



KRONOS
ecochem®

Einsatz von Eisensalzen in Gärrest und Gülle zur Erhöhung der Phosphorgehalte im Produkt

Dipl.-Ing. Joachim Thunert
Anwendungstechnik
0172-2933802

Wertstoffgewinnung aus
Gülle und Gärresten
21. Februar 2018
Werlte

Gliederung

- Vorstellung KRONOS
- Eisensalze in der Abwassertechnik
- Phosphatelimination
- Flockung / Vorkonditionierung
- Anwendungsmöglichkeiten in Gülle und Gärrest
- Chemie und DüMVO
- Fazit



Produktion bei KRONOS

Ilmenit Tagebau in Hauge i Dalane, Norwegen



Werk Nordenham an der Wesermündung



Reaktion von Ilmenit und Schwefelsäure



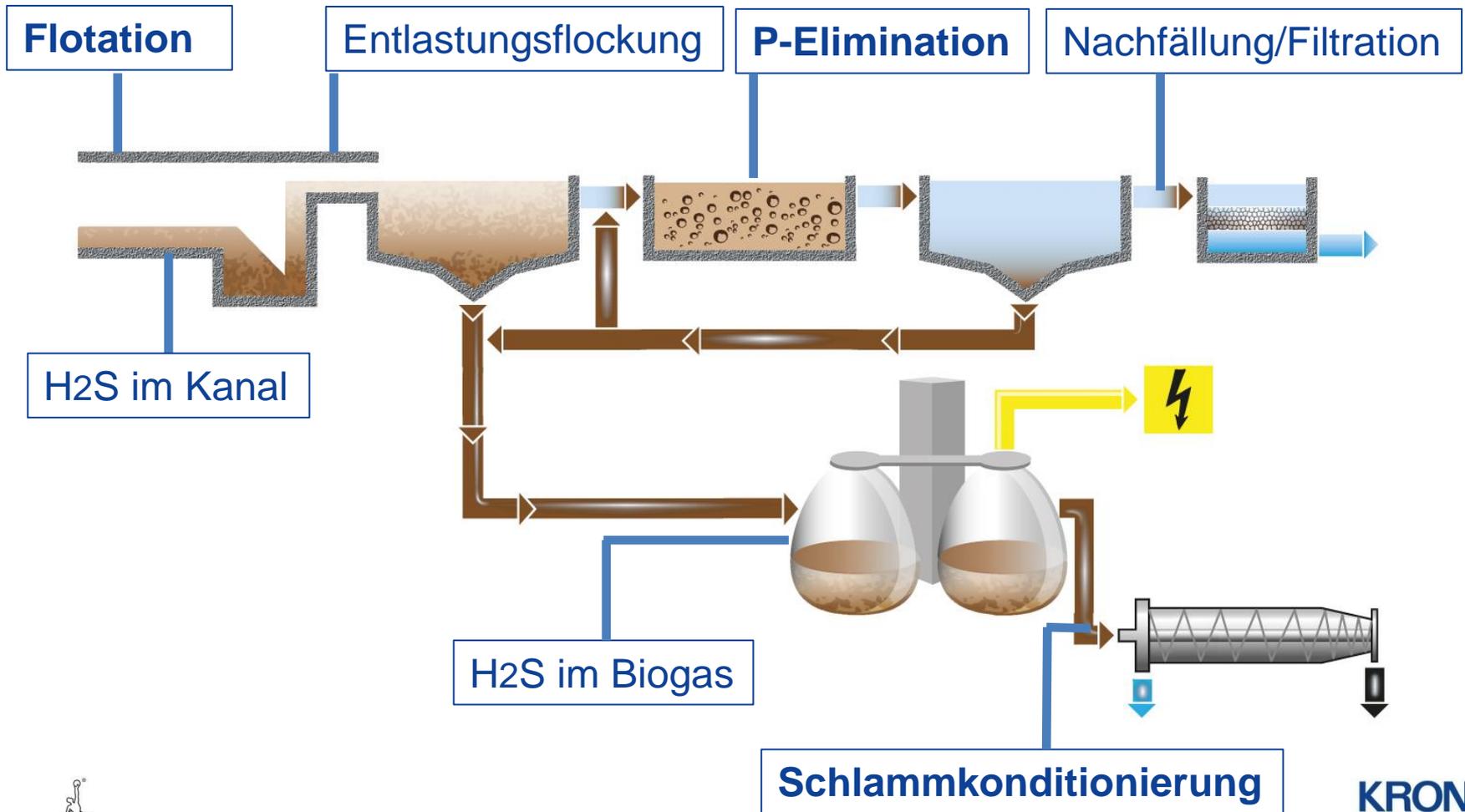
Abtrennung von Eisen(II)-sulfat



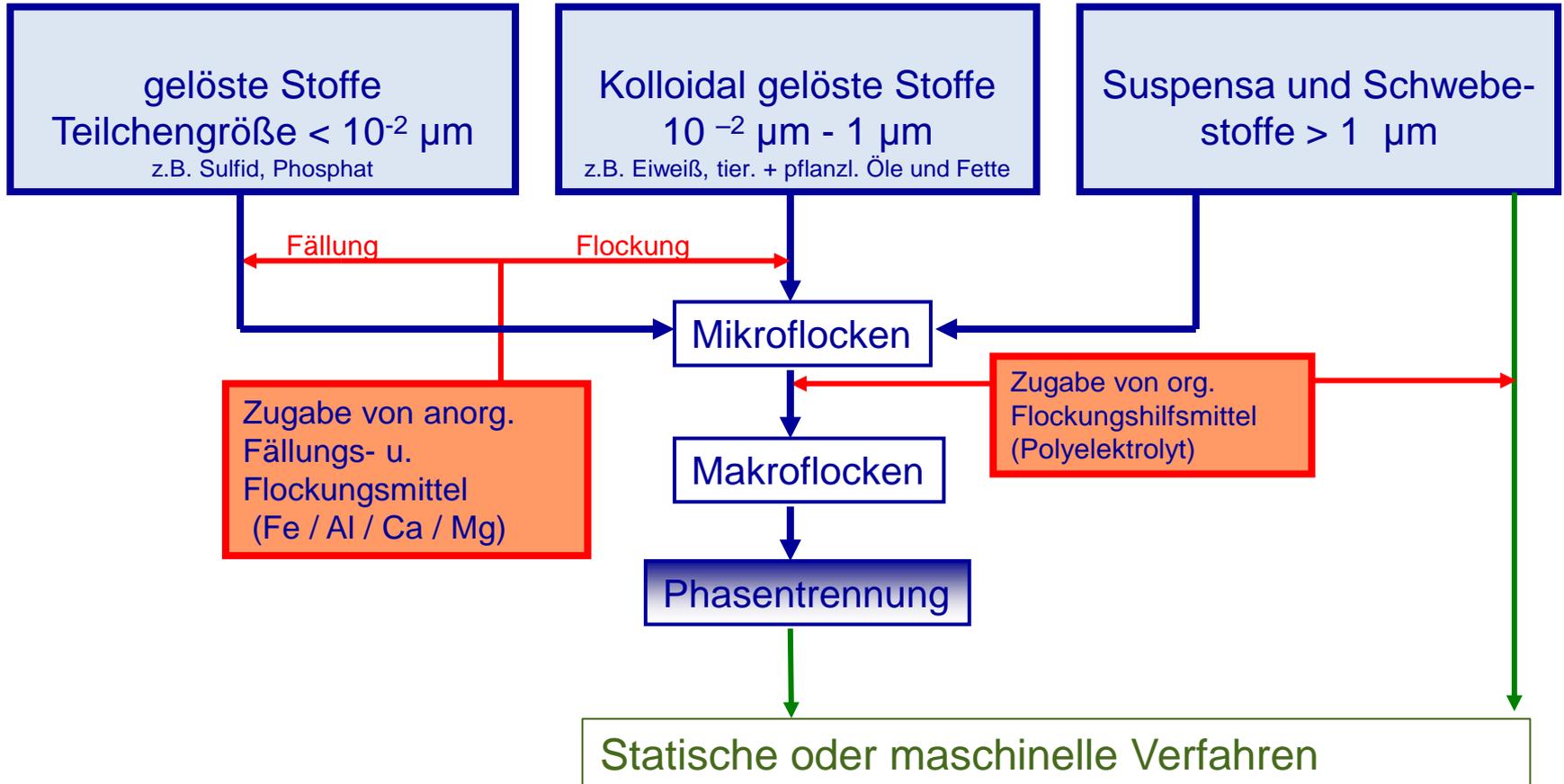
KRONOS Eisensalze



Eisensalze in der Abwassertechnik



Eisensalze in der Abwassertechnik



Eisensalze in der Abwassertechnik

Geruchsreduzierung



Nährstoffbindung



Flockenbildung



Phosphorelimination

Eutrophierung im Gewässer

eutroph (griech.) = gut wachsen



Massenhaftes Algenwachstum im Dümmer See, Niedersachsen

Neue Osnabrücker Zeitung, 26.8.2011



Phosphorelimination

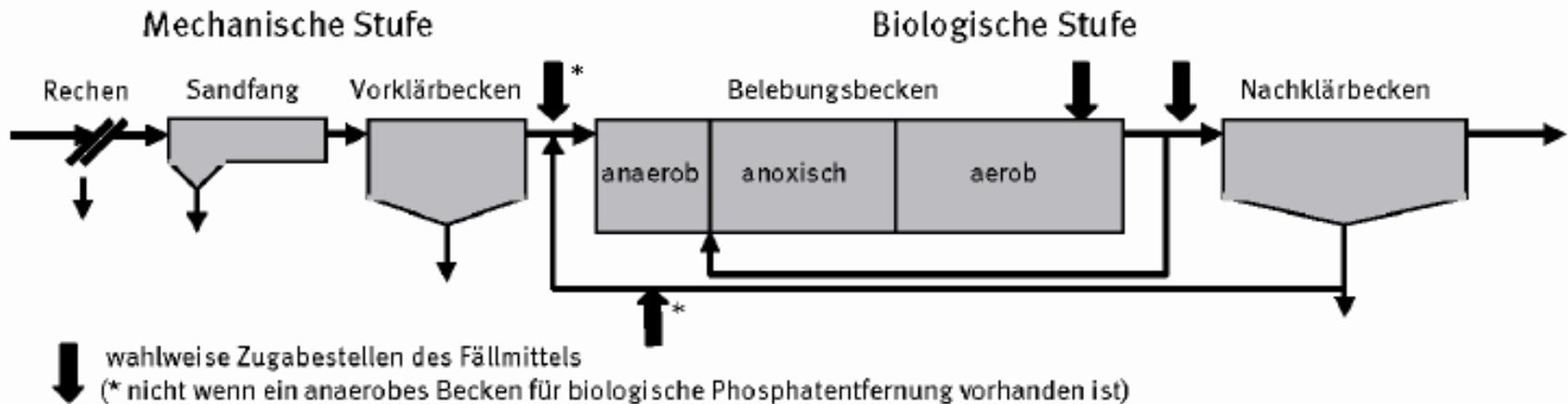
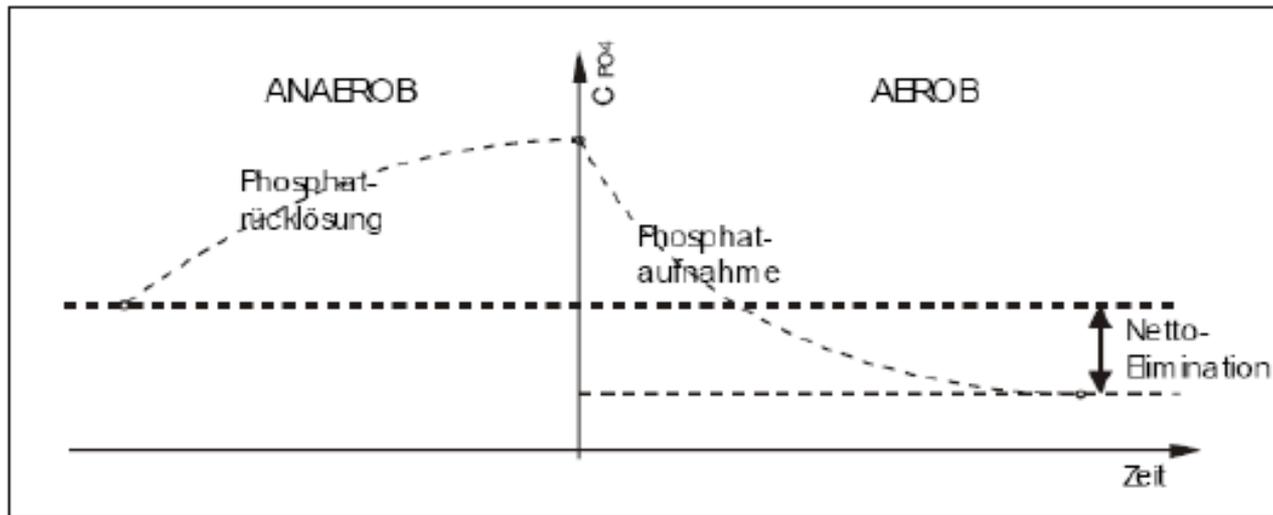


Bild 2: Dosierstellen Simultanfällung [DWA-A 202, 2011]

Phosphorelimination biologisch



Prinzipieller Verlauf der P-Konzentration in einer Anlage zur biologischen Phosphorelimination [Schönberger, 1990]

Phosphorelimination chemisch

Stöchiometrische Dosiermengenberechnung

- Atomgewicht Fe : 55,85 g/mol
- Atomgewicht P : 30,97 g/mol
- Fe- Wirksubstanz : z.B. 123 g/kg bei FERRIFLOC
- zu fällende P - Konzentration : z.B. 0,005 % oder ~ 5 mg/l
- Fällmittelüberschuß β : z.B. 1,2 mol Fe / mol P

- Dosiermenge FERRIFLOC :
$$\frac{55,85 \text{ g/mol} \times 5,0 \text{ mg/l} \times 1,2}{30,97 \text{ g/mol} \times 0,123} = 88 \text{ g/m}^3$$

: (Dichte = 1,52 kg/dm³) = 58 ml/m³



Phosphorelimination chemisch



Anlieferung FERRIFLOC und
Abfüllung in einen Lagertank



Dosieranlage mit Pumpen
und Zubehör



Phosphorelimination chemisch

Normalbetrieb Kläranlage



Dosierstelle ins Belebungsbecken mit möglichst hoher Turbulenz

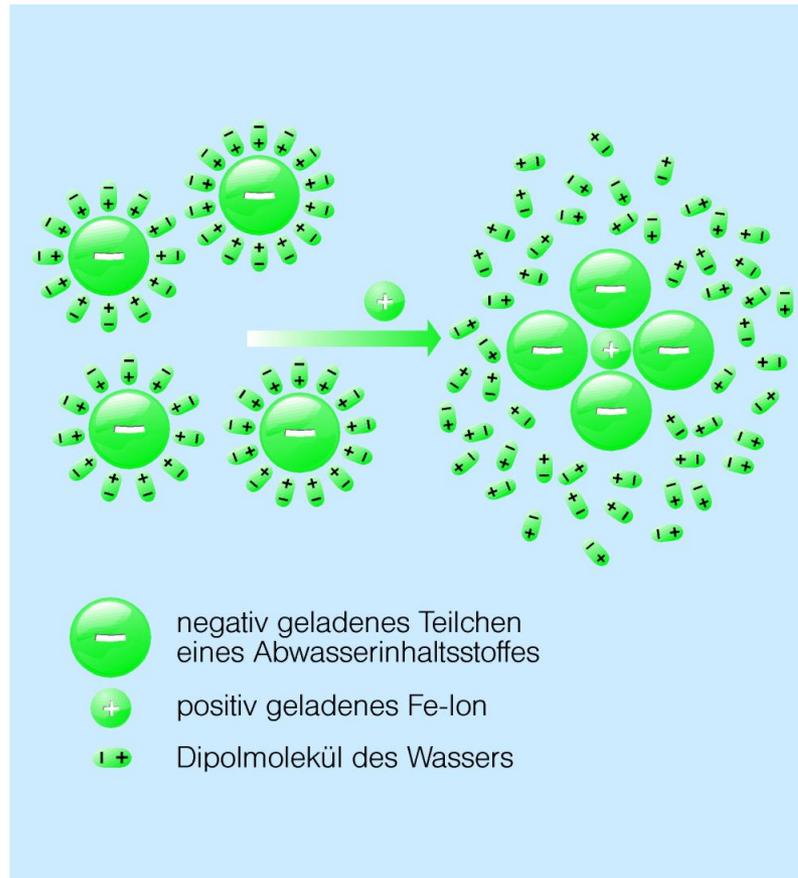


Fest / flüssig Trennung durch Sedimentation in der Nachklärung. Nahezu frei von abfiltr. Stoffen.



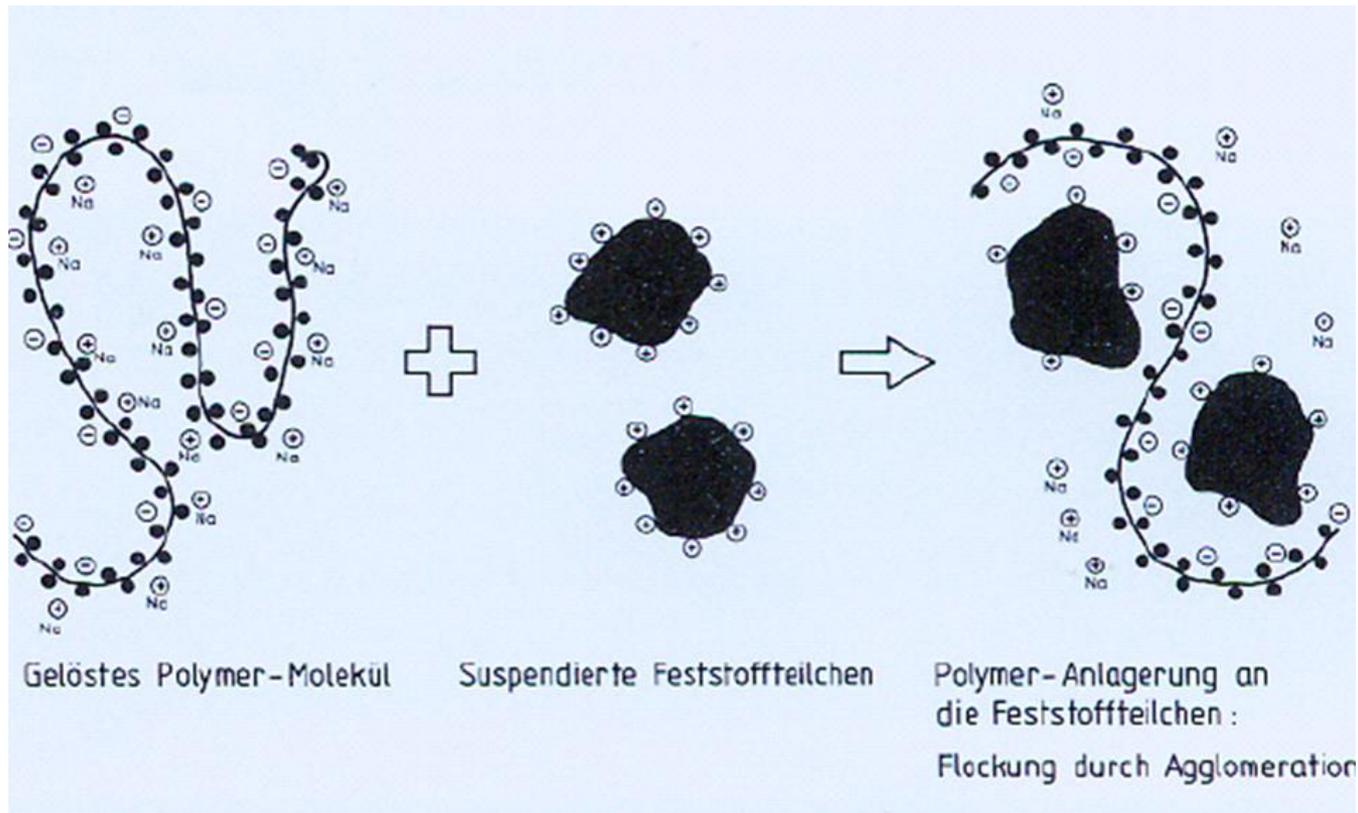
Eisensalze in der Abwassertechnik

Ausflockung feinstdisperser Feststoffe - Mikroflocculation



Eisensalze in der Abwassertechnik

Ausflockung feindisperser Feststoffe - Makroflockenbildung



Eisensalze in der Abwassertechnik



- Entstabilisierung und Ausflockung durch Kombination von FERRIFLOC / PE
- Phasentrennung und Abscheidung des Feststoffes z.B. auf einer Flotation



Anwendungsmöglichkeiten in Gülle und Gärrest

Phosphatfällung

Konditionierungsmittel



Behandlung von Mastschweinegülle



Polymer
behandelt

Flüssigphase
Zentrifuge

Rohgülle



Behandlung von Mastschweinegülle

Untersuchungen Flüssigphase Zentrifuge									
Nr.		FERRIFLOC		PE			TM	P2O5	P-Elim.
		kg Fe/m ³	l/m ³	l/m ³	kg/m ³	kg/ t TM	kg/m ³	kg/m ³	
	Rohgülle						59,19	3,55	0%
	Sep. Gülle	0	0	0	0	0	21,13	0,73	79%
1	Sep. Gülle mit PE	0	0	250	1,0	47,3	4,88	0,14	96%

Polymerlösung D 9-20 Fa. Separ Chemie GmbH, Ahrensburg
0,4 %-ige Lösung bezogen auf Handelsware



Behandlung von Mastschweinegülle

Untersuchungen Flüssigphase Zentrifuge									
Nr.		FERRIFLOC		PE			TM	P2O5	P-Elim.
		kg Fe/m ³	l/m ³	l/m ³	kg/m ³	kg/ t TM	kg/m ³	kg/m ³	
	Rohgülle						59,19	3,55	0%
	Sep. Gülle	0	0	0	0	0	21,13	0,73	79%
1	Sep. Gülle mit PE	0	0	250	1,0	47,3	4,88	0,14	96%
2	Sep. Gülle mit Fe + PE	0,37	2	200	0,8	37,9	5,79	0,028	99%
3	Sep. Gülle mit Fe + PE	0,74	4	150	0,6	28,4	6,02	0,023	99%
4	Sep. Gülle mit Fe + PE	1,11	6	100	0,4	18,9	6,11	0,05	99%

Polymerlösung D 9-20 Fa. Separ Chemie GmbH, Ahrensburg
0,4 %-ige Lösung bezogen auf Handelsware



Behandlung von Mastschweinegülle



Schon optisch zu sehen:
FERRIFLOC verbessert die Struktur des Feststoffes bei gleichzeitig reduziertem Polymerbedarf



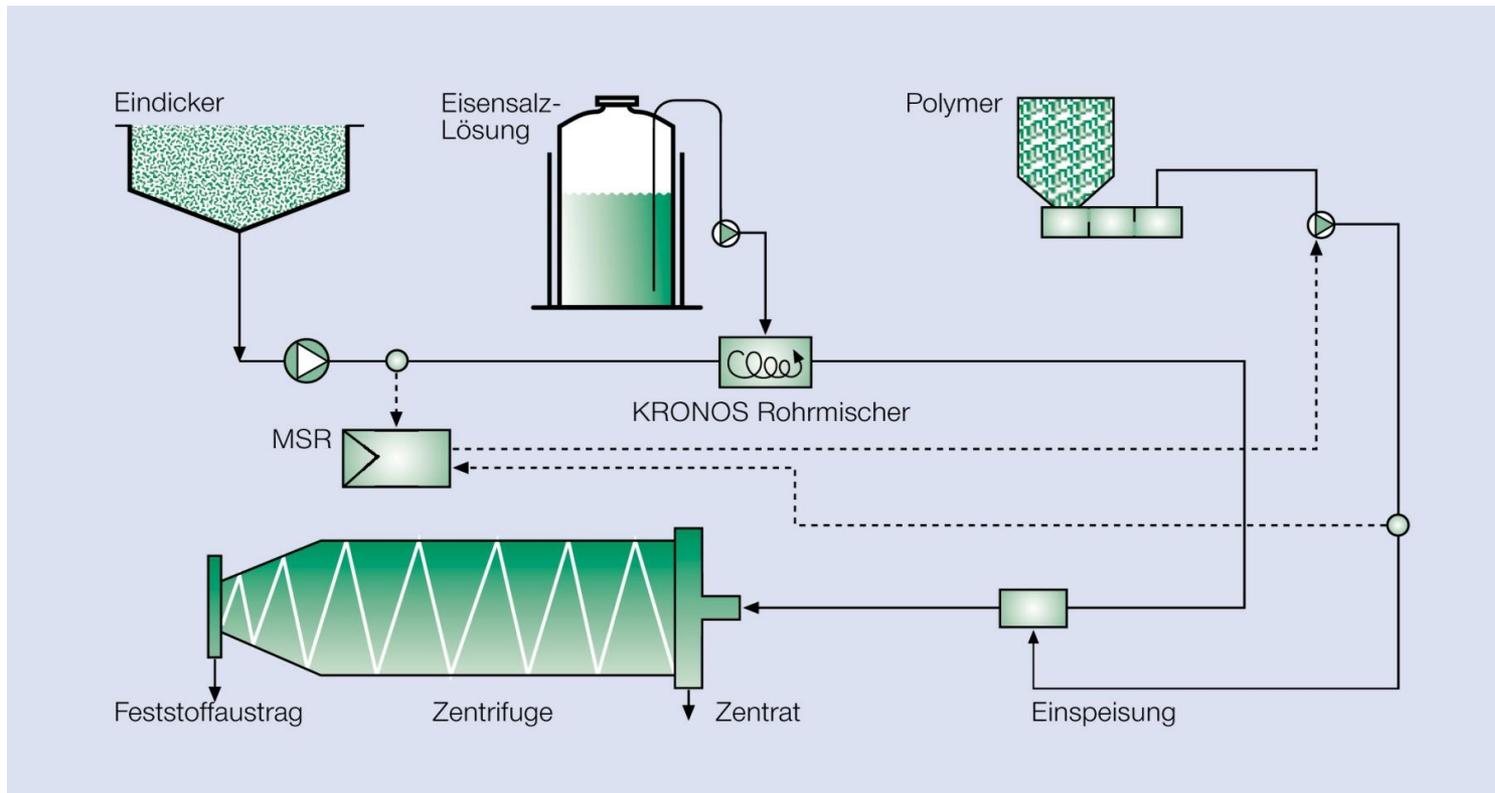
Behandlung von Mastschweinegülle

	FERRIFLOC			PE		Kosten
	[l/m ³]	[kg/m ³]	[€/m ³]	kg/m ³	€/m ³	€/m ³
Rohgülle	0	0		0		
Sep. Gülle	0	0		0		
Sep. Gülle + PE	0	0	0	1	2,5	2,5
Sep. Gülle mit Fe + PE	2	3	0,39	0,8	2	2,39
Sep. Gülle mit Fe + PE	4	6	0,78	0,6	1,5	2,28
Sep. Gülle mit Fe + PE	6	9	1,17	0,4	1	2,17
Kosten						
FERRIFLOC : ca. 0,13 €/kg bei Abnahme von 25 t lose						
Polymer D4-20: ca. 2,50 €/kg bei Abnahme im IBC						



Eisensalze in der Abwassertechnik

Vorkonditionierung Zentrifuge/Bandfilter/Filterpresse, etc.

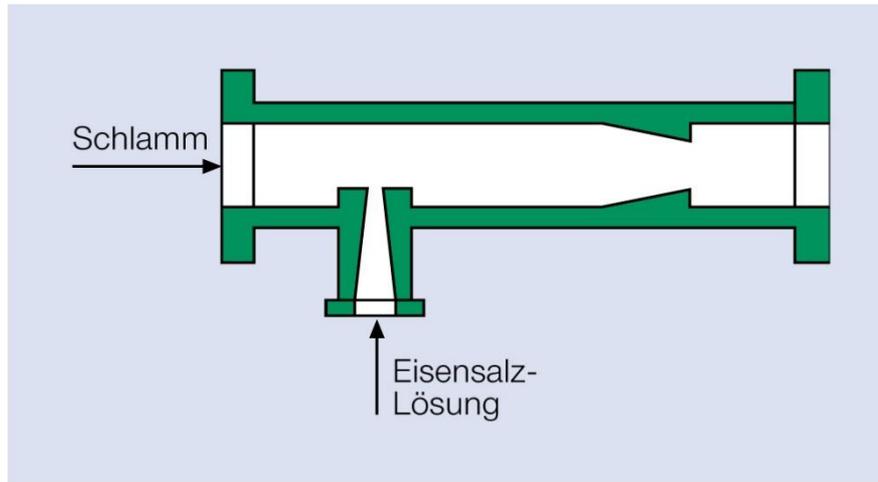


- Einsatz bei schwierig zu entwässerndem Schlamm
- Einsatz bei hohen Rückbelastungen an gelöstem Phosphat
- Einsatz bei hohem Polymer - Bedarf

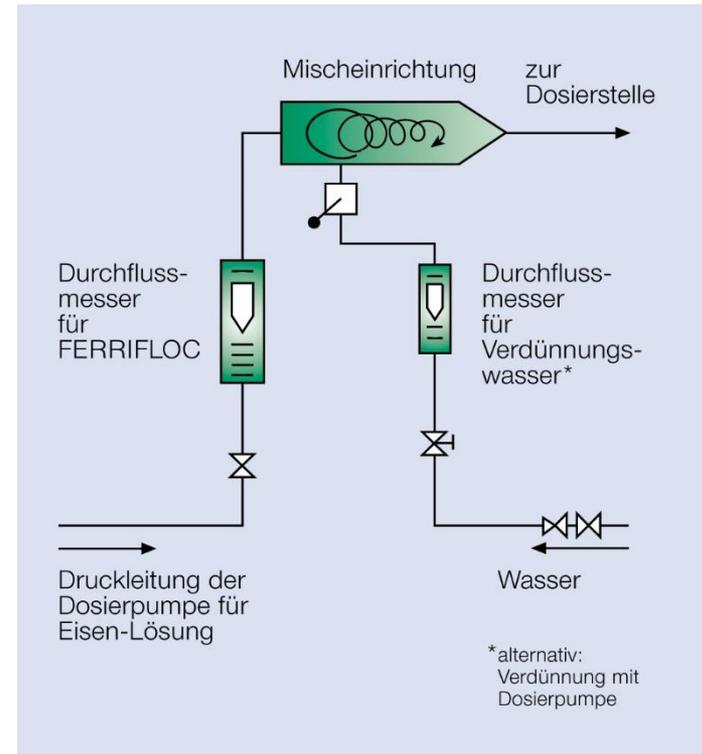


Fest/Flüssig –Trennung maschinell

Optimale Einmischtechnik für FERRIFLOC



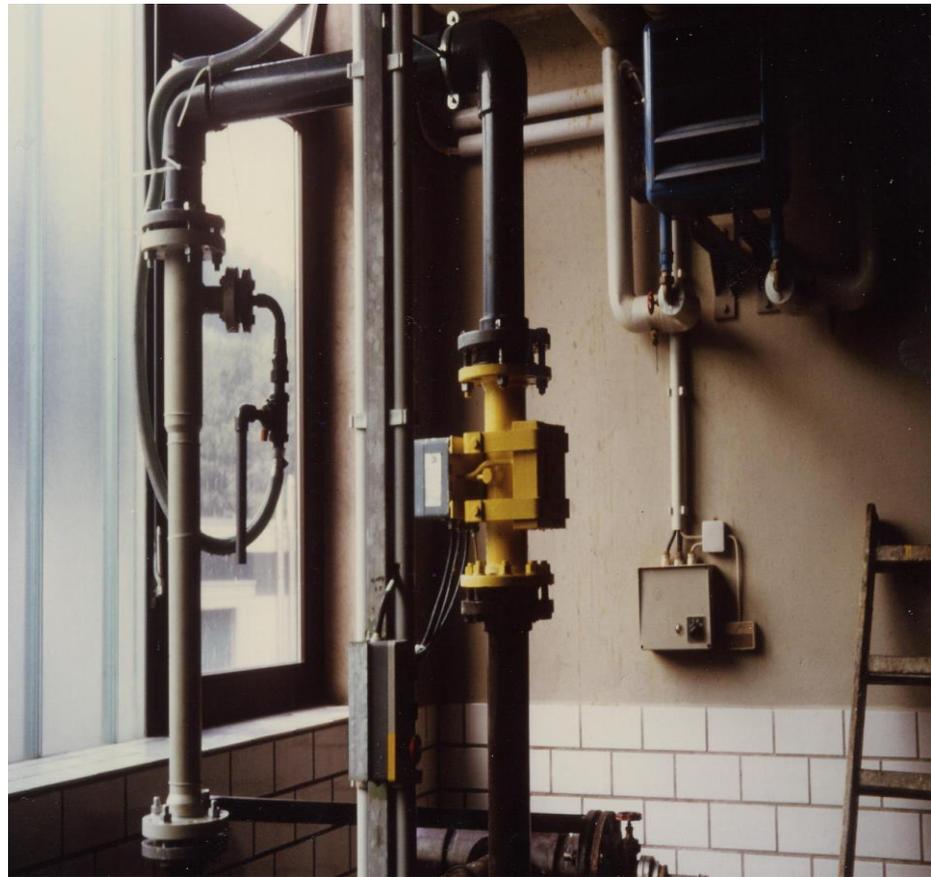
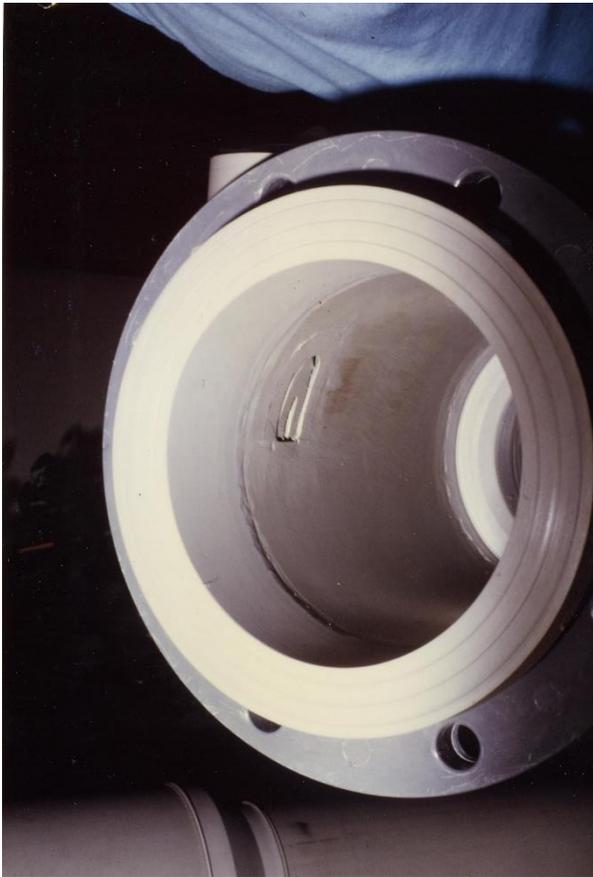
Rohrmischer



Verdünnungseinrichtung

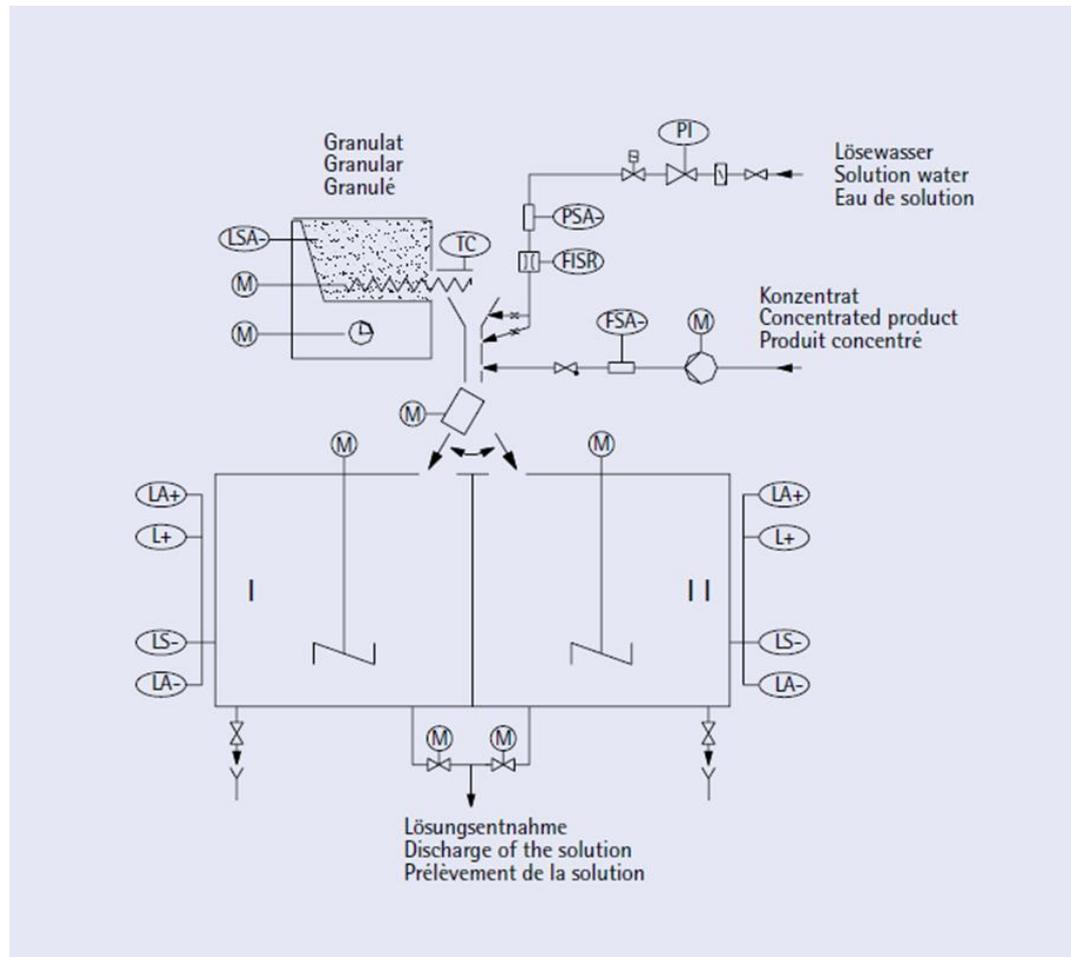
Fest/Flüssig –Trennung maschinell

Optimale Einmischtechnik für FERRIFLOC



Fest/Flüssig –Trennung maschinell

Aufbereitungstechnik für Polymer



Fest/Flüssig –Trennung maschinell

Aufbereitungstechnik für Polymer



Ansetzstation



Einspeisung durch einen Ringverteiler

Behandlung von Gärrest

Separierter Gärrest aus NaWaRo – Biogasanlage, TR ~ 4 %



Konditionierung mit 20l FERRIFLOC/m³ + 15 kg PE/t TR



Behandlung von Gärrest



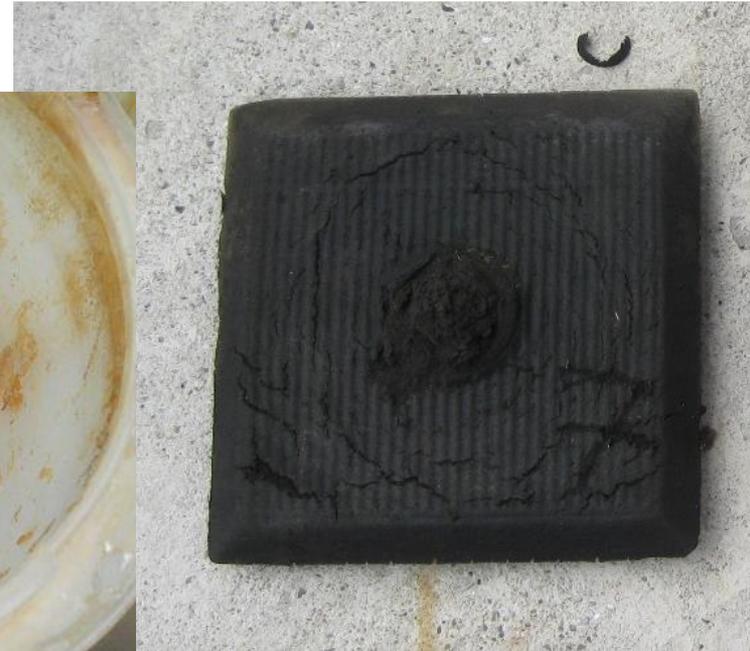
Trennung von fest und flüssig in einer Laborkammerfilterpresse



Behandlung von Gärrest



Sehr klares Filtrat



Fester Kuchen



Was ist erlaubt ?

Fällungsmittel

- In der DüMVO Tabelle 7 Punkt 8.1.4 „Fällungsmittel“ ist der Einsatz von Fällungsmitteln geregelt, z.B. der Eintrag von Begleitelementen ins Substrat. FERRIFLOC erfüllt die Vorgaben.

Flockungshilfsmittel

- Der Einsatz von synthetischen Polymeren bleibt gemäß DüMVO bis 31.12.2018 uneingeschränkt möglich
- Ab 2019 nur noch uneingeschränkter Einsatz synthetischer Polymere, die eine Abbaurate von 20 % in 2 Jahren erfüllen
- Alternativ ist die Ausbringungsmenge so auszurichten, dass die Polymerfracht von max. 45 kg WS/ha in 3 Jahren nicht überschritten wird
- Polymere auf Basis von Chitin und Stärke können uneingeschränkt verwendet werden



Fazit : Behandlung von Gülle und Gärrest

- Nur gelöster Phosphor ist fällbar und führt so zu einer Anreicherung im Produkt
- Gelöster und partikulär gebundener Phosphor sollte unterschieden werden
- Verbesserte Feststoff – Abscheidungen bringt deutlich mehr P – Rückhaltung im Vergleich zum Einsatz der Fällung
- Polymerbedarf zur Feststoffabtrennung erforderlich
- FERRIFLOC reduziert den Polymer – Bedarf deutlich und verbessert das Entwässerungsverhalten
- Kosten für eine solche Behandlung bei Gülle sollten 3,- €/m³ nicht übersteigen
- Für Gärrest konnten teilweise keine Rezepturen zur fest / flüssig Trennung gefunden werden – sonst hohe Chemikalienverbräuche
- Labortests sind dringend zu empfehlen



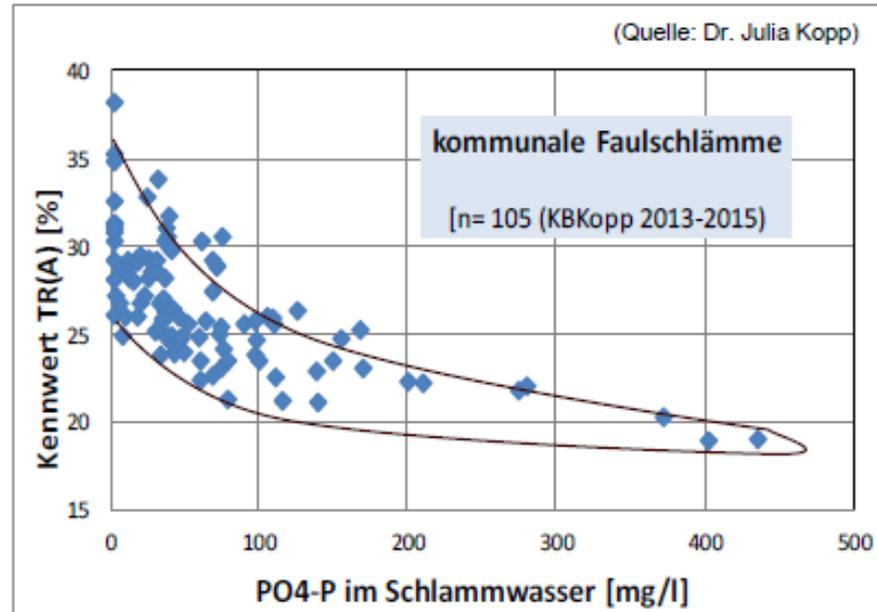
Literatur

- Schema Fällung / Flockung / Phasentrennung
Bauhaus Universität Weimar in Zusammenarbeit mit DWA
Weiterbildendes Studium Wasser und Umwelt,
Industrieabwasserbehandlung, 5. Auflage
- Makroflockenbildung durch Polymerzugabe
Firmenschrift „Ausgefallenes“ Fa. Stockhausen
- Verbesserung der Entwässerung von Klärschlamm
Dr. Ing. Julia B. Kopp, Kläranlagen Beratung Kopp, Lengede
Klärschlammnetzwerk Nord-Ost, 19.1.2017, Berlin





- PO_4P hat einen Einfluss auf die Wasserbindung der EPS
- EPS beeinflusst TR-Austrag und Polymerbedarf
- Kläranlagen mit Bio-P:
 - > 100 mg/l PO_4P
 - ~ - 4% TR
 - ~ + 3 kg WS/Mg TM



Kläranlage	Ø TR(A) [%]	Ø Poly [kg WS/MgTM]	Phosphatgehalt
P-Fällung	29	9	2-30 mg/l PO_4P
biol. P	24	12	> 100 mg/l PO_4P
biol. P	21	12	> 200 mg/l PO_4P

