

Ionenaustauscher und Elektrodialyse zur P- Rückgewinnung aus Abwässern PHOSIEDI - Verfahren

Erhard Hoffmann, Miriam Leicht



Institut für Wasser und Gewässerentwicklung
Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütwirtschaft



Einleitung

- Phosphorrückgewinnungstechnologien und-Produkte
- Verfahrenskonzept
- Demonstrationsanlage
- Fazit / Ausblick



Phosphorrückgewinnungstechnologien

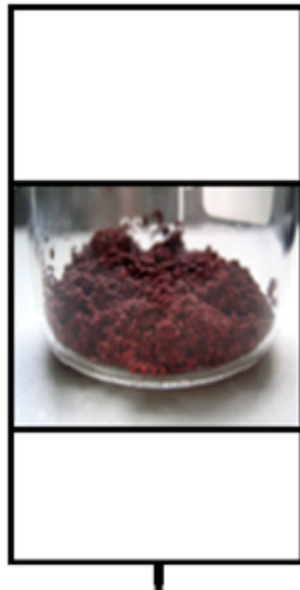
Ausgangsstoff	Technik	Verfahren/Prozess	Produkte
Schlammwasser im Haupt- und Nebenstrom	Kristallisation	DHV Crystalactor	CaP, MAP
Klärschlamm	Schlammhydrolyse bei 140 °C und 400 kPa, Zentrifugation, Fällung von FePO ₄	KREPRO	FePO ₄
Klärschlamm	Bio-P im Nebenstrom, P-Fällung in Fällungsreaktor mit Kalkmilch	Phostrip	CaP
Filtrat aus der Klärschlammmentwässerung	Ionenaustausch und elektrochemische Separation (Elektrodeionisation)	Phosiedi	H ₃ PO ₄
Prozesswasser	Magnesium-Ammonium-Phosphat-Kristallisationsreaktor	PEARL/Ostara	MAP
Enträtwasser/Überstandwasser	Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung	PRISA	MAP
Ausgefaulter Schlamm/Faulwasser/Filtrat	Fällung	Berliner/AirPrex	MAP
Klärschlamm	Säurelösung + Schlammmentwässerung, Flüssige Phase in Fällungsreaktor	Stuttgarter	MAP
Klärschlamm	Überkritische Wasseroxidation bei 375 °C und 22MPa, basische Lösung als Ca-Phosphat	Aqua Eeci/SCWO	CaP
Klärschlamm	Ansäuerung von gefaultem Klärschlamm Schwermetall-/Nährstofffällung	Seaborne	MAP
Klärschlammmasche	Metallabreicherung/ Säureaufschluss, Feststoffabtrennung/ Solventextraktion/ P-Fällung	PASCH/Rüpa	AlPO ₄
Klärschlammmasche	Ansäuerung mit H ₂ SO ₄ , Fällung von AlPO ₄ , Alkalisierung, Fällung von CaPO ₄	Sephos	AlPO ₄ , CaP
Klärschlammmasche	Aufschluss mit H ₂ SO ₄ , Aufreinigung über Ionenaustauschstufen	BioCon	H ₃ PO ₄
Klärschlammmasche	Thermochemische Behandlung im Drehrohrrofen bei 850-1000 °C, Austrag Schwermetallchloride über Gasphase, Mineralneubildung im Rückstand	ASH DEC/BAM	CaP/MAP

Source: Stendahl & Jäferström (2004), Montag (2008), Hermann (2009), Bayerisches Landesamt für Umwelt (2010), Sartorius et al. (2011), Rittmann et al. (2011)

Verfahrenskonzept

Teilschritt 1: Ionenaustausch

Separation des Phosphats mittels Ionenaustauschs
(externe Beladung)



Filtersäule

Eigenschaften	LayneRT (SolmeteX, USA)
Form	SO_4^{2-}
Feuchtegehalt	35 – 65 %
Matrix – aktive Gruppe	Aminstyrendivinylbenzen
Partikelgröße	300 – 1200 μm (mehrheitlich 450 - 600 μm)
Schüttgewicht	790 – 820 g/L

- Ermittlung der Gesamtaustauschkapazität des IA LayneRT nach DIN 54402:2009-04
- 163 meq/100 g, entspricht einer Phosphatbeladung von ungefähr 54 mg/ PO_4^{3-} / g

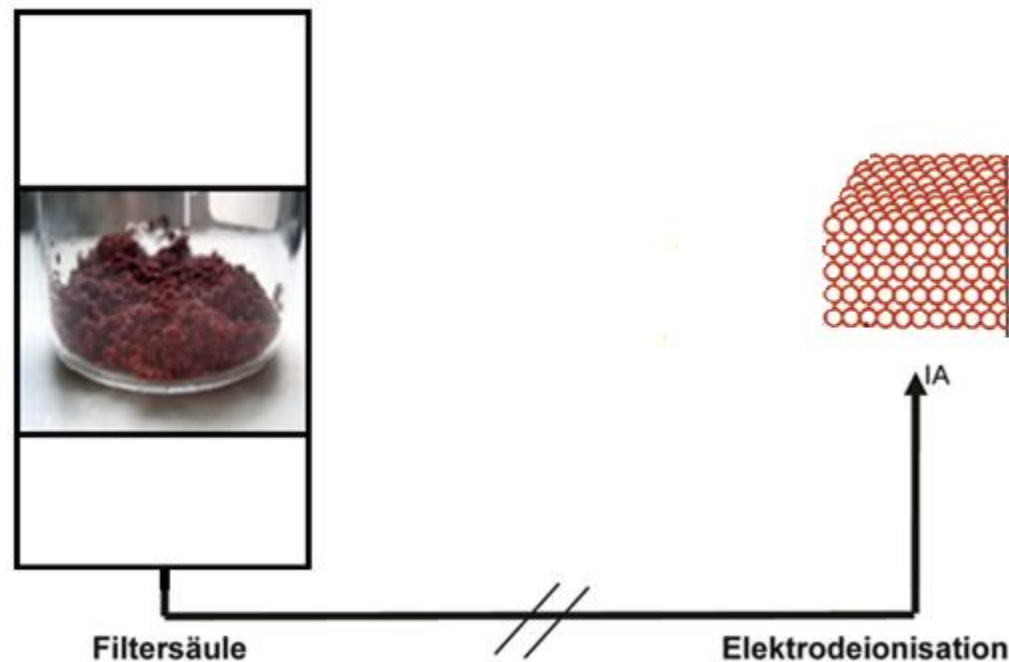
Verfahrenskonzept

Teilschritt 1: Ionenaustausch

Separation des Phosphats mittels Ionenaustauschs
(externe Beladung)

Teilschritt 2: Elektrodeionisation

Rückgewinnung des Phosphats und elektrochemische
Regeneration des Ionenaustauschers



IA: Ionenaustauscher

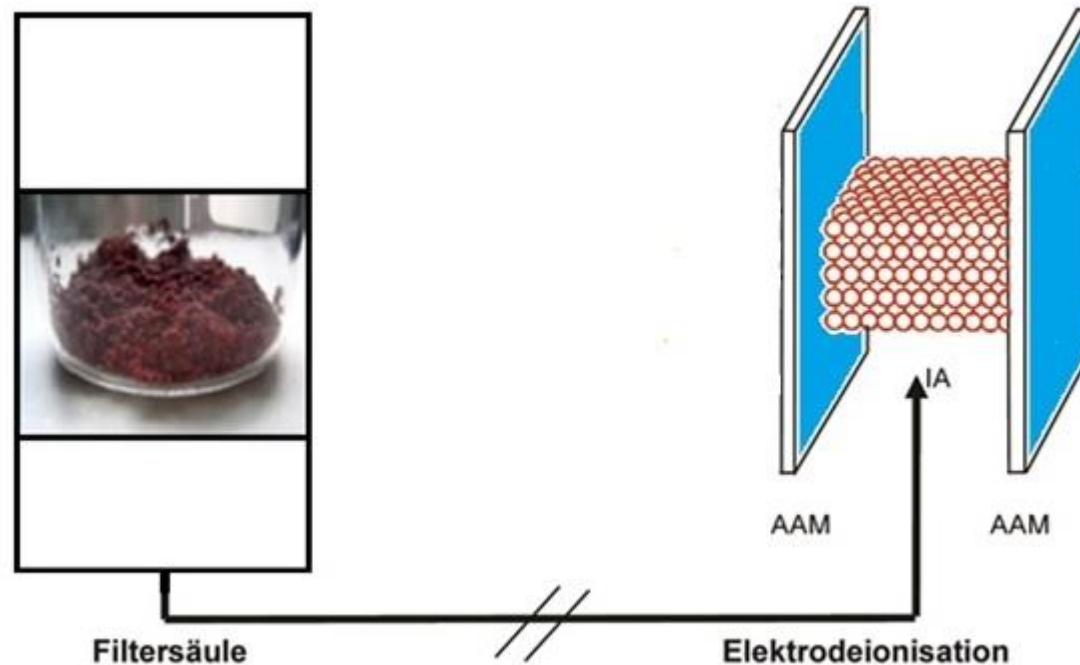
Verfahrenskonzept

Teilschritt 1: Ionenaustausch

Separation des Phosphats mittels Ionenaustauschs
(externe Beladung)

Teilschritt 2: Elektrodeionisation

Rückgewinnung des Phosphats und elektrochemische
Regeneration des Ionenaustauschers



IA: Ionenaustauscher
AAM: Anionenaustauschermembran

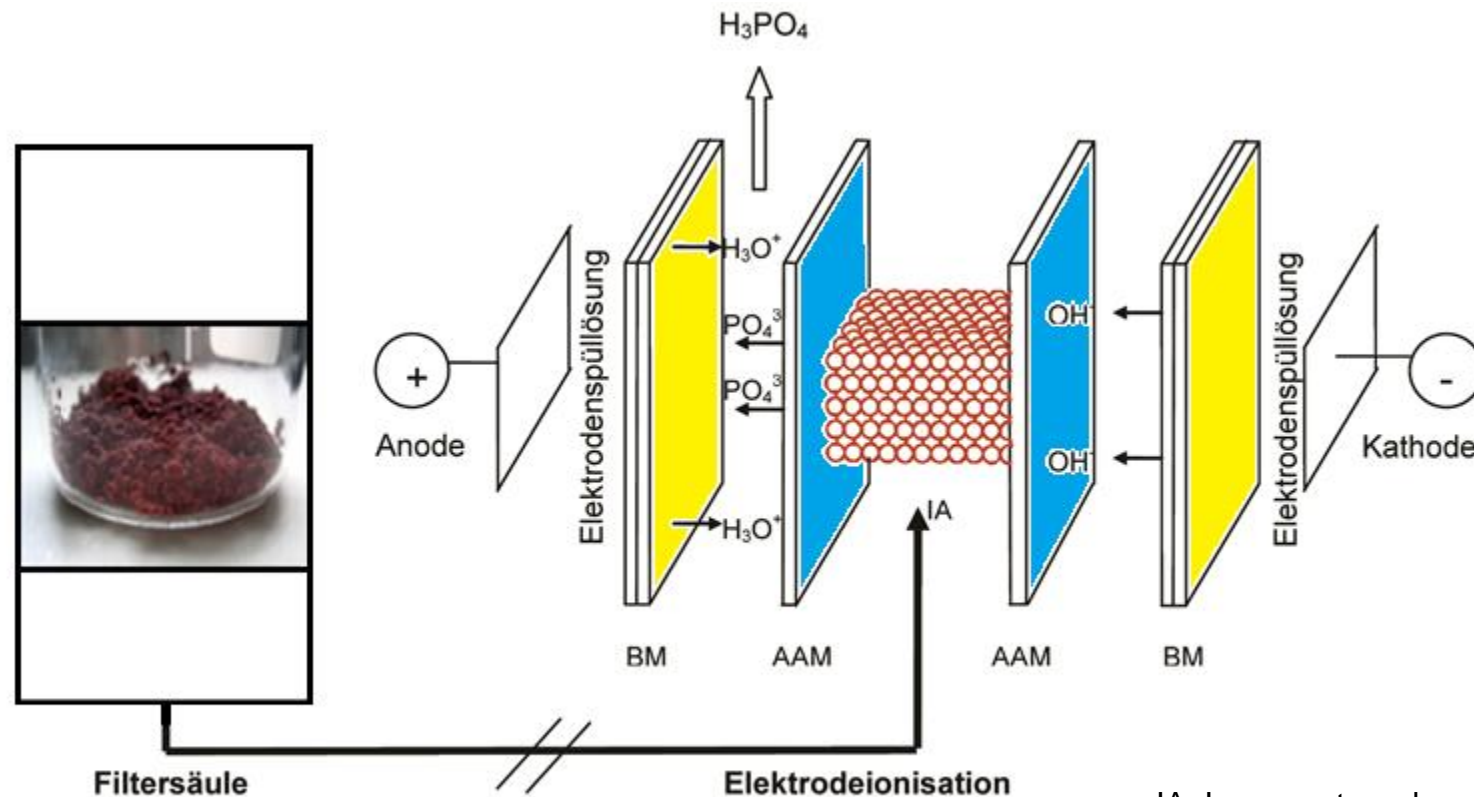
Verfahrenskonzept

Teilschritt 1: Ionenaustausch

Separation des Phosphats mittels Ionenaustauschs (externe Beladung)

Teilschritt 2: Elektrodeionisation

Rückgewinnung des Phosphats und elektrochemische Regeneration des Ionenaustauschers



IA: Ionenaustauscher
 BM: Bipolare Membran
 AAM: Anionenaustauschermembran

Materialien und Methoden

Ionenaustausch



Suspensionsverfahren



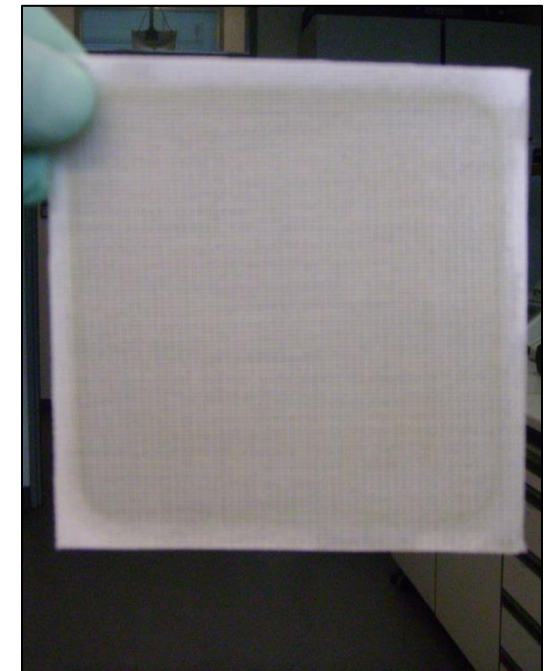
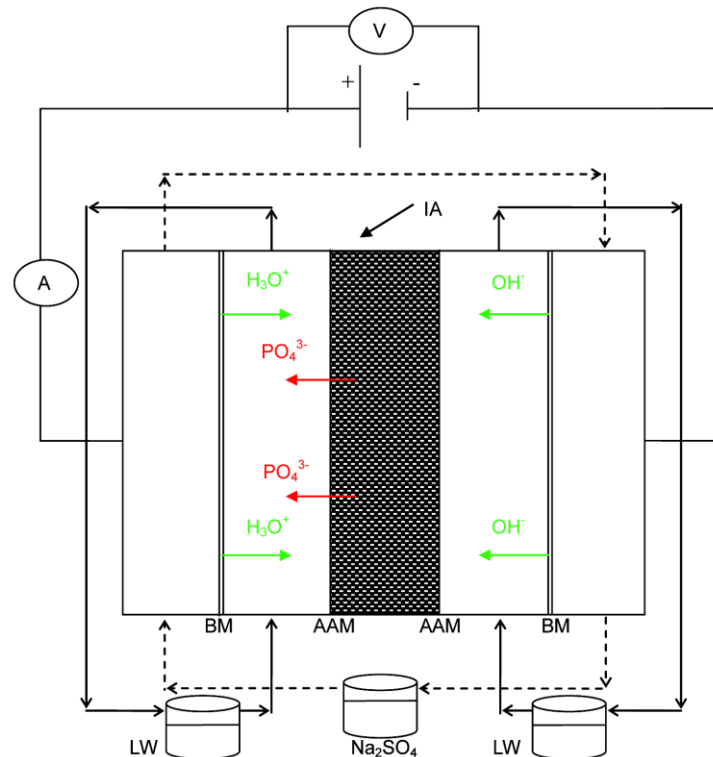
Säulenverfahren

Materialien und Methoden

Elektrodialyse

- **Rückgewinnung des Phosphats**
 - Aus der Lösung
 - Aus dem Ionenaustauscher in einer Elektrodialyseanlage

- **Realisierung der elektrochemischen Regeneration des Ionenaustauschers**
 - NaOH - Lösung
 - Bipolare Membranen

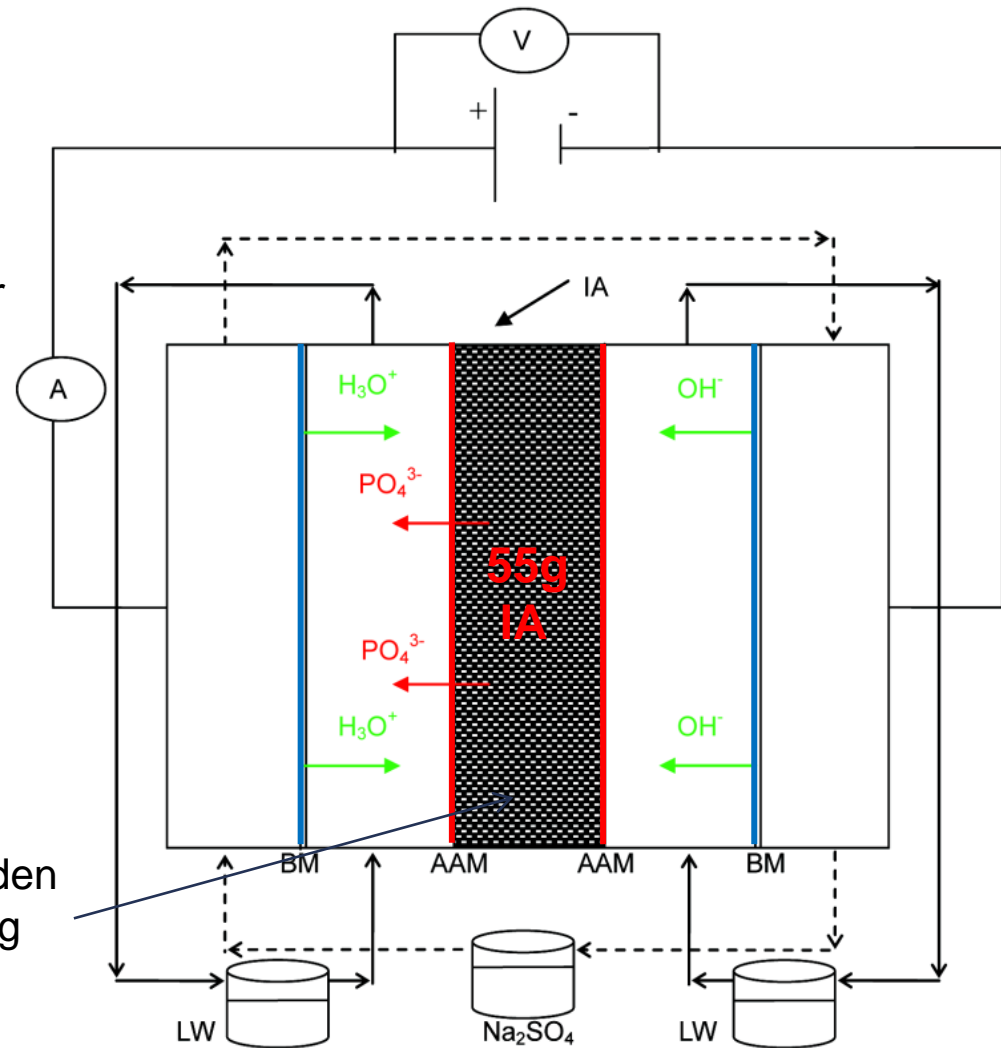


Materialien und Methoden - Elektrodialyse

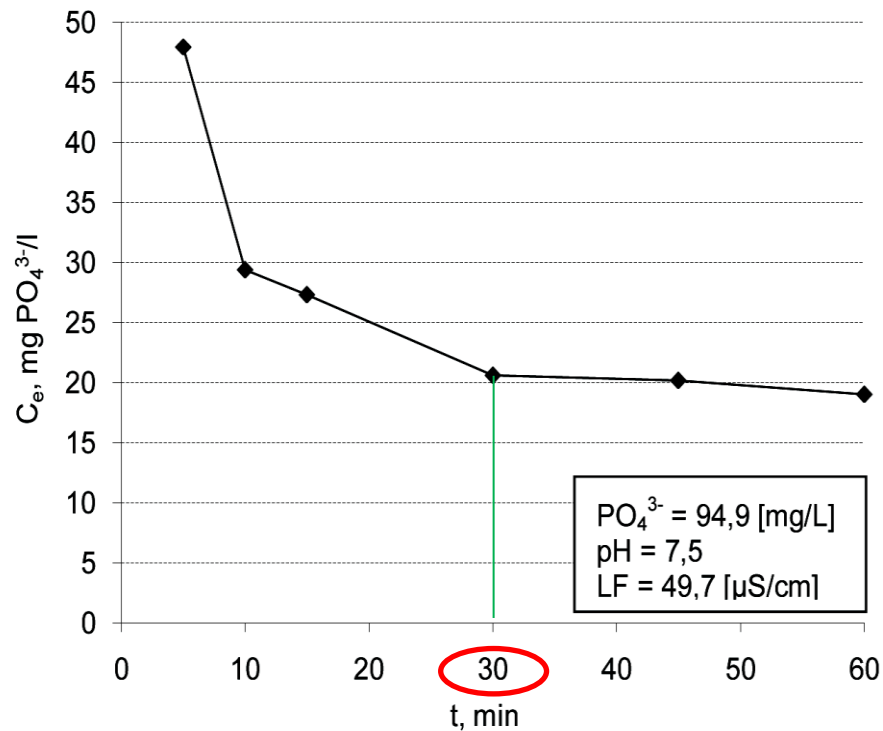
- **Rückgewinnung des Phosphats**
 - Aus der Lösung
 - Aus dem Ionenaustauscher in einer Elektrodialyseanlage

- **Realisierung der elektrochemischen Regeneration des Ionenaustauschers**
 - Bipolare Membranen

- Leitungswasser in den Poren zwischen den Ionenaustauscherkörnern zur Herstellung elektrischer Leitfähigkeit



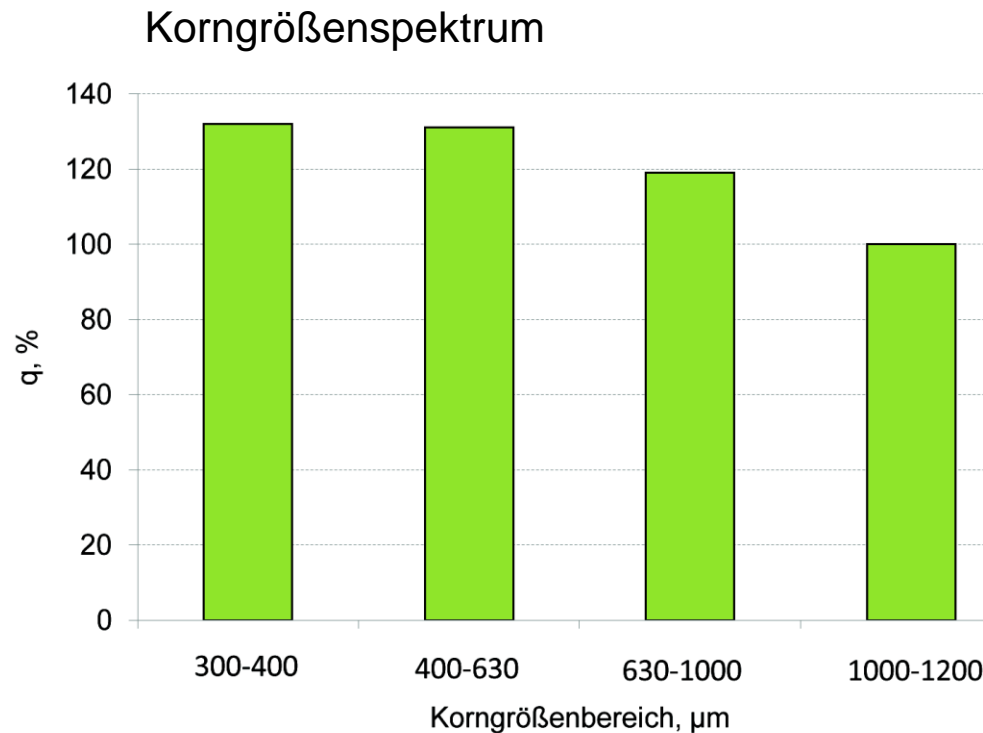
Beladungskinetik



- Phosphatrestkonzentrationen für die Modelllösung M0 als Funktion der Reaktionszeit: LayneRT, Ionenaustauscherkonzentration 4 g/L, (Mittelwerte aus zwei Messungen)

Ergebnisse

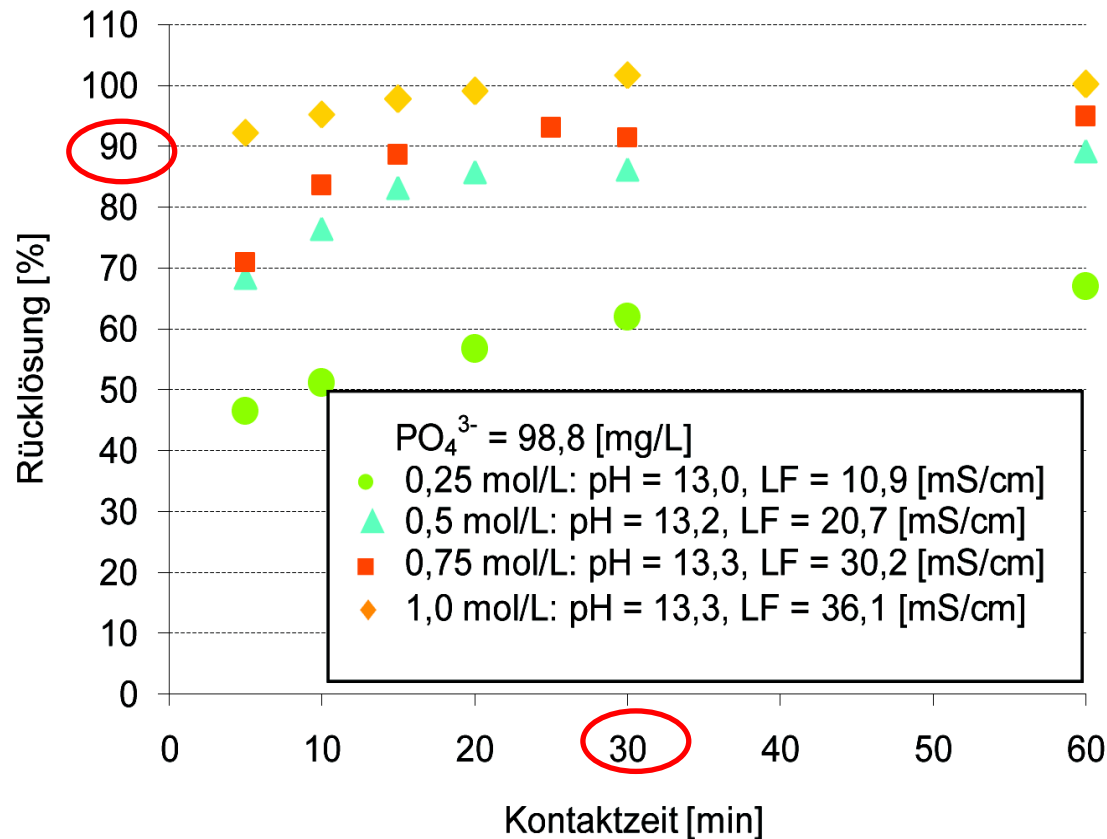
Ionenaustausch: Beladungskapazität und Wiederverwendbarkeit



Wiederverwendbarkeit

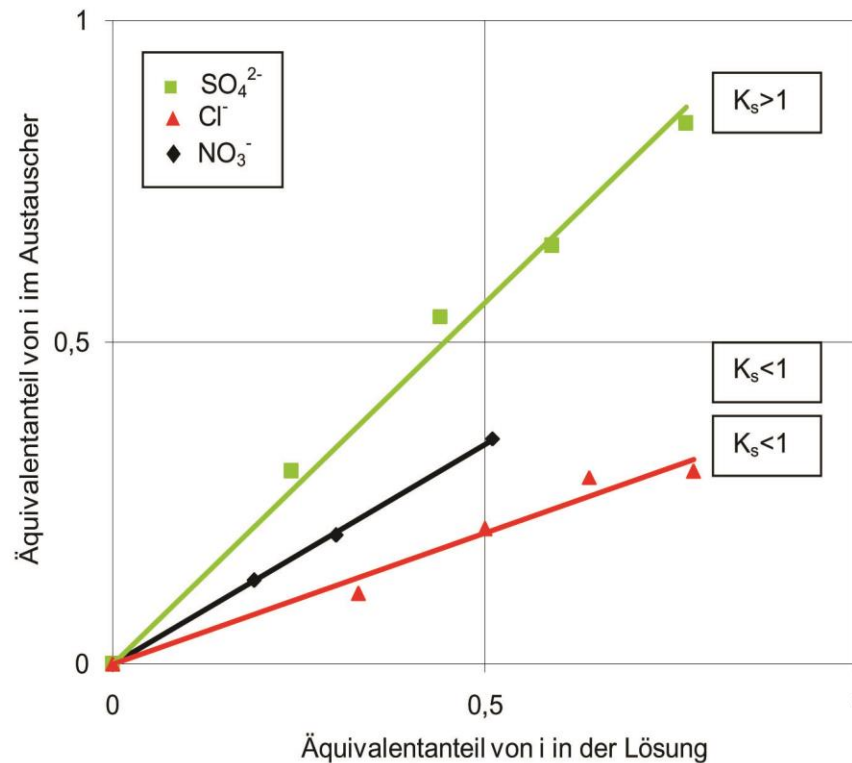
- Der Ionenaustauscher kann vielfach beladen und regeneriert werden
- Derzeit nachgewiesene Wiederverwendbarkeit: > 100 Zyklen

Kinetik der Regeneration



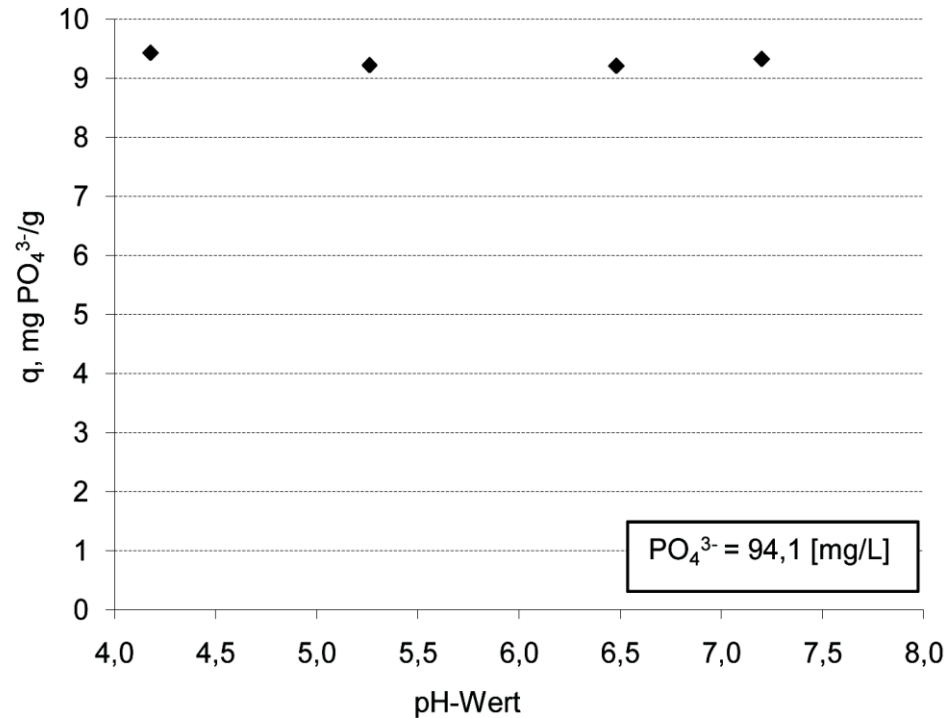
- Kinetik der Regeneration unter Variation der Konzentration an NaOH: LayneRT, Ionenaustauscherkonzentration 10 g/L, Modelllösung M0: (●) 0,25 mol/L, (▲) 0,5 mol/L, (■) 0,75 mol/L und (◆) 1 mol/L (Mittelwerte aus Doppelbestimmungen)

Selektivitätskoeffizient



- Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten (K_s) aus der Gleichgewichtsdarstellung im Quadrat (PO_4^{3-} Bezugslösung)

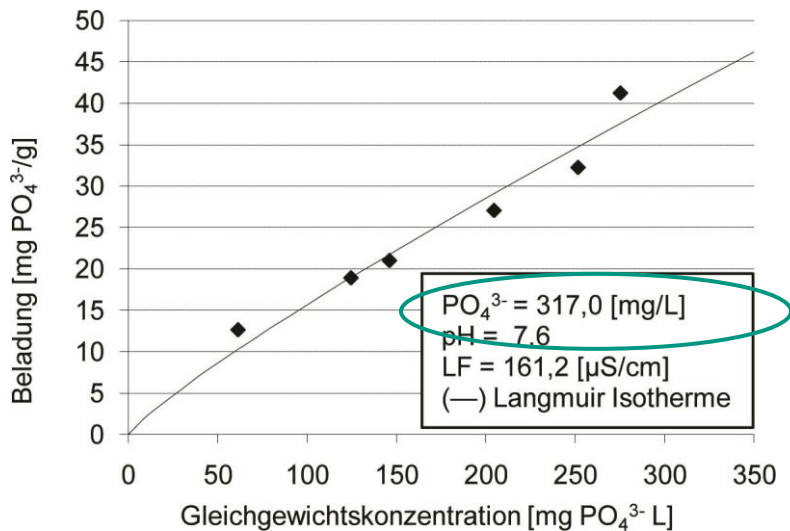
Einfluss des pH-Wertes



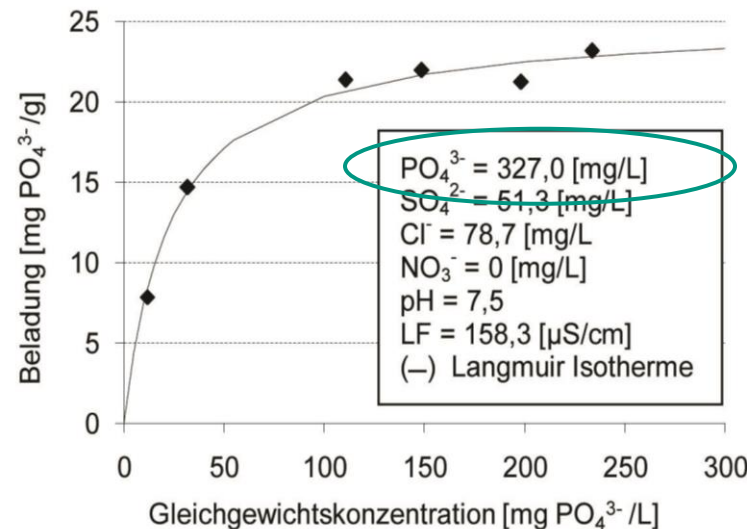
- Einfluss des pH-Wertes auf die Beladungshöhe: LayneRT, Ionenaustauscherkonzentration 10 g/L, Modelllösung M0 (Mittelwerte aus zwei Messungen)

Maximale Beladungskapazitäten

Synthetisches Abwasser ohne konkurrierende Anionen



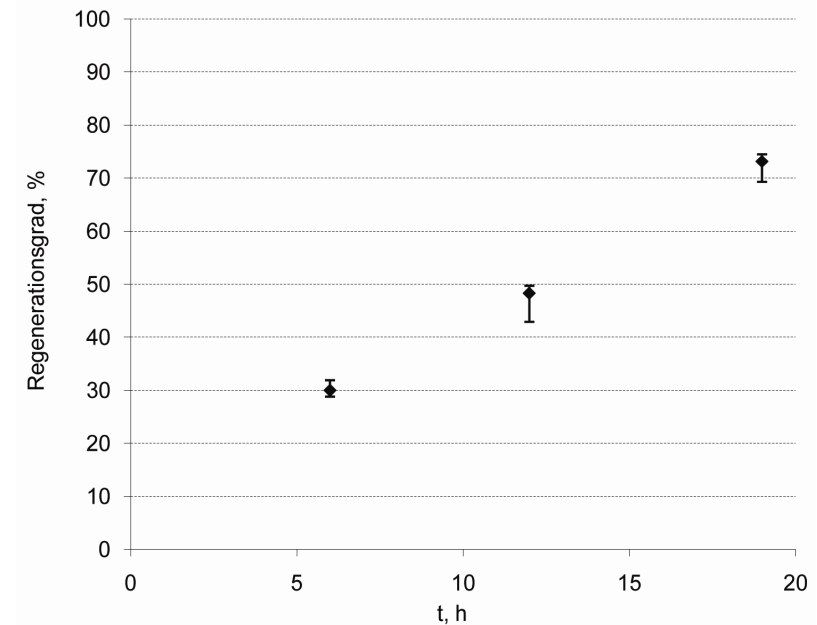
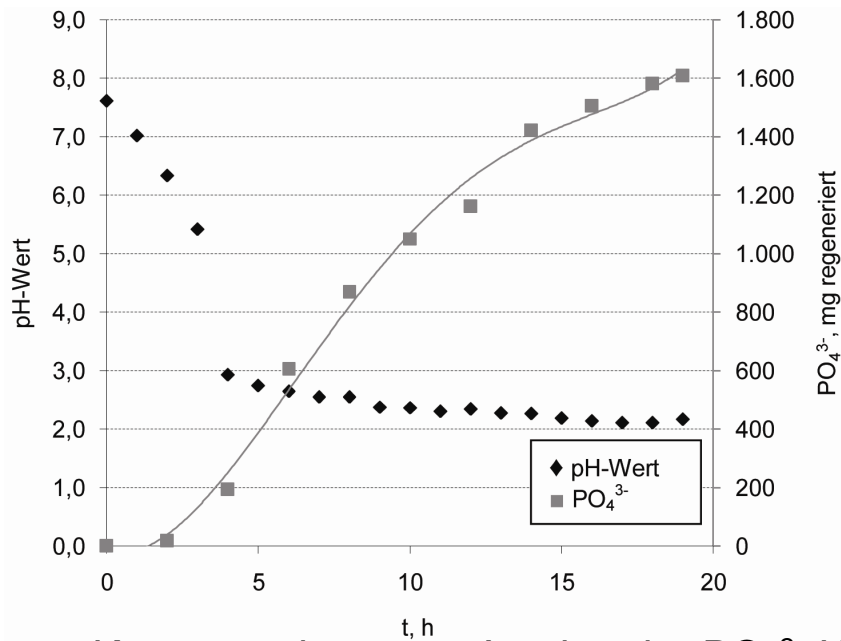
Industrielles Abwasser



- Die nach Langmuir theoretisch ermittelte maximale Beladung des LayneRT beträgt:
 - q_m = 40 mg/g (Synthetisches Abwasser)
 - q_m = 23 mg/g (Industrielles Abwasser)

Ergebnisse

Elektrodeionisation: Rückgewinnung des Phosphats aus dem Ionenaustauscher und elektrochemische Regeneration des Ionenaustauschers



- Konzentratkammer: Anstieg der PO₄³⁻-Konzentration, Abnahme des pH-Wertes
- 75%ige Regeneration in 19 Stunden (90%ige Regeneration in 25 Stunden)
- Energieverbrauch*: 8,2 kWh/kg PO₄³⁻

* Laboranlage mit lediglich einer Zelle

Demonstrationsanlage

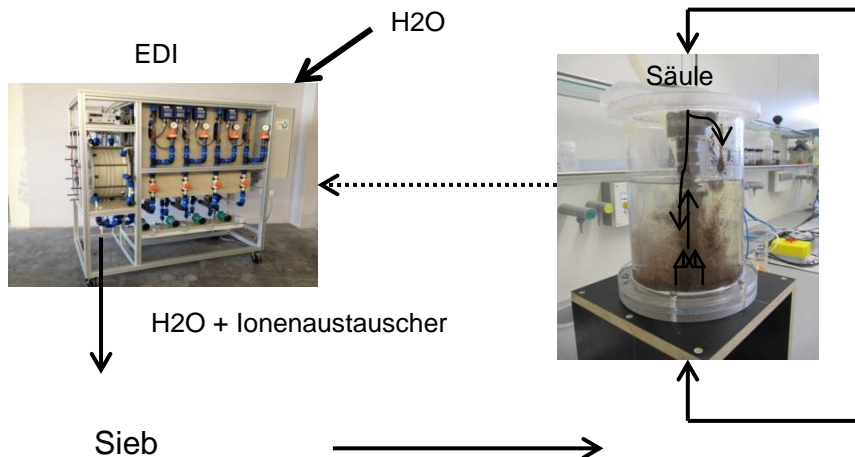
Parameter	Versuchsanlage
Außendurchmesser aller Kammern	500 mm
Innendurchmesser aller Kammern	400 mm
Effektive Fläche der Kammern	Membranfläche einer Membran = 1273 cm ²
Dicke der IA - Kammer	3 cm
Volumen der IA - Kammer	2 x 3,819 Liter
Anzahl IA - Kammern	2
Dicke der Spacer	0,265 mm
Elektrodenkammern	„Dicke“ ca. 2 mm
Membranen	Fumatech Fumasep FAB: 4 Stück Fumasep FBM: 3 Stück
Stromversorgung:	Gossen Metrawatt SSP 320-32
Pumpen:	Iwaki MD-20RZM-220N (max. Förderhöhe: 4,9 m, max. Förderleistung 600 l/h, Motorleistung: 45 Watt)



Externe Beladung des Ionenaustauschers



- **Beladung des Ionenaustauschers**
 - IA LayneRT wird beladen
 - Beladungsdauer 30 min

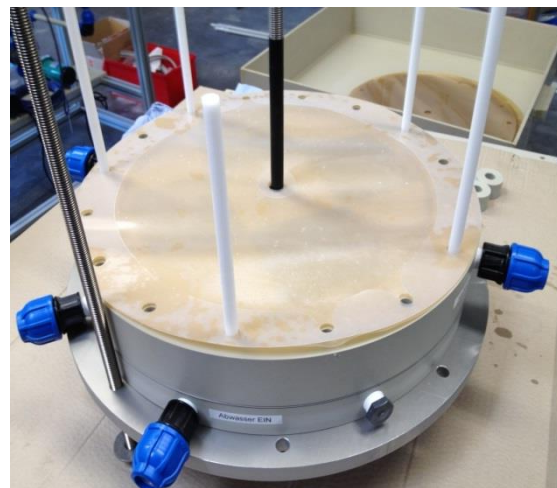
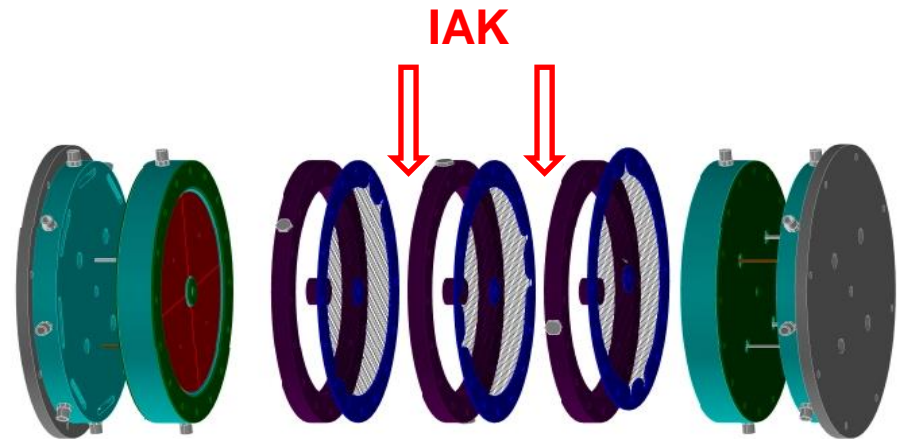


- **Vollautomatisierung noch ausstehend**

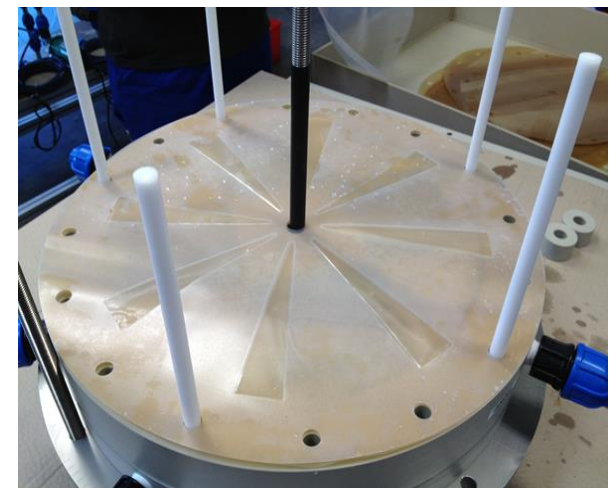
EDI-Modul der Demonstrationsanlage



Zellaufbau



„Normaler“ Spacer im Modul

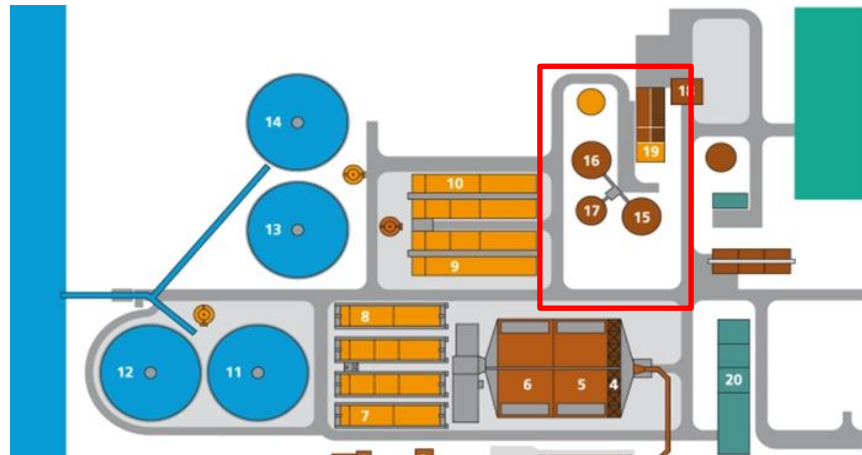


„Deckspacer“ der bipolaren Membran, welcher zu einer lokalen Erhöhung der Stromdichte über die bipolare Membran führt

EDI Modul in „natura“

Abbildungen: Firma Deukum

Gemeinschaftskläranlage Rastatt

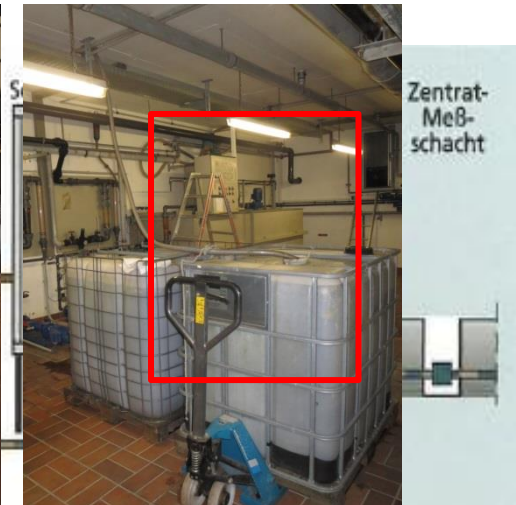


- | | | | |
|----------------------------------|------------------------|---------------------------|---|
| 1 Zulauf mit Schneckenpumpwerk | 6 Denitrifikation | 12 Nachklärbecken 2 | 18 Schlamm-silo |
| 2 Rechen | 7 Belebungsbecken 1 | 13 Nachklärbecken 3 | 19 Maschinenhaus mit Blockheizkraftwerk |
| 3 Sand- und Fettfang | 8 Belebungsbecken 2 | 14 Nachklärbecken 4 | 20 Betriebsgebäude und Werkstatt |
| 4 Grobentschlammung | 9 Belebungsbecken 3 | 15 Faulturm 1 | |
| 5 Anaerobbecken | 10 Belebungsbecken 4 | 16 Faulturm 2 | |
| | 11 Nachklärbecken 1 | 17 Faulschlamm-speicher | |

Einsatzpunkt zur Phosphor Rückgewinnung auf der Gemeinschaftskläranlage Rastatt

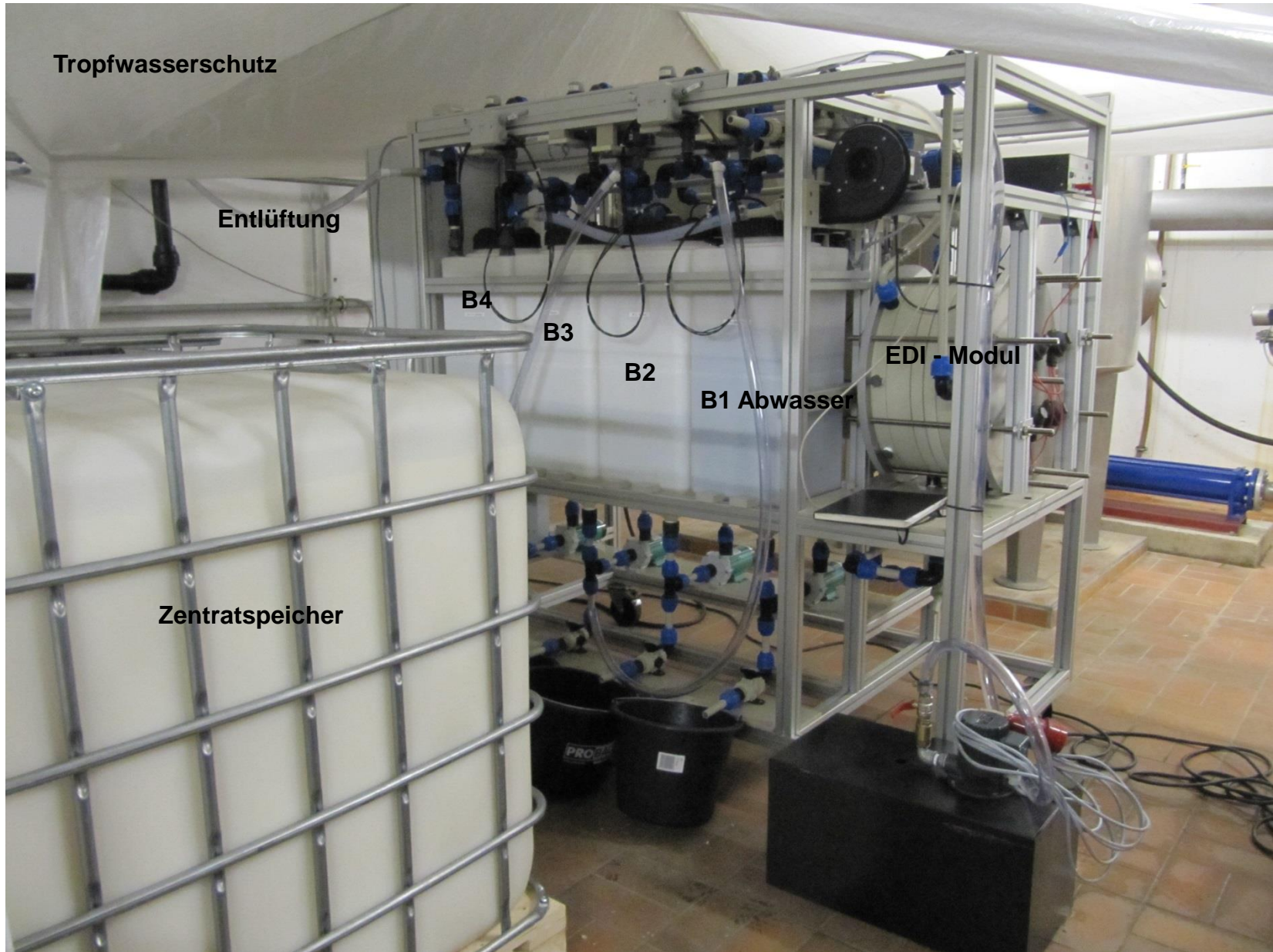
Filtrat

Filtratspeicher



Quelle: Abwasserverband Murg

Tropfwasserschutz



Entlüftung

B4

B3

B2

B1 Abwasser

EDI - Modul

Zentralspeicher

Ergebnisse – Demonstrationsanlage

Adsorptionsisothermen und maximale Beladungskapazitäten

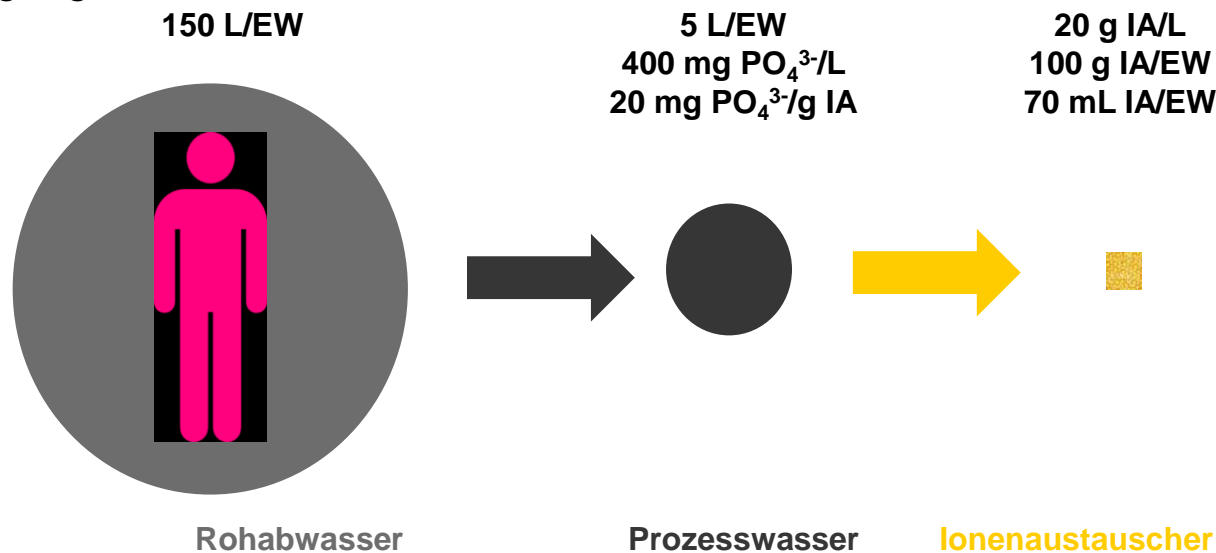
- Kapazität des Ionenaustauschers Layne RT: ca. 25 mg/g
- IA-Menge: 7000 g
- Erste Versuche ergaben eine 93%ige Regeneration in 110 min
- Energieverbrauch: < 8,2 kWh/kg PO₄³⁻



Tripletzahl	Beladung	Zyklenzahl	Ionenaustauscherkosten	Energieverbrauch	Kosten
1	25 mg PO ₄ ³⁻ /g IA	1000	20 €/kg IA (inkl. Transport)	<8,2 kWh/kg PO ₄ ³⁻	6,2 €/kg P
1	50 mg PO ₄ ³⁻ /g IA	1000	20 €/kg IA (inkl. Transport)		↓ 5,0 €/kg P
10	50 mg PO ₄ ³⁻ /g IA	1000	20 €/kg IA (inkl. Transport)		↓ 1,6 €/kg P

Schlussfolgerungen

- Laboranlage zur Rückgewinnung von Phosphor in Form von Phosphorsäure erfolgreich realisiert
- Vorzüge des Verfahrens
 - Einengung des zu behandelnden Volumenstroms



- Lange Standzeiten der Membranen
- Kein Chemikalieneinsatz
- H₃PO₄ als Grundstoff für Düngemittelproduktion

Schlussfolgerungen

- Technologie ist ohne Chemikalieneinsatz zu betreiben
- Laboranlage zur Rückgewinnung von Phosphor in Form von Phosphorsäure wurde erfolgreich realisiert
- Halbtechnische Demonstrationsanlage in Erprobung/Optimierung
- Hohe Wiederverwendbarkeit des Ionenaustauschers
- Verzicht auf den Einsatz von Chlorid-/Sulfat haltigen Fällungschemikalien (Verringerung der Chlorid-/Sulfatkonzentration im Prozesswasser) von Vorteil
- Erweiterbarkeit der Technologie auf z.B. P-Rückgewinnung aus Klärschlämmen



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung