- ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6 (2003):** Thermische, chemische und biochemische Desintegrationsverfahren. 3. Arbeitsbericht der ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6 „Klärschlamm-Desintegration“. In: Korrespondenz Abwasser 50 (2003) (4), S. 796–804.
- Barjenbuch, M.; Exner, E. (2009):** Leitfaden zur Verminderung des Phosphoreintrags aus Kläranlagen. Technische Universität Berlin.
- Bauhaus-Universität Weimar (2001):** Verfahren und Anlagen der Abwasserbehandlung. Bemessung einer kombinierten biologisch - chemischen Phosphorentfernung in der Abwasserbehandlung.
- Baumann, P. (Hg.) (2003):** Phosphatelimination aus Abwasser. München: Oldenbourg Industrieverl. München.
- Bergs, C.-G. (2015):** Phosphor – wo geht die Reise hin? Ziele und Vorstellungen der Politik. Chemnitz.
- Bever, J.; Stein, A.; Teichmann, H. (Hg.) (1995):** Weitergehende Abwasserreinigung. Stickstoff- und Phosphorelimination, Sedimentation und Filtration ; Lehrbriefsammlung. 3. Aufl. München: Oldenbourg.

- Brandt, S. (2011):** Nutzung von Klärschlamm als Rohstoff. Aktueller Stand in Deutschland und in der Europäischen Union sowie Perspektiven für die Zukunft. Masterarbeit. Universität Rostock
- Dimaczek, G.; Franke, M.; Mocker, M.; Kozlik, M.; Wiesgickl, S.; Daschner, R.; Löh, I.; Jung, R. (2012):** Phosphorstrategie für Bayern – Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Empfehlungen. Initialstudie. Fraunhofer UMSICHT.
- Drenkova-Tuhtan, A.; Mandel, K.; Paulus, A.; Meyer, C.; Hutter, F.; Gellermann, C. et al. (2013):** Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. In: Water research 47 (15), S. 5670–5677. DOI: 10.1016/j.watres.2013.06.039.
- Dünnebeil, A. (2006):** Pondus-Verfahren. Online verfügbar unter <http://www.pondus-verfahren.de/>, zuletzt aktualisiert am 17.04.2013, zuletzt geprüft am 03.05.2016.
- DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1 (2013):** Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. Zweiter Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1 „Wertstoffrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm“. Sonderdruck. In: Korrespondenz Abwasser 60 (2013) (10, 11).
- Egle, L.; Rechberger, H.; Zessner, M. (2014):** Vergleich von Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm. In: Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft 66 (1-2), S. 30–39. DOI: 10.1007/s00506-013-0127-x.
- Egle, L.; Rechberger, H.; Zessner M. (2014):** Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser. Endbericht. Technische Universität Wien.
- Eschenhagen, M. (2004):** Molekulare Untersuchung zweier Belebtschlammanlagen unter besonderer Berücksichtigung der biologischen Phosphorelimination. Dissertation. Technische Universität Dresden
- Fux, C.; Theiler, M.; Irzan, T. (2015):** Studie Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. Gesamtbericht. TBF + Partner AG Planer und Ingenieure Zürich.
- Haueter, R. (2012):** Klärschlammwässerung Technik, Grenzen und Optimierungsmöglichkeiten. Kantonale Tagung für das zürcherische Klärwerkpersonal.
- Hermann, L. (2014):** Projekt «P-Rex», Implementierung und rechtliche Aspekte in Europa. VSA Fachtagung Luzern.
- Horn, J. von; Londong, J. (2006):** Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. land-wirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm. Abschlussbericht für das Ministerium für Umwelt und

Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen

- iat - Ingenieurberatung GmbH (2014):** Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. Machbarkeitsstudie Klärwerk Göppingen.
- Jardin, N. (1995):** Untersuchungen zum Einfluss der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung. Dissertation. Techn. Hochschule Darmstadt, 1995. Zitiert in: **Montag, D. M. (2008):** Phosphatrückgewinnung bei der Abwasserreinigung - Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Dissertation. Rheinisch- Westfälische Technische Hochschule Aachen
- Koch, K. (2015):** Einfache und verlässliche Berechnung des oTS-Abbaugrades in Biogasanlagen. Biogasforum Bayern. Technische Universität München
- Kopp, J. (2015):** Zusammenfassende Bewertung zum Einsatz thermischer Verfahren zur Optimierung der Schlammbehandlung auf der KA Magdeburg/Gerwisch. Lengede.
- Kunst, S. (1991):** Untersuchungen zur biologischen Phosphorelimination im Hinblick auf ihre abwassertechnische Nutzung. Hannover. Zitiert in: **Montag, D. M. (2008):** Phosphatrückgewinnung bei der Abwasserreinigung - Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Dissertation. Rheinisch- Westfälische Technische Hochschule Aachen
- Lohse, M.; Gieske, M.; Becker, G.; Böning, T. (2005):** Phosphorrückgewinnung bei der kommunalen Abwasserreinigung. Abschlussbericht. Ahlen. Institut für Abfall- und Abwasserwirtschaft e.V.
- Montag, D. M. (2008):** Phosphatrückgewinnung bei der Abwasserreinigung - Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Dissertation. Rheinisch- Westfälische Technische Hochschule Aachen
- Montag, D.; Everding, W.; Malms, S.; Pinnekamp, J. (Aachen); Arnold, U.; Trimborn, M. et al. (2015):** Phosphorstrategie für Deutschland. Vorschläge aus wissenschaftlicher Sicht. In: Korrespondenz Abwasser 62 (2015) (11), S. 993–999.
- Moser, M. (2014):** Untersuchung zur P-Rückgewinnung unter dem Aspekt der Verringerung von MAP-Ablagerungen in der Schlammbehandlung des Klärwerkes Magdeburg/Gerwisch. Masterarbeit. Hochschule Magdeburg-Stendal
- Mudrack, K.; Kunst, S. (2010):** Biologie der Abwasserreinigung. 18 Tabellen. 5., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, unveränderter Nachdruck Heidelberg: Spektrum Akad. Verl.
- Neumann, K. (2002):** Theorie und Erkenntnisse über Magnesium-Ammonium-Phosphat-Ablagerungen im Faulschlamm- und Zentratwasserbereich im Klärwerk Gerwisch. 1. Teilbericht zur Durchführung einer Machbarkeitsstudie durch die PWU. Hochschule Magdeburg-Stendal

- Overstreet, M. (2003):** End of the line. news and information for HRSD employees. Hempton Roads Sanitation District
- Pinnekamp, J.; Montag, D.; Gethke, K.; Goebel, S.; Herbst, H. (2007):** Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers "Magnesiumammoniumphosphat – MAP" aus Abwasser und Klärschlamm. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- Pitakteeratham, N. (2014):** Phosphate removal from water using zirconium-based mesoporous materials. Dissertation. Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers
- Remy, C.; Kabbe, C. (2013):** Übersicht der Umsetzung von Verfahren in Europa – Erfahrungen aus P-REX. Phosphorrückgewinnung; Aktueller Stand von Technologien. Bonn, 09.10.2013.
- Röske, I.; Uhlmann, D. (2005):** Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung. 24 Tabellen. Stuttgart: Ulmer (UTB Biologie, Ökologie, Geowissenschaften, 8300).
- Roskosch, A. (Berlin); Laux, D.; Kneisel, M. (Stuttgart); Pluta, H.-J. (Berlin) (2014):** Phosphor-Rückgewinnung. Aktuelle technische und politische Entwicklungen. In: Korrespondenz Abwasser 61 (2014) (5), S. 437–446.
- Schaum, C.; Cornel, P. (2014):** Technologien zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm. VSA/SVUT-Fachtagung Phosphor-Recycling in der Abwasserreinigung 07. November 2014 - Luzern.
- Sperlich, A. (2010):** Phosphate adsorption onto Granular Ferric Hydroxide (GFH) for wastewater reuse. Dissertation. Technische Universität Berlin
- Tchobanoglous, G.; Abu-Orf, M. (2014):** Wastewater engineering. Treatment and resource recovery. 5. edition New York, NY: McGraw-Hill. Metcalf & Eddy, Inc.;
- Verbundprojekt ProPhos (2010):** Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung. Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase – Erhöhung der P-Konzentration in der Wasserphase und MAP-Fällung. Teilstudie A, Teilprojekt 1 (TP A1), Schlussbericht. Leibniz Universität Hannover
- VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (2014):** VDI 4630 (Entwurf). Vergärung organischer Stoffe. Düsseldorf.
- Wiechmann, B.; Dienemann, C.; Kabbe, C.; Brandt, S.; Vogel, I.; Roskosch, A. (2013):** Klärschlamm entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland.
- Xie, Ming; Nghiem, Long D.; Price, William E.; Elimelech, Menachem (2014):** Toward Resource Recovery from Wastewater. Extraction of Phosphorus from Digested Sludge Using a Hybrid Forward Osmosis–Membrane Distillation Process. In: Environ. Sci. Technol. Lett. 1 (2), S. 191–195. DOI: 10.1021/ez400189z.

Verzeichnis der Bilder

Bild 1: Fällungsverfahren mit Dosierstellen (Pinnekamp et al., 2007)	3
Bild 2: Vereinfachte Darstellung der bei der erhöhten biologischen Phosphorelimination ablaufenden Stoffwechselprozesse (Röske und Uhlmann, 2005)	5
Bild 3: Biologische Phosphorelimination aus dem Abwasser (Pinnekamp et al., 2007)	6
Bild 4: Verfahrensschema UCT-Verfahren (Barjenbuch und Exner, 2009)	8
Bild 5: Verfahrensschema modifiziertes UCT-Verfahren (Pinnekamp et al., 2007)	9
Bild 6: Gestängeführung des Zentralspeicherrührwerks (Moser, 2014)	12
Bild 7: MAP-Ablagerungen in der Schlammbehandlung der ARA Magdeburg-Gerwisch (Neumann, 2002)	12
Bild 8: Ansatzpunkte zur Rückgewinnung von P aus dem Abwasser (Egle et al., 2014b)	15
Bild 9: vereinfachte bildhafte Darstellung des hybriden Vorwärts-Osmose-Membrandestillation-Verfahrens (Xie et al., 2014)	18
Bild 10: PO ₄ -P-Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach den drei Schlammeindickvarianten (Pinnekamp et al., 2007)	20
Bild 11: Verlauf der P _{gel} -Konzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen (ARA ohne Simultanfällung), Technikumsversuch (Lohse et al., 2005)	21
Bild 12: Langzeitrücklösungsversuch 1 in Abhängigkeit der Substratart (Verbundprojekt ProPhos, 2010)	23
Bild 13: Mögliche Einsatzorte der Klärschlammdeintegration (ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6, 2000)	25
Bild 14: Desintegrationsverfahren nach Wirkprinzipien (ATV/DVWK, 2015b)	26
Bild 15: Schematische Darstellung Pondus-Verfahren (Dünnebeil, 2006)	27
Bild 16: Phosphorfraktionen im Abwasser und Schlamm (vereinfacht) (Verbundprojekt ProPhos, 2010)	28
Bild 17: Flocken in den Ansätzen ÜSS + E (links) und 1:1 (rechts)	35
Bild 18: Unterschiedliche Trübungen der Ansätze (von links nach rechts: ÜSS, ÜSS + E, 1:1, 2:1) nach 72 h Verweilzeit	35
Bild 19: Abhängigkeit der Entwässerbarkeit von Klärschlamm vom PO ₄ -P Gehalt (Haueter, 2012)	52
Bild 20: Phosphorrückgewinnungspotenziale (Verbundprojekt ProPhos, 2010)	55
Bild 21: Wasserbad des Fachbereichlabors mit Faulansätzen	59
Bild 22: Laborflaschen zur Gasvolumenmessung der einzelnen Ansätze	60
Bild 23: Typische Verläufe von Gasbildungskurven (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2014)	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht Verfahrensvarianten zur vermehrten Bio-P mit Einordnungsmerkmalen	7
Tabelle 2: Vor- und Nachteile des UCT-Verfahrens nach (Baumann, 2003; Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)	8
Tabelle 3: Bemessungsparameter des UCT-Verfahrens (Tchobanoglous und Abu-Orf, 2014)	9
Tabelle 4: Eigenschaften der Einsatzstellen von P-Rückgewinnungsverfahren verändert nach (Egle et al., 2014b)	16
Tabelle 5: Übersicht einiger P-Rückgewinnungsverfahren (P-Rückgewinnung aus Schlammwasser und Ablauf (grün), Klärschlamm(blau) und Klärschlammasche (rot)) (Egle et al., 2014a)	17
Tabelle 6: Einsatzorte und Ziele der Desintegration für Überschussschlamm nach (ATV/DVWK, 2015b)	25
Tabelle 7: Technische Daten des Pondus-Verfahrens (Dünnebeil, 2006)	27
Tabelle 8: Verfahren zur Untersuchung der Abwasserinhaltsstoffe	30
Tabelle 9: Trockenrückstand der Schlämme im Vorversuch	31
Tabelle 10: Messwerte der Stickstoff- und Phosphorgesamtkonzentrationen im Vorversuch	32
Tabelle 11: Rückgelöste P-Konzentrationen und ÜSW-Mengen im Vorversuch	33
Tabelle 12: Rückgelöste NH ₄ -N-Konzentrationen im Schlammwasser der Mischverhältnisse für den Vorversuch	34
Tabelle 13: Trockenrückstände und pH-Werte der Schlämme für Versuchsreihe 10 °C	36
Tabelle 14: Messwerte der N- und P-Gesamtkonzentrationen Versuchsreihe 10 °C	36
Tabelle 15: Rückgelöste P-Konzentrationen und ÜSW-Mengen in der Versuchsreihe 10 °C	37
Tabelle 16: P-Rücklösungen der Ansätze Versuchsreihe 10 °C	41
Tabelle 17: Rückgelöste NH ₄ -N-Konzentrationen im Schlammwasser der Mischverhältnisse für die Versuchsreihe 10 °C	42
Tabelle 18: Trockenrückstände und pH-Werte der Schlämme für Versuchsreihe 20 °C	43
Tabelle 19: Messwerte der N- und P-Gesamtkonzentrationen Versuchsreihe 20 °C	44
Tabelle 20: Rückgelöste P-Konzentrationen und ÜSW-Mengen in der Versuchsreihe 20 °C	45
Tabelle 21: P-Rücklösungen der Ansätze Versuchsreihe 20 °C	48
Tabelle 22: Rückgelöste NH ₄ -N-Konzentrationen im Schlammwasser der Mischverhältnisse für die Versuchsreihe 20 °C	49
Tabelle 23: Verfahren zur Untersuchung der Abwasserinhaltsstoffe für die Batchversuche	57
Tabelle 24: CSB- und P-Konzentrationen nach der Desintegration	60
Tabelle 25: Versuchsergebnisse vor und nach 17 Tagen Faulung	62
Tabelle 26: Spezifische Gasproduktion der Faulansätze	65
Tabelle 27: Spezifische Methangasproduktion der Faulansätze	67

Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: P-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für den Vorversuch	33
Diagramm 2: NH ₄ -N-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für den Vorversuch	34
Diagramm 3: P-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für die Versuchsreihe 10 °C.....	38
Diagramm 4: P-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse abzüglich der 0-Werte vom Versuchsstart für die Versuchsreihe 10 °C	39
Diagramm 5: Phosphorrücklösungen der Mischverhältnisse in der Versuchsreihe 10 °C.....	41
Diagramm 6: NH ₄ -N-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für den Vorversuch der Versuchsreihe 10 °C.....	43
Diagramm 7: P-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für die Versuchsreihe 20 °C.....	46
Diagramm 8: P-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse abzüglich der 0-Werte vom Versuchsstart für die Versuchsreihe 20 °C	47
Diagramm 9: Phosphorrücklösungen der Mischverhältnisse in der Versuchsreihe 20°C.....	48
Diagramm 10: NH ₄ -N-Konzentrationen im Überstandwasser der einzelnen Mischungsverhältnisse für den Vorversuch der Versuchsreihe 20 °C.....	50
Diagramm 11: Spezifische Gasproduktion der Faulansätze	66
Diagramm 12: Spezifische Methangasproduktion der Faulansätze	67
Diagramm 13: Spezifische Gasproduktionen der Mischverhältnisse	70

Anlagenverzeichnis

Anlage 1:	Datenblatt zum Klärwerk Magdeburg/Gerwisch
Anlage 2:	Technologieschemata des Klärwerk Magdeburg/ Gerwisch
Anlage 3:	Messergebnisse der Rücklöseversuche
Anlage 4:	Dosierung und Zusammensetzung des Zentratwassers im Versuchszeitraum
Anlage 5:	Messergebnisse des Batchfaulversuches
Anlage 6:	Daten-CD