

## 6. Phosphorrückgewinnung mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse

Erhard Hoffmann, Justyna Homa, Karlsruhe

### 1 Einleitung

Das Konzept der hier vorgestellten Verfahrenskombination zur Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase setzt sich aus zwei Prozessschritten zusammen. Dem Ionenaustauschprozess zur Einengung des zu behandelnden Volumenstroms und der Regeneration des zuvor extern beladenen Ionenaustauschers in einer Elektrodialyseeinheit. Unter Einsatz von bipolaren Membranen zur Wasserspaltung (Produktion von Wasserstoff- und Hydroxidionen) soll der Ionenaustauscher einerseits regeneriert werden (hierzu werden die  $\text{OH}^-$  Ionen benötigt) und es soll Phosphor in Form von Phosphorsäure (mittels der produzierten  $\text{H}^+$  Ionen) produziert werden.

Es handelt sich somit um ein elektrochemisches Verfahren, das in der Verfahrenstechnik als Elektrodeionisation bezeichnet wird. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass sie ohne Chemikalieneinsatz auskommt. Da es sich um einen elektrochemisch betriebenen Membranprozess handelt, wird elektrische Energie verbraucht. Verbrauchsmittel sind die Membranen mit Standzeiten von etwa zwei Jahren und der Ionenaustauscher, dessen Standzeit im praktischen Einsatz zu ermitteln sein wird.

### 2 Materialien und Methoden

#### 2.1 Verwendeter Ionenaustauscher

Zur Phosphatabtrennung wurde ein kunststoffbasierter Anionenaustauscher LayneRT (SolmeteX, USA), der zusätzlich aus einer dünnen Eisenoxid-Schicht besteht, eingesetzt (Tab. 1).

**Tabelle 1: Eigenschaften des eingesetzten Anionenaustauschers**

Eigenschaften	LayneRT
Form	$\text{SO}_4^{2-}$
Feuchtegehalt	35 – 65 %
Matrix – aktive Gruppe	Aminstyrendivinylbenzen
Partikelgröße	300 – 1200 $\mu\text{m}$ (mehrheitlich 450 - 600 $\mu\text{m}$ )
Schüttgewicht	790 – 820 g/L

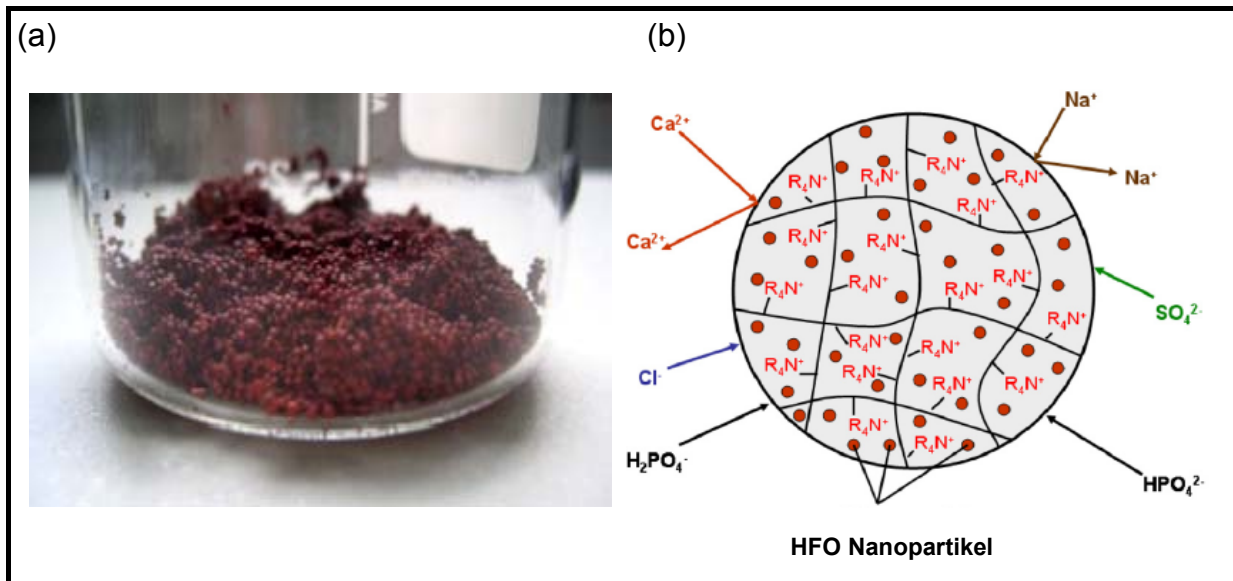


Abb. 1: (a) Ionenaustauscher LayneRT (SolmeteX, USA), (b) Schemaskizze (Blaney et al., 2007)

## 2.2 Untersuchte Abwässer

Eingesetzt wurden einerseits synthetische Abwässer (mit  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen im Bereich von 100 – 350 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ ) und andererseits Prozesswässer aus der Schlammbehandlung kommunaler Kläranlagen (mit  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen im Bereich von ca. 400 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ ) sowie phosphatreiche Industrieabwässer (Abwässer aus der Lackierungsvorbehandlung mit  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen bis zu 300 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ ).

## 2.3 Ionenaustauschversuche in Suspension/Schüttelverfahren

Die Beladung des Ionenaustauschers erfolgte in Zentrifugengläsern (30 Minuten, 100 U/min). Zur Beschreibung der Effektivität wurden für Abwässer unterschiedlicher Herkunft Langmuir- Isothermen<sup>1</sup> aufgenommen.

$$q = q_m \frac{K_L c}{1 + K_L c}$$

q – Beladung des Ionenaustauschers [mg/g];

$K_L$  – Langmuir-Sorptionskoeffizient [L/mg];

$q_m$  – maximale Beladungskapazität des Ionenaustauschers [mg/g];

<sup>1</sup> Die Isothermen stellen die an der Oberfläche des Ionenaustauschers gebundene Stoffmenge in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration dar

c – Konzentration der Ionen in Lösung bzw. Gleichgewichtskonzentration [mg/L].

Die Ermittlung der systemabhängigen Konstanten  $q_m$  und  $K_L$  erfolgte mit IsoFit v1.2 (Free Software Foundation, Inc. Boston, MA).

## 2.4 Ionenaustauschversuche in Säulenverfahren

Die Säulenuntersuchungen wurden in ECO 15/450M3V Säulen (Kronlab, YMC Europe GmbH, Deutschland) durchgeführt.

Die Beladung des Ionenaustauschers erfolgte mit einem Durchfluss von 0,39 L/h, was einem Durchsatz von ca. 10 Bettvolumen pro Stunde entsprach, bis der mindestens 90%ige Phosphatdurchbruch feststellbar war.

Die Berechnung der erhaltenen Beladung des Ionenaustauschers erfolgte nach der Formel:

$$q = \frac{Q}{m} \cdot \int_0^t (C_0 - C_i) dt = \frac{Q}{m} (C_0 \cdot t_F - \int_0^t C_i dt) \quad (1)$$

q: Beladung [mg/g]

Q: Durchlauf [L/h]

m: Ionenaustauschermasse [g]

t: Durchlaufzeit [h]

$C_0$ : Ausgangskonzentration der Lösung [mg/L]

$C_i$ : Ablaufkonzentration in der Zeit t [mg/L]

## 2.5 Elektrochemische Regeneration des Ionenaustauschers unter Einsatz von bipolaren Membranen

Die Elektrodialysezelle zur Regeneration des zuvor extern beladenen Ionenaustauschers unter gleichzeitiger Produktion von Phosphorsäure besteht aus insgesamt fünf Kammern<sup>2</sup>; die mittlere Kammer, die der Aufnahme des Ionenaustauschers dient, wird durch zwei Anionenaustauschermembranen (AR204, GE Water & Process Technology, USA) gebildet. Die beiden Kammern (a) und (b) werden durch jeweils eine bipolare Membran (fumasep® FBM, Fumatech, Deutschland) von den Elektrodenspülkammern abgetrennt. Die mittlere Ionenaustauscherkammer hat eine Aufnahmekapazität von 55 g Ionenaustauscher (Abb. 2 und Abb. 3).

---

<sup>2</sup> Jeweils 72,3 cm<sup>3</sup>

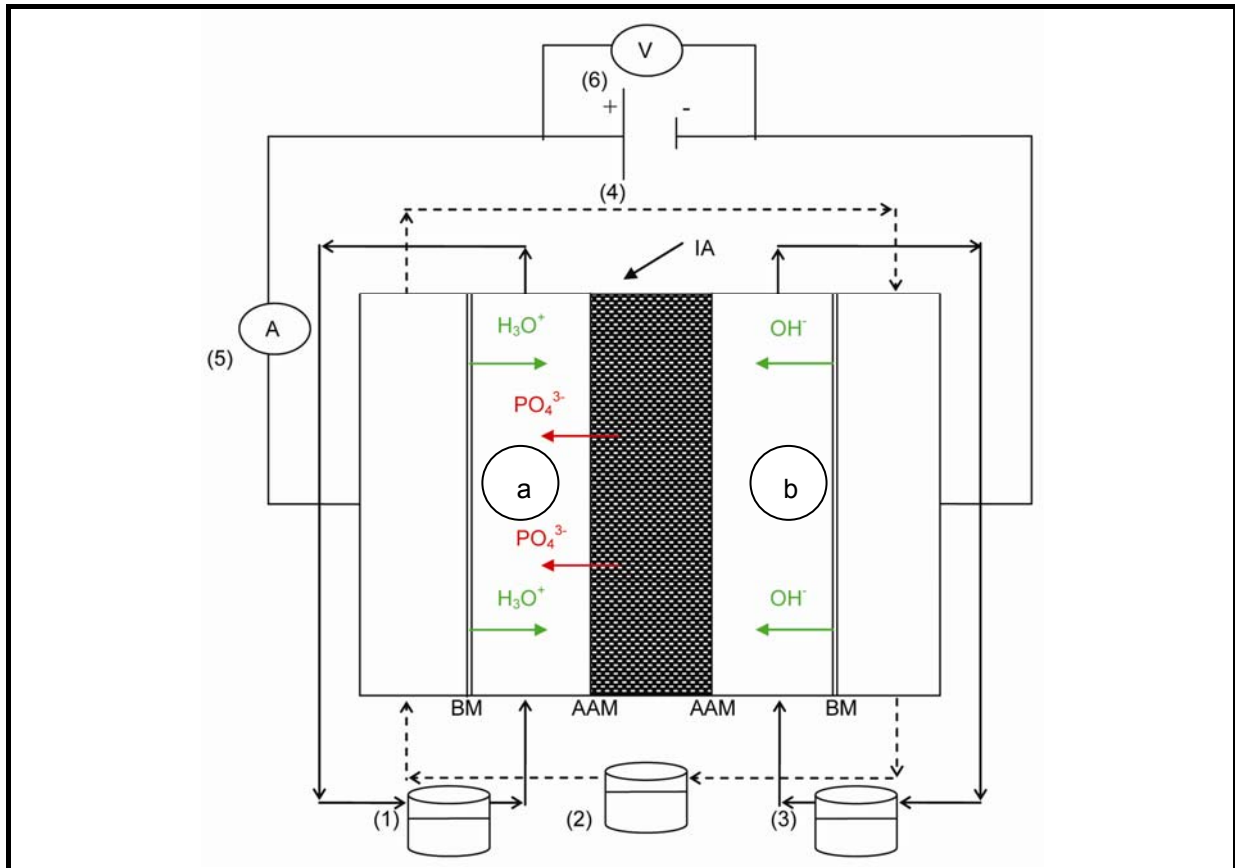


Abb. 2: Versuchsanordnung der Elektrodialyse: (1) Konzentratkreislauf, (2) Elektrodenspülkreislauf, (3) Regenerationskreislauf, (4) Spannungsversorgung/Netzgerät, (5) Strommessgerät, (7) Spannungsmesser, BM – bipolare Membran, AAM – Anionenaustauschermembran, IA – Ionenaustauscher

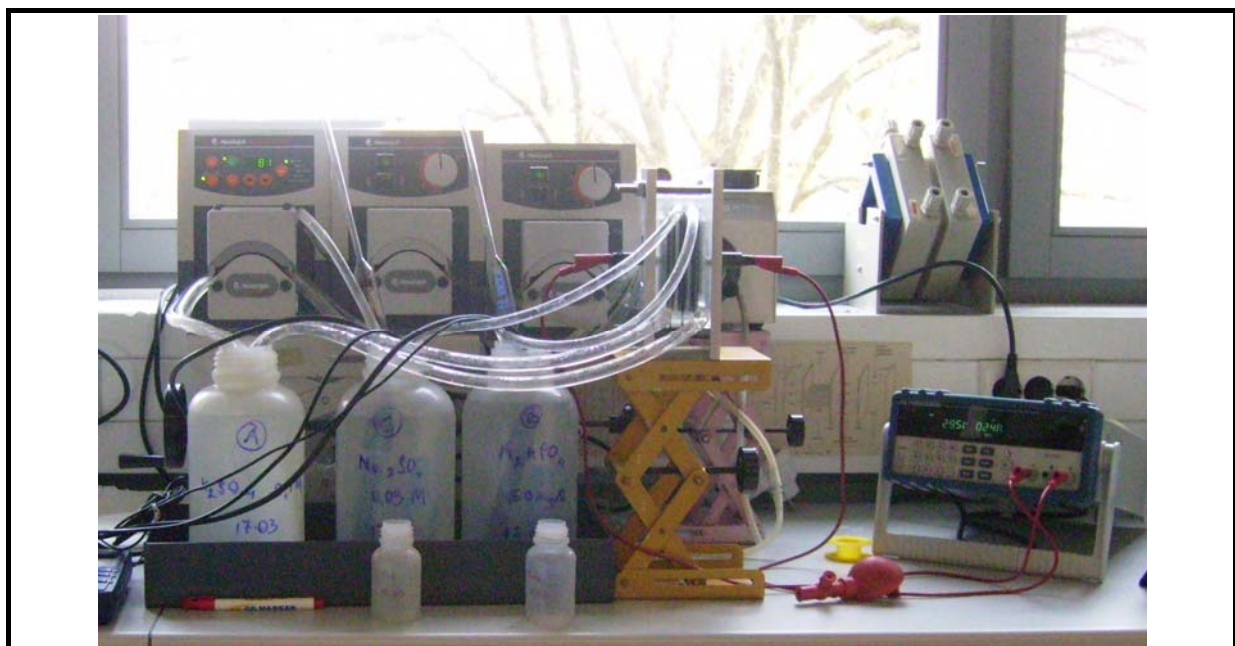


Abb. 3: Versuchsaufbau der Elektrodialyse

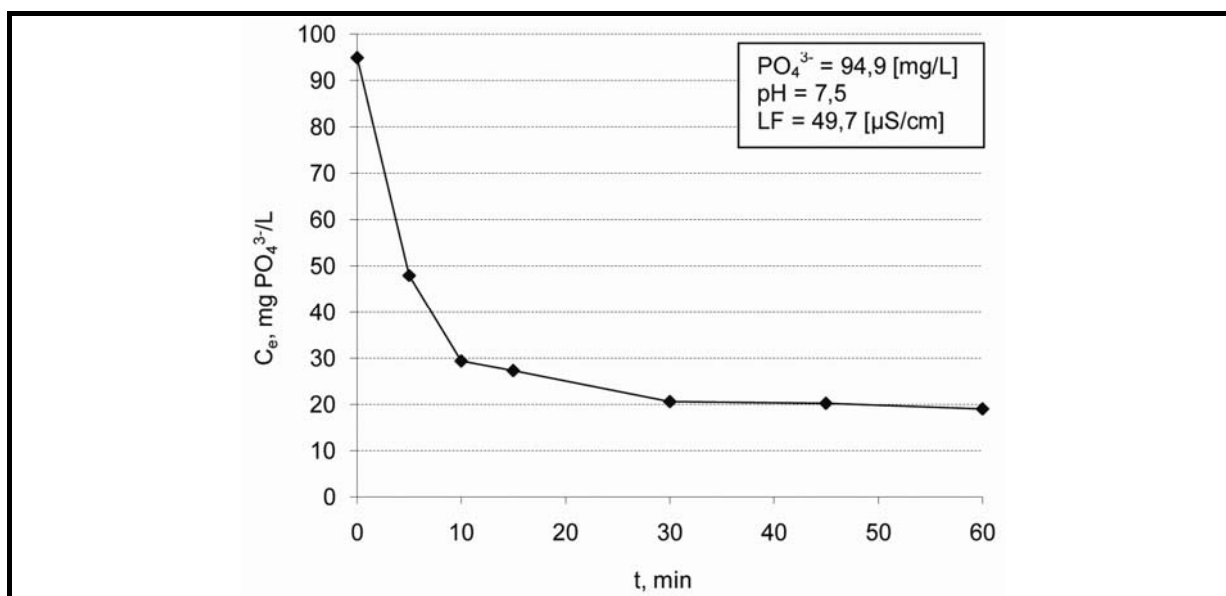
In die Kammer, die anodenseitig durch eine bipolare Membran und kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran gebildet ist (a), wurde Leitungswasser (2 L) zur Aufkonzentrierung des Phosphats zugeführt. Die Kammer, die anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine bipolare Membran gebildet wird (b), wurde ebenso vom Leitungswasser kontinuierlich durchströmt (2 L). Die Elektroden wurden über einen separaten Kreislauf mit Elektrodenspüllösung gereinigt (2 L 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Suspensionsversuche

##### 3.1.1 Kinetik der Beladung

Die Ionenaustauschermengen von 4 g/L wurden 5, 10, 15, 30, 45 und 60 Minuten mit einer Phosphatlösung (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 94,9 mg/L) beladen und die Phosphatkonzentrationen gemessen (Abb. 4).



**Abb. 4:** Phosphatrestkonzentrationen in der Modelllösung M0 als Funktion der Reaktionszeit: Ionenaustauscherkonzentration 4 g/L (Mittelwerte)

Nach 30 Minuten stellte sich ein Gleichgewicht ein.

##### 3.1.2 Ermittlung der maximalen Beladungskapazität

Ionenaustauschermengen (0,05 – 1 g) wurden mit 50 mL K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Modellösungen mit und ohne konkurrierende Anionen (Tab. 2), Filtraten aus der Schlammwässerung (Tab. 3) und industriellem Abwasser (Tab. 4) versetzt. Es wurden insgesamt 6 kommunale Kläranlagen im Umkreis von Karlsruhe (KB, KC, KI, KM, KR und KS) betrachtet. Neben Phosphationen wurden die Konzentrationen von Sulfat, Nitrat und Chlorid vor und nach der Beladung bestimmt.

**Tabelle 2: Parameter der ausgewählten Modelllösungen**

Modelllösung	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/L]	pH	LF [μS/cm]
M0-350 (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	317	-	-	-	7,6	161
MIX 1 (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl + KNO <sub>3</sub> )	320	43,2	334	2	7,7	473
MIX 2 (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KCl + KNO <sub>3</sub> )	371	-	332	2	7,9	462

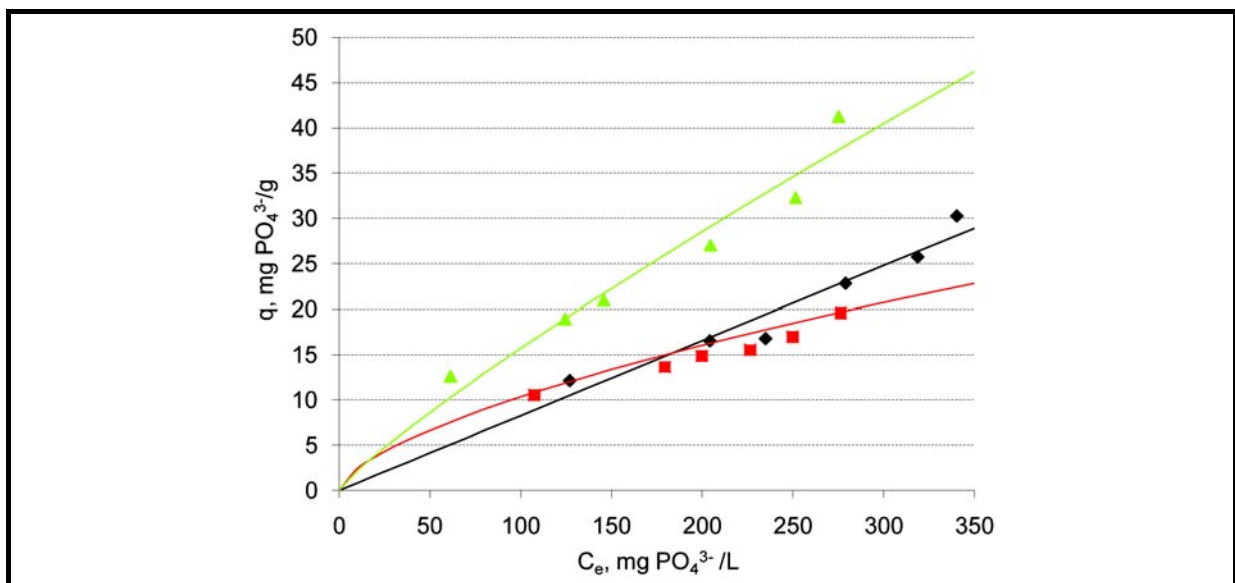
**Tabelle 3: Parameter des untersuchten Prozesswassers (Mittelwerte)**

Prozesswasser	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/L]	CSB [mg/L]	pH	LF [mS/cm]
KR	475	10,2	303	-	983	8,5	2,57

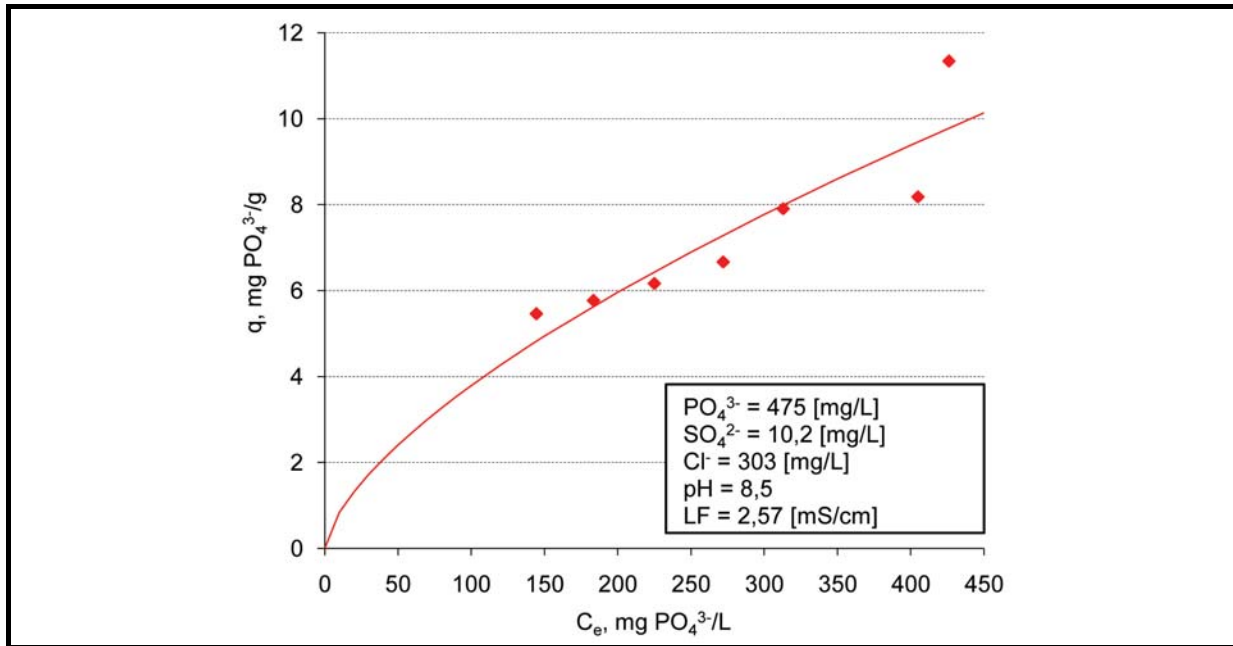
**Tabelle 4: Parameter der industriellen Abwasser (Mittelwerte)**

Abwasser	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/L]	CSB [mg/L]	pH	LF [μS/cm]
AM	327	51,3	78,8	-	81,3	7,5	158

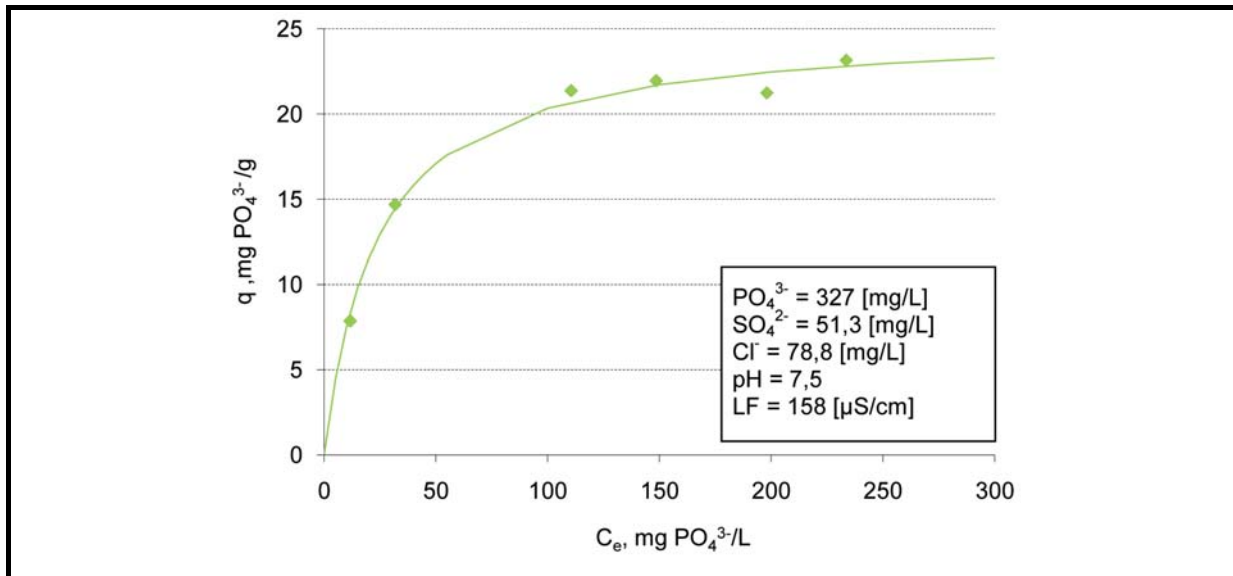
In Abbildungen 5-7 sind die Isothermen für die ausgewählten Abwässer bzw. Prozesswässer dargestellt.



**Abb. 5: Gemessene Isothermenpunkte und Freundlich Isothermen: (▲) Modelllösung M0-350, (■) Modelllösung MIX 1, (◆) Modelllösung MIX 2, Beladungszeit 30 Minuten (Mittelwerte)**



**Abb. 6:** Gemessene Isothermenpunkte und die Langmuir Isotherme: Filtrat KR, Beladungszeit 30 Minuten (Mittelwerte)



**Abb. 7:** Gemessene Isothermenpunkte und die Langmuir Isotherme: industrielles Abwasser AM, Beladungszeit 30 Minuten

Trotz ähnlich hoher Phosphatausgangskonzentrationen unterscheiden sich die Austauschkapazitäten des Ionenaustauschers LayneRT abhängig vom eingesetzten Abwasser (Tab. 5).

**Tabelle 5: Die PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Beladungskapazitäten für untersuchte Abwässer**

Abwasser	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -Konzentration [mg/L]	Dosis des Ionenaustauschers [g/L]	
		0,05	4
		q <sub>max</sub> [mg/g]	
M0-350	317	41,3	27,1
MIX 1	320	23,0	17,0
MIX 2	371	30,3	22,8
KR	475	13,1	11,3
AM	327	23,5	23,2

Wegen der Konkurrenzsituation der Anionen um die Austauscherplätze auf dem Ionenaustauscher während seiner Beladung mit den Modelllösungen MIX 1, MIX 2 bzw. Filtraten aus der Schlammmentwässerung oder industriellem Abwasser, war die Beladung des Ionenaustauschers mit Phosphationen geringer als mit der Modelllösung ohne konkurrierende Anionen M0-350. Je nach Korngrößenspektrum können die Beladungen bis zu 30% gesteigert werden. Neuerlich durchgeführte Untersuchungen mit einem in China entwickelten Ionenaustauscher zeigen, dass es möglich ist die Beladungen etwa zu verdreifachen.

### 3.1.3 Wiederverwendung des Ionenaustauschers

Der Ionenaustauscher konnte mehrfach beladen und regeneriert werden. Derzeit nachgewiesene Wiederverwendbarkeit des Ionenaustauschers liegt bei 100 Zyklen. Die Kapazitätswerte sowie die Phosphatelimination in den Beladungszyklen sind unverändert. Insofern kann mit einiger Berechtigung davon ausgegangen werden, dass die Angaben von Herstellern vergleichbarer Ionenaustauscher, die die erreichbare Zyklenanzahl mit > 1000 angeben, realisierbar sind.

## 3.2 Säulenversuche

### 3.2.1 Bestimmung der Durchbruchzeit

Die Säulen wurden ebenfalls mit unterschiedlichen Abwässern beaufschlagt (Tab. 6).

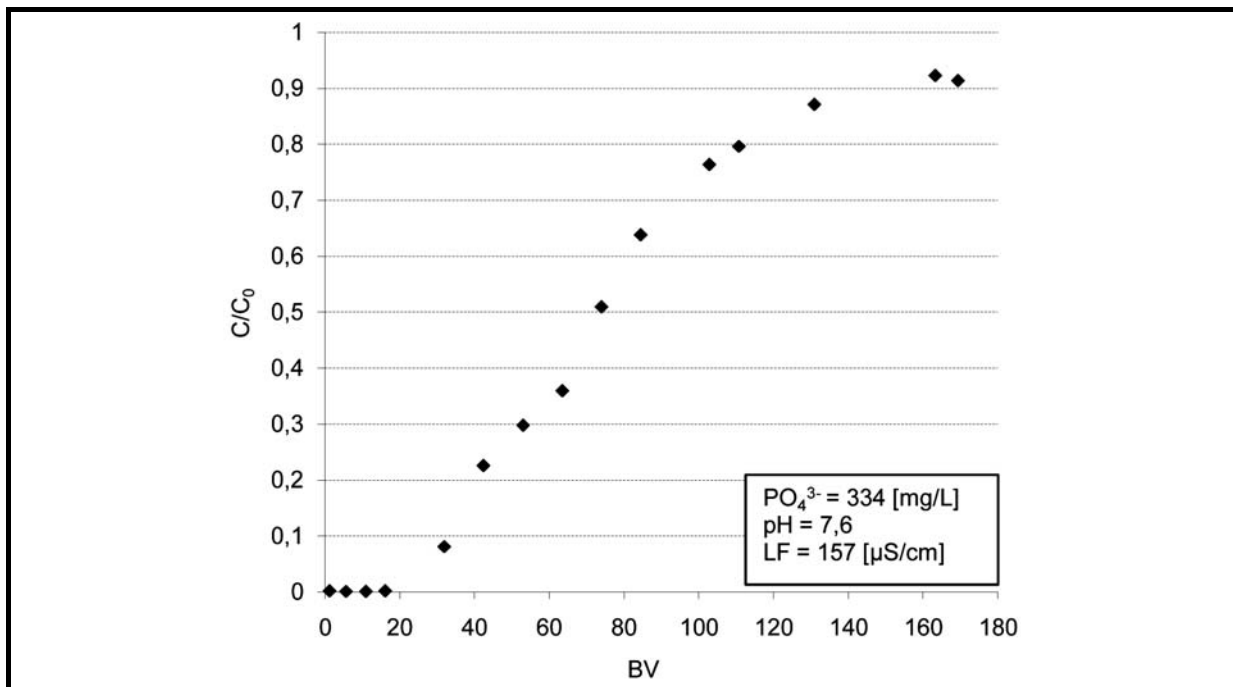


**Tabelle 6: Zusammensetzung der Abwässer**

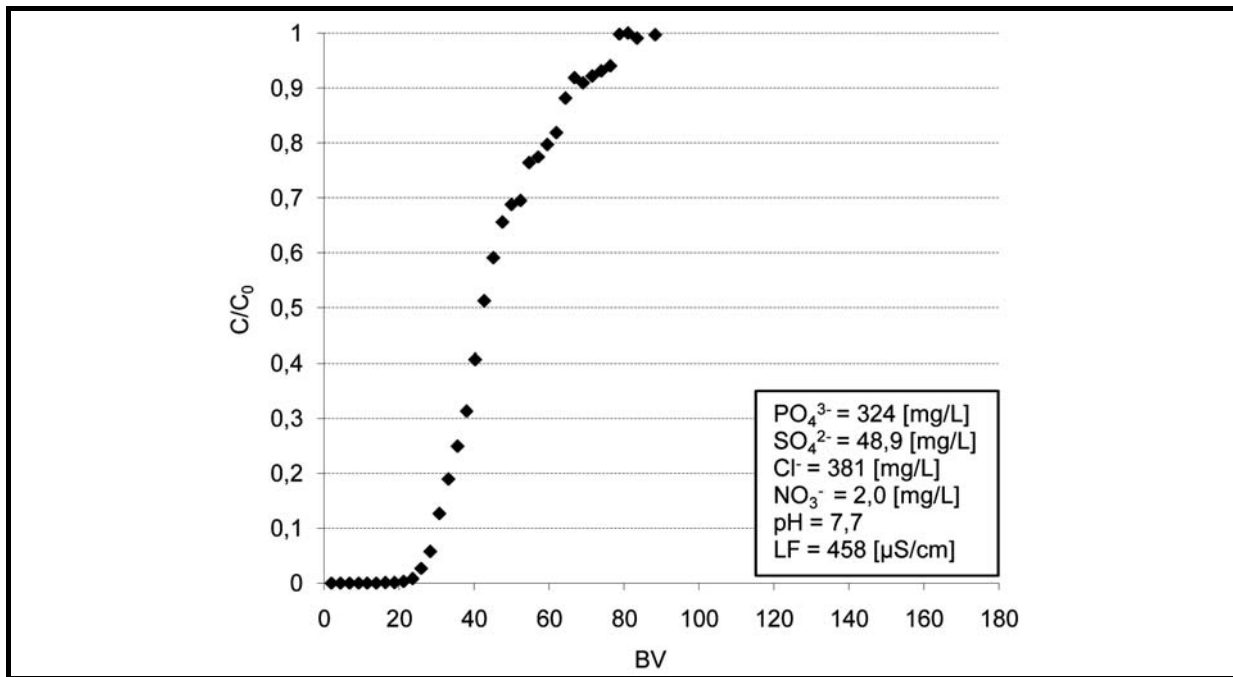
Säule	Abwasser
1	Modelllösung ohne konkurrierende Anionen (M0-350) ( $\text{PO}_4^{3-} = 334 \text{ mg/L}$ , $\text{LF} = 157 \text{ }\mu\text{S/cm}$ , $\text{pH} = 7,6$ )
2	Modelllösung mit konkurrierenden Anionen (MIX 1) ( $\text{PO}_4^{3-} = 324 \text{ mg/L}$ , $\text{SO}_4^{2-} = 48,9 \text{ mg/L}$ , $\text{Cl}^- = 381 \text{ mg/L}$ , $\text{NO}_3^- = 2 \text{ mg/L}$ , $\text{LF} = 458 \text{ }\mu\text{S/cm}$ , $\text{pH} = 7,7$ )
3	Filtrat aus der Schlammwässerung (Filtrat KR) ( $\text{PO}_4^{3-} = 337 \text{ mg/L}$ , $\text{SO}_4^{2-} = 10,8 \text{ mg/L}$ , $\text{Cl}^- = 260 \text{ mg/L}$ , $\text{LF} = 2,15 \text{ mS/cm}$ , $\text{pH} = 8,9$ , $\text{CSB}_{\text{filt.}} = 850 \text{ mg/L}$ )
4	Industrielles Abwasser AM ( $\text{PO}_4^{3-} = 193 \text{ mg/L}$ , $\text{SO}_4^{2-} = 51,3 \text{ mg/L}$ , $\text{Cl}^- = 78,7 \text{ mg/L}$ , $\text{LF} = 158 \text{ }\mu\text{S/cm}$ , $\text{pH} = 7,5$ , $\text{CSB}_{\text{filt.}} = 66,5 \text{ mg/L}$ )

In Abbildung 8 ist der Verlauf der Phosphatkonzentration im Ablauf der Säule bzw. die Durchbruchskurve dargestellt.

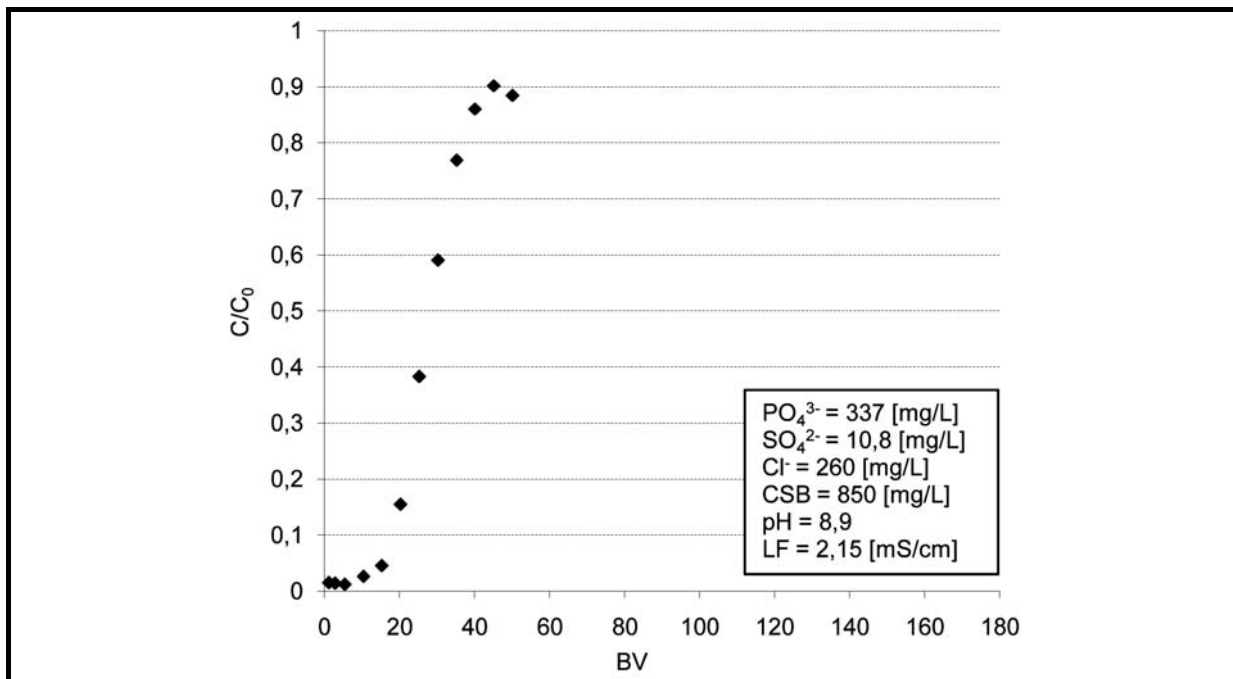
(a)



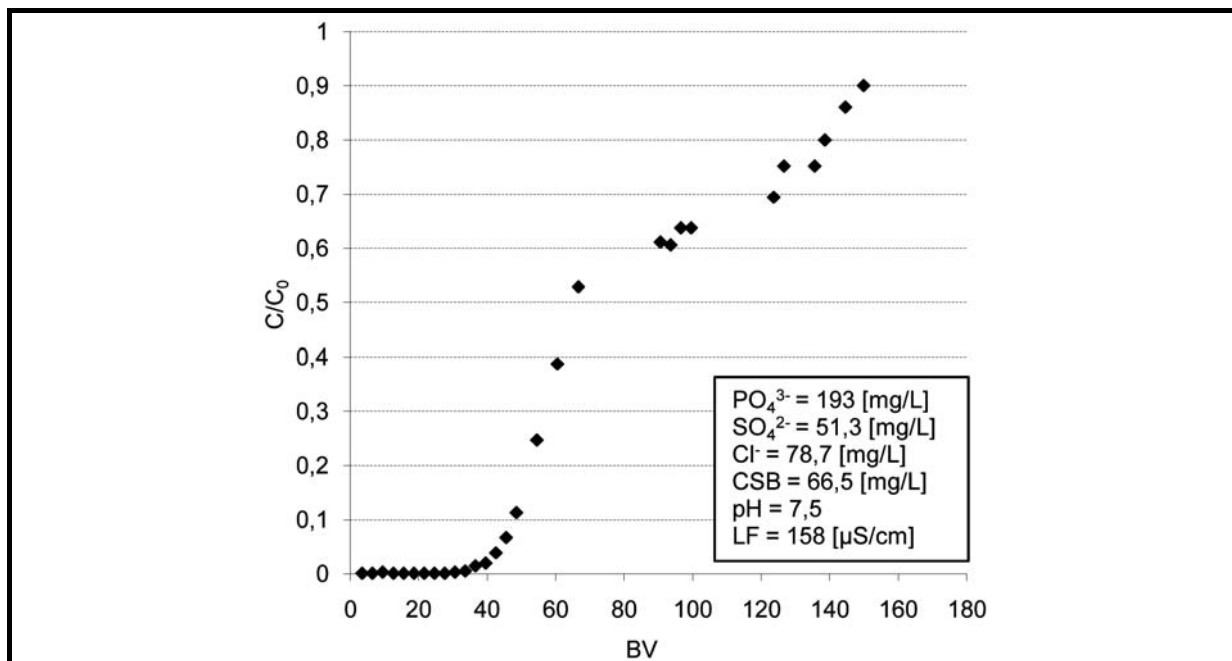
(b)



(c)



(d)



**Abb. 8: Erschöpfung des Ionenaustauschers LayneRT: (a) Säule 1: Modelllösung ohne konkurrierenden Anionen M0-350, (b) Säule 2: Modelllösung mit konkurrierenden Anionen (MIX 1), (c) Säule 3: Filtrat aus der Schlammwässerung (Filtrat KR), (d) Säule 4: industrielles Abwasser AM**

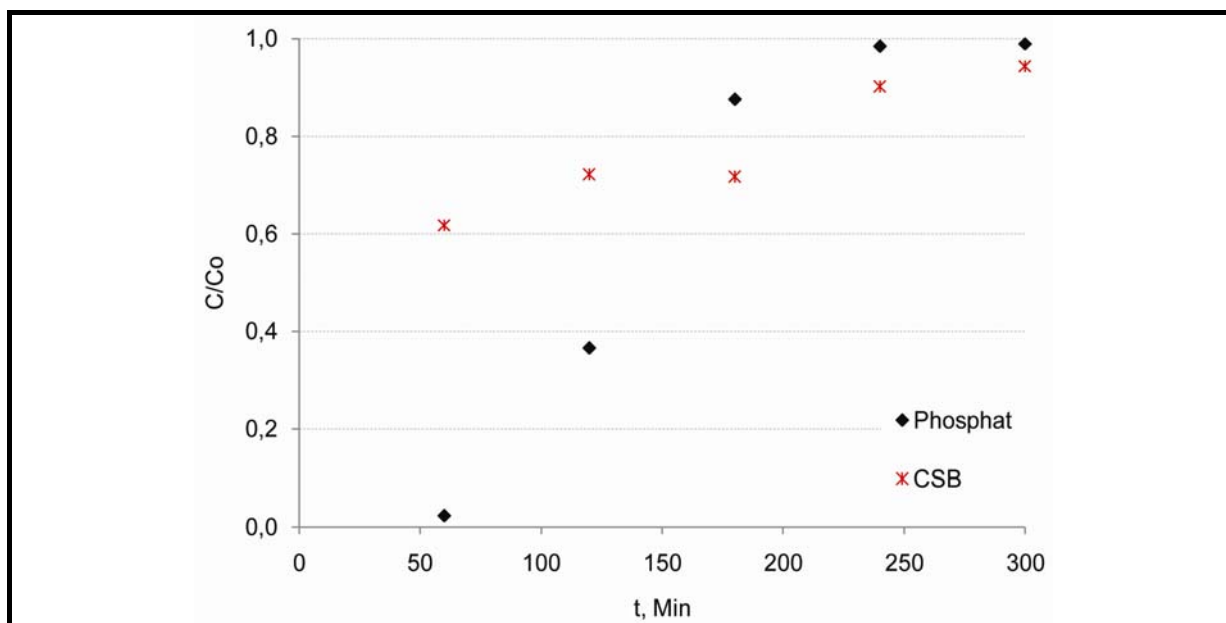
Ein 90%iger Phosphatdurchbruch in Säule 1 und Säule 4 (vgl. Tab. 6) stellte sich nach einem Durchsatz von ca. 150 Bettvolumen ein (Abb. 8a und Abb. 8d), während dieser in Säule 2 nach ca. 70 Bettvolumen Laufzeit erreicht wurde (Abb. 8b). In Säule 3 fand der 90%iger Phosphatdurchbruch nach ca. 45 Bettvolumen statt (Abb. 8c). Die Reduktion der Austauschkapazität ist auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Abwässer zurückzuführen.

### 3.2.2 Einfluss des CSB und des AOX

Die Säulen wurden mit Filtraten aus der Schlammwässerung einer Kläranlage (Filtrat KR) beaufschlagt (Tab. 7). Die Konzentrationen an Phosphat, CSB<sub>gelöst</sub> und AOX wurden in diskreten Zeitabständen gemessen und die Ergebnisse als Durchbruchkurven dargestellt.

**Tabelle 7: Zusammensetzung der Abwässer**

Säule	Abwasser
1	Filtrat aus der Schlammwässerung (Filtrat KR) ( $\text{PO}_4^{3-} = 337 \text{ mg/L}$ , $\text{SO}_4^{2-} = 11,3 \text{ mg/L}$ , $\text{Cl}^- = 260 \text{ mg/L}$ , $\text{LF} = 2,15 \text{ mS/cm}$ , $\text{pH} = 8,14$ , $\text{CSB}_{\text{fit.}} = 767 \text{ mg/L}$ )



**Abb. 9:** Durchbruchkurven für Phosphat und CSB: Filtrat aus der Schlammentwässerung - Filtrat KR (Mittelwerte)

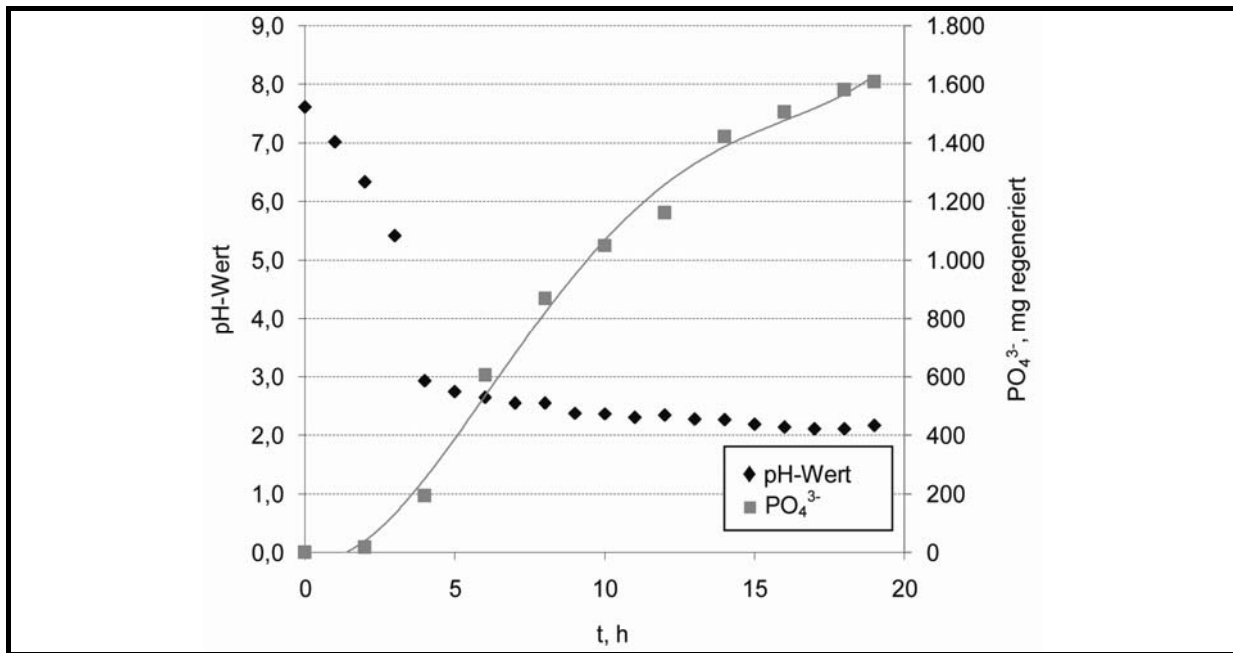
**Tabelle 8:** Die CSB- und AOX-Konzentrationen im Filtrat KR im Zulauf und Ablauf der Säule nach 5h

Parameter	$C_0$ [mg/L]	C [mg/L]	$\eta$ [%]
CSB <sub>gelöst</sub>	767	724	6
AOX	0,77	0,18	76

Bezüglich der Störstoffe CSB und AOX ist festzustellen, dass eine Teilweise Anlagerung an den Ionenaustauscher unvermeidlich ist. Hinsichtlich des CSB liegt die Rückhalteleistung bei etwa 6 % wohingegen die im Summenparameter AOX erfassten absorbieren organischen Halogene zu einem Großteil zurückgehalten werden. Allerdings kann die im vorliegenden Falle gemessene AOX Konzentration sicherlich nicht generalisiert werden. Diesbezüglich bedürfte es einer Ursachenanalyse. Ein Vergleich der  $PO_4^{3-}$  Beladung mit der AOX Beladung zeigt jedoch, dass diese nur einen sehr geringen Anteil von 0,3 ‰ ausmacht.

### 3.3 Elektrodialytische Regeneration

Abbildung 10 stellt ein Beispiel der Aufkonzentrierung von  $PO_4^{3-}$ -Ionen und des Anstiegs des pH-Wertes in der Konzentratkammer während der Elektrodeionisationsversuche dar. Die  $PO_4^{3-}$ -Konzentration stieg kontinuierlich. Gleichzeitig wurde eine Abnahme des pH-Wertes beobachtet als Folge der  $H_3O^+$  Ionen-Produktion durch die bipolare Membran.



**Abb. 10:** pH-Wert und Menge der PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen im Konzentrat während der Elektrodeionisation: bipolare Membran – Fumatech, Anionenaustauschermembran – AR204, Ionenaustauscher beladen mit M0-350<sup>3</sup>, mittlere Stromdichte  $j = 58,1 \text{ A/m}^2$

Der in der Elektrodialysezelle befindliche Ionenaustauscher konnte innerhalb der 19 Stunden zu annähernd 75 % regeneriert werden (Abb. 11).

Die Prozesseffektivität ist Tabelle 9 zu entnehmen.

**Tabelle 9: Effektivität des Elektrodeionisationsprozesses ( $\eta$ ) für die untersuchte Anionenaustauschermembran AR204**

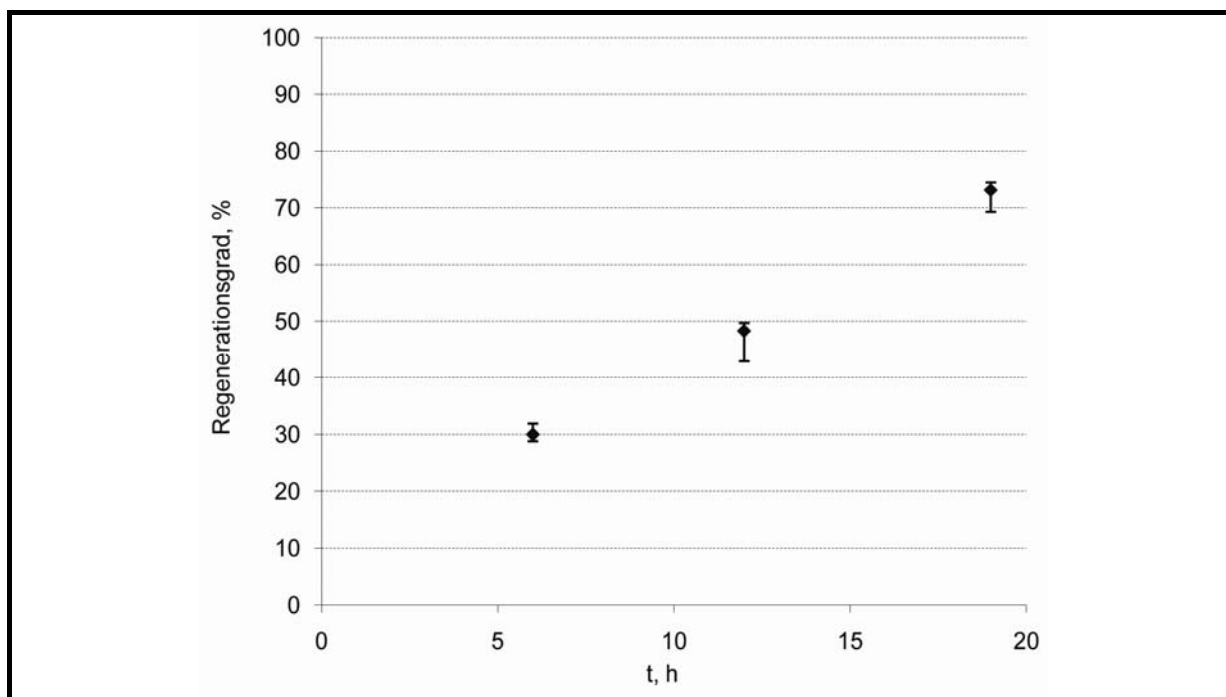
		AR204
		M0-350*
$j^{**}$ [A/m <sup>2</sup> ]		58,1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> regeneriert [mg]	t = 19 h	1610
$\eta$ [mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /h·A]		202
$\eta$ [kWh/kg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]		8,2***

\* Ionenaustauscher beladen mit einem synthetischen Abwasser ohne konkurrierende Anionen M0-350 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 351 mg/L)

\*\* j = Stromdichte

\*\*\* Für die Laboranlage mit lediglich einer Zelle

<sup>3</sup> M0-350 - Modelllösung ohne konkurrierende Anionen (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 351 mg/L)



**Abb. 11: Regenerationsgrade des Ionenaustauschers während der Elektrodeionisation bipolare Membran – Fumatech, Anionenaustauschermembran – AR204, Ionenaustauscher beladen mit M0-350, mittlere Stromdichte  $j = 58,1 \text{ A/m}^2$**

Die vergleichsweise lange Regenerationszeit hängt mit dem  $\text{OH}^-/\text{PO}_4^{3-}$ -Verhältnis zusammen. Dies konnte anhand der Menge der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen in der Elektrodialysezelle (55 g IA mit  $q = 41 \text{ mg/g}$  ergibt  $2255 \text{ mg PO}_4^{3-}$  bzw.  $71 \text{ meq}$ ) und mittels der bei der Wasserspaltung in bipolaren Membranen anfallender Menge an  $\text{OH}^-$ -Ionen ( $296 \text{ mg}$  bzw.  $17,4 \text{ meq}$ ) berechnet werden (Tab. 10). Eine 90%ige Regeneration ist nach ca. 25 Stunden zu erwarten.

**Tabelle 10:  $\text{OH}^-/\text{PO}_4^{3-}$ -Verhältnis bei der Elektrodeionisation**

	Elektrodeionisation (19 h)		
$M_{IA} \text{ [g]}$	55		
$q \text{ [mg/g]}$	41		
$\text{PO}_4^{3-} \text{ [mg]}$	2255		
$\text{PO}_4^{3-} \text{ [meq]}$	71		
$\text{OH}^- \text{ [mg]}$	296		
$\text{OH}^- \text{ [meq]}$	17,4		
	Schüttelversuch	Elektrodeionisation	Säulenversuch
$\text{OH}^-/\text{PO}_4^{3-}$	770	0,25	10,2

$M_{IA}$  – Ionenaustauschermasse in der zentralen Kammer der Elektrodialysezelle

$q$  – Beladung des Ionenaustauschers

## 4 Zusammenfassung

Das Vorhaben war als Entwicklungsverfahren konzipiert. Das heißt, dass über diverse Prototypen eine schrittweise Optimierung der Elektrodeionisation vorgenommen werden musste. Im Rahmen des im Rahmen der BMBF-/BMU-Förderinitiative „P-Recycling“ konnte in den zurückliegenden zwei Jahren das Konzept so weit vorangetrieben werden, dass heute eine funktionierende Laboranlage zur Rückgewinnung von Phosphor aus Prozesswässern der Schlammbehandlung in Form von Phosphorsäure zur Verfügung steht.

Da es sich um einen Eigenbau handelt, konnte zwangsläufig keine Automatisierung der Anlage vorgenommen werden. Zudem konnten nur die wesentlichen Details der Prozessoptimierung untersucht werden. Gleichwohl ist es gelungen das Einengungspotenzial aufzuzeigen. Von etwa 5 L Prozesswasser pro Einwohner und Tag auf einen Wert von < 0,1 L Ionenaustauscher pro Einwohner und Tag.

Ferner konnte auch das zweite Hauptziel des Vorhabens, dass diese Technologie ohne Chemikalieneinsatz zu betreiben ist, realisiert werden.

Mit dem vorwiegend eingesetzten Ionenaustauscher LayneRT können je nach Korngrößenspektrum und Abwasserzusammensetzung Beladungen von 20 bis 25 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$  IA erreicht werden. Wenn die hier eingehender betrachtete Kläranlage das Potenzial der biologischen Phosphorelimination ausnutzen würde, z.B. in der wärmeren Jahreszeit auf den Einsatz von Eisenchlorid verzichten würde, dann ließe sich die Beladung des Ionenaustauschers auf Grund der dann auf ca. 200 mg/L verringerten Chloridkonzentration nochmals steigern.

Erste, in der jüngeren Vergangenheit mit einem in China entwickelten phosphatselektiven Ionenaustauscher durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, die vorab skizzierten Beladungen zu verdreifachen, auf > 80 mg/g IA zu steigern.

Zudem konnte der Nachweis geführt werden, dass der Ionenaustauscher LayneRT auch nach 100 Zyklen (Beladung und Regeneration) keinerlei Kapazitätsverluste aufweist. Nach Angaben von Herstellern vergleichbarer Ionenaustauscher, kann von einer erreichbaren Zyklenzahl von > 1000 ausgegangen werden.

Insgesamt konnte aufgezeigt werden, dass es mit der Technologie der Elektrodeionisation, das heißt, der Regeneration des Ionenaustauschers mit  $\text{OH}^-$  Ionen im Elektrodialysemodul und unter Nutzung der bei der Wasserspaltung mittels bipolarer Membranen ebenfalls anfallenden  $\text{H}^+$  Ionen gelingt, Phosphorsäure zu produzieren.

Gleichwohl können derzeit noch nicht alle Fragen im Detail beantwortet werden. Unter anderem die konstruktiven Details (Geometrie der Zellen, verbesserte Spacer zur Erhöhung der Turbulenz in den Kammern und Optimierung der Anströmung der Membranen), die letztlich auch die Kinetik des Prozesses und die Effizienz der Regenerierung des Ionenaustauschers und somit auch die Betriebs- (Strom-)Kosten prägen.

## 5 Ausblick

Die Fragen der Kinetik der Regeneration und auch des Grades der Regeneration sollen in einem in Beantragung befindlichen Demonstrationsvorhaben in Kooperation mit einem mittelständischen Unternehmen im Detail betrachtet und beantwortet werden. Da die Ursache (die Dicke der Ionenaustauscherkammer im Verhältnis zur Fläche der bipolaren Membranen resp. die Größenrelation der bipolaren Membranen zu den Ionenaustauschermembranen bzw. die Relation der  $\text{OH}^-/\text{PO}_4^{3-}$  und die der  $\text{H}^+/\text{PO}_4^{3-}$  Ionen) identifiziert werden konnte, handelt es sich hierbei um ein sehr wohl lösbares Konstruktionsproblem, das gleichzeitig die Kernfrage in Bezug auf Entwurf und Bau einer halbtechnischen Demonstrationsanlage darstellt.

Die Quantifizierung der Investitionskosten ist auf der Basis einer gerade 55g IA fassenden Elektrodialyseeinheit nicht möglich, de facto unzulässig. Dies gilt prinzipiell auch für die Betriebskosten – einer in Bezug auf die Elektrodeionisation nicht optimierten Zelle ohne jegliche MSR Technik –, die allenfalls größenordnungsmäßig abgeschätzt werden können. Da es bekanntermaßen im Abwasserbereich keinen Markt für phosphatselektive Ionenaustauscher gibt, können lediglich die derzeitigen Bezugskosten bei Abnahme einer Menge von 1 kg LayneRT herangezogen werden; dies betragen 20 €/kg IA.

Bei einer realisierbaren Beladung von 25 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$  IA und der Annahme einer erreichbaren Zyklenzahl von 1000 bei Ionenaustauscherkosten von 20 €/kg IA sowie dem ermittelten Energieverbrauch von 8,2 kWh/kg  $\text{PO}_4^{3-}$  (für die Laboranlage mit lediglich einer Zelle, einem Triplet) lassen sich diese Kosten auf etwa 6,2 €/kg zurückgewonnenem Phosphor veranschlagen.

Bei Annahme einer Beladung von 50 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$  IA (in Anlehnung an die ersten Ergebnisse mit dem Ionenaustauscher aus China) ließen sich diese Kosten auf etwa 5 €/kg zurückgewonnenem Phosphor reduzieren. Bei einer Zusammenfassung von 10 Triplets zu einem Elektrodialyse Stack (eine realistische Annahme, da in der Literatur von deutlich mehr Zellen (Triplets) pro Stack berichtet wird) würden sich die Kosten für die elektrochemische Regeneration des Ionenaustauschers auf ca. 10%, damit die Kosten für 1 kg Phosphor auf ca. 1,60 € verringern.

Diese Abschätzung ist mit zweifelsohne mit Unsicherheiten behaftet und kann lediglich die Größenordnung beschreiben. Im Vergleich hierzu gibt Montag (2008) Betriebskosten für die MAP Fällung für eine Kläranlage von 100000 EW in Höhe von 3,35 €/kg zurückgewonnenem Phosphor an. Da sich die Größen der beiden Anlagen um etwa den Faktor 100000 unterscheiden, soll im Betrieb einer Demonstrationsanlage mit einer Kapazität von etwa 100 EW geprüft werden, in wie weit die Kosten der Elektrodeionisation mit anderen Verfahren zur P-Rückgewinnung aus der Flüssigphase konkurrieren kann.



## Literatur

Blaney, L.M., Cinar, S., SenGupta, A.K. (2007): Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Research*, 41, 1603-1613.

Montag, D.M. (2008): Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. Dissertation. TH Aachen.

### Anschrift des Verfassers:

Prof. h.c. Dipl.-Ing. Erhard Hoffmann  
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Karlsruher Institut für Technologie  
Adenauerring 20  
76128 Karlsruhe  
E-Mail: [erhard.hoffmann@kit.edu](mailto:erhard.hoffmann@kit.edu)