

# Entphosphorung von Abwässern im Festbett auf Basis von Elektroofen- und Konverterschlacke – Ein Pilotprojekt –

Heribert Rustige

1.	Notwendigkeit der Phosphatentfernung und herkömmliche Bedingungen .....	139
2.	Phosphatentfernung im Festbettreaktor .....	140
3.	Versuchsaufbau .....	141
4.	Charakterisierung der verwendeten Schlacken .....	142
5.	Hydraulik .....	143
6.	Ergebnisse zur Phosphatrückhaltung auf der Kläranlage Kappe.....	144
7.	Potenziale und Restriktionen des Schlackeeinsatzes für die Phosphatentfernung.....	148
8.	Schlussfolgerungen .....	149
9.	Literatur.....	150

Auf einer kleinen Kläranlage wurde Konverterschlacke und Elektroofenschlacke eingesetzt, um Phosphat aus dem Ablauf des biologischen Reaktors zu entfernen. Sechs parallele Festbettreaktoren mit einem Inhalt von je 500 Kilogramm Schlacke wurden batchweise mit dem Abwasser beschickt. Die Reaktionszeit im Festbett betrug 8 oder 24 Stunden. Ziel der Untersuchung war die Optimierung der Durchströmung, um maximale Reinigungsleistung zu erzielen und die Schlacke vollständig auszunutzen. Die Zulaufkonzentrationen lagen im Mittel bei 11,8 (6 bis 31)mg/l·P<sub>ges</sub>. Während mit der untersuchten Konverterschlacke Ablaufwerte von 4 mg/l·P<sub>ges</sub> erreichbar waren, wurden mit Hilfe der eingesetzten Elektroofenschlacke Ablaufwerte unter 2 mg/l·P<sub>ges</sub> erzielt. Für die Elektroofenschlacke wurde eine Phosphorkapazität von 800 g·P/m<sup>3</sup> Festbettvolumen bzw. 0,4 g·P/kg Schlacke bis zum Erreichen der Durchbruchkonzentration von 2 mg/l P ermittelt.

## 1. Notwendigkeit der Phosphatentfernung und herkömmliche Bedingungen

Die Entfernung von Phosphat aus Abwasser ist in Europa vorgeschrieben für Einleitungen aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen in empfindlichen Gebieten, in denen es zur Eutrophierung kommt.<sup>1</sup> Für Anlagen ab 10.000 Einwohner gilt ein anlagenbezogener

<sup>1</sup> Richtlinie 91/271/EWG des Rates vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser

Grenzwert für Gesamtphosphor ( $P_{\text{ges}}$ ) von zwei mg/Liter und ab 100.000 Einwohner von ein mg/Liter oder eine Reduzierung um mindestens 80 Prozent.

Im Einzugsgebiet von besonders empfindlichen Gewässern wird in Deutschland vielfach schon für kleinste Kläranlagen die Einhaltung eines Grenzwertes von 2 oder 4 mg/l· $P_{\text{ges}}$  gefordert. Die Zulaufkonzentrationen liegen dabei zwischen 5 und 20 mg/l, je nach dem, welcher spezifische Wasserverbrauch oder Fremdwasseranteil vorliegt. In Deutschland wird mit einem durchschnittlichen Phosphoreintrag von 1,8 g/E/d gerechnet und der spezifische Wasserverbrauch schwankt von 80 bis 150 l/E/d zwischen ländlichem Raum und städtischer Umgebung. Die Begrenzung von Phosphat im Ablauf der Kläranlage soll ein übermäßiges Algenwachstum in langsam fließenden Gewässern verhindern. Aus gesamtökologischer Sicht ist es darüber hinaus erstrebenswert, Verfahren zu entwickeln, die dazu geeignet sind, das aus dem Wasser entfernte Phosphat für eine Verwertung zurück zu gewinnen.

Die Phosphatelimination auf größeren Kläranlagen erfolgt heute zumeist als Kombination aus biologischer P-Bindung im Belebtschlamm in Verbindung mit einer chemischen Fällung, z.B. durch Fe(III)-Cl. Die biologische Elimination bedarf einer geregelten Prozessführung, die in der Regel nur auf großen Kläranlagen wirtschaftlich ist. Teilweise läuft diese aber auch unregelmäßig bei schlechterem Wirkungsgrad ab. Grundsätzlich wird dem Abwasser mit dem Überschussschlamm immer auch Phosphat entzogen. Die Fällung mit Eisen- bzw. Aluminiumsalzen oder Kalkhydraten wird in kleinen Anlagen meist simultan ausgeführt.

Für die P-Fällung wird ein Molverhältnis von  $\beta = 1,2$ , bezogen auf den Fällmittel-Einsatz je mol zu entfernendes Phosphat, veranschlagt.<sup>2</sup> Allerdings steigt der  $\beta$ -Wert, wenn niedrigere Ablaufkonzentrationen angestrebt werden oder wenn Abwasser mit geringerem Phosphatgehalt behandelt werden soll. In einer nachgeschalteten Stufe kann ein  $\beta$ -Wert von 2,5 erforderlich sein, also eine mehrfache stöchiometrische Überdosierung. Darüber hinaus ist die Effizienz der Fällung stark vom pH-Wert abhängig, so dass je nach Pufferkapazität des Wassers andere Fällmittel in Frage kommen. Um den Fällmittelbedarf zu minimieren, muss das Fällmittel mit einem erheblichen Energieeintrag von mehr als 100 bis 150 W/m<sup>3</sup> in das Abwasser eingemischt werden. Ist der Energieeintrag zu hoch, werden die Flocken wieder zerstört bzw. sie erreichen nicht die für die Abtrennung erforderliche Größe. Zur Verbesserung der Bildung von Makroflocken kann die zusätzliche Dosierung von Polymerverbindungen in einer weiteren Behandlungsstufe erforderlich sein.

Durch den Einsatz von Fällmitteln steigt das zu entwässernde Schlammvolumen auf den Kläranlagen an, so dass zusätzlicher Energie- und Kostenaufwand für die Entsorgung entsteht. Die Pflanzenverfügbarkeit des gebundenen Phosphates bei der landwirtschaftlichen Verwertung kann abhängig von pH und Fällmittel sehr gering sein.

## 2. Phosphatentfernung im Festbettreaktor

Da die gezielte Elimination von Phosphaten bei minimalem Rohstoffeinsatz nur mit erheblichem Regelungsaufwand und entsprechendem Beckenvolumen somit nur auf großen Kläranlagen möglich ist, stellt sich die Frage nach Alternativen für den Einsatz in kleinen Kläranlagen, die häufig gerade in kleine und empfindlichere Vorfluter einleiten.

Im Rahmen des laufenden deutsch-französischen Verbund-Forschungsvorhabens SLASORB<sup>3</sup> wird deshalb der Einsatz von Stahlschlacken zur Entphosphorung von Wasser

<sup>2</sup> ATV-DVWK-A 202 (2011): Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser

<sup>3</sup> SLASORB - using SLAg as SORBant to remove phosphorus from wastewater. Project carried out with a financial grant of the Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel. RFSP-CT-2009-00028, Laufzeit bis 12/2012; <http://www.emn.fr/z-ener/slasorb/>

im Pilotmaßstab auf Kläranlagen untersucht. Eine vorangegangene Literaturstudie [1] hatte von zahlreichen Laborversuchen zum Einsatz verschiedener industrieller Beiprodukte mit dem Ziel der Phosphatsorption berichtet. Allerdings mangelt es bisher an Versuchen in der Praxis. Als bestverfügbares und potentiell geeignetes Beiprodukt wurde Stahlschlacke identifiziert.

Die Schlacke könnte in pulverisierter oder granulierter Form dem Abwasser zugegeben werden oder bei gröberer Körnung als durchströmtes Festbett Verwendung finden. Letzteres ist grundsätzlich die weitaus einfachere Lösung. Wie bei anderen Sorptionsverfahren, wird das Medium so lange benutzt, bis sich die Aufnahmekapazität für den jeweiligen Stoff erschöpft hat. Ein solches auswechselbares Festbett wird sinnvollerweise als eine getrennte und zusätzliche Stufe nach der biologischen Reinigung betrieben.

Ziel der Untersuchungen ist die Auswahl und gegebenenfalls Mischung von Filtermedien mit den besten Eigenschaften in der Praxis. Dabei geht es neben der guten Phosphatbindung um die Vermeidung von Verstopfungen durch Filtration und Fällprodukte und um die Vermeidung der Überschreitung von zulässigen pH-Werten. Gleichzeitig sollte die Kapazität der Filtermedien durch Optimierung der hydraulischen Verhältnisse gesteigert werden. In parallelen Laborversuchen an der Ecole des Mines de Nantes und am FEhS in Duisburg wurden die Prozesse und Schlackeeigenschaften untersucht. Am Ende steht die Untersuchung der Düngewirkung der Schlacken durch den ggf. erfolgten Zuwachs an Phosphat.

### 3. Versuchsaufbau

Die Praxisversuche wurden auf einer kleinen dezentralen Kläranlage in Kappe (Brandenburg) durchgeführt. Die Kläranlage hat eine Kapazität von 190 Einwohnern und besteht aus einer sehr einfachen, unregelmäßig Belebtschlammanlage (SBR) in Verbindung mit einem nachgeschalteten bepflanzten Bodenfilter. Der nachgeschaltete Bodenfilter erhöht die Nitrifikationsleistung der Kläranlage und stellt auch im Störfall der technischen Stufe eine ausreichende Ablaufqualität sicher (Ausfall der Belüftung, Schlammabtrieb usw.). Eine

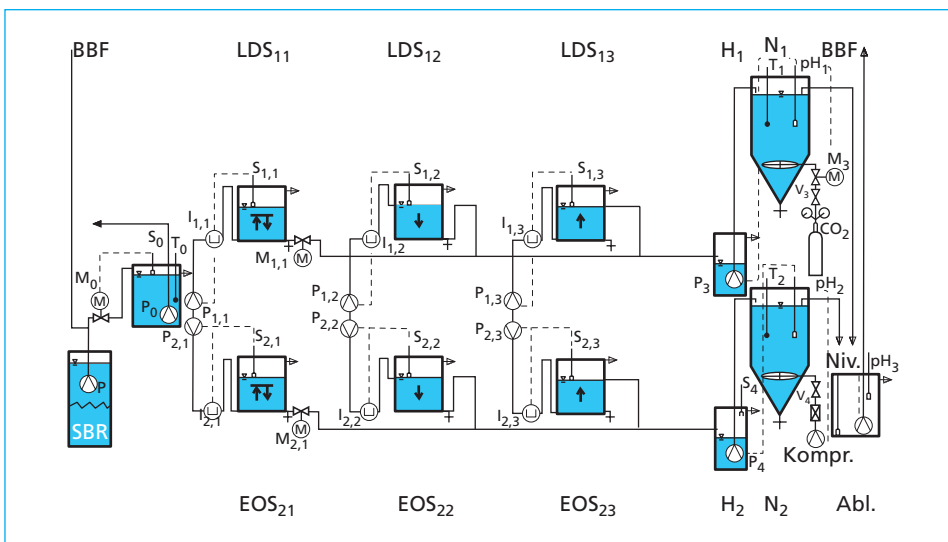


Bild 1: Versuchsaufbau mit 6 Festbettreaktoren für Konverterschlacke (LDS) und Elektroofenschlacke (EOS) mit je drei verschiedenen Beschickungsweisen sowie zwei nachgeschalteten Blasenreaktoren zur Neutralisation mit  $\text{CO}_2$

Phosphatelimination findet nicht gezielt statt. In Abhängigkeit der tatsächlichen hydraulischen Belastung (stark abhängig von Fremdwasseranfall) und der aktuellen Nährstoffverhältnisse im Reinigungszyklus kann aber mehr oder weniger Phosphat in der Biomasse gebunden werden.

Für den Versuchsaufbau wurde ein Teilstrom aus dem Ablauf des SBR in einen Vorlagebehälter überführt. Dieses Wasser diente der Beschickung von 6 parallelen Festbettreaktoren, die mit Schlacke gefüllt waren. Jeweils drei Reaktoren wurden mit Elektroofenschlacke (EOS bzw. EAF) und mit Konverterschlacke (LDS bzw. BOF) betrieben. In einem Reaktor wurden zwei Schlacken gemischt.

Jeder Schlackereaktor hat ein Festbettvolumen von etwa  $0,31 \text{ m}^3$  bzw. einen Inhalt von 500 Kilogramm Schlacke. Das entspricht einem Zylinder von  $0,75 \text{ m}$  Durchmesser und einer Füllhöhe von etwa  $0,7 \text{ m}$ . Reaktor x1 wird jeweils von unten beschickt und nach unten entleert. Dadurch wird ein vollständiger Austausch des entwässerbaren Porenvolumens mit jedem Batch erreicht. Reaktor x2 wird von oben beschickt und nach unten entleert. Reaktor x3 umgekehrt von unten beschickt und nach oben entleert. Während die Reaktoren x2 und x3 dauerhaft eingestaut betrieben werden, findet bei Reaktor x1 bei jedem Füll- und Entleerungsvorgang eine Belüftung statt, so dass Kohlendioxid eingetragene wird, das mit der Schlacke reagieren kann. (Bild 1)

Die zwei nachgeschalteten Blasenreaktoren dienen der Neutralisation. Die Säulen haben einen Durchmesser von  $0,56 \text{ m}$  und eine nutzbare Wassersäule von  $1,5 \text{ m}$ . Durch die große Wassertiefe und durch die Nutzung von feinen Blasen kann ein hoher Stoffübergang erzielt werden. Die Neutralisation mit Kohlendioxid dient der Sicherung von pH-Werten  $< 9$  im Ablauf der Versuchsanlage. Gleichzeitig sollten Notwendigkeit und Verfahren zur Neutralisation getestet werden.

Die Beschickung der Reaktoren erfolgte batchweise. Zum einen entspricht dies der Arbeitsweise des vorgeschalteten biologischen Reaktors der Kläranlage, zum anderen erleichtert das die Bilanzierung der Versuche. Mit Hilfe einer PLC wurden die Behälter im Abstand von 24 Stunden bzw. 8 Stunden mit einer definierten Wassermenge beschickt. Die Menge wurde so bemessen, dass jedes Mal ein vollständiger Austausch von Porenvolumen plus Wasserüberschuss ( $20 \text{ cm}$ ) erfolgte.

Der Ablauf der Versuchsanlage wurde nach der Neutralisation in den nachgeschalteten bewachsenen Bodenfilter (BBF) der Kläranlage eingeleitet.

## 4. Charakterisierung der verwendeten Schlacken

Die verwendeten Schlacken wurden in big bags angeliefert und per Hand eingebaut und gewogen. Die Konverterschlacke hatte eine Korngrößenverteilung von  $8/32 \text{ mm}$ . Die Elektroofenschlacke reichte von  $5/15 \text{ mm}$ . Die Zusammensetzung der Schlacken wurde vom FEhS bestimmt (siehe Tabelle 1).



Bild 2: Schlackeproben

Tabelle 1: Chemisch physikalische Eigenschaften der untersuchten Schlacken

	Einheit	LDS	EOS
Materialdichte, trocken	kg/m <sup>3</sup>	3.495	3.378
Schüttdichte, trocken	kg/m <sup>3</sup>	1.960	1.834
Schüttdichte feucht, abgetropft	kg/m <sup>3</sup>	1.975	1.865
Wassergehalt feucht (Bezug auf m feucht)	Ma.-%	0,8	1,7
Wasserkapazität (Poren und Oberfläche) im Schüttvol.	Vol.-%	1,5	3,2
Lückengrad im Schüttvol., feucht, gesättigt (= entwässerbares Porenvol.)	Vol.-%	43,9	45,7
CaO <sub>free</sub> Gehalt	Ma.-%	9,8	< 0,2
CaO <sub>tot</sub> Gehalt	Ma.-%	50,3	27,1
SiO <sub>2</sub> Gehalt	Ma.-%	12,6	18,4
Fe <sub>tot</sub> Gehalt	Ma.-%	20,6	19,0
MnO Gehalt	Ma.-%	4,3	5,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gehalt	Ma.-%	1,6	7,1
MgO Gehalt	Ma.-%	2,3	11,6

## 5. Hydraulik

Ein wesentlicher Inhalt der praktischen Versuche bestand im Vergleich der eingesetzten Schlacken hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und die daraus resultierende Durchströmung des Festbetts. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Laborversuchen und dem technischen Maßstab bei der Übertragung von Laborergebnissen besteht nämlich in der veränderten Hydraulik. In der Praxis werden meist nur geringere Anteile durchströmt als im Laborversuch. Der Aufwand zur Herstellung einer idealen Verteilung ist in der Praxis normalerweise zu groß. Die Ergebnisse von zwei durchgeführten Tracer Versuchen sind in nachfolgender Tabelle dargestellt. Als Tracer wurde Uranin verwendet. Ein Farbstoff, der mit der Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen werden kann.

Zum einen wurde gemessen, wie viel Tracer mit der ersten von zwei hintereinander durchgeführten Beschickungen nach der Tracer Zugabe aus dem Reaktor wieder freigegeben wurde. Unter der Voraussetzung, dass der Tracer nicht signifikant an der Schlacke adsorbiert wird, kann daraus errechnet werden, wieviel Prozent des Füll- und Porenvolumens in jedem Versuch ausgetauscht wurde. Bei den beiden dauerhaft eingestauten Reaktoren x2 und x3 wurde anhand der Verteilungskurven des Tracers die hydraulische Effizienz bestimmt (siehe Tabelle 2). Die Werte in den aufwärts durchströmten Reaktoren zeigten jeweils kurze hohe Peaks, die Kurzschlüsse signalisierten. Dies konnte auch visuell anhand der optischen Verteilung des Tracers nachvollzogen werden. Die Ursache liegt in dem vergleichsweise hohen Druckverlust bei der Beschickung mit dem Pumpendruck und der Freispülung von bevorzugten Strömungskanälen. Dies wirkt sich besonders gravierend aus, wenn gleichzeitig Schlamm im Festbett angereichert ist. Bei den von oben angeströmten Filtern war dieser hydraulische Effekt nicht zu beobachten. Offenbar sorgt die Verteilung des Wassers im Filterüberstand für einen Druckausgleich. Hier wurden jedenfalls im Tracerversuch die besten hydraulischen Wirkungsgrade gemessen. Bei den Reaktoren, die jeweils vollständig befüllt und entleert wurden, hätte sich theoretisch ein 100 prozentiger Wirkungsgrad einstellen müssen. Das dies nicht der Fall ist, deutet auch hier auf Toträume oder Porenräume hin, die nur langsam entwässerbar sind. Dies kann hier auch auf die Zunahme der Verschlammung zurück zu führen sein.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Versuche besteht darin, dass in der Praxis beim Einsatz von solchen *Phosphatfiltern* mit möglichem, zeitweisen Schlammaustrag gerechnet werden muss. Die aufwärts durchströmten Reaktoren (x3) mussten später aus dem Betrieb genommen und die Ergebnisse wegen der beobachteten Kurzschlussströme verworfen werden.

Die vertikale Beschickung des eingestauten Festbettes von oben kann hier als optimal angesehen werden. Trotz Verschlämmung konnte die hydraulische Funktion aufrecht erhalten werden.

Tabelle 2: Tracerversuche zur Ermittlung der hydraulischen Effizienz

	Einheit	LDS 11		LDS 12		LDS 13	
Parameter		Woche 14	Woche 32	Woche 14	Woche 32	Woche 14	Woche 32
1. Batch Tracer	%	87	87	61	67	78	90
Austauschvolumen (L)		166	165	172	155	128	75
hydraulische Effizienz	%	87	87	91	81	67	39
		EOS 21		EOS 22		EOS 23	
Parameter		Woche 14	Woche 32	Woche 14	Woche 32	Woche 14	Woche 32
1. Batch Tracer	%	92	81	58	57	69	80
Austauschvolumen (L)		175	153	184	185	155	125
hydraulische Effizienz	%	92	81	97	97	82	66

## 6. Ergebnisse zur Phosphatrückhaltung auf der Kläranlage Kappe

Die Versuche auf der Kläranlage Kappe dienen der Untersuchung der Phosphatrückhaltung in der Praxis. Dazu wurden wegen der stark schwankenden Zulaufkonzentrationen (aus dem SBR) Tagesmischproben bzw. Wochenmischproben mit Hilfe eines automatischen Probenehmers aus dem Vorlagebehälter entnommen. Die Proben wurden in der Regel photometrisch auf die Standard -Abwasserparameter untersucht. Gelegentliche parallele Untersuchungen mit der ICP zeigten gute Übereinstimmung.

Die folgenden Grafiken zeigen die Ergebnisse zur Phosphatrückhaltung in den Reaktoren 12 und 22 (vertikal von oben beschickt). Hier sind sowohl die gemessenen Konzentrationen als auch die zurückgehaltenen Phosphormengen über die Filterbelastung mit Phosphor aufgetragen. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass der Wirkungsgrad eine Adsorptionsfilters Grundsätzlich von der Vorbelastung des Filters abhängt, da die freien Plätze zur P Bindung endlich sind. Darüber hinaus spielt die Reaktionszeit eine Rolle. Im Verlauf des Untersuchungszeitraumes wurde einmal für die Dauer von drei Monaten die Reaktionsdauer von 24 Stunden auf 8 Stunden verkürzt (Januar bis März 2012).

Die Ablaufkonzentrationen hängen deutlich von der Zulaufkonzentration ab. Dies zeigt an, dass keine schnell verfügbaren Bindungsplätze etwa zur Adsorption mehr vorhanden sind. Korreliert man die gemessenen Wirkungsgrade an den jeweiligen Stichtagen mit Leitfähigkeit, pH und Temperatur, so weisen vor allem bei der Konverterschlacke Temperatur und dann der pH-Wert auf einen Zusammenhang hin. Trägt man den zeitlichen Verlauf der Wassertemperaturen und pH-Werte auf (siehe Bild 5), so zeigt sich, dass a) die pH-Wert Entwicklung der Elektroofenschlacke wenig mit dem Temperaturverlauf zu tun hat und b) die pH-Werte der Konverterschlacke dem Temperaturmuster folgen, wobei die pH-Änderung dem Temperaturverlauf scheinbar erst zwei bis vier Wochen später folgt.

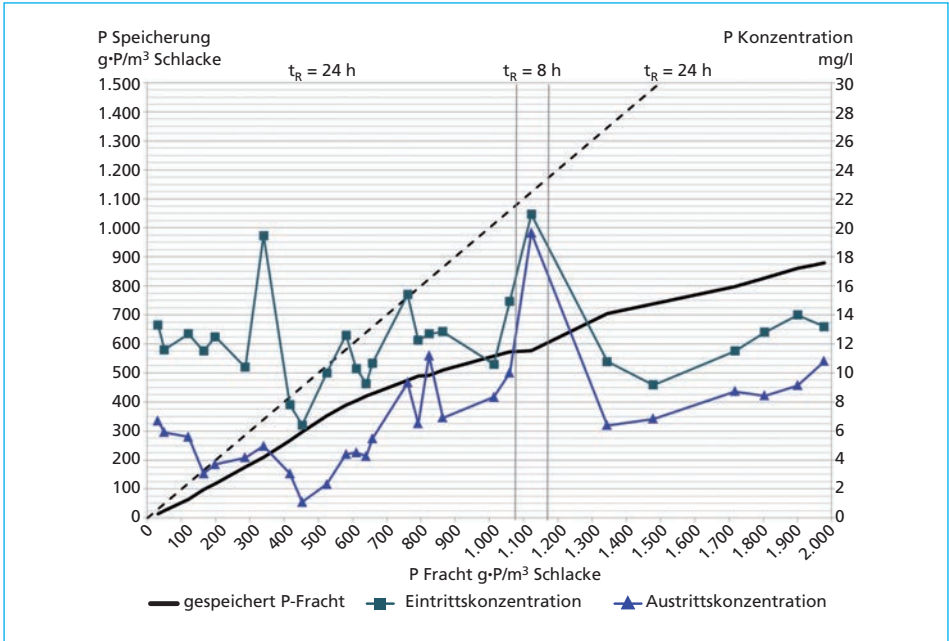


Bild 3: LDS Reaktor 12: Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die zurückgehaltene P Fracht je Kubikmeter Schlacke-Bettvolumen bezogen auf die beschickte P Fracht je Kubikmeter Schlacke-Bettvolumen

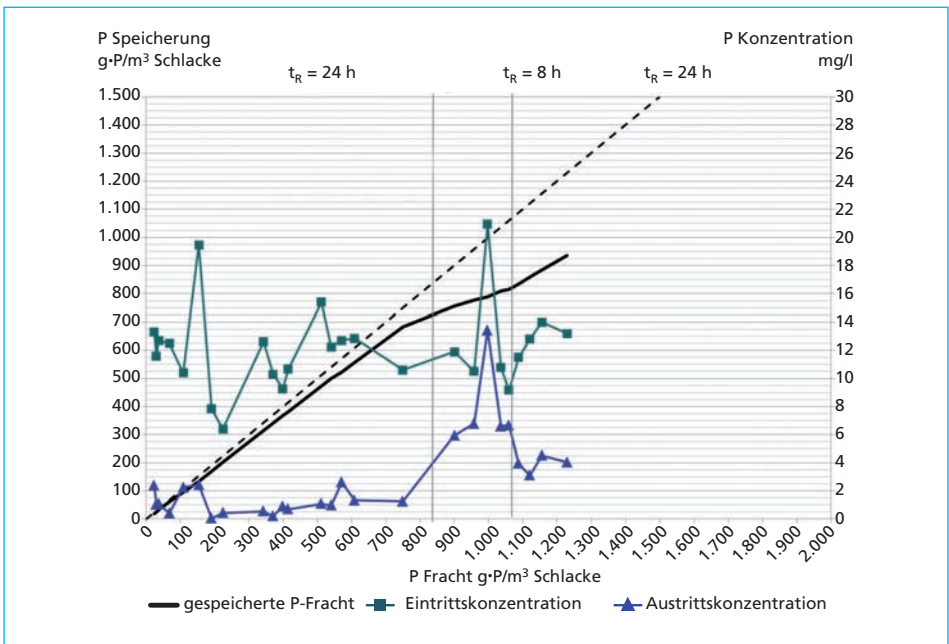


Bild 4: EOS Reaktor 22: Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die zurückgehaltene P Fracht je Kubikmeter Schlacke-Bettvolumen bezogen auf die beschickte P Fracht je Kubikmeter Schlacke-Bettvolumen

Obwohl eigene parallele Laborversuche mit den hier untersuchten Schlacken und mit dem selben realen Abwasser nahe gelegt hatten, dass eigentlich eine Aufenthaltsdauer von acht Stunden ausreichen würde, um 2 mg/l Phosphor im Ablauf der Reaktoren einhalten zu können, zeigen die oben in Bild 3 und Bild 4 dargestellten Bereiche mit entsprechend verkürzter Aufenthaltsdauer, dass diese Reaktionszeit bei weitem nicht ausreichend ist. Um zu überprüfen, ob dies auch für noch unbeladene Schlacke mit freien Adsoptionskapazitäten gilt, wurde das Festbett in den Reaktoren x1 erneuert und von vornherein mit 8 Stunden betrieben. Aber auch hier zeigte sich ganz deutlich, dass in der Praxis mit 24 Stunden gerechnet werden muss, um sicher die geforderten Ablaufwerte bzw. eine 80 prozentige Reduktion zu erzielen (siehe Bild 6 und Bild 7).

Gleichzeitig wird hier der Vorteil der Elektroofenschlacke gegenüber der Konverterschlacke deutlich. Sie reagierte schneller und weitergehender. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu parallelen Versuchen, die im Rahmen dieses Verbundforschungsvorhabens in Südfrankreich im Ablauf einer Pflanzenkläranlage durchgeführt werden. Die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten sind noch nicht eindeutig geklärt. Insbesondere konnte dort das Phänomen beobachtet werden, dass die eingesetzte Konverterschlacke erst nach einem Betriebszeitraum von mehr als einem Jahr plötzlich ihr Verhalten änderte und wesentlich geringere P-Ablaufwerte erzeugte.

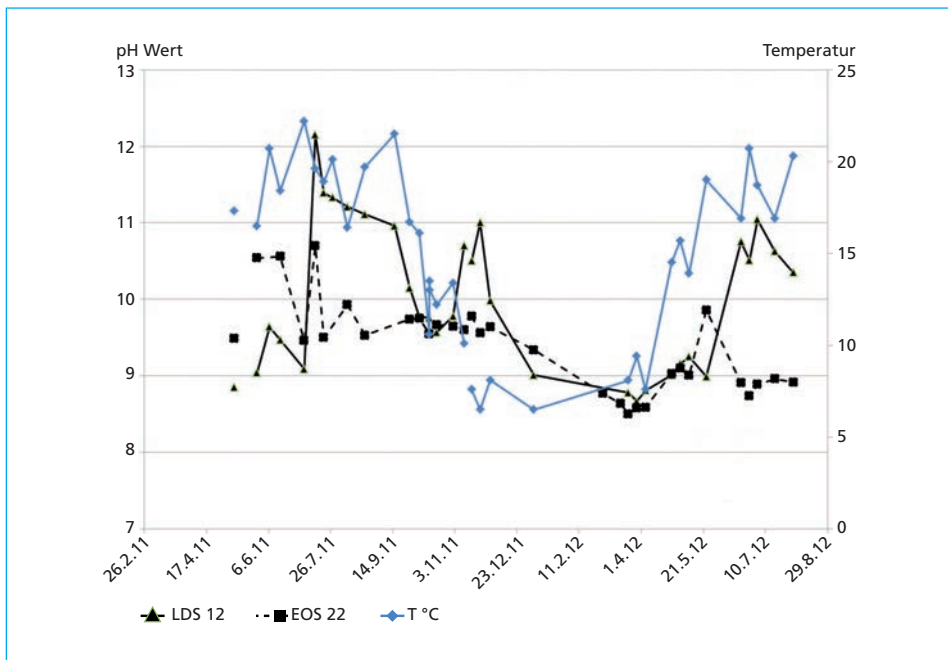


Bild 5: Temperaturverlauf und pH für die Reaktoren x2

Möglicherweise hängt dies mit der hier im getauchten Zustand nur langsam einsetzenden Witterung des Materials und der Freisetzung von Kalziumoxiden und dadurch verstärkten Mitfällung von Phosphaten zusammen. Auch in den Versuchen in Kappe konnte nach etwa einjährigem Betrieb ein weißer Niederschlag im Ablaufwasser der LDS Reaktoren beobachtet werden.



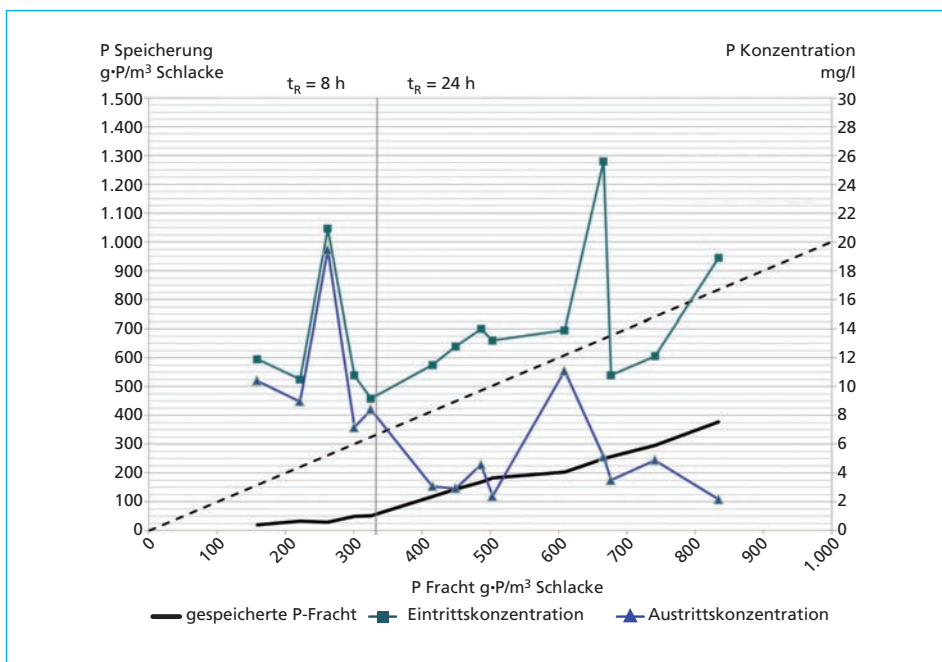


Bild 6: LDS 11: Vergleich P-Rückhaltung nach 8 Stunden und 24 Stunden Retentionszeit, neue Schlacke

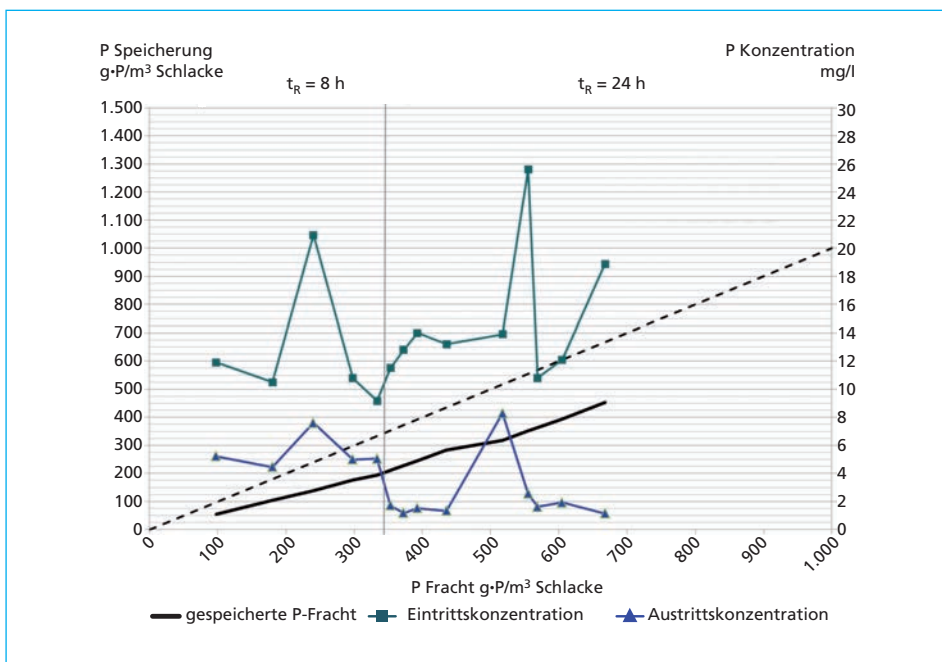


Bild 7: EOS 21: Vergleich P-Rückhaltung nach 8 Stunden und 24 Stunden Retentionszeit, neue Schlacke

Unter den in Kappe getesteten Bedingungen konnte eine Phosphorkapazität von etwa  $800 \text{ g}\cdot\text{P}/\text{m}^3$  Festbett bis zur Durchbruchkonzentration von  $2 \text{ mg}/\text{l}\cdot\text{P}$  mit Elektroofenschlacke erzielt werden (siehe Bild 4). Die getestete Konverterschlacke erreichte in der Praxis bestenfalls  $4 \text{ mg}/\text{l}\cdot\text{P}$  im Ablauf der Kläranlage.

## 7. Potenziale und Restriktionen des Schlackeeinsatzes für die Phosphatentfernung

Offensichtlich sind höhere pH-Werte der Phosphatrückhaltung förderlich. Dies gilt besonders für den Einsatz von Konverterschlacke. PH-Werte oberhalb von neun können jedoch bei Vorhandensein von Ammonium zu einer erhöhten Fischtoxizität des Abwassers führen. Aus diesem Grunde sind ggf. Maßnahmen zu treffen. In diesem Fall wurde die Begasung mit Kohlensäure und eine Belüftung getestet. Theoretisch würde der in der Luft enthaltene Kohlensäureanteil bei der nur schwächer basisch reagierenden Elektroofenschlacke ausreichen, um etwa pH 9 zu erreichen. Darüber hinaus würde bei gleichzeitiger Belüftung ggf. entstandenes Ammoniak ausgetrieben. In der Praxis zeigte sich aber, dass dabei große Mengen Schaum entstehen, die nicht mehr zu handeln sind. Die Neutralisation mit technischer Kohlensäure funktionierte dagegen zuverlässig und äußerst schnell. Die Gefahr besteht hier eher in einer Überdosierung. Es ist eine Regelung mit Hilfe einer Messkette erforderlich. Folgt dem Schlackereaktor jedoch eine Nitrifikationsstufe, z.B. ein vertikal durchströmter bepflanzter Bodenfilter oder wird über diese rezirkuliert, kann auf die Neutralisation in der Regel verzichtet werden, da hier Säurekapazität abgebaut wird.

Von besonderem Interesse ist die potenzielle Belastung des im Festbett behandelten Abwassers mit Spurenstoffen, die aus der Schlacke ausgewaschen werden könnten (siehe Tabelle 3). Es wurde in Stichproben geprüft, für welche Metalle ggf. relevante Auswaschungen vorliegen. Die einzigen Metalle, die hier einen signifikanten Anstieg nach Durchlaufen des Festbettes anzeigten, waren Barium und Vanadium. Nach einem Durchlauf des 272-fachen Porenvolumens war die Konzentration allerdings deutlich gesunken und betrug bei 24 Stunden Reaktionszeit noch  $5 \mu\text{g}/\text{l}$ . Bei einer Aufenthaltszeit von acht Stunden und nach 244 Durchläufen mit einem Wasser-Feststoff Verhältnis (WF) von jeweils nur  $0,3 \text{ l}/\text{kg}$  war Vanadium hier nicht mehr nachweisbar.

Tabelle 3: Relevante Konzentrationsänderungen von Begleitstoffen im Eluat

a) Vanadium: Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Reaktoren					
V	Zulauf	TR	LDS 12	EOS 22	
Monat	mg/l	h	mg/l	mg/l	Anz. Poren Vol.
September 11	< 0,005	24	0,025	0,077	42
März 12	< 0,002	8	n.b.	< 0,002	244
Mai 12	< 0,002	24	n.b.	0,005	272
b) Barium: Konzentrationen im Zu und Ablauf der Reaktoren					
Ba	Zulauf	TR	LDS 12	EOS 22	
Monat	mg/l	h	mg/l	mg/l	Anz. Poren Vol.
September 11	0,011	24	0,029	0,144	42
März 12	0,015	8	n.b.	0,033	244
Mai 12	0,018	24	n.b.	0,038	272

Der Bariumgehalt der Schlacke sank innerhalb der Versuchslaufzeit um etwa 17 Prozent in der LDS und um 15 Prozent in der EOS. Für das Vanadium gilt eine Elution von 12 Prozent aus der LDS und 9,4 Prozent aus der EOS. Zu berücksichtigen ist die große Streubreite bei Feststoffanalysen, so dass die Werte nur als Anhaltspunkt dienen können.

Da auch bei handelsüblichen Fällmitteln stets mit Schwermetallbelastungen zu rechnen ist, die stetig mit dem Fällmittel ins Wasser und schließlich in den Klärschlamm eingebracht werden, wurden im DWA Regelwerk A-202 Richtwerte festgelegt, die sich auf ein mol Wirksubstanz (Al/Fe) beziehen und die eine 90-prozentige Adsorptionsrate im Klärschlamm berücksichtigen. D.h. die Modellrechnungen zielen auf die Einhaltung der Klärschlammverordnung ab. Solche Richtwerte können aber für ein Festbettverfahren nicht verwendet werden. Für Vanadium liegen keine Richt- oder Vergleichswerte vor. Generell gilt aber, dass der Eintrag von Schadstoffen so gering wie möglich gehalten werden soll.

Für die Metalle Barium und Mangan als Bestandteil von eisenhaltigen Fällmitteln gibt es keine Festlegungen in der Klärschlammverordnung. Allerdings können bei dem Einsatz von Fällmitteln dadurch Betriebsprobleme an Pumpen und Dosieranlagen entstehen. Dies ist von dem Festbettverfahren nicht zu erwarten.

## 8. Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Verwendung von Stahlschlacken zur Phosphatelimination weichen in der Praxis stark von den Laborergebnissen ab. Das Potenzial der Schlacke für die Phosphorbindung wird offenbar durch die Zusammensetzung des Abwassers und durch geringere Temperaturen verringert. Neben organischen Belastungen wie Schlammaustrag aus einem biologischen Reaktor kann auch das schwankende Kalklösevermögen des Abwassers eine Rolle spielen. Es ist noch zu untersuchen, warum die Schlacke in den parallelen Versuchen in Südfrankreich anders reagierte. Dort zeigte sich auf längere Sicht eine bessere Leistung der Konverterschlacke. Auch die Körnung ist entscheidend. Die spezifische Oberfläche der in Kappe eingesetzten EOS war doppelt so groß, wie die Oberfläche der LDS.

Die Ergebnisse der Pilotanlage in Kappe legen nahe, dass hier nur der Einsatz von Elektroofenschlacke in Frage kommt. Allerdings ist die hier ermittelte Kapazität von  $800 \text{ g-P/m}^3$  Schlacke eher gering. Dies entspricht etwa  $0,4 \text{ g-P/kg}$  Schlacke. Nach Literaturrecherchen [1] wurden in Laborversuchen Kapazitäten von  $0,3$  bis  $4 \text{ g/kg}$  ermittelt. Dabei ist aber zu beachten, dass sich das Ergebnis der Pilotanlage auf die angegebene Durchbruchkonzentration bezieht. In Schüttelversuchen oder Säulenversuchen mit hohen Phosphatkonzentrationen kann absolut natürlich mehr Phosphor angereichert werden.

Auch, wenn mit Hilfe der Konverterschlacke nur ein Zielwert von  $4$  bis  $5 \text{ mg/l}$  Phosphor im Ablauf kleiner Kläranlagen sicher erreicht wird, so könnte im Falle einer anschließenden landwirtschaftlichen Verwendung der angereicherte Phosphor zumindest wieder in den Produktionskreislauf zurückgeführt werden. Mit vergleichsweise einfachen Mitteln könnte die Phosphatentfernung auf kleinen Kläranlagen somit zumindest gesteigert werden und es wäre ein zusätzlicher Nutzen gegeben.

Im Rahmen des Verbundforschungsvorhabens werden deshalb noch Untersuchungen des Marktes an Hand von Standortanalysen vorgenommen. Nur, wo die Transportentfernungen gering und die Anwendungsbedingungen günstig sind, ist mit einem Gesamtnutzen zu rechnen.

## 9. Literatur

- [1] Chazarenc, F.; Kacem, M.; Gérente, C.; Andès, Y.: *Active filters: a mini-review on the use of industrial by-products for upgrading phosphorus removal from treatment wetlands*. Ecole des Mines de Nantes (florent.chazarenc@emn.fr), 2009

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

**Schlacken aus der Metallurgie, Band 2**

– **Ressourceneffizienz und Stand der Technik** –

Michael Heußen, Heribert Motz.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012

ISBN 978-3-935317-86-3

ISBN 978-3-935317-86-3 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky  
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2012

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,  
M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Sandra Peters; Titelgestaltung: ZUP! GmbH, Augsburg

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.