

Universität für Bodenkultur Wien

University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna

Department für Wasser-Atmosphäre-Umwelt

Institut für Siedlungswasserbau, Industrierewasserwirtschaft und Gewässerschutz

Leiter: Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Thomas Ertl



VERSUCHE ZU PHOSPHATENTFERNUNG AUS ABWASSER MITTELS PFLANZENKOHLE

**Masterarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur**

eingereicht von:
TSCHUDEN, NIKLAS

Betreuer: Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Günter Langergraber

Mitbetreuerin: Dipl.-Ing. Dr.techn. Roza Allabashi

Vorwort

Die vorliegende Masterarbeit wurde zwischen März 2019 und Februar 2020 am Institut für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz (SIG) des Departments Wasser, Umwelt und Atmosphäre angefertigt. Die Versuche im Wasserlabor des Instituts fanden im Zeitraum März bis Juni 2019 statt. Das Thema der Arbeit ist eine Phosphatentfernung aus Abwasser mittels Pflanzenkohlefiltern.

Meinen Dank für die Möglichkeit zu diesem interessanten und aktuellen Thema forschen zu können geht an das gesamte Institut. Durch interessensweckende Lehrveranstaltungen sowie die Verfügbarkeit eines Forschungslabors für StudentInnen wurde die Durchführung dieser Arbeit erst möglich.

Zu besonderem Dank bin ich meinen beiden Betreuern Dr. Günter Langergraber und Dr. Roza Allabashi verpflichtet, für ihre permanente Hilfsbereitschaft in allen Fragen rund um die Versuchsdurchführung und Anfertigung der Arbeit.

Der blue carex phytotechnologies GmbH und dem Austrian Institut of Technology (AIT) danke ich vielmals für die Kooperationsmöglichkeit und Finanzierung der Laborversuche durch die Einbindung in das Forschungsprojekt „Der Kreislauf des Steinobstkerns: vom Abfall zum Phosphatfilter und alternativen Düngemittel (KERNKASKADE)“.

Des Weiteren danke ich Wolfgang Stach für seine fachliche Expertise bei der Versuchsplanung und Durchführung, sowie allen weiteren MitarbeiterInnen des SIG-Labors, namentlich Falko Ziegenbalg, Eva-Maria Mattausch, Ibrahim Abed und Esther Reiter für gelegentliche Probenahmen, sofortige Hilfestellung bei akuten Problemen, Bereitstellung von benötigten Arbeitsmaterialien und durchweg rücksichtsvoller, kollegialer Arbeitsweise.

Zuletzt möchte ich meiner Familie einen großen Dank aussprechen, da sie mich in meinen Vorhaben im Allgemeinen und dem Erreichen des Studienerfolges im Speziellen durchweg unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	2
Inhaltsverzeichnis	3
Abkürzungsverzeichnis	5
Kurzfassung	6
Abstract	7
1. Einleitung	8
2. Zielsetzung, Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit	10
3. Allgemeine Grundlagen.....	11
3.1 Phosphor.....	11
3.1.1 Phosphor im Abwasser	11
3.1.2 P-Entfernung.....	12
3.1.3 Phosphorrecycling aus Abwasser	13
3.2 Adsorption.....	14
3.2.1 Adsorptionsisothermen	15
3.3 Pflanzenkohle	16
3.3.1 Einführung und Begrifflichkeiten	16
3.3.2 Physikalische und chemische Eigenschaften	17
3.3.3 Modifikation von Pflanzenkohle	17
3.3.4 Pflanzenkohle in der Abwasseraufbereitung.....	19
4. Material und Methoden.....	21
4.1 Untersuchte Filtermaterialien	21
4.2 Vorversuch Adsorptionsisothermen	22
4.3 Adsorptionsisothermen mit Reinstwasser	22
4.4 Adsorptionsisothermen mit SBR-Ablauf.....	23
4.5 Filtersäulenversuche	23
4.5.1 Durchbruchversuche.....	23
4.5.2 Belastungsversuch.....	25
4.5.3 Bedarfsermittlung Filtermaterial	25
4.6 Analysemethoden	25
4.7 Geräte	26
5. Ergebnisse und Diskussion.....	27
5.1 Vorversuche.....	27
5.2 Adsorptionsisothermen mit Reinstwasser	28
5.2.1 Isothermenbestimmung nach Freundlich für Einkomponenten-Lösung	28
5.2.2 Isothermenbestimmung nach Langmuir für Einkomponenten-Lösung	29
5.2.3 Zusammenfassung Isothermen für Reinstwasser	31
5.3 Adsorptionsisothermen mit Mehrkomponentengemisch (SBR-Ablauf)	32
5.3.1 Isothermenbestimmung nach Freundlich mit SBR-Ablauf.....	32
5.3.2 Isothermenbestimmung nach Langmuir mit SBR-Ablauf	33
5.3.3 Zusammenfassung Isothermen für SBR-Ablauf.....	33
5.4 Filterversuche	34
5.4.1 Durchbruchversuche	34

5.4.2	Belastungsversuch.....	37
5.5	Überschlägige Bedarfsermittlung von Filtermaterial	37
6.	Interpretation	39
7.	Schlussfolgerungen und Ausblick	42
8.	Zusammenfassung	44
	Literaturverzeichnis	<i>Fehler! Textmarke nicht definiert.</i>
	Abbildungsverzeichnis	49
	Tabellenverzeichnis	50
	Lebenslauf	51
	Eidesstattliche Erklärung	53

Abkürzungsverzeichnis

AIT	Austrian Institute of Technology
Bio-P	Biologische Phosphor-Elimination
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
K ₂ HPO ₄	Dikaliumhydrogenphosphat
KICa	Pflanzkohle aus Kirschkernen mit Kalzium beschichtet
KIMg	Pflanzkohle aus Kirschkernen mit Magnesium beschichtet
MACa	Pflanzkohle aus Marillenkernen mit Kalzium beschichtet
MAMg	Pflanzkohle aus Marillenkernen mit Magnesium beschichtet
P	Phosphor
PO ₄ -P	Phosphat-Phosphor
SBR	Sequencing-Batch-Reactor
SIG	Institut für Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Kurzfassung

Diese Arbeit zielt auf die Analyse ausgewählter Pflanzenkohlematerialien zu Phosphat-Rückhalt aus gereinigten Abwässern ab. Es werden magnesium- sowie kalziumbeschichtete Pflanzenkohlen aus Kirsch- und Marillenhartkernen auf ihre Phosphat-Adsorptionseigenschaften untersucht. Als Referenzmaterial dient FiltraP fast, der Firma Elos Aquarium Uk. Ein mineralisches Phosphat-Filtermaterial, welches in der Aquaristik Anwendung findet. In Laborversuchen wurden Adsorptionsisothermen ermittelt, zudem wurden Filtersäulenversuche im Labormaßstab mit einem Säulendurchmesser von 32 mm durchgeführt. Ablauf des Versuchs-SBR aus dem Wassertechnikum am Institut für Siedlungswasserbau diente dabei als Sorptivlösung. Die Phosphat-Ablaufkonzentration des SBR betrug während der Filterversuche ca. 5 mg/l. Es zeigte sich, dass die mit Magnesium beschichteten Materialien im Vergleich mit den Kalzium-Kohlen eine vielfach höhere Adsorptionskapazität aufweisen. Das für die Pyrolyse verwendete Ausgangsmaterial scheint eine untergeordnete Rolle bei der Adsorption von Phosphat aus Abwasser zu spielen, der Hartkernanteil von Steinobstkernen ist entsprechend der Versuchsergebnisse grundsätzlich geeignet.

Abstract

This thesis aims to analyze selected biochar materials in terms of an applicability for phosphate retention potential from wastewater. Magnesium as well as calcium coated biochar materials, originating from cherry and apricot pits, are examined on their adsorption characteristics for phosphate. Filtra P fast, from Elos Aquarium UK, serves as reference material. It is a mineral based phosphate filter material used in fishkeeping. In laboratory trials sorption isotherms were determined and filter column tests carried out in laboratory scale with column diameters of 32 mm. Effluent from a test SBR of the technical lab of the Institute of Sanitary Engineering was obtained as pretreated wastewater. The phosphate concentration of the SBR effluent amounted ca. 5 mg/l during the filter trials. It became apparent that the magnesium coated materials featured an adsorption capacity many times over the calcium coated biochar. The exact origin of material for the pyrolysis seems to have minor importance. Pits from stone fruits are generally suitable to be transformed to filter materials by pyrolysis and additional coating.

1. Einleitung

Neben der Nutzung von Pflanzenkohle als Brennmaterial entdeckte die Menschheit schon vor Jahrtausenden weitere sinnvolle Einsatzgebiete von Kohlematerialien. Pflanzenkohle fand beispielsweise in der Medizin, als Futterzusatz, Filtermaterial und nicht zuletzt Zuschlagsstoff bei Bodenconditionierung Anwendung (European Biochar Foundation 2012; Lehmann und Joseph 2015). In den letzten Jahrhunderten verlorengegangenes, traditionelles Wissen wird derzeit verstärkt wieder aufgegriffen, da konventionelle Methoden der Landwirtschaft der Moderne an ihre Grenzen stoßen. Es setzt eine Rückbesinnung auf ursprüngliche, nachhaltige Verfahren in der Bodenbearbeitung und Düngung ein. Die Erwartungen der Forschung an Pflanzenkohletechnologie sind hoch und die Ergebnisse könnten bei der Kreislaufführung von Nährstoffen, Bodenmelioration und auch zur Bekämpfung des Klimawandels eine Schlüsselrolle spielen.

Pyrolysierte Stoffe pflanzlichen Ursprungs bieten aufgrund ihrer morphologischen Beschaffenheit ein großes Potential zum Einsatz als Filtermaterial zur Adsorption von Nährstoffen. Diese Anwendung ließe sich auch in eine Kaskadennutzung von Pflanzenkohle eingliedern. Nach der Aufwertung eines minderwertigen pflanzlichen Abfallproduktes durch Pyrolyse werden in einer ersten Stufe wertvolle Nährstoffe adsorbiert, beispielsweise aus Abwässern. Anschließend wird die beladene Kohle auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgebracht und dient dort neben der Bodenconditionierung gleichzeitig als Dünger, da sich die zuvor adsorbierten Nährstoffe nach und nach lösen und in pflanzenverfügbar sind. Nebenbei wird der in der Kohle enthaltene Kohlenstoff wieder in den Boden eingetragen, was eine CO₂-Senke schafft.

Es stellt sich die Frage nach dem Ausgangsmaterial, welches sich zur Pyrolyse und Kaskadennutzung eignet. In der Literatur findet sich eine ganze Bandbreite von untersuchten und mehr oder weniger geeigneten Materialien. Die Auswahl reicht von abgenutzten Reifen, über Kokosnussschalen hin zu Seegras, um nur ein paar Beispiele zu nennen (Ahmad et al. 2014). Naheliegend ist die Verwendung von regional anfallenden, pflanzlichen Reststoffen, für die es keine weitere wirtschaftliche Verwertung gibt und welche in der Folge entsprechend günstig erhältlich sind. Das Ausgangsmaterial sollte lokal verfügbar sein, um Transportkosten gering und somit den CO₂-Ausstoß der gesamten Nutzungskaskade niedrig zu halten. In Österreich bietet sich die Verwendung von Steinobstkernen an. Jährlich fallen im Bundesgebiet ca. 1.000 t davon als Reststoff an (Geissler et al. 2007). Es gibt zwar mittlerweile bereits neuartige, alternative Nachnutzungskonzepte für die harte Kernschale, beispielsweise eignet sich Hartkerngranulat gut als Strahlungs-, Poliermittel (Mackwitz 2011) oder Peeling-Zuschlagsstoff in der Kosmetikindustrie (Geissler et al. 2007). Dennoch sind Steinobstkerne aufgrund der jährlich großen anfallenden Menge immer noch günstig verfügbar. Durch eine Aufwertung des Reststoffes mit anschließender Wertschöpfungskette ließe sich zudem die Gesamtwertschöpfung steigern.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Adsorption von Phosphor (P), speziell Phosphat-Phosphor (PO₄-P), mittels Pflanzenkohle aus Abwasser. P ist für alle Lebewesen ein essenzieller Nährstoff und wird in der industriellen Landwirtschaft in Form anorganischer Düngemittel eingesetzt. Da die Mineralienressourcen, in denen gebundener P in der Natur ausschließlich vorliegt, endlich sind und die Vorkommen zudem nur auf wenige Länder verteilt sind, ist es vorteilhaft P in kleineren Kreisläufen zu führen. Bei einem übermäßigen Austrag von Phosphat, gerade in aquatische Ökosysteme besteht zudem die Gefahr der Eutrophierung, da Phosphor in den meisten Gewässern der limitierende Nährstoff für das Pflanzenwachstum ist. Aus diesem Grund gilt es auch für Kläranlagen den Austrag von PO₄-P in den Vorfluter zu minimieren und es gelten in Österreich für alle Kläranlagen größer 1000 EW feste Ablaufgrenzwerte. Eine Reduzierung der Ablaufwerte lässt sich entweder durch eine chemische Fällung oder biologische Phosphoranreicherung im Klärschlamm sicherstellen. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von nachgeschalteten Phosphatfiltern. Vorteil hierbei ist, dass der Phosphor nach dem Abscheiden in pflanzenverfügbarer Form und nicht im

Klärschlamm mit sämtlichen weiteren, zum Teil umweltgefährdenden Stoffen vorliegt. Gerade für kleine Kläranlagen sind nachgeschaltete Filter im Gegensatz zu den beschriebenen technischen Verfahren oftmals besser geeignet, da keine wartungs- und preisintensive Steuer- und Regelungstechnik für den Betrieb nötig ist.

Das Projekt „KERNKASKADE“, wird aus Mitteln des Amtes der NÖ Landesregierung, Abteilung Wirtschaft, Tourismus und Technologie finanziert und vom Austrian Institute of Technology (AIT) geleitet. Im Rahmen des Projektes kooperiert das AIT verstärkt mit der Firma blue carex phytotechnologies GmbH mit dem Ziel eine Kreislaufnutzung von Steinobstkernen zu bewirken. Das Abfallprodukt soll mittels Pyrolyse aufgewertet, dann als P-Filtermaterial eingesetzt und nach erfolgter Beladung als alternative Düngemittel in der Landwirtschaft ausgebracht werden. Diese Arbeit ist Teil der Arbeitspaketes 4, in dem das PO₄-P Adsorptionspotential aus unterschiedlichen Quellen im Fokus steht.

2. Zielsetzung, Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird die Eignung des Einsatzes aus Steinobstkernen gewonnener Pflanzenkohle zur Phosphatentfernung aus Abwasser untersucht. Um die Materialien auf ihre Adsorptionseigenschaften zu untersuchen, wurde ein mehrstufiges Versuchsprogramm durchgeführt. Ein erster Schritt war dabei die Bestimmung von Adsorptionsisothermen für die zu untersuchenden Ausgangsmaterialien. Die Isothermen wurden für Lösungen mit ausschließlich $\text{PO}_4\text{-P}$, sowie für ein Mehrkomponentengemisch, in welches unterschiedliche Mengen an $\text{PO}_4\text{-P}$ zudosiert wurden, erstellt. Als Mehrkomponentengemisch kam hierbei Ablauf aus einer SBR-Versuchsanlage zum Einsatz. Mittels Durchlaufversuchen in Filtersäulen, ebenfalls mit SBR-Ablauf durchgeführt, wurden abschließend Grundlagen für die Dimensionierung von Phosphorfiltern mit den untersuchten Materialien abgeleitet. Die Ergebnisse wurden dann zur Bewertung der Materialien mit ähnlich durchgeführten Versuchen aus der Literatur verglichen.

Folgende Fragestellungen werden im Zuge dieser Arbeit abgehandelt:

- Eignen sich die untersuchten Pflanzenkohlen zur Adsorption von $\text{PO}_4\text{-P}$?
- Wie stark wird die Adsorptionsleistung der eingesetzten Materialien durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Ionen in einem Mehrkomponentengemisch beeinflusst?
- Wie verhalten sich die zu untersuchenden Materialien im praktischen Einsatz in einem Durchlauffilter?
- Welche Betriebsparameter und Filterdimensionen ergeben sich aus den Filterversuchen für einen Einsatz der untersuchten Materialien in einem Phosphorfilter?
- Ist ein Einsatz der zu untersuchten Pflanzenkohlen aus Steinobstkernen als Filtermaterial in der Praxis sinnvoll?

Gliederung der Arbeit:

Nach der Zielsatzung der Arbeit werden die theoretischen Grundlagen zu Pflanzenkohle, Phosphor und Adsorption näher erläutert, bevor das durchgeführte Versuchsprogramm beschrieben wird. Darauf folgt die Präsentation der Ergebnisse, welche im Anschluss interpretiert und eingeordnet werden, um am Schluss die wichtigsten Erkenntnisse zusammenzufassen.

3. Allgemeine Grundlagen

3.1 Phosphor

Phosphor ist ein für alle Lebensformen elementares Element. Bei zellulären Energieflüssen, als Bauelement der DNA, sowie als Baustoff von Zellwänden nimmt es eine Schlüsselrolle ein. Im Gestein der Erdkruste kommt es am häufigsten in Form von Phosphaten (PO_4^{3-}) vor (Oliveira et al. 2015). Phosphoreinträge aus anthropogenen Quellen wie Abwässern, Abfluss landwirtschaftlicher Flächen, und Deponiesickerwasser stellen die größte Gefahr für die eine Verminderung der Wasserqualität durch Eutrophierung dar. Um Ökosysteme zu schützen ist es wichtig, die eingetragene Phosphatfracht zu reduzieren und Methoden und Materialien zur Entfernung bzw. zum Recycling von Phosphor anzuwenden. (Kinga et al. 2007)

In Folge der fortschreitenden Industrialisierung der Landwirtschaft werden immer mehr Düngemittel auf Basis von Rohphosphaten auf die Äcker ausgetragen. Neben Stickstoff und Kalium gilt Phosphor als wichtigstes und nicht ersetzbares Element beim Pflanzenwachstum. Eine Kreislaufführung der Ressource ist in Österreich kaum ausgebildet, also ist die Republik, wie alle Staaten der EU, auf den Import des endlichen Rohphosphates zur Düngemittelherstellung angewiesen. Die sedimentären Lagerstätten sind ungleich auf der Erde verteilt, sodass die Staaten Marokko, China, Jordanien, Südafrika und die USA über mehr als 95 % der Rohphosphatreserven verfügen. Aus geologischer Sicht steht Phosphat vorerst in ausreichendem Maße zur Verfügung - ein sogenannter Peak Phosphor ist in naher Zukunft nicht zu erwarten. (Killiches 2013) Allerdings schützen einige Länder ihre Vorkommen aus strategischen Gründen, zudem befinden sich die Lagerstätten in teilweise geopolitisch instabilen Regionen und die aus sedimentären Lagerstätten stammenden Rohphosphate weisen oftmals hohe Konzentrationen an Schwermetallen und radioaktiven Stoffen auf. Die Qualität nimmt in der Regel mit Abnahme der Lagerstättenvorräte ab. (Egle et al. 2016) Es ist also langfristig sinnvoll eine politische und strukturelle Unabhängigkeit von Rohphosphat-Ressourcen anzustreben.

3.1.1 Phosphor im Abwasser

Ungefähr 1 kg Rohphosphat pro Einwohner wird jährlich über das Abwasser in kommunale Kläranlagen transportiert. Je nach Reinigungsleistung der Kläranlage landen davon 80 – 90 % im Klärschlamm. Wenn man diese „P-Quelle“ ausschöpfen würde, ließen sich bereits in etwa 50 – 60 % des jährlichen Bedarfs an Rohphosphat Österreichs decken. (Egle et al. 2016)

Phosphorkonzentrationen im häuslichen Abwasser können großen Schwankungen unterliegen. Typisch für kommunale Abwässer sind Werte im Bereich von 10 bis 20 mg P/l Gesamt-P (Huang et al. 2008). Phosphor liegt in kommunalen Abwässern zum Großteil als Orthophosphat (PO_4^{3-}) in gelöster Form vor, daneben tritt es in gebundener und partikulärer Form auf (Sedlak 2018). In Österreich müssen, der Größenklasse der Kläranlage (Tabelle 1) entsprechend, P-Ablaufgrenzwerte eingehalten werden. Diese sind in Tabelle 2 angegeben. (Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich 07.05.1996)

Um die Einhaltung dieser Ablaufgrenzwerte zu gewährleisten, finden im Wesentlichen drei Verfahren Anwendung. Biologische P-elimination, chemische Ausfällung von Phosphor, sowie der Einsatz von P-adsorbierenden Filtern.

Tabelle 1: Einteilung der Kläranlagen nach Größenklassen in Österreich (Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich 07.05.1996)

Größenklasse I	50 – 500 EW ₆₀
Größenklasse II	500 – 5.000 EW ₆₀
Größenklasse III	5.000 – 50.000 EW ₆₀
Größenklasse IV	> 50.000 EW ₆₀

Zusätzlich zu den Emissionsgrenzwerten können entsprechend der Qualitätszielverordnung Ökologie Oberflächengewässer (Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 29. März 2010) für jeden Vorfluter, bzw. jede Region, gesonderte Grenzwerte gelten.

Tabelle 2: Maximale Ablaufkonzentrationen Gesamt-P (berechnet als P) in Abhängigkeit der Größenklasse (Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich 07.05.1996)

	I	II	III	IV
Gesamt-P [mg/l]	-	2*	1	1

* gilt erst ab 1000 EW₆₀

3.1.2 P-Entfernung

3.1.2.1 Biologische Phosphorelimination (Bio-P)

Phosphor wird, wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben, zum Aufbau von Biomasse benötigt. Daher wird die P-fracht des Abwassers durch die Abscheidung von Überschussschlamm reduziert. Mikrobielle Feststoffe aus dem Klärschlamm enthalten 1.5 – 2 % Phosphor im Trockengewichtsanteil. Das hat bei einem BOD₅ von 120 mg/l und einem Trockengewichtsanteil des Klärschlammes von 0,6 g VSS/g (typische Werte) eine Reduktion der Konzentration gelösten Phosphors von 1 – 1,5 mg/l zur Folge. Für eine gezielte Entfernung des Phosphors muss also Biomasse aufgebaut werden, die einen höheren P-Anteil enthält. Dies geschieht im Wesentlichen durch die Schaffung von Bedingungen, bei denen Mikroorganismen unter „Stress“ geraten, und in der Folge, nach Aufheben der Bedingungen, erhöhte Phosphataufnahme aufweisen. Die Mikroorganismen, welche viel Phosphor aufnehmen können, werden in einem biologischen Selektor bevorteilt, indem sie bereits dort unter Stressbedingungen mehr Substrat aufbauen (Sedlak 2018). Bio-P Anlagen benötigen immer eine Schlammrückführung, anaerobe und aerobe Bereiche und eine damit zusammenhängende Prozessüberwachung. Folglich eignet sich eine biologische P-Elimination besonders für großtechnische Kläranlagen.

3.1.2.2 Chemische Ausfällung von Phosphor

Eine weitere Möglichkeit der Überführung von Phosphor in eine partikuläre und damit mechanisch abscheidbare Form, ist die chemische Fällung. Diese erfolgt meist, wenn die Ablaufgrenzwerte der Kläranlage für Phosphor durch physikalische Sedimentation (*Primärschlamm*) und biologische Abwasserreinigung nicht eingehalten werden können. Phosphatfällung beruht auf der Bildung schwerlöslicher Orthophosphate durch Fällmittelzugabe. Als Fällmittel kommen hierbei die Salze der Metalle Kalzium, Aluminium, und Eisen zum Einsatz. Die Entfernung der ausgefällten Phosphate erfolgt mittels feststoffabscheidender Technologie, also Sedimentation, Membranfiltration oder Ähnlichem, gemeinsam mit dem Primärschlamm (vorgeschaltete P-Fällung) oder Überschussschlamm (Simultanfällung). (Sedlak 2018)

3.1.2.3 Phosphorfilter

Die beiden zuvor beschriebenen Möglichkeiten zur P-Abscheidung haben einen hohen technologischen Aufwand gemeinsam. Zudem liegt Phosphor am Ende der Abscheidung aus dem Abwasser in gebundener, teilweise schwer löslicher Form, gemeinsam mit umweltschädigenden Stoffen, beispielweise Schwermetallen, im Klärschlamm oder deren Asche vor. Es bedarf weiterer Verfahren, um den Phosphor wieder in der Landwirtschaft als Düngemittel in pflanzenverfügbarer Form einsetzen zu können und den Kreislauf zu schließen. Eine alternative Möglichkeit den Phosphor aus dem Abwasser zu entfernen besteht im Einsatz eines nachgeschalteten Filters. In diesem wird dem Ablauf nach der eigentlichen Abwasseraufbereitung das überschüssige Phosphor gezielt entzogen. Dies ist vor allem auf kleinen Anlagen eine geeignete Möglichkeit zur Reduktion des P-Austrages in den Vorfluter zu sein, da hierbei keine aufwendige Regelungs- und Steuerungstechnik installiert werden muss. Zudem besteht die Möglichkeit, den Phosphor ohne Chemikalieneinsatz in pflanzenverfügbarer Form, zu entziehen, was das Verfahren kostengünstiger, besonders im Hinblick auf die Rückgewinnung des Phosphors machen kann.

Als Materialien zur P-Filtration können natürliche Materialien, industrielle Nebenerzeugnisse oder speziell für zum Zweck der P-Elimination, künstlich hergestellte Filtermaterialien eingesetzt werden (siehe Tabelle 3).

Der wichtigste Prozess bei einer P-Filtration ist die Adsorption an der Materialoberfläche bzw. innerhalb der Poren. Folglich ist das Adsorptionsverhalten des eingesetzten Filtermaterials gegenüber dem abzuscheidenden Stoff ausschlaggebend für den Abscheidegrad des eingesetzten Filters. (Hylander et al. 2006) Das Adsorptionsverhalten wird üblicherweise mittels Adsorptionsisothermen beschrieben (siehe auch Abschnitt 3.2).

Tabelle 3: Materialien, welche als Filtermedium bei Phosphatadsorption Anwendung finden (Cucarella 2007)

Natürliche Materialien	Industrielle Nebenerzeugnisse	Künstlich hergestellte Filtermaterialien
<ul style="list-style-type: none">• Bauxite• Eisenreiche Sande• Kalkgestein• Schiefergestein• Muschelsand• Wollastonit• Siedegestein• Pflanzenkohle	<ul style="list-style-type: none">• Schlacke aus Hoch- oder Lichtbogenöfen• Flugasche• Rotschlamm	<ul style="list-style-type: none">• Filtralite® P (LECA)• Nordkalk Filtra P• Polonite® (Nordkalk)• UTELITE™ (LWA)

3.1.3 Phosphorrecycling aus Abwasser

Der Phosphor aus dem Klärschlamm ließe sich technisch bis zu 90 % recyceln, aufgrund der Eigenschaften des Schlammes allerdings nur unter hohem Ressourcenaufwand und mittels komplexer Technologien. In der Folge ist je nach Verfahren mit Kosten von über 9 € (metallurgisch), über 10 € (nasschemisches Leaching) bzw. über 20 € (nassoxidative Verfahren) pro Kilogramm gewonnenen P zu rechnen, was weit über dem Marktpreis von Rohphosphat (< 1 €/kg P, Stand 2019) liegt. (Egle et al. 2016)

Auch aus Klärschlamm-Asche lässt sich durch weiterführende Verfahren Phosphat rückgewinnen. Allerdings muss der vorgetrocknete Klärschlamm dazu zunächst in einer Monoverbrennungsanlage verbrannt werden, um eine Anreicherung des Phosphors in der Asche zu erreichen. Die wichtigsten Aufbereitungsverfahren sind hierbei Bioleaching,

nasschemische Extraktion sowie weitere nasschemische Verfahren. Im Vergleich der Kosten kommen die Recyclingverfahren aus Klärschlammasche dem derzeitigen Rohphosphatpreis näher als die aus Klärschlamm. Egle et al (2016) geben als Kosten 4-6 €/kg P für nasschemische Verfahren und 1-2 €/kg P für thermochemische Verfahren für die Rückgewinnung von P aus Abwasser an. Allerdings werden bei diesen Preisen die möglichen Erlöse aus sich ergebenden, teilweise wertvollen Nebenprodukten noch nicht beachtet. Deshalb werden derzeit besonders den Verfahren zur P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche die besten Voraussetzungen im Hinblick auf eine weitgehende Nutzung des vorhandenen P-Potenzials aus dem Abwasser eingeräumt. (Egle et al. 2014)

Eine weniger technisch aufwendige Möglichkeit des Recyclings von Nährstoffen aus Abwasser ist der direkte Auftrag von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzten Flächen. Die Klärschlammausbringung ist allerdings höchst umstritten und ein generelles Verbot wird in Österreich immer wieder diskutiert. Hintergrund sind insbesondere die neben den Nährstoffen im Schlamm enthaltenen Schwermetalle und zum Teil unbekannte und nicht geregelte Schadstoffe, wie beispielsweise Antibiotikarückstände und Mikroplastik (Roskosch und Heidecke 2018). In Österreich besteht bereits ein generelles Ausbringungsverbot von unbehandeltem Klärschlamm in den Bundesländern Triol, Salzburg und Wien. In den anderen Bundesländern gibt es saisonale Einschränkungen der Ausbringung durch die Nitrat-Aktionsprogramm-Verordnung.

Es existieren bereits Studienergebnisse, bei denen Verwerter und Anwender von Düngemittelprodukten aus recyceltem P befragt wurden. Jedlehauser et al. (2015) kommen nach einer qualitativen Umfrage unter Biobauern zu dem Schluss, dass für die Akzeptanz von recyceltem P-Dünger aus Abwasser und Klärschlamm(asche) die untersuchten Kriterien in unterschiedlichem Maße relevant sind. Am bedeutendsten wird die Schadstofffreiheit der Düngeprodukte gewertet, an zweiter Stelle steht die Wirkung. Der Preis des Produktes scheint für die befragte Gruppe weniger ausschlaggebend, er steht im Ranking an sechster Stelle. Es lässt sich schlussfolgern, dass nicht allein wirtschaftliche Aspekte ein P-Recycling aus Abwasserströmen und Wiederverwendung als Dünger entscheidend sind, sondern für bestimmte Zielgruppen besonders die Qualität des Düngers im Vordergrund steht.

3.2 Adsorption

Als Adsorption wird ein Phasenübergangsprozess aus einer fluiden Phase (gasförmig oder flüssig) bezeichnet. Dabei wird ein chemischer Stoff aus der fluiden Phase an der Oberfläche einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes angereichert (Abbildung 1). Bei der Wasseraufbereitung haben sich Adsorptionsprozesse zur Entfernung einer Vielzahl von Stoffen bewährt. Beispiele für Stoffgruppen, die sich gut mittels Adsorption aus der wässrigen Phase entfernen lassen, sind Schwermetalle, Farbstoffe, Huminstoffe, Kohlenwasserstoffe sowie Arzneimittelrückstände. Da Adsorption an Oberflächen stattfindet, ist die Größe der Oberfläche ein Schlüsselparameter für Adsorbentien. Daher sind geeignete Adsorbentien meist poröse Materialien mit einer Gesamtoberfläche zwischen $10^2 - 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei die äußere (sichtbare) Oberfläche im Vergleich zur Gesamtfläche meist klein und von untergeordneter Bedeutung ist. (Worch 2012)

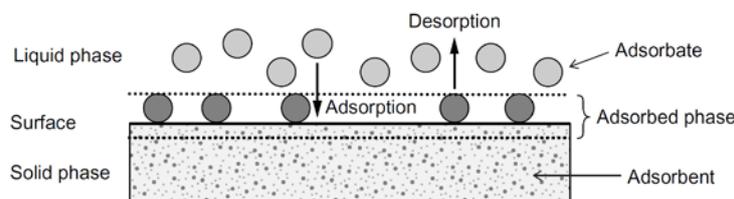


Abbildung 1: Modell und Begrifflichkeiten der Adsorption (Worch 2012)

3.2.1 Adsorptionsisothermen

Die Gleichgewichtskonzentration zwischen den beiden Phasen und die mathematische Beschreibung dieser sind zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen von entscheidender Bedeutung. Die Gleichgewichtskonzentration für einen Stoff hängt nicht nur von nicht ausschließlich von Adsorbens und Adsorbat, sondern auch Randbedingungen, wie Temperatur, pH-Wert und gleichzeitig vorhandenen Stoffen ab. Adsorptionsisothermen sind Modelle, die die Beladung eines Adsorbens in Abhängigkeit der Äquivalenzkonzentration bei konstanter Temperatur zu beschreiben. (Worch 2012)

Zwei wichtige Isothermen-Modelle für Einzelstoffe (keine Stoffgemische) sind die nach Langmuir und Freundlich. Auf deren experimentelle Bestimmung soll im Folgenden eingegangen werden.

3.2.1.1 Langmuirisotherme

In der Adsorptionstheorie nach Langmuir wird davon ausgegangen, dass ein Adsorbens über eine limitierte Anzahl an „Plätzen“ zur Adsorption verfügt und diese irgendwann gänzlich belegt sind. Das heißt, dass auch bei weiter steigender Äquivalenzkonzentration keine höhere Beladung möglich ist. Die Gleichung der Langmuirisotherme lautet:

$$q_e = \frac{q_0 * b * c_e}{1 + b * c_e} \quad [1]$$

Dabei sind b und q_0 die Isothermenparameter, q_e die Beladung des Adsorbens und die c_e die Äquivalenzkonzentration. q_0 stellt gleichzeitig die Maximalbeladung nach dem Modell dar, welcher sich die Funktion asymptotisch annähert. Zur Bestimmung der Isothermengleichung wird die obenstehende Gleichung linearisiert und der Quotient aus c_e und q_e gegen c_e aufgetragen. Es ergibt sich die folgende lineare Funktion aus Umstellung der ursprünglichen Gleichung, aus welcher sich die Isothermenparameter ermitteln lassen.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bq_0} + \frac{c_e}{q_0} \quad [2]$$

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen und sich ergebenden Äquivalenzkonzentrationen werden dazu in ein Diagramm gegeben. Aus einer durch die Punkte angenäherte Gerade mit der Grundform $y = mx + n$ lassen sich nun die unbekannt Parameter b und q_0 bestimmen und in die Langmuirisothermengleichung einsetzen. (Worch 2012)

3.2.1.2 Freundlichisotherme

Die Adsorptionstheorie nach Freundlich beschreibt im Gegensatz zu Langmuir keinen absoluten Sättigungszustand. Jedoch besteht der Zusammenhang, umso mehr Teilchen sorbiert sind, umso unwahrscheinlicher wird eine weitere Adsorption. Die Funktion ist eine Potenzfunktion, deren Kurve mit steigender Beladung abflacht. Sie lautet in ihrer Grundform:

$$q_e = K_F * c_e^n \quad [3]$$

K_F und n sind dabei die Freundlichkoeffizienten. Um diese zu ermitteln wird die Funktion logarithmiert. Es ergibt sich folgende Gleichung entsprechend der Logarithmusgesetze:

$$\log q_e = \log K_F * n \log c_e \quad [4]$$

In einem Diagramm mit logarithmischer Achsenskalierung können nun die Ergebnisse von Adsorptionsversuchen unterschiedlicher Startkonzentrationen aufgetragen werden. Durch

diese Punkte lässt sich eine Gerade legen, aus deren Parametern sich die gesuchten Koeffizienten ermitteln lassen. (Worch 2012)

3.3 Pflanzenkohle

3.3.1 Einführung und Begrifflichkeiten

Pflanzenkohle ist ein multifunktionelles Material und lässt sich sehr vielfältig einsetzen. CO₂-Sequestrierung, Bodenmelioration, Immobilisierung von Schadstoffen und nicht zuletzt der Einsatz als Filtermaterial in der Wasseraufbereitung sind potenzielle Einsatzgebiete pyrolysierten organischen Materials. Da die aufgezählten Themenfelder in den vergangenen Jahren ohnehin verstärkt in den Fokus der Wissenschaft geraten sind, hat auch das Interesse und die Forschung zu Pflanzenkohle stark zugenommen (Ok 2016).

Potenzielle Einsatzgebiete von Pflanzenkohle:

- Wasserspeicher – durch hohe Wasserspeicherkapazität
- Klimaschutz – durch Kohlenstoffsequestrierung
- Umweltschutz – durch Immobilisierung umweltgefährdender Stoffe
- Adsorptionsmaterial – durch große Oberfläche, Oberflächenladung
- Bodenmelioration – durch Verbesserung der Wasser- und Luftverfügbarkeit

Eine ausführlichere Übersicht der Anwendungsbereiche für die Pflanzenkohle aufgrund ihrer Eigenschaften denkbar sind, ist in Abbildung 2 dargestellt.

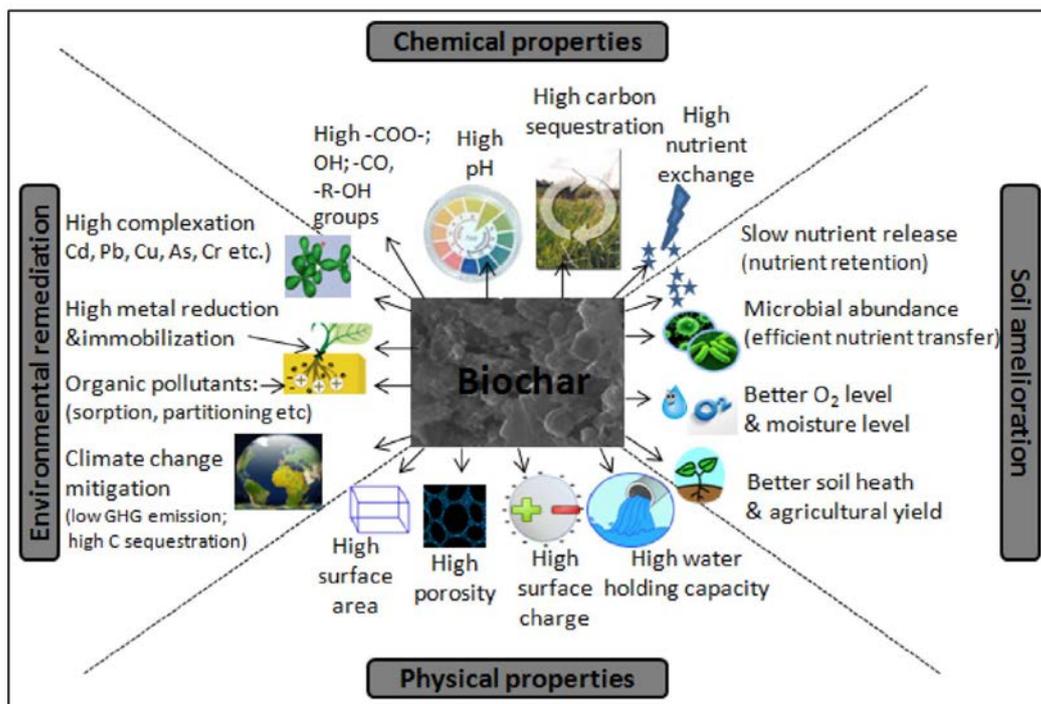


Abbildung 2: Charakteristik und Anwendungsgebiete für Pflanzenkohle (Oliveira et al. 2017)

Eine einheitliche Definition für Pflanzenkohle lässt sich in der Literatur nicht finden. Entsprechend des Herstellungsverfahrens, der Anwendung, dem Ausgangsstoff sowie der Qualität der Kohlen haben sich verschiedene Begriffe etabliert. In englischsprachiger Literatur wird häufig der Begriff ‚biochar‘ für Pflanzenkohlen verwendet, wobei dabei bereits der Einsatz von organischer Substanz als Ausgangsmaterial zur Bodenverbesserung und C-Sequestrierung impliziert wird. Um nicht den Eindruck zu vermitteln, dass es sich um ein bio-zertifiziertes Produkt handelt, hat sich im deutschen Sprachraum statt ‚Biokohle‘ der Begriff ‚Pflanzenkohle‘ durchgesetzt (Haubold-Rosar, M., Heinkele, T., Rademacher, A. 2016).

Im *Biochar Certificate* der europäischen Biochar Foundation wird Pflanzenkohle wie folgt definiert:

„Pflanzenkohle ist ein heterogenes Material, das durch Pyrolyse aus nachhaltig gewonnenen Biomassen hergestellt wird und vorwiegend aus polyaromatischen Kohlenstoffen und Mineralien besteht. Die Anwendung von Pflanzenkohle führt zu Kohlenstoffsenken, ihre Verbrennung zur Energiegewinnung wird ausgeschlossen.“ (European Biochar Foundation 2012)

Diese Definition stimmt im Wesentlichen mit den im Zuge dieser Arbeit verwendeten Kohlen und dem Projekthintergrund überein, daher wird der Begriff Pflanzenkohle verwendet.

3.3.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Durch eine komplexe und heterogene chemische und physikalische Zusammensetzung eignet sich Pflanzenkohle hervorragend als Werkstoff zur Schadstoffadsorption. Es lässt sich keine einheitliche Zusammensetzung aller Pflanzenkohlen definieren, diese ist größtenteils vom Ausgangsmaterial und den gewählten Pyrolysebedingungen abhängig. Typischerweise werden Pyrolysetemperaturen zwischen 300 und 800 °C zur Bearbeitung gewählt. Das pyrolysierte Material besteht allgemein hauptsächlich aus Kohlenstoff, welcher in aromatischen Ringen angeordnet ist. Allerdings sind die Ringe in weniger geordneter und einheitlicher Struktur als in Graphit vorliegend. Die Kohlenstoffketten bilden ein unregelmäßiges Cluster und schließen O- und H-Moleküle mit ein. Typischerweise sind nicht zusätzlich aktivierte Pflanzenkohlen heterogen karbonisiert und weisen in ihrer Struktur karbonisierte und nichtkarbonisierte Bereiche auf. Auch anorganische Stoffe wie Ca, Mg, K sowie anorganisches Karbonat sind in pyrolysierten Kohlen pflanzlichen Ausgangsmaterials enthalten. (Lehmann und Joseph 2015)

Die Oberfläche von Pflanzenkohle weist häufig eine hohe Dichte positiv und negativ geladener Carboxylgruppen auf, welche aus der oberflächlichen Oxidation während des Pyrolyseprozesses resultieren. Diese Eigenschaft, zusammen mit der zerklüfteten Struktur und vielfältigen Beschaffenheit des Materials sorgen dafür, dass sich Pflanzenkohle gut als Filtermaterial eignet. (Ok 2016)

3.3.3 Modifikation von Pflanzenkohle

Wie bereits erwähnt lassen sich die Eigenschaften und damit auch die Adsorptionskapazität pyrolysierter Pflanzenmaterialien über die Pyrolysebedingungen, sowie einer nachträglichen Oberflächenbehandlung beeinflussen. Für die Pyrolysetemperatur gilt allgemein, dass bei Zunahme der Temperatur der Ertrag der Kohle und Kationenaustauschkapazität ab- und im Gegenzug spezifische Oberfläche, C-, Mg- und K-Gehalt zunehmen. (Lehmann und Joseph 2015)

Eine gezielte Modifikation der Materialeigenschaften lässt sich über einen zusätzliche Behandlungsprozess vor oder nach der Pyrolyse erreichen. Solche modifizierten Pflanzenkohlen (im Englischen: "engineered biochar") werden vor allem eingesetzt um die Adsorption anorganischer Wasserinhaltsstoffe, insbesondere Anionen oder Metallkationen, zu erhöhen. Durch gezielte Behandlungen werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie Größe der Oberfläche oder deren Struktur und Ladung angepasst. Allgemein wird zwischen einer reinen Aktivierung der Kohle und der Schaffung von Verbundmaterialien, vor allem durch Beschichtung der Kohleoberfläche, unterschieden.

In der Literatur werden physikalische und chemische Aktivierungsverfahren beschrieben. Ein physikalisches Verfahren ist die Wasserdampfaktivierung. Dabei wird die Kohle nach der Pyrolyse mit heißem Wasserdampf behandelt, mit dem Ziel insbesondere die Porosität zu erhöhen. Durch den heißen Dampf werden Unreinheiten wie beispielsweise unvollständig pyrolysierte Bereiche entfernt. Unter einer chemischen Aktivierung versteht man eine der

Pyrolyse nachgeschaltete Behandlung mit Basen oder Säuren. Auch dadurch werden nicht vollständig pyrolysierte, organische Materialreste entfernt und die Porosität erhöht. (Sizmur et al. 2017)

Eine weiterführende Behandlung der Kohlen ist die Imprägnierung oder Beschichtung der Materialoberfläche beispielsweise mit Metalloxiden (Li et al. 2016), Tonmineralien (Yao et al. 2014), Graphen-Oxid (Shang et al. 2016) bis hin zu komplexen organischen Verbindungen, wie Chitosan (Cui et al. 2016) oder Mikroorganismen (Frankel et al. 2016). Versuche mit Metalloxidbeschichtungen sind in der Literatur vielfach zu finden. Die beschriebenen Möglichkeiten der Nachbehandlung von Pflanzenkohle sind in Abbildung 3 visualisiert.

Unbehandelte Pflanzenkohle hat, wie schon zuvor beschrieben, in Folge einer hohen Porosität eine große Oberfläche und weist in der Regel eine negative Oberflächenladung sowie einen niedrigen pH-Wert auf. Diese Eigenschaften sorgen für eine hohe Kationen-Sorption. Durch elektrostatische Anziehungskräfte und eine Ausfällung der Kationen mit den in der Asche enthaltenen Mineralienkomponenten erfolgt eine Adsorption der Kationen an oxidierten, funktionellen Gruppen. Gegenüber umweltgefährdenden Anionen, wie NO_3^- , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} weisen unbehandelte Pflanzenkohlen in der Regel keine hohe Adsorptionskapazität auf. Mittels Beschichtung der Materialien mit Metalloxid lässt sich dieser Eigenschaft allerdings beeinflussen. Durch die aus der Beschichtung resultierende positive Oberflächenladung lassen sich mittels Pflanzenkohle auch zuvor genannte Anionen adsorbieren. Die Kohle dient dabei als poröses Kohlenstoffgerüst, in das Metalloxid einlagert wird, wodurch sich die Materialoberfläche zudem weiter vergrößert. (Beesley et al., 2015)

Eine sehr außergewöhnliches, innovatives Konzept der Modifikation wurde von Yao et al. (2013) untersucht. Während des Biomasseaufbaus von Tomatenpflanzen wurde Magnesium und Kalzium mittels Bioakkumulation in den Pflanzen angereichert. Das Pflanzengewebe wurde direkt zu Pflanzenkohle verarbeitet und wies ohne zusätzliche Beschichtung höhere P-Adsorption als Material ohne gezielte Anreicherung auf.

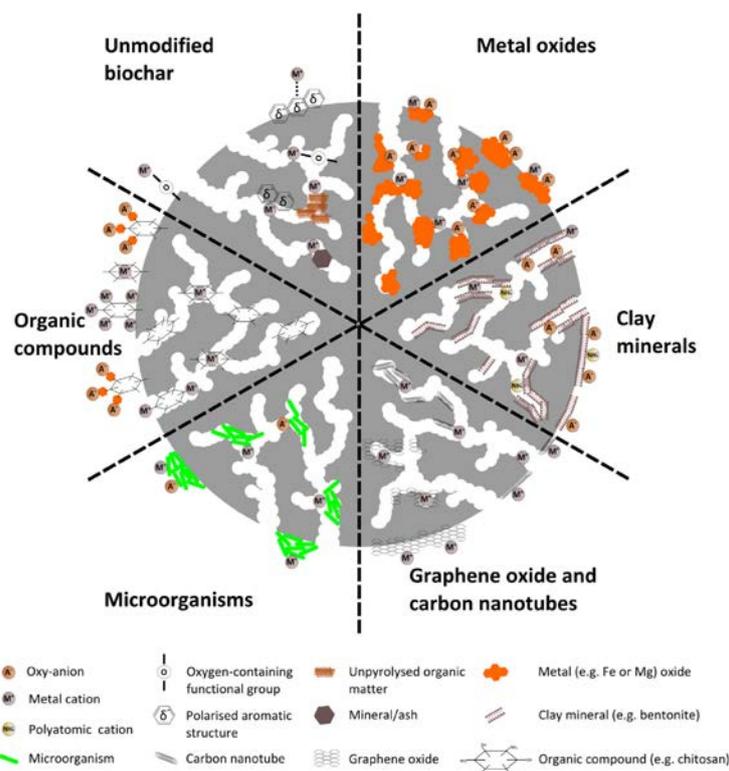


Abbildung 3: Modell von Pflanzenkohle mit unterschiedlicher Oberflächenbehandlung und Adsorptionsmechanismen (Sizmur et al. 2017)

3.3.4 Pflanzenkohle in der Abwasseraufbereitung

Abwasseraufbereitung wird immer häufiger mit einer Rückgewinnung von Ressourcen verbunden. Auch alternative Aufbereitungstechnologien, wie der Einsatz von Pflanzenkohle werden vermehrt auf eine Eignung untersucht. (Tan et al. 2015). Abbildung 4 verdeutlicht die einzelnen Schritte und Potentiale eines Kreislaufkonzepts von Pflanzenkohle. Zudem wird erneut die Vielfalt der denkbaren Anwendungen des Materials Pflanzenkohle aufgezeigt.



Abbildung 4: Kreislaufkonzept zur Nutzung von Pflanzenkohle (Tan et al. 2015)

Nach Untersuchungen des COD, der Schwebstoffe, sowie dem Gesamt-Phosphor und Gesamt-Stickstoff bei der Aufbereitung kommunalen Abwassers mittels Pflanzenkohlefiltern kommen Manyuchi et al. (2018) zu dem Schluss, dass das Material eine attraktive Option für sowohl die Abwasseraufbereitung als auch die Nährstoffrückgewinnung darstellt. Der COD konnte mittels Pflanzenkohlefilter um 90 %, der TKN um 64 % und der Gesamt-P um 78 % reduziert werden. Zu einem ähnlichen Resultat kommen Yao et al. (2011) bei der Untersuchung der P-Entfernung aus der wässrigen Phase mittels Pflanzenkohle aus Faulrückständen von Zuckerrüben. Die getestete Pflanzenkohle ist ein vielversprechendes Adsorbensmaterial, welches zur Entfernung von P aus wässrigen Lösungen oder auch zur Verminderung von P-Auswaschungen aus gedüngten Böden eingesetzt werden kann. Zudem enthält die P-beladene Kohle eine Vielzahl wertvoller Nährstoffe und kann somit als Düngemittel eingesetzt werden (Yao et al. 2011). Ghezzehei et al. (2014) untersuchten eine Verwendung von Pflanzenkohle aus Biomasseüberschüssen zum Rückhalt von Nährstoffen aus Molkereiabwasser mit vielversprechendem Ergebnis. Der Einsatz von Pflanzenkohletechnologie auf Molkereifarmen könne eine ökonomische Lösung zur Entsorgung organischer Reststoffe und der Reduzierung der ausgetragenen Nährstofffrachten darstellen und dabei dem Nährstoffhaushalt sowie der Kohlenstoffsequestrierung im Boden zuträglich sein. Es ließen sich gleichzeitig mehrere offene Systeme zu Kreisläufen schließen (Ghezzehei et al. 2014). Auch ein Einsatz von Pflanzenkohle in Pflanzenkläranlagen wurde bereits getestet und auch hier zeigen sich Vorteile gegenüber Anlagen ohne Pflanzenkohle. Es kam dabei unbehandelte Pflanzenkohle aus Eichenholz und synthetisch hergestelltes Abwasser zum Einsatz. Die beste Reinigungsleistung wies eine Anlage auf, welche mit Pflanzenkohle ausgestattet war. Der COD konnte um 91,3 %, Gesamt-Stickstoff um 58,3 % und PO₄-P um 68,1 % reduziert werden. Es wird abschließend ein Einsatz der getesteten Systeme zur Sekundärreinigung häuslicher Abwässer nahegelegt (Gupta et al. 2016). Chen et al. (2011) untersuchten die gleichzeitige Entfernung organischer Schadstoffe und Phosphat aus Abwasser mittels magnetischer Pflanzenkohlen, die aus Biomasseabfall stammte. In Bezug auf Phosphat zeigten die magnetischen Kohlen ein deutlich höheres

Adsorptionspotential. Eine Konkurrenz zwischen organischen Schadstoffen und $\text{PO}_4\text{-P}$ konnte nicht nachgewiesen werden. Das Adsorbens kann durch die Magnetisierung hervorragend aus der wässrigen Phase entfernt werden.

Adsorption anorganischer Stoffe durch Pflanzenkohle erfolgt aufgrund folgender Prozesse:

1. stöchiometrischer Ionenaustausch:

Ionenaustausch erfolgt mit den zahlreichen funktionellen Gruppen, die sich auf der Oberfläche der Pflanzenkohle befinden. Nach Gomez-Eyles et al. (2013) hängt die Kationenaustauschkapazität bei unbeschichteten Pflanzenkohlen, neben dem verwendeten Ausgangsmaterial, vor allem von der Pyrolysetemperatur ab. Ein Maximum der Kationenaustauschkapazität konnte zwischen 350 und 400 °C festgestellt werden. Der Ionenaustausch basiert maßgeblich auf dem Vorkommen der Kationen Na^{2+} , K^+ , Ca^{2+} sowie Mg^{2+} . (Uchimiya et al. 2010; Sizmur et al. 2017)

2. Elektrostatische Anziehung:

Elektrostatische Anziehung tritt zwischen positiv geladenen Ionen im Wasser und den freien Elektronen der aromatischen Gruppen auf der Oberfläche von kohlenstoffhaltigen Pflanzenkohlen durch Van der Waals Kräfte auf (Harvey et al. 2011). Unbehandelte Pflanzenkohlen verfügen in der Regel über eine negative Oberflächenladung. Im Unterschied zur chemischen Adsorption werden dabei keine Kationen oder Protonen frei. (Sizmur et al. 2017)

3. Oberflächenniederschlag:

Eine Ausfällung anorganischer Stoffe als unlösliches Salz kann an der Oberfläche von Pflanzenkohle mit hohem Mineralgehalt auftreten oder durch gezielte Beschichtung der Materialien verstärkt werden. (Sizmur et al. 2017)

Auffällig ist, dass es bisher trotz zahlreicher, vielversprechender Versuche im Labormaßstab keinerlei Angaben zu großflächigen Feldversuchen zur Anwendung von Pflanzenkohlefiltern bei der Abwasseraufbereitung gibt. Hinderlich können dabei neben rechtlichen Hürden die Kosten für die Pyrolyse des Ausgangsmaterials sein. Nach Vochozka et al. (2016) sind die Preise für kommerzielle Pyrolysestoffe trotz Technologiefortschritten immer noch hoch. Als Ursache dafür werden eine hohe Nachfrage der Produkte und zu wenige Produktionsstätten angegeben. Zudem ist Pflanzenkohletechnologie in der Landwirtschaft noch weitgehend unbekannt.

4. Material und Methoden

4.1 Untersuchte Filtermaterialien

Die zu untersuchenden, aus dem Hartkernanteil von Steinobst gewonnenen, Pflanzenkohlematerialien wurden vom AIT in Tulln aufbereitet und zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um bei 450 °C pyrolysierte Kirsch- und Marillenkerne, die jeweils mit Calciumhydroxid sowie Magnesiumhydroxid beschichtet wurden. Die Beschichtung erfolgte vor der Pyrolyse. Die Materialien wurden unverändert in den jeweiligen, nachfolgend geschilderten Versuchen eingesetzt. Die untersuchten Pflanzenkohlematerialien sind in Tabelle 4 aufgelistet. Folgend werden die Materialien mit den in der Tabelle aufgeführten Abkürzungen bezeichnet.

Tabelle 4: Pflanzenkohlematerialien und Abkürzungen

Material	Abkürzung
Kirschkernkohle magnesiumbeschichtet	KIMg
Kirschkernkohle kalziumbeschichtet	KICa
Marillenkernkohle magnesiumbeschichtet	MAMg
Marillenkernkohle kalziumbeschichtet	MACa

Zusätzlich zu den vier beschichteten Pflanzenkohlen wurde als Referenzmaterial FiltraP fast, der Firma Elos Aquarium Uk untersucht, welches in der Aquaristik zur Phosphorentfernung eingesetzt wird. Die morphologischen Eigenschaften des Referenzmaterials unterscheiden sich in vielerlei Hinsicht zu den Kohlematerialien, so weist FiltraP fast beispielsweise eine höhere Dichte und geringeren Korndurchmesser auf. In Abbildung 5 ist ein Kohlematerial dargestellt, in Abbildung 6 das Referenzmaterial.

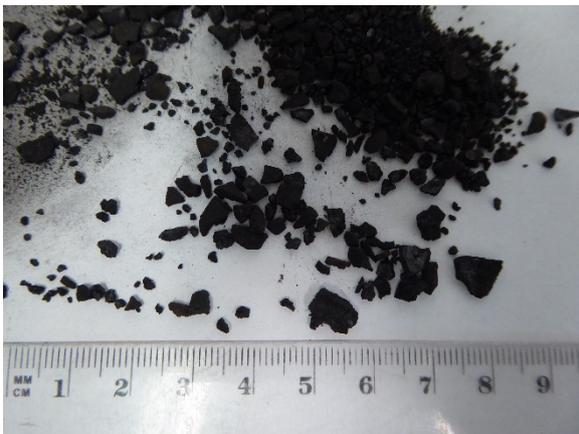


Abbildung 5: KICa mit Zentimetermaß

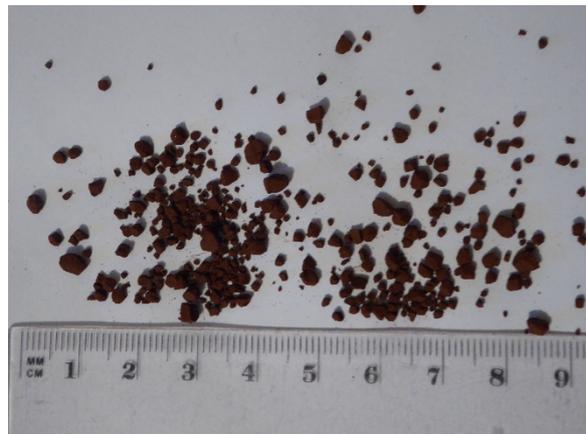


Abbildung 6: FiltraP fast mit Zentimetermaß

Die Eignung der Filtermaterialien wurde in mehreren Schritten und unterschiedlichen Versuchsaufbauten untersucht. Zunächst wurden Adsorptionsisothermen mit Reinstwasser, sowie SBR-Ablauf erstellt. Anschließend wurden Filtersäulenversuche mit nicht weiter modifiziertem SBR-Ablauf durchgeführt. Eine Rückspülung oder anderweitige Filterreinigung wurde nicht untersucht, da dies dem Ziel des Projektes nicht dienlich wäre. Die vollständig beladenen Filtermaterialien sollen in der Folge in der Landwirtschaft als Dünger und zur Bodenmelioration Anwendung finden. Die Versuche wurden in den Laborräumlichkeiten des

SIG durchgeführt und dauerten über einen Zeitraum von vier Monaten, von Anfang März bis Ende Juni 2019, an. Im Folgenden werden die Versuchsdurchführungen detailliert erläutert.

4.2 Vorversuch Adsorptionsisothermen

Um das Adsorptionspotential und -verhalten der Materialien bezüglich $\text{PO}_4\text{-P}$ grundsätzlich zu charakterisieren und ungefähre Größenordnungen der Beladung abschätzen zu können, wurden zwei Vorversuchsreihen mit unterschiedlicher $\text{PO}_4\text{-P}$ -Startkonzentration durchgeführt. Die Vorversuche sollten weiters dazu dienen die Kinetik der Adsorption zu erfassen, um eine geeignete Schütteldauer für die Versuche zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen festzulegen. Grundlage für die in der Folge beschriebenen, gewählten Versuchsparameter bildete das im DVGW Arbeitsblatt W 240 erläuterte Vorgehen zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen für Aktivkohle (DVGW 1987).

Die verwendete Sorptivlösung wurde mittels Verdünnung aus Reinstwasser und mit Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4) hergestellter Stammlösung gewonnen. Es wurden Startkonzentrationen $c_1 = 61 \text{ mgPO}_4\text{-P/l}$ und $c_2 = 10 \text{ mgPO}_4\text{-P/l}$ eingestellt. Für einen Versuchsdurchlauf wurden 2 mg (mit 1%iger Genauigkeit eingewogen) jeden Materials einem Liter Lösung beigemischt. Als Probegefäße wurden hierbei zuvor gereinigte 2 l-Plastikflaschen verwendet. Die entstehende Suspension wurde auf einem Kreisschüttler mit einer eingestellten Frequenz von 180 U/min geschwenkt, wobei die Kohlepartikel in Schwebelage gehalten wurden. Die Probenahme erfolgte stündlich über acht Stunden (ein Laborarbeitstag), sowie letztmalig 24 Stunden nach Versuchsstart. Dabei wurden jeweils exakt zehn Milliliter mit einer Pipettierhilfe entnommen, nachdem die Kohlepartikel sedimentiert, bzw. aufgeschwommen waren. Die durch die Probenahme entstehende Volumenreduktion wurde dabei nicht ausgeglichen, sodass sich das Volumen der Lösung bis zum Ende des Versuches um 120 ml in jedem Versuchsbehälter verminderte. Nach jeder Probenahme wurden die Proben umgehend filtriert ($0,45 \mu\text{m}$) und im Kühlraum bis zur Analyse im Anschluss an die letzte Probenahme in Glasflaschen gelagert. Es erfolgte ein Doppelansatz des Versuches, das heißt jede Sorptivkonzentration wurde in zwei Versuchsbehältern eingestellt und mit Kohle versetzt. Beide Messwerte der zum gleichen Zeitpunkt entnommenen Proben wurden am Schluss gemittelt, sofern sie plausibel waren.

4.3 Adsorptionsisothermen mit Reinstwasser

Aus den Ergebnissen der in Abschnitt 4.2 geschilderten Vorversuche wurden die wesentlichen Versuchsparameter zur Erstellung der Adsorptionsisothermen festgelegt. Beachtung fand des Weiteren das bereits erwähnte Arbeitsblatt W 240 des DVGW Regelwerkes (DVGW 1987). Versuchsplanung und Auswertung wurden soweit dies möglich analog zu den Angaben im Regelwerk zur Beurteilung von Aktivkohle durchgeführt. Das Probenvolumen pro Versuchsflasche wurde im Vergleich zu den Vorversuchen auf 0,5 l reduziert, um mehr Gefäße mit unterschiedlich eingestellten Konzentrationen gleichzeitig auf demselben Kreisschüttler einzuspannen. In der Folge konnten 1 l-Plastikflaschen verwendet werden, von denen bis zu zwölf gleichzeitig auf dem Schüttler Platz fanden. Die Masse an Testmaterial pro Versuchsflasche wurde nicht angepasst und bei 2 mg belassen. Die Frequenz des Schüttlers wurde auf 200 U/min erhöht, um Sedimentation durchweicher Kohlepartikel nach langer Kontaktzeit zu vermeiden, dies war im Vorversuch zu verzeichnen gewesen. Als Kontaktzeit wurden 24 h gewählt. Gerade bei höheren Lösungskonzentrationen, innerhalb eines Laborarbeitstages stellte sich kein Konzentrationsgleichgewicht ein und eine noch längere Kontaktzeit ($>24 \text{ h}$ in der Summe der durchzuführenden Versuche) einen zu langen Versuchszeitraum bedeutet. In der Wahl der Startkonzentration der Lösung wurde zwischen den Materialien unterschieden. Die mit Kalzium behandelten Pflanzenkohlen, sowie das Referenzmaterial Filtra P fast wurden mit Sorptivlösungen mit Konzentrationen von 5, 10, 15, 20 und 25 $\text{mg PO}_4\text{-P/l}$, die mit Magnesium beschichteten Materialien zusätzlich mit 50, 75 und 100 $\text{mg PO}_4\text{-P/l}$ versetzt. Bei Letzteren konnte auf Basis der Ergebnisse der Vorversuche von

einer höheren Adsorption ausgegangen werden. Nach einer Kontaktzeit von 24 h wurden die Sorbtivlösungen filtriert und anschließend analysiert. Es erfolgte wiederholt ein Doppelansatz des Versuches, beide Messwerte wurden am Schluss gemittelt. Jedes der zu untersuchenden Materialien wurden in einem einzelnen Versuchsdurchgang analysiert.

4.4 Adsorptionsisothermen mit SBR-Ablauf

Die Versuche zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen mit Kläranlagenablauf wurden analog zu dem in Abschnitt 4.3 geschilderten Vorgehen durchgeführt. Die Versuchsparameter Kontaktzeit (24 h), Volumen der Sorbtivlösung (0,5 l), Masse des Sorbens (2 mg) sowie die Versuchsbehälter blieben unverändert. Aufgrund einer in etwa 10-fach geringerer Adsorptionsleistung der mit Kalzium beschichteten Kohlematerialien, gegenüber denen mit Magnesium nachbehandelten, wurden erstere nicht weiter untersucht. Die verbleibende Zeit konnte so für eine ausführlichere Untersuchung der erfolgsversprechenden Materialien MAMg und KIMg genutzt werden.

Als Sorbtivlösung wurde nun Ablauf des im SIG-Technikum befindlichen Versuch-SBRs verwendet. Für eine Einstellung verschiedener $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen, zur Erstellung von Adsorptionsisothermen immer nötig, wurden unterschiedliche Mengen Stammlösung zudosiert, sodass sich die Konzentration der Sorbtivlösungen um jeweils 10, 20, 30, 40 und 90 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ bei Einsatz von MAMg erhöhte. Bei den Adsorptionsversuchen mit KIMg wurde die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration um 40, 70, 90, 125 und 150 mg/l erhöht, da die Ergebnisse eines ersten Versuchs mit den bei MAMg gewählten Konzentrationen nur eine Isothermenbestimmung mit großer Unsicherheit zuließ. Bei der Untersuchung des Referenzmaterials FiltraP fast wurde die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration des Sorptivs um 5, 10, 15 und 20 mg/l angehoben. Die Versuche wurden erneut als Doppelansatz durchgeführt. Die Proben wurden nach Ablauf der Kontaktzeit filtriert und die Konzentration von $\text{PO}_4\text{-P}$ in der flüssigen Phase bemessen. Während dem Ansetzen der Adsorptionsversuche mit KIMg wurde der pH-Wert in jeder Lösung erfasst, um zu überprüfen, ob dieser in den unterschiedlich konzentrierten Lösungen durch Zugabe der Kohle oder Stammlösung variiert.

4.5 Filtersäulenversuche

4.5.1 Durchbruchversuche

Im ersten Schritt der Durchbruchversuche soll die Beladungsdynamik des Materials untersucht werden. Dazu wurde ein Vorversuch mit einem der bereits ausgeschlossenen, mit Kalzium behandelten Kohlen durchgeführt, um den Versuchsaufbau hydraulisch zu testen. Die verwendeten Filtersäulen aus Glas weisen einen Durchmesser von 3,2 cm auf. Sie wurden für die Versuche ausgewählt, da so pro Versuchsdurchgang nur eine kleine Menge des begrenzt zur Verfügung stehenden Materials benötigt wurde. Die Filtersäulen wurden mittels einer Dosierpumpe von unten nach oben durchströmt (siehe auch Abbildung 7).

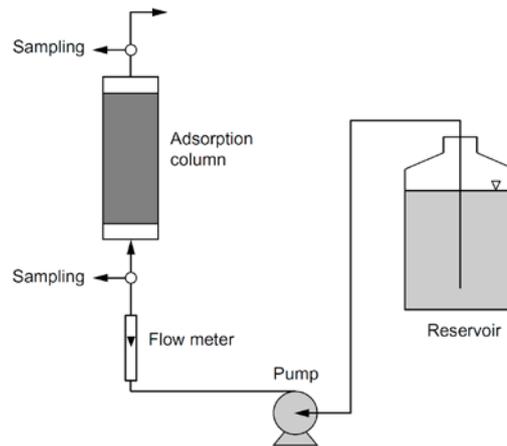


Abbildung 7: Schematische Darstellung Versuchsaufbau zur Bestimmung von Durchbruchkurven (Worch 2012)

Es wurden jeweils zwei Säulen mit unterschiedlichen Materialien parallel betrieben. Das Filtermaterial wurde dabei zu im trockenen Zustand volumetrisch gleichen Teilen in die Säule eingebaut, damit Filterhöhe und Filtergeschwindigkeit identisch sein würden. Im Filterbetrieb wurde das getestete Material mit Hilfe von durchlässigen Glasfilterplättchen im vorgesehenen Bereich fixiert. Abbildung 8 zeigt die Filter während dem Versuchsstart.



Abbildung 8: Versuchsstand im Einfahrbetrieb, eigene Aufnahme 19.06.19

Als Vorratsbehälter für Sorptivlösung dienten 100 l-Tanks, aus denen die Pumpe das Sorptiv direkt ansaugte und durch den Filter beförderte. Der Durchfluss ließ sich über die Frequenz der Pumpe mittels Zeit-Volumen-Messung bestimmen und über die sich ergebende Funktion regeln. Allerdings wurde beobachtet, dass sich der Durchfluss durch Abnutzung der Schläuche der Schlauchquetschdosierpumpe oder durch Erhöhung des Filterwiderstands im Versuchsverlauf reduzierte. Der Durchfluss musste demzufolge im Filterbetrieb regelmäßig überprüft werden, um das Volumen, welches zu jedem Zeitpunkt durch den Filter geströmt war, ermitteln zu können. Bei starkem Rückgang der Flussrate wurde im laufenden Versuch die Pumpenfrequenz erhöht.

Insgesamt wurden im Rahmen der Durchbruchversuche drei Teilversuche durchgeführt. Beim ersten handelte es sich um einen Test des Versuchsaufbaus, bei dem nur KIMg untersucht wurde. Ziel war es den Versuchsaufbau über eine Woche bei einer Beschickung von ca. 5 ml/min zu testen und dabei die Beladungsdynamik zu überwachen. Im zweiten Versuch wurden Kirsch- und Marillenmaterial parallel in die Filtersäulen eingebaut und mit

einer höheren Flussrate von anfangs 7 ml/min, nach 136 h mit bis zu 10 ml/min beschickt. Im Anschluss wurde MAMg sowie parallel Filtra P fast mit einem wiederum erhöhten Durchfluss von 18 ml/min durchströmt, um einen schnelleren Durchbruch des Filters herbeizuführen und die Versuchsdauer zu verkürzen.

4.5.2 Belastungsversuch

Im abschließenden Belastungsversuch wurden erneut MAMg und Filtra P fast in die Säulen eingebaut und nach Einarbeitungszeit der Filter Tests mit unterschiedlichen Durchflüssen durchgeführt. Um eine gleiche Kontaktzeit zu erreichen wurde in beide Filtersäulen Material hinzugegeben, bis sich im benetzten Zustand eine Filterhöhe von 14 cm ergab. Die eingestellten Durchflusswerte betragen 5, 10, 20, 30 sowie 40 ml/min. Begonnen wurde dabei mit dem niedrigsten Wert, bevor der Durchfluss schrittweise angehoben wurde. Nach dem Anpassen des Durchflusses wurde jeweils über die sich ergebende Filtergeschwindigkeit die Filterzeit ermittelt. Nach Ablauf dieser wurden aus beiden Säulenauslässen drei Proben gezogen und von jeder die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration bestimmt. Als Endergebnis wurde der Mittelwert der zeitgleich genommenen Proben ermittelt und ausgegeben.

4.5.3 Bedarfsermittlung Filtermaterial

Auf Basis der Ergebnisse der Filtersäulenversuche erfolgt eine überschlägige Dimensionierung eines Pflanzenkohle-P-Filters für eine hypothetische Abwasserreinigungsanlage mit gleichen Ablaufparametern, wie der in den Laborversuchen verwendete SBR-Ablauf. Die Berechnung basiert auf einer einfachen Skalierung der Labordimensionen für eine fiktive Anlage in größerem Maßstab und soll zeigen, wie viel Kohlefiltermaterial pro Einwohner und Jahr benötigt würden. Die Skalierung erfolgt auf folgender Berechnungsgrundlage:

$$m_{EW} = \frac{Q_{EW}}{V_{AK}} * m_{Versuch} \quad [5]$$

Das Verhältnis von Abwasseranfall pro Einwohner (Q_{EW}) und dem Volumen an Lösung, welches den Filter bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums durchflossen hat (V_{AK}) wird mit der im Filterversuch eingesetzten Masse an Filtermaterial ($m_{Versuch}$) multipliziert. Es ergibt sich der Bedarf an Filtermaterialmasse pro Zeiteinheit (m_{EW}).

4.6 Analysemethoden

Zur Bestimmung von $\text{PO}_4\text{-P}$ wurde das photometrische Verfahren mittels Ammoniummolybdat gemäß DIN EN ISO 6878 (D11): 2004 gewählt. Das Verfahren eignet sich dazu Wasserproben mit einem Phosphatgehalt über 0,02 mg/l zu analysieren. Diese Bestimmungsgrenze ist für die Bewertung der Adsorptionsleistung der Materialien ausreichend, da die eingesetzten Sorptivlösungen durchweg eine um ein Vielfaches höhere $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration aufweisen. Die obere Arbeitsbereichsgrenze des Analyseverfahrens beträgt 0,8 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$. Durch Verdünnung lässt sich allerdings auch die Konzentration von höherkonzentrierten Lösungen bestimmen. Dann müssen jedoch Verdünnungsfehler in Kauf genommen werden. Es erfolgte eine Doppelbestimmung aller analysierter Proben.

4.7 Geräte

In Tabelle 5 sind die wichtigsten bei den Versuchen zum Einsatz gekommenen Geräte aufgeführt.

Tabelle 5: Verwendete Geräte (Laborversuche)

Adsorptionsversuche	<ul style="list-style-type: none">• Kolbenhubpipetten, motorisierte Pipettierhilfe• PVC-Probengefäße• Präzisionswaage• Kreisschüttler IKA KS 501 d
Filterversuche	<ul style="list-style-type: none">• Präzisionswaage• Filtersäulen aus Glas mit 32 mm Durchmesser• Schlauchquetschdosierpumpe Ismatec BVP• Stoppuhr und Messzylinder• 100 l Vorratsbehälter
PO₄-P Analyse	<ul style="list-style-type: none">• Autosampler APG xyz49 mit Quarzdurchflussküvette• Photometer Analytik Jena, Specord 210 plus• Computer mit Steuersoftware ASpectUV• Druckfiltrationsapparatur mit 0,45 µm Filter• Kolbenhubpipetten, motorisierte Pipettierhilfe

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Vorversuche

Zunächst werden die Ergebnisse der in Vorbereitung auf die Adsorptionsisothermen-Versuche durchgeführten Adsorptionstests erörtert. In Abbildung 9 und Abbildung 10 sind die ermittelten Beladungen der Kohlematerialien über die Zeit bis zum Abbruch des Versuches nach 24 h dargestellt.

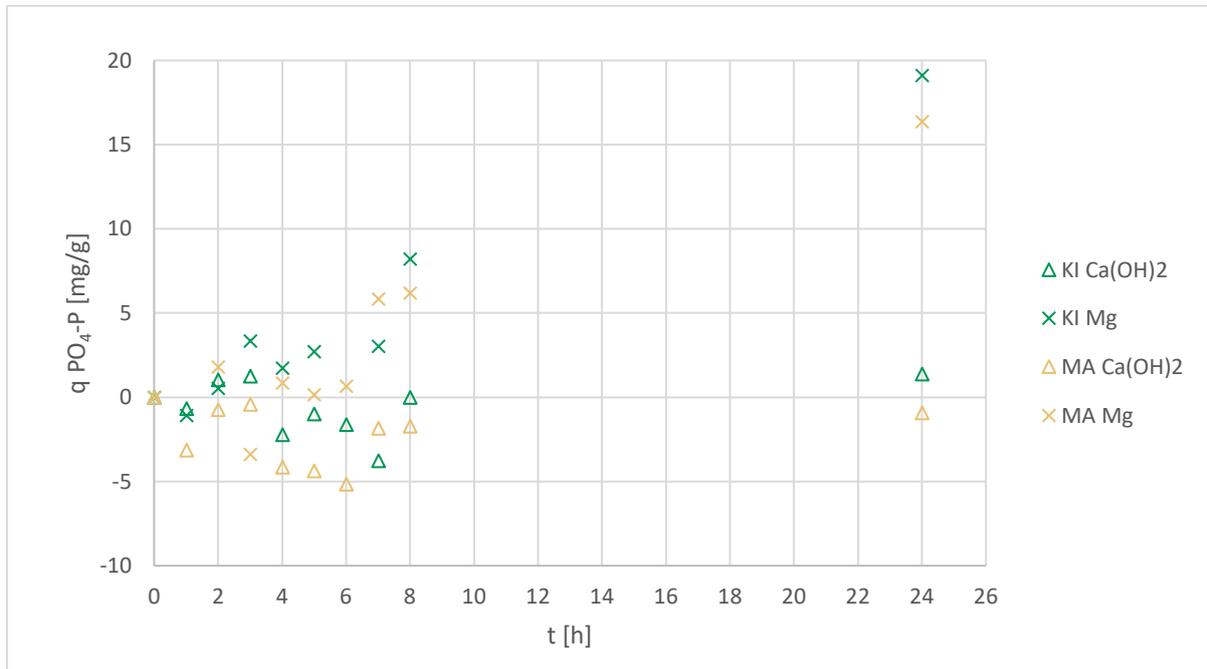


Abbildung 9: Beladung der Materialien bei Sorptiv-Startkonzentration von 61 mg PO₄-P/l

Im Versuch mit der höheren Startkonzentration (Abbildung 9) schwankt die ermittelte Beladung aller Materialien in den ersten Stunden sehr stark. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei diesen Schwankungen zum Großteil um Messfehler handelt, die durch einen zu hohen Verdünnungsgrad von 1:200 bzw. 1:100 entstanden. Bei den Versuchen mit niedrigerer Startkonzentration (10 mg PO₄-P/l; Abbildung 10) konnte die PO₄-P-Konzentration mit einem Verdünnungsgrad von 1:20 bestimmt werden und es ergeben sich keine so starken Schwankungen. Zumindest bei KIMg und MAMg steigt die Beladungskurve in den ersten Stunden immer stärker an und erreicht nach ca. vier, bzw. sechs Stunden einen Wendepunkt.

Die Beladung von KIMg ist im Vergleich zu MAMg zu jedem Zeitpunkt höher. Beim letzten Messpunkt, nach 24 h Kontaktzeit, ist der Unterschied weniger deutlich als in den ersten Stunden und die Beladung beträgt 4,4 mg PO₄-P/g für KIMg bzw. 4,3 mg PO₄-P/g für MAMg.

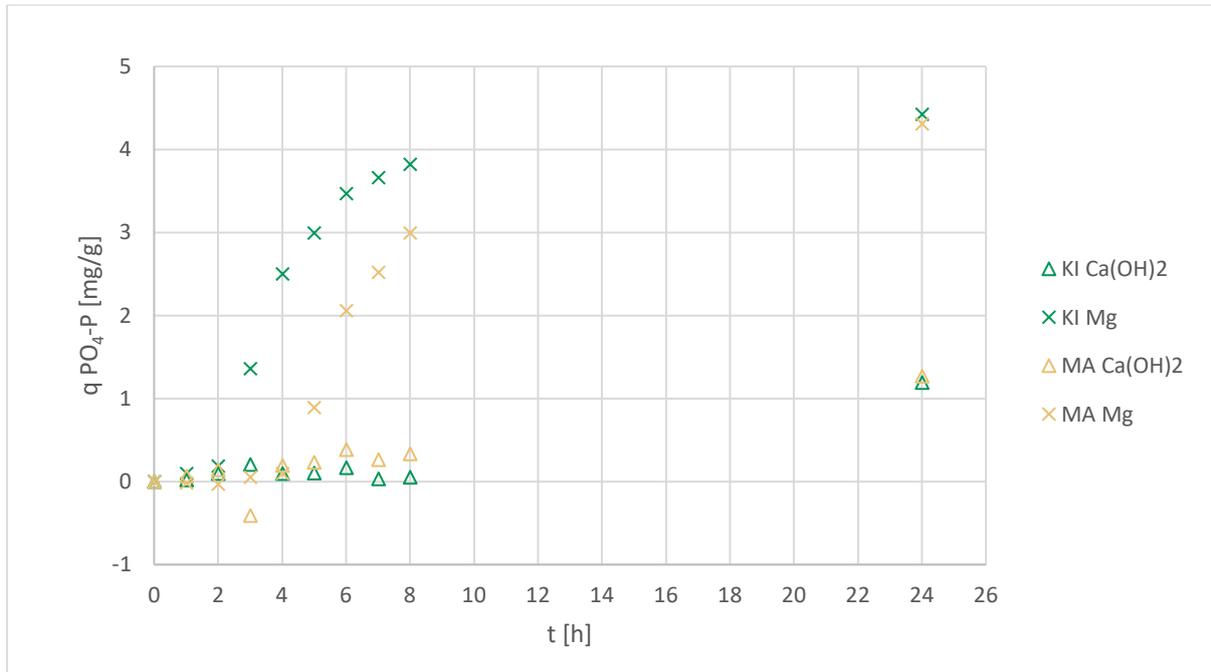


Abbildung 10: Beladung der Materialien bei Sorptiv-Startkonzentration von 10 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$

Die Adsorptionskinetik beider Materialien unterscheidet sich also leicht. Die Beschichtung scheint eine noch größere Rolle in der Adsorption zu spielen als das Ausgangsmaterial. So lässt sich bei KICa und MACa in den ersten Stunden annähernd keine Beladung nachweisen, bevor beide Materialien nach 24 h eine Beladung von etwa ca. 1,2 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ aufweisen, was knapp über einem Viertel der Werte für KIMg und MAMg liegt. Anders als bei den mit Magnesium beschichteten Materialien ist die Beladung von MACa im Vergleich zu KICa in den ersten Stunden geringfügig höher.

Aus den Ergebnissen der Vorversuche ergibt sich abschließend, dass für die Bestimmung der Adsorptionsisothermen eine Kontaktzeit von 24 h zu wählen ist. Zu einem früheren Zeitpunkt ist nicht von einem Gleichgewichtszustand auszugehen. Des Weiteren wird für die anschließend durchgeführten Adsorptionsversuche das Verhältnis von Adsorbensmasse zu Sorptivolumen verdoppelt, um die Unterschiede zwischen den Materialien deutlicher herauszustellen.

5.2 Adsorptionsisothermen mit Reinstwasser

Aus den Adsorptionsversuchen mit Reinstwasser und unterschiedlich eingestellten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Sorptiv wurden Adsorptionsisothermen nach dem Verfahren von Freundlich und Langmuir erstellt.

5.2.1 Isothermenbestimmung nach Freundlich für Einkomponenten-Lösung

Aus der linearisierten Darstellung der Freundlichisothermen (Abbildung 11) und den Geradengleichungen der Trendlinien wurden die für die Isothermengleichung benötigten Parameter ausgelesen.

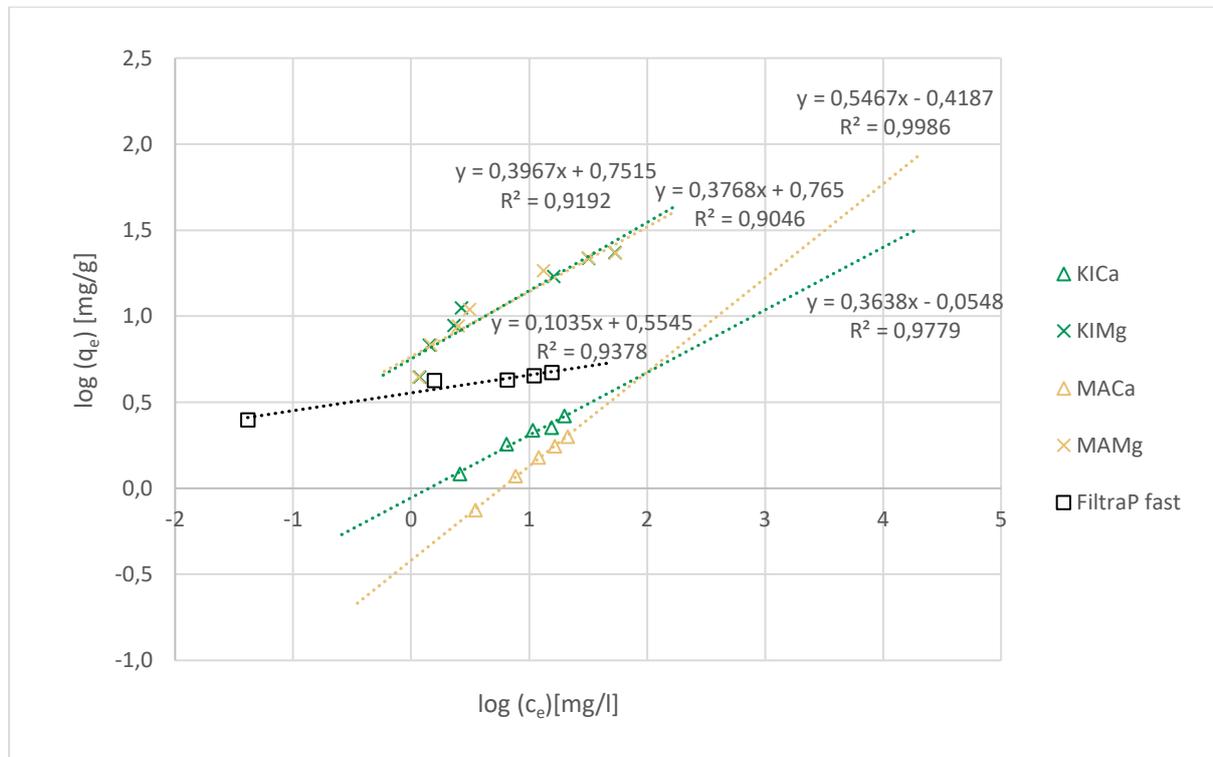


Abbildung 11: Adsorptionsisothermen mit Einkomponenten-Lösung nach Freundlich

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgelistet. In die Grundform der Isothermengleichung nach Freundlich [3] wurden die ermittelten Parameter eingesetzt.

Tabelle 6: Parameter Adsorptionsisothermen nach Freundlich für Einkomponenten-Lösung

Material	K_F	n	Isothermengleichung	R^2
KIMg	5,8210	0,3768	$q_{e,KIMg} = 5,8210 * c_e^{0,3768}$	0,9192
MAMg	5,6429	0,3967	$q_{e,MAMg} = 5,6429 * c_e^{0,3967}$	0,9046
KICa	0,8815	0,3638	$q_{e,KICa} = 0,8815 * c_e^{0,3638}$	0,9779
MACa	0,3813	0,5467	$q_{e,MACa} = 0,3813 * c_e^{0,5467}$	0,9986
FiltraP fast	3,5851	0,1035	$q_{e,FiltraP\ fast} = 3,5851 * c_e^{0,1035}$	0,9378

5.2.2 Isothermenbestimmung nach Langmuir für Einkomponenten-Lösung

Aus den in Abbildung 12 linearisierten Isothermen und ausgegebenen Geradengleichungen der Trendlinien wurden die für die Langmuirisothermengleichung benötigten Parameter ermittelt und diese in die Grundform der Langmuirgleichung [1] eingesetzt.

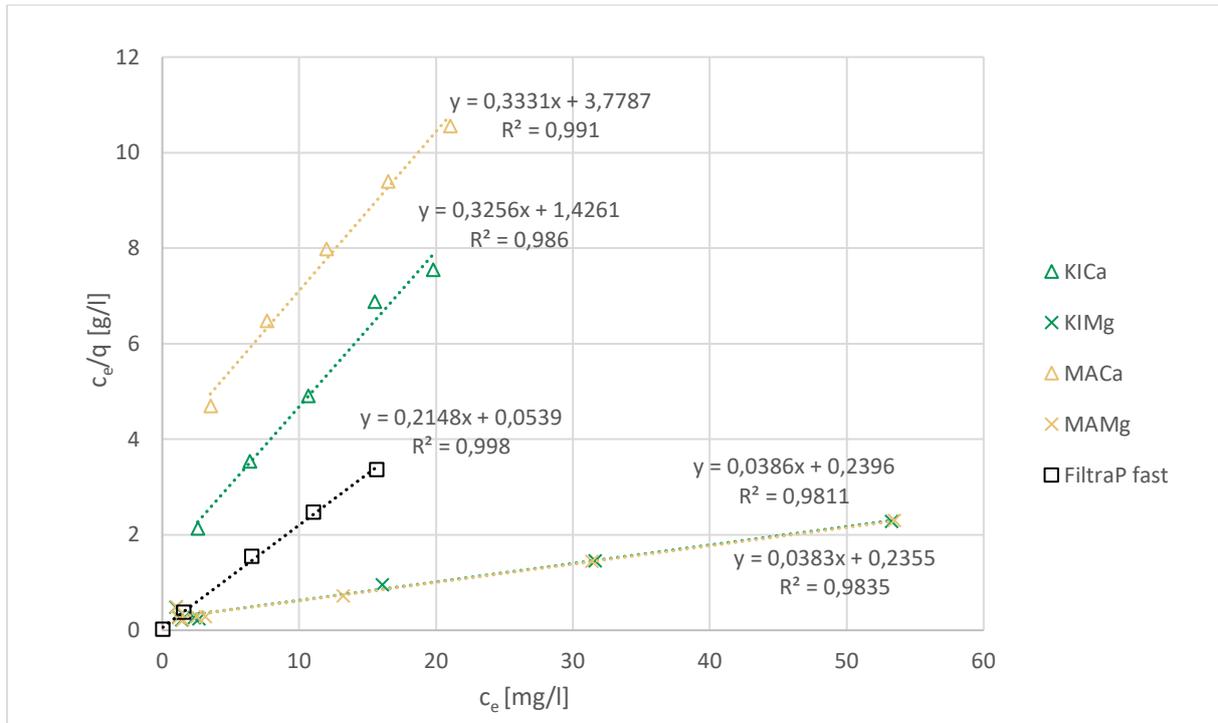


Abbildung 12: Adsorptionsisothermen für Einkomponenten-Lösung nach Langmuir

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 für alle untersuchten Materialien zusammengefasst. Die ermittelten Parameter wurden in die Grundform der Langmuirisothermengleichung [1] eingesetzt.

Tabelle 7: Parameter Adsorptionsisothermen nach Langmuir für Einkomponenten-Lösung

Material	q_0 [mg/g]	b [l/mg]	Isothermengleichung	R^2
KIMg	25,9067	0,1611	$q_{e,KIMg} = \frac{25,9067 \frac{mg}{g} * 0,1611 \frac{l}{mg} * c_e}{1 + 0,1611 \frac{l}{mg} * c_e}$	0,9811
MAMg	26,1097	0,1626	$q_{e,MAMg} = \frac{26,1097 \frac{mg}{g} * 0,1626 \frac{l}{mg} * c_e}{1 + 0,1626 \frac{l}{mg} * c_e}$	0,9835
KICa	3,0713	0,2283	$q_{e,KICa} = \frac{3,0713 \frac{mg}{g} * 0,2283 \frac{l}{mg} * c_e}{1 + 0,2283 \frac{l}{mg} * c_e}$	0,986
MACa	3,0021	0,0882	$q_{e,MACa} = \frac{3,0021 \frac{mg}{g} * 0,1882 \frac{l}{mg} * c_e}{1 + 0,0882 \frac{l}{mg} * c_e}$	0,991
FiltraP fast	4,6555	3,9852	$q_{e,FiltraP\ fast} = \frac{4,6555 \frac{mg}{g} * 3,9852 \frac{l}{mg} * c_e}{1 + 3,9852 \frac{l}{mg} * c_e}$	0,998

5.2.3 Zusammenfassung Isothermen für Reinstwasser

Die Verläufe der ermittelten Isothermengleichungen sind in Abbildung 13 noch einmal zusammenfassend dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sich die Materialien eher nach Langmuir verhalten, das Bestimmtheitsmaß ist bei den Isothermen nach Langmuir höher. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Adsorptionskapazität der mit Magnesium behandelten Materialien weit über denen der mit Kalzium behandelten liegt. Die Maximalbeladung, die das Langmuirmodell ausgibt, betragen für KIMg und MAMg 25,1 bzw. 26,9 mg PO₄-P/g. Für die beiden anderen Kohlematerialien, KICa und MACa, ergeben sich Werte von 3 mg PO₄-P/g. Das Beladungsverhalten des Referenzmaterials FiltraP fast ist den Kalzium-Kohlen näher, allerdings liegt die Maximalbeladung (nach Langmuir) bei einem höheren Wert von 4,7 mg PO₄-P/g. In der Folge werden ausschließlich die Kohlematerialien mit Magnesiumbeschichtung untersucht, da sie aufgrund ihrer höheren Beladungskapazität die aussichtsreicheren, geeigneteren Materialien für einen Einsatz in der Praxis zu sein scheinen.

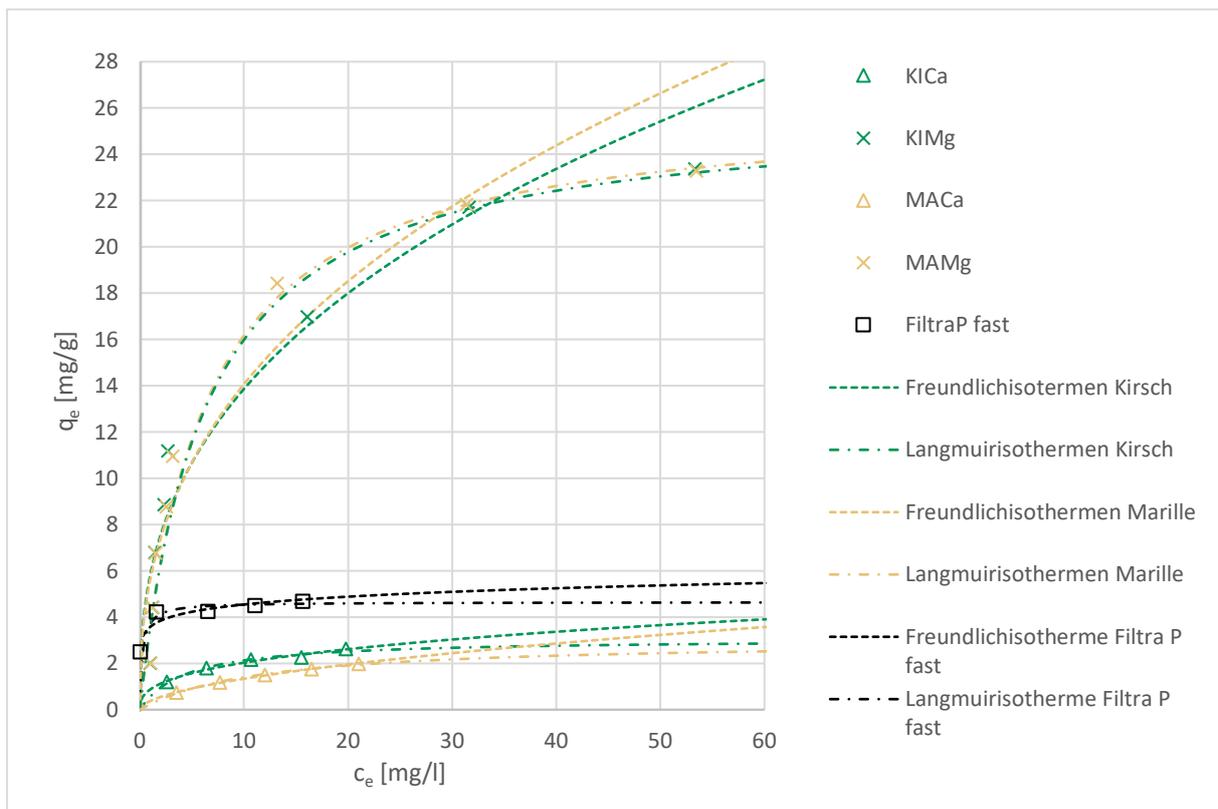


Abbildung 13: Isothermen mit Einkomponenten-Lösung nach Freundlich und Langmuir

5.3 Adsorptionsisothermen mit Mehrkomponentengemisch (SBR-Ablauf)

Mit dem Ziel der Untersuchung der Beladungskapazität mit realem Abwasser wurden die Versuche zur Isothermenbestimmung mit SBR-Ablauf als Soptivlösung wiederholt. Durch Zudosierung von hochkonzentrierter $\text{PO}_4\text{-P}$ -Stammlösung wurden dabei unterschiedliche Startkonzentrationen eingestellt. Anschließend sind die Ergebnisse der Versuche mit SBR-Ablauf dargestellt.

5.3.1 Isothermenbestimmung nach Freundlich mit SBR-Ablauf

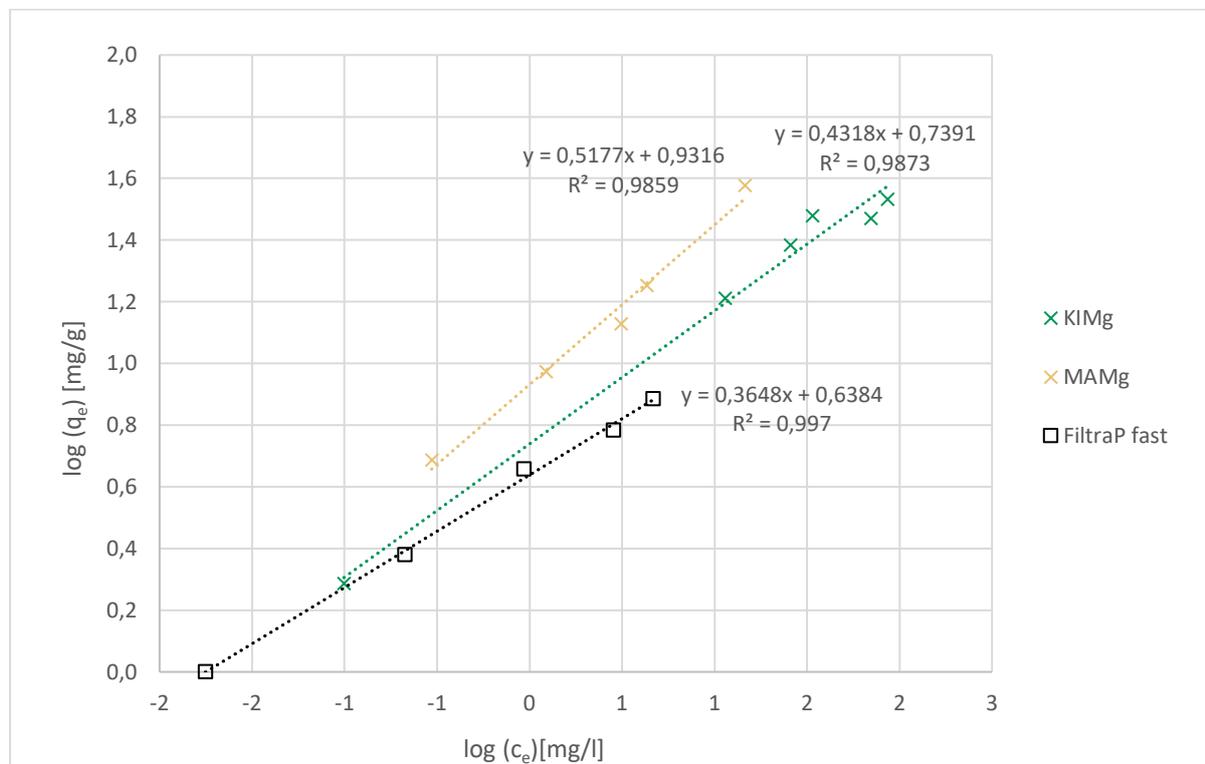


Abbildung 14: Adsorptionsisothermen mit SBR-Ablauf nach Freundlich

Aus der linearisierten Darstellung der Freundlichisothermen für SBR-Ablauf als Sorptivlösung und den angezeigten Trendliniengleichungen (Abbildung 14) wurden folgend die für die Isothermengleichung benötigten Parameter ausgelesen. Diese wurden dann in die Grundform der Gleichung [3] eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Parameter Adsorptionsisothermen nach Freundlich für SBR-Ablauf

Material	K_f	n	Isothermengleichung	R^2
KIMg	5,4840	0,4318	$q_{e,KIMg} = 5,484 * c_e^{0,4318}$	0,9192
MAMg	8,5428	0,5177	$q_{e,MAMg} = 8,5428 * c_e^{0,5177}$	0,9046
FiltraP fast	4,3491	0,3648	$q_{e,FiltraP\ fast} = 4,3491 * c_e^{0,3648}$	0,9378

5.3.2 Isothermenbestimmung nach Langmuir mit SBR-Ablauf

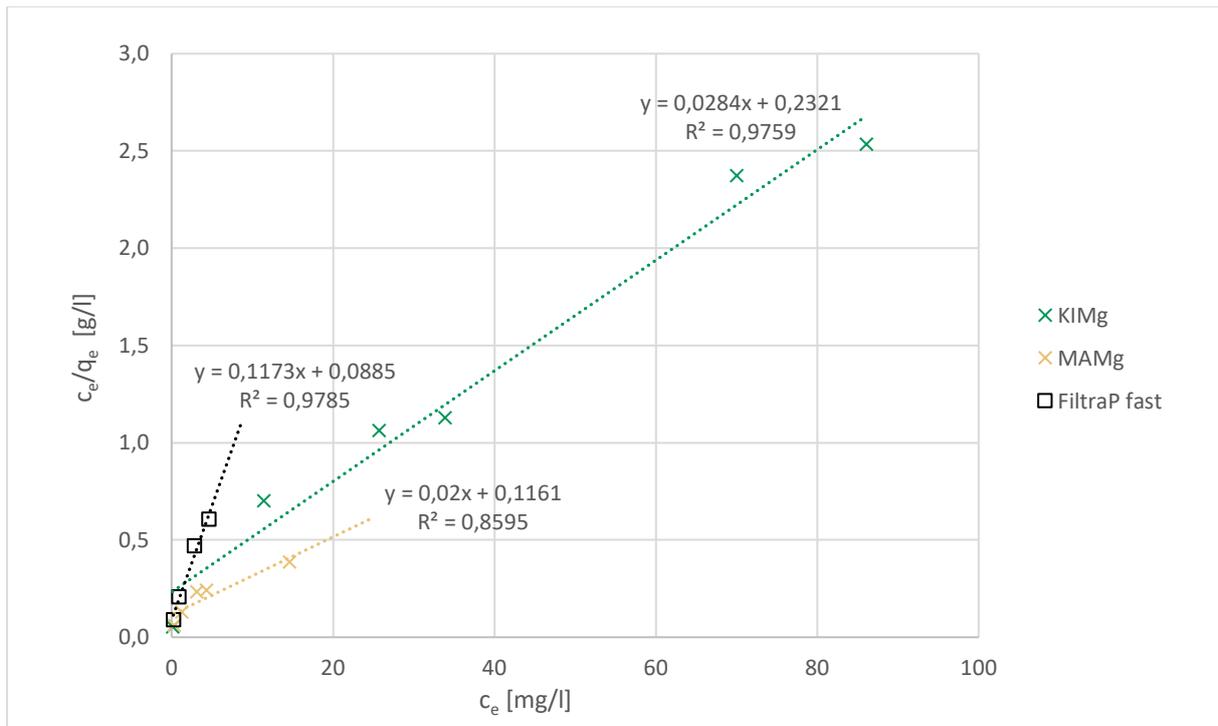


Abbildung 15: Adsorptionsisothermen mit SBR-Ablauf nach Langmuir

Aus den in Abbildung 15 linearisierten Isothermen und ausgegebenen Trendliniengleichungen, wurden die für die Langmuir Isothermengleichung benötigten Parameter ermittelt und in die Grundform der Langmuir Gleichung [1] eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 für alle untersuchten Materialien zusammengefasst.

Tabelle 9: Parameter Adsorptionsisothermen nach Freundlich für SBR-Ablauf

Material	q_0 [mg/g]	b [l/mg]	Isothermengleichung	R^2
KIMg	35,2113	0,1224	$q_{e,KIMg} = \frac{35,2113 \frac{mg}{g} * 0,1224 \frac{l}{mg} * c_e}{1 + 0,1224 \frac{l}{mg} * c_e}$	0,9759
MAMg	50	0,1723	$q_{e,MAMg} = \frac{50 \frac{mg}{g} * 0,1723 \frac{l}{mg} * c_e}{1 + 0,1723 \frac{l}{mg} * c_e}$	0,8595
FiltraP fast	8,5251	1,38	$q_{e,FiltraP\ fast} = \frac{8,5251 \frac{mg}{g} * 1,38 \frac{l}{mg} * c_e}{1 + 1,38 \frac{l}{mg} * c_e}$	0,9785

5.3.3 Zusammenfassung Isothermen für SBR-Ablauf

Die Verläufe der ermittelten Isothermengleichungen sind in Abbildung 16 noch einmal zusammenfassend dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sich die Materialien auch beim Einsatz von SBR-Ablauf als Mehrkomponentensorptiv nach dem Langmuirmodell verhalten, wobei diese Aussage ausschließlich auf den Verlauf der KIMg zugehörigen Kurven zutrifft. Bei den beiden anderen untersuchten Materialien liegen die durch die Versuche gewonnenen Datenpunkte im Bereich wo sowohl der Graph der Langmuir- als auch der der

Freundlichisotherme noch einen starken Anstieg verzeichnen und entsprechend nah zueinander verlaufen. Aus diesem Grund lässt sich keine abschließende Aussage darüber treffen, welches Modell das Verhalten der Materialien hier besser beschreibt. Auffällig ist zudem der stark unterschiedliche Verlauf von KIMg und MAMg, der auf Basis der Ergebnisse der Versuche mit Einkomponentenlösung nicht zu erwarten war. Zwar liegen die Isothermen für MAMg immer noch über denen von KIMg, allerdings lässt der Verlauf der Isothermen von MAMg auf eine deutlich höhere Adsorptionskapazität schließen, so liegt die sich aus dem Langmuirmodell ergebende Maximalbeladung von KIMg bei 50 mg PO₄-P/g, die von MAMg bei 35,2 mg PO₄-P/g. Die Isothermen des Referenzmaterials liegen, wie schon bei den Versuchen mit Einkomponentenlösung, unter denen der mit Magnesium beschichteten Pflanzenkohlen. Nach Langmuir ergibt sich für FiltraP fast eine Maximalbeladung von 8,5 mg PO₄-P/g.

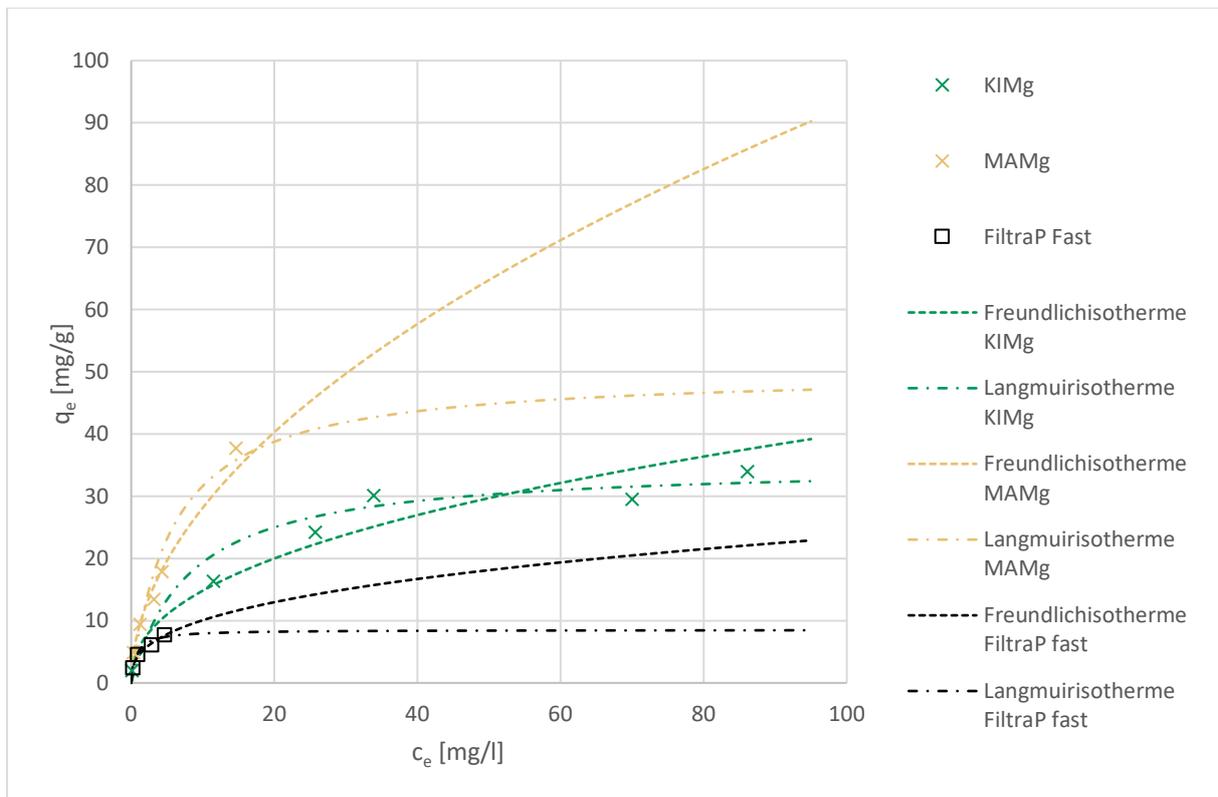


Abbildung 16: Isothermen mit SBR-Ablauf nach Freundlich und Langmuir

5.4 Filterversuche

Anschließend werden die Ergebnisse der Filterversuche dargestellt und diskutiert. Zunächst wird auf die Durchbruchkurven, im Anschluss auf den Belastungsversuch eingegangen.

5.4.1 Durchbruchversuche

In einem Vorversuch zeigte sich, dass die zu untersuchenden Kohlematerialien eine möglichst lange Kontaktzeit benötigen, um eine deutliche Reduktion der PO₄-P-Konzentration im Ablauf zu erzielen. Dieses Verhalten deckt sich mit den Erfahrungen aus dem Vorversuch zu den Adsorptionsisothermen, bei denen sich erst nach 24 h allmählich ein Konzentrationsgleichgewicht einstellte. Es musste also eine geringe Durchflussgeschwindigkeit gewählt werden, um eine niedrige Filtergeschwindigkeit und damit längere Kontaktzeit zu erreichen. Damit gingen lange Versuchszeiten einher, bis ein Durchbruch zu verzeichnen war.

Im ersten Durchbruchversuch wurden die beiden mit Magnesium beschichteten Pflanzkohlmaterialien, KIMg und MAMg, in parallel betriebenen Filtern verglichen. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Parameter Durchbruchversuch KIMg und MAMg

Parameter Filtermaterial	KIMg	MAMg
Masse m [g]	50	55,5
Dichte ρ [g/l]	392	434
Füllhöhe h [cm] (berechnet)	15,9	15,9
Durchfluss Q [ml/min]	6 – 10	5,6 – 10
Filtergeschwindigkeit v_{filter} [cm/min]	0,75 – 1,24	0,70 – 1,24
Kontaktzeit t_{filter} [min]	12,8 – 21,3	12,8 – 22,8

Zur Auswertung wurde die nach dem Filter gemessene $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration der Eingangskonzentration gegenübergestellt und die sich ergebenden Werte über die durch den jeweiligen Filter geströmten Suspensionsvolumina aufgetragen (Abbildung 17).

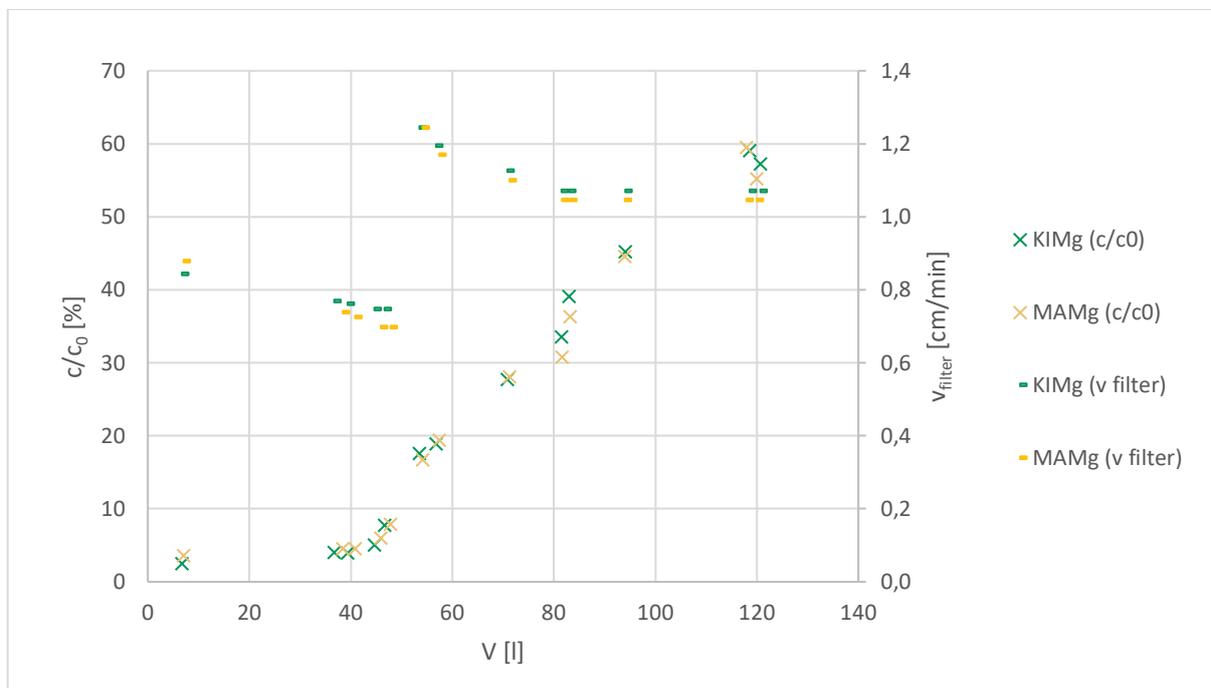


Abbildung 17: Durchbruchkurve KIMg und MAMg

Zum letzten Messzeitpunkt, nach 261,5 h Versuchslaufzeit ergibt sich eine durchschnittliche Beladung der eingesetzten Filtermaterialien KIMg und MAMg von 7,79 bzw. 7,03 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$, der Abscheidegrad liegt bei ca. 43 bzw. 45 %. Die beiden Materialien scheinen sich im Versuch ähnlich zu verhalten, die niedrigere Beladung bei MAMg im Vergleich zu KIMg ergibt sich aus der höheren Dichte des Materials. Ein Durchbruch ist nach ca. 45 l Durchflussvolumen bei beiden Materialien festzustellen.

Im anschließenden Versuch wurde MAMg und FiltraP fast in je eine Filtersäule eingebaut und parallel mit SBR-Ablauf aus einem Vorratsbehälter beschickt. Während des Versuchs wurde dieser zweimal neu befüllt. Dementsprechend änderte sich die Anfangskonzentration der Suspension leicht. Sie lag im Versuchszeitraum zwischen 4,07 und 5,67 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$. Die wichtigsten Filterparameter des Versuches sind in Tabelle 11 aufgelistet. Es ist anzumerken, dass sich das Volumen des Referenzmaterials bei Benetzung durch Befüllen des Filters stark

reduzierte. Dementsprechend ist die Kontaktzeit in der mit Referenzmaterial befüllten Säule deutlich kürzer als die der mit MAMg befüllten.

Tabelle 11: Parameter Durchbruchversuch MAMg und FiltraP fast

	MAMg	FiltraP fast
Masse m [g]	55,5	96,92
Dichte ρ [g/l]	434	759
Füllhöhe h [cm]	15,9	14
Durchfluss Q [ml/min]	14 – 18	14,3 – 18
Filtergeschwindigkeit v_{filter} [cm/min]	1,74 – 2,24	1,78 – 2,24
Kontaktzeit t_{filter} [min]	7,1 – 9,1	6,3 – 7,9

Für die Auswertung wurde, analog zum ersten Durchbruchversuch, die nach dem Filter gemessene $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration der Eingangskonzentration gegenübergestellt und die sich ergebenden Werte über die durch den jeweiligen Filter geströmten Suspensionsvolumina aufgetragen. Die sich ergebende Durchbruchkurven sind in Abbildung 18 dargestellt.

Leider lassen die Ergebnisse nicht darauf schließen wann genau ein Durchbruch festzustellen war, da in dem entscheidenden Zeitraum Wertepunkte fehlen. Es lässt sich feststellen, dass der Verlauf der Durchbruchkurve von MAMg dem im zuvor durchgeführten Versuch ähnelt und somit auf eine Wiederholbarkeit des Versuches zu schließen ist. Durch den höher eingestellten Durchfluss ergibt sich trotz kürzerer Versuchsdauer ein größeres Durchsatzvolumen zum Abbruchzeitraum des Versuches. Das MAMg-Material scheint sich der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Sättigung anzunähern, der Abscheidegrad des Filters beträgt nur noch ca. 10 %. Im Gegensatz dazu erreicht der Filter mit FiltraP fast noch einen Abscheidegrad von ca. 45 %, trotz geringerem Filtervolumen und kürzerer Kontaktzeit. Die durchschnittliche Beladung zum Versuchsstopp unterscheidet sich ebenso und beträgt 7,42 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ für FiltraP fast und 9,5 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ für MAMg.

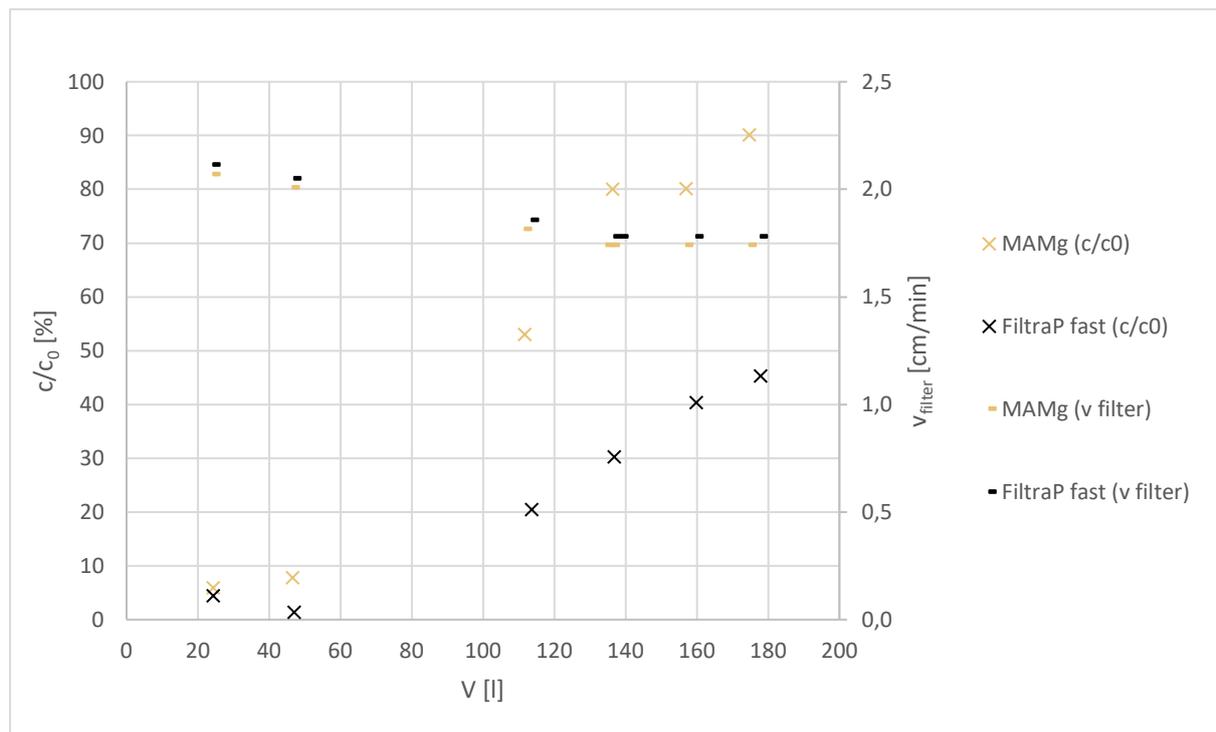


Abbildung 18: Durchbruchkurve MAMg und FiltraP fast

5.4.2 Belastungsversuch

Im Folgenden sind die Ergebnisse des abschließend durchgeführten Belastungsversuchs präsentiert. Dadurch dass bei diesem Versuch, wie in Abschnitt 4.5.2 geschildert, die Filterhöhe beider Säulen mit 14 cm identisch ist, ergeben sich aufgrund der Dichteunterschiede große Differenzen der pro Filter eingebauten Masse an Filtermaterial. Für MAMg ergibt sich eine eingesetzte Masse von 50 g, im zweiten Filter sind 116,9 g FiltraP fast Material eingebaut. In Abbildung 19 ist der Abscheidegrad gegen die Kontaktzeiten aufgetragen.

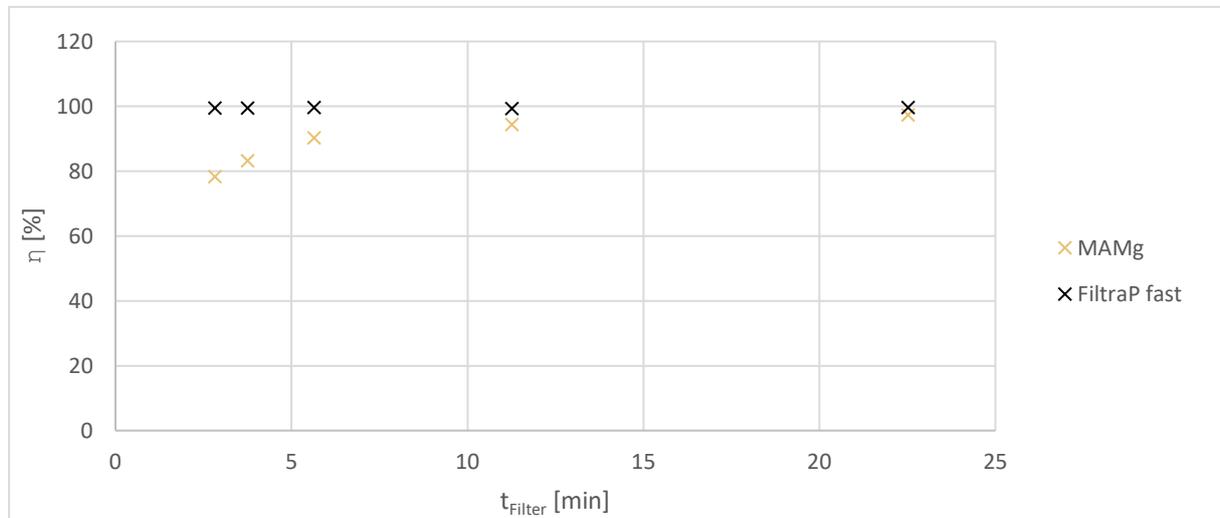


Abbildung 19: Abscheidegrad unterschiedlicher Beschickung für MAMg und FiltraP fast

Es zeigt sich, dass das Kohlematerial MAMg im Vergleich zu FiltraP fast eine größere Anfälligkeit gegenüber kurzen Kontaktzeiten aufweist. Der Abscheidegrad des Filters mit MAMg Material steigt im untersuchten Bereich zwischen 2,8 bis 22,5 min Kontaktzeit um etwa 20 %, während bei FiltraP fast keine Reduktion des Abscheidegrads bei kurzen Kontaktzeiten festzustellen ist.

5.5 Überschlägige Bedarfsermittlung von Filtermaterial

Es erfolgt nun eine überschlägige Ermittlung des Bedarfs an Filtermaterial für eine Anlage mit denselben Ablaufparametern, wie der SBR. Dabei ist das exakte Filtermaterial unbedeutend. Die Dimensionierung erfolgt für beide mit Magnesium behandelten Kohlematerialien, da die Durchbruchkurven von KIMg und MAMg sehr ähnlich verlaufen. Weiters wird von ähnlichen Betriebsparametern wie bei den Durchlaufversuchen ausgegangen, sprich die Filtergeschwindigkeit (v_{filter}) liegt nicht weit über 2 cm/min und die Kontaktzeit (t_{filter}) nicht unter 7 min.

Um den Bedarf an Filtermaterial zu ermitteln, muss zunächst aus den Durchbruchkurven ausgelesen werden, wie groß das Volumen ist, welches zum Zeitpunkt des Abbruchkriteriums durch den Filter mit bekannter Masse an Filtermaterial geströmt ist. Als Abbruchkriterium wird eine Überschreitung der Auslasskonzentration von 2 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ definiert. Die Festlegung richtet sich nach den Grenzwerten für Anlagen >1000 EW (siehe Abschnitt 3.1.1).

Abbildung 20 zeigt den Verlauf der Auslasskonzentration im Durchbruchversuch. Bei Überschreitung des Abbruchkriteriums sind ca. 100 l durch den mit etwa 50 mg Kohlematerial ausgestatteten Filter gepumpt worden. Die Beladung des Materials beträgt zu diesem Zeitpunkt zwischen 6 und 8 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ pro Gramm Kohle. Unter Annahme eines Abwasseranfalls von 150 l pro Einwohner (EW) und Tag ergibt sich durch Einsetzen in die Gleichung [5] ein Jahresbedarf von ca. 30 kg Filtermaterial pro Einwohner und Jahr. Für eine

hypothetische 50 EW Kleinkläranlage bedeutet das bereits einen jährlichen Bedarf an Filtermaterial von 1,5 t.

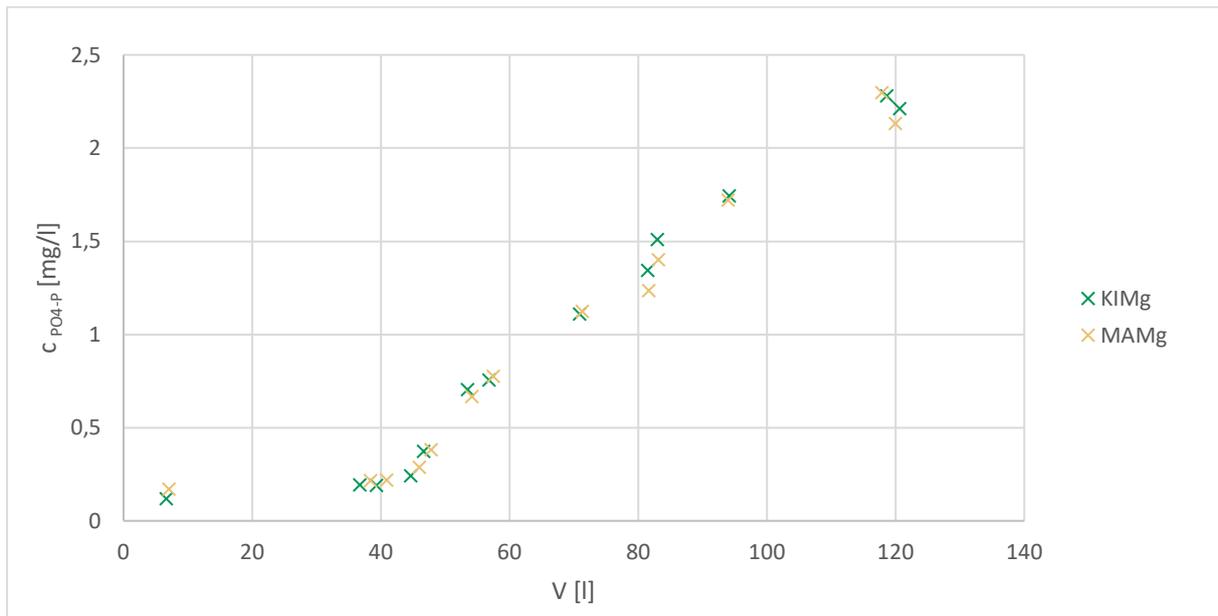


Abbildung 20: PO₄-P-Konzentration Filterauslass im Verlauf des Durchbruchversuchs

Bei einer Dimensionierung eines Filters in der Praxis ist auch das Volumen des Filters entscheidend. Die Materialien KIMg und MAMg weisen im trockenen Zustand Dichten von 392 g/l und 434 g/l auf, während das Referenzmaterial mit 759 g/l deutlich darüber liegt. Bei Benetzung steigt die Dichte des Referenzmaterials noch deutlich an. Das zeigte sich im Einfahrbetrieb des Filters. Die Lagerung der Kohlematerialien änderte sich mit Benetzung kaum. Die geringere Dichte geht mit größeren Filterdimensionen einher. Pro Einwohner ergeben sich für den oben überschlägig berechneten, jährlichen Filtermaterialbedarf von 30 kg/EW ein benötigtes Filtervolumen von ca. 77 l/EW für KIMg, sowie 69 l/EW für MAMg im Falle eines jährlichen Materialwechsels.

6. Interpretation

Die Ergebnisse der Laborversuche lassen unterschiedliche Schlüsse und Bewertungen der getesteten Materialien zu.

Besonders auffällig bei den Adsorptionsversuchen ist die hohe Diskrepanz zwischen dem P-Adsorptionspotential der mit Magnesium und Kalzium beschichteten Kohlen. Dieses Resultat steht in klarem Widerspruch zu Ergebnissen aus zuvor von einer Mitarbeiterin des AIT durchgeführten Adsorptionsversuchen wo die gleichen Materialien zur Anwendung kamen. Dabei konnten für die Materialien MACa und MAMg entsprechend der Langmuirisothermen eine maximale Beladung von 113 mg P/g bzw. 37 mg P/g nachgewiesen werden, wohingegen bei den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen maximale Beladungen von 3 mg P/g für MACa und 26,9 mg P/g für MAMg und festgestellt wurden (Soja 2018). Warum die Werte für MACa so stark voneinander abweichen lässt sich nicht abschließend klären. Eventuell handelt es sich um eine Verwechslung des Materials, welches als MACa geliefert wurde – vielleicht war es unbeschichtete Pflanzenkohle – oder die Oberflächenbehandlung wurde bei der Herstellung der zur Verfügung gestellten Materialien abgeändert. Die Kalziumkohlen wurden jedenfalls, wie bereits zuvor beschrieben, in den folgenden Untersuchungen nicht weiter betrachtet.

Tabelle 12: Langmuirisothermen-Parameter vergleichbarer Versuche

Ausgangsmaterial	Beschichtung	Pyrolyse-temperatur	q_0 [mg/g]	b [l/mg]	(R^2)	Referenz
Kirschhartkern	Mg ²⁺	450 °C	25,907	0,161	0,981	
Marillenhartkern	Mg ²⁺	450 °C	26,11	0,163	0,984	
Kirschhartkern	Ca ²⁺	450 °C	3,071	0,228	0,986	
Marillenhartkern	Ca ²⁺	450 °C	3,002	0,088	0,991	
FiltraP fast (mineralisch)			4,656	3,985	0,998	
Orangenschale	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	250 °C	0,512	5,24	0,931	(Chen et al. 2011)
	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	400 °C	0,219	0,046	0,976	
	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	700 °C	1,24	10,5	0,992	
<i>Thalia Dealbata</i>	Mg ²⁺		27,63	0,96	0,968	(Cui et al. 2016)
	Mg ²⁺ - Alginat	500 °C	46,56	0,83	0,983	
	Mg ²⁺ - Chitosan		11,53	0,01	0,973	
Zuckerrüben- Faulreste	-	600 °C	0,133	0,026	0,9526	(Yao et al. 2011)
Zuckerrohr- reststoffe	Mg ²⁺	550 °C	121,249	0,019	0,9976	(Li et al. 2016)

Die Langmuirisothermen beschreiben das Adsorptionsverhalten der Testmaterialien, wie bereits in Abschnitt 5.2.3 angemerkt, etwas besser als die nach Freundlich. Diese Feststellung deckt sich mit den meisten Angaben in vergleichbaren Studien (Li et al. 2016; Cui et al. 2016; Ahmad et al. 2014). Im Vergleich der Maximalbeladung, welche der Parameter q_0 des Adsorptionsmodells nach Freundlich ausdrückt, fallen die großen Unterschiede zwischen den in Tabelle 12 aufgeführten Literaturangaben ins Auge. Besonders die Materialien MAMg und KIMg weisen im Vergleich zu den ausgewählten Studienergebnissen sehr konkurrenzfähige

Maximalbelastungen auf. Auch im Vergleich mit kommerziellen P-Filtermaterialien schneiden die Pflanzenkohlen gut ab. In einer Diplomarbeit von Langnitz (2017) wird beispielweise das Material FerroSorp © Plus, ein Granulat auf Eisenhydroxidbasis, mit einer maximalen Beladung von ca. 10 mg PO₄-P/g angeführt.

Eine Reduktion der P-Adsorption bei gleichzeitigem Auftreten weiterer Ionen durch die Verwendung von SBR-Ablauf konnte nicht festgestellt werden. Vielmehr steigerte sich die Beladung etwas. Ursachen dafür können der sich ändernde pH-Wert bei der Adsorption anderer gelöster Ionen oder die Bildung von stabilen P-Verbindungen mit im SBR-Ablauf enthaltenen Stoffen sein (Li et al. 2016). Auch bei den Laborversuchen des AIT konnte keine Beeinflussung durch gleichzeitiges Auftreten von Nitrat festgestellt werden (Soja 2018). Ein kompetitiver Effekt zwischen P und anderen Abwasserbestandteilen konnte in vergleichbaren Studien ebenso nicht oder kaum nachgewiesen werden. Chen et al. (Chen et al. 2011) fanden keine reduzierte P-Reduktion bei gleichzeitiger Adsorption von organischen Schadstoffen und auch Yao et al. (2011) stellten einen geringen Einfluss koexistierender Chlorid- und Nitrationen auf die P-Adsorption fest. Die Ergebnisse von Huang et al. (2014) stimmen damit überein, allerdings wird eine sinkende P-Adsorption bei steigender Konzentration von Karbonationen erkannt.

Die in den Adsorptionsversuchen theoretisch festgestellten Maximalbelastungen der untersuchten Filtermaterialien können zumindest für die Kohlematerialien im Durchlaufversuch bei Filtergeschwindigkeiten zwischen 0,75 und 2,24 cm/min nicht erreicht werden. Grund dafür ist die verkürzte Kontaktzeit im Filter im Vergleich zu den 24 h der Adsorptionsversuche. Der Vergleich unterschiedlicher Filtergeschwindigkeiten zeigt sehr deutlich, dass die Pflanzenkohlematerialien sehr sensibel auf Verkürzungen der Kontaktzeit reagieren. Dennoch sind die sich im Filterbetrieb ergebenden Beladungen von 7-10 mg PO₄-P/g im Vergleich mit ähnlichen Versuchen kein niedriger Wert. Jung et al. (2017) geben für einen Filterversuch mit elektrochemisch modifizierten Pflanzenkohlen eine Beladung von 4,53 mg/g an. Dabei war der eingestellte Durchfluss in diesem Beispiel mit 7,5 ml/min noch niedriger gewählt und die P-Konzentration der Eingangslösung betrug 30 mg/l. Auch hier wurde eine Abnahme der Beladung bei höherer Filtergeschwindigkeit festgestellt, was der Beobachtung im Belastungsversuch entspricht. Als Ursache wird die unzureichende Verweilzeit der Lösung und die damit einhergehend geringere Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen P und potenziellen Andockstellen angenommen. (Jung et al. 2017)

Die durchgeführte Bedarfsermittlung auf Basis der Durchlaufversuche ergibt einen jährlichen Bedarf an mit Magnesium modifizierter Pflanzenkohle von ca. 30 kg/EW. Dieser Wert entspringt zwar nur einer überschlägigen Berechnung, zeigt aber dennoch, dass für einen Einsatz der Pflanzenkohle als Filtermaterial mit großen, regelmäßig auszutauschenden Materialmengen zu rechnen wäre. Der Materialaufwand ließe sich durch Erhöhung der zulässigen Ablaufkonzentration, welche als Abbruchkriterium festgelegt wurde, steigern. Abgesehen vom Materialaufwand führt eine Verwendung der Pflanzenkohle auch zu größeren Filterdimensionen als beispielsweise für das Referenzmaterial nötig würden. Die niedrigere Dichte der Kohle bedeutet ein benötigtes Filtervolumen von in etwa 4 m³ für eine 50 EW-Anlage bei jährlichem Materialaustausch. Wobei die MAMg hier einen Wettbewerbsvorteil gegenüber KIMg bietet, da erstere eine etwas höhere Dichte aufweist und in der Folge geringere Filtervolumina zur Folge hätte.

In Anbetracht der sich ergebenden benötigten Materialmengen und Filtervolumina stellt sich die Frage der Wirtschaftlichkeit einer mit Pflanzenkohlefilter ausgestatteten Anlage. Das Ausgangsmaterial der Filtermaterialien mag günstig verfügbar sein, hinzu kommen jedoch die Kosten für Pyrolyse und Nachbehandlung. Die Kosten für das unbeschichtete Pflanzenkohlematerial werden vom AIT mit 700 €/t abgeschätzt. Für die Beschichtung wird das Ausgangsmaterial im Verhältnis 1:0,15 mit Mg(OH)₂ gemischt. Ca. 70 € werden pro kg Mg(OH)₂ veranschlagt (Soja 2018, 2020). In der Summe belaufen sich die Materialkosten auf 12.500 € pro Tonne Filtermaterial, hinzu kommen noch Arbeits- und Transportkosten. Pro Einwohner gerechnet würde das, mit dem zuvor überschlägig ermittelten jährlichen Bedarf,

Materialkosten von 375 €/a bedeuten. Kommerzielle Produkte, wie beispielsweise FerroSorp© Plus, werden zu Preisen von ca. 2000 €/t vertrieben (Langnitz 2017) Das entspricht unter 20 % der Kosten der Produktion von Pflanzenkohlefiltermaterial (siehe 5.5.2).

Die Kosten für die Oberflächenbehandlung der verwendeten Pflanzenkohle sind der größte Kostentreiber und darin liegt auch das größte Einsparungspotential. Durch sparsamere, gezieltere oder andere Beschichtungen ließen sich die Gesamtkosten höchstwahrscheinlich noch stark reduzieren. Doch auch bei der Pyrolyse besteht noch Einsparungspotential. Vochozka et al. (2016) bescheinigen zwar eine Reduktion der Produktionskosten für Pflanzenkohle durch verbesserte Pyrolysetechnologie, allerdings bleiben die Kosten für Pflanzenkohleprodukte durch hohe Nachfrage und eine zu geringe Anzahl an Produktionsstätten auf hohem Niveau. Es wird eine Abkehr von zentralisierten, hoch technologisierten und spezialisierten Anbietern von Pyrolyseprodukten angeregt, hin zu zahlreichen dezentralisierten Anlagen, welche Reststoffe aus der Landwirtschaft vor Ort verwerten. So ließen sich die Kosten reduzieren, die Bekanntheit und Akzeptanz der Technologie, sowie die Nachhaltigkeit der Produktionskette durch kürzere Transportwege steigern (Vochozka et al. 2016).

Durch den Verkauf der beladenen Filtermaterialien als effektives Düngemittel ließe sich die Gesamtbilanz verbessern. Zwar zeigen erste Versuche zur Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors aus der Pflanzenkohle positive Ergebnisse, allerdings wurden diese Tests noch nicht mit Material durchgeführt, was P aus Abwasser adsorbiert hat. Zudem sind rechtliche Fragestellungen zum Einbringen von als Abwasserfilter eingesetztem Material in der Landwirtschaft noch nicht ausgeräumt. Nichtsdestotrotz wird Pflanzenkohletechnologie durch die Adsorptionsfähigkeit und dem Nährstoffrecycling oftmals ein verstecktes ökonomisches Potential bescheinigt (Maroušek et al. 2019).

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass sich die untersuchten Pflanzenkohlen grundsätzlich zur Adsorption von $\text{PO}_4\text{-P}$ aus vorgereinigtem Abwasser eignen. Dabei wurde festgestellt, dass die Beschichtung der Pflanzenkohle eine weitaus größere Rolle bei der Adsorptionsleistung spielt als das Ausgangsmaterial der pyrolysierten Pflanzenkohle. Mit einer Magnesium-Beschichtung ließen sich weit höhere Beladungen realisieren als mit Kalzium beschichtete Kohlen. Eine Konkurrenz durch andere in der Abwassermatrix enthaltenen Ionen konnte nicht festgestellt werden, vielmehr erhöhte sich die Adsorptionsleistung bei der Verwendung von SBR-Ablauf im Vergleich zu der Verwendung eines Absorptivs, in dem ausschließlich P gelöst war, leicht. Eine hohe Beladung des Adsorbensmaterial scheint im Praxiseinsatz als Filtermaterial jedoch nicht möglich, da zum Erreichen der Maximalbeladung sehr lange Kontaktzeiten nötig sind, was zu unrealisierbaren Filterdimensionen führen würde, um große Abwasservolumina zu filtern. Beladungen von 6-8 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ konnten bei Durchlaufversuchen erzielt werden und diese Beladungen scheinen auch für einen Praxiseinsatz realistisch. Bei Filtersäulenversuchen traten keine nennenswerten Schwierigkeiten mit den Kohlematerialien auf. Der Filterwiderstand stieg im Laufe der Versuche allerdings leicht an, was an den reduzierten Volumenströmen festgemacht werden konnte. Deswegen musste der Filterversuch jedoch nie gestoppt werden, eine kontinuierliche Beladung des Materials, ohne Rückspülung ist also prinzipiell gut möglich.

Ein Einsatz von Pflanzenkohlefiltern zur P-Elimination scheint aus jetziger Sicht eher auf Kleinkläranlagen realistisch als für großtechnische Lösungen. Für zentrale Großkläranlagen würden die Filter unrealistische Dimensionen annehmen und ein regelmäßiger Austausch des Materials nach vollständiger Beladung würde hohe Transportkosten verursachen. Zudem gibt es bewährte P-Eliminationsverfahren und es gelten bereits Ablaufgrenzwerte für Anlagen >1000 EW. Meist finden Kleinkläranlagen ohnehin im ländlichen Raum Anwendung und die Nähe zu landwirtschaftlichen Nutzungsflächen für eine Kaskadennutzung ist gegeben.

Eine detaillierte Filterdimensionierung ist auf Basis der Versuchsergebnisse nicht möglich. Es kann jedoch abgeschätzt werden, wie viel Kohle je nach P-Konzentration des zu reinigenden Abwassers pro Volumeneinheit beladen wird. Die maximale Beladung der Magnesium-Kohlen kann bei ca. 8 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ im Filterbetrieb angenommen werden, allerdings trat ein Durchbruch bereits bei ca. 6 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ Beladung auf. Eine Filtergeschwindigkeit von ca. 2,5 cm/min sollte bei Verwendung von Pflanzenkohle als Filtermedium nicht überschritten werden, da bei höherem Durchsatz die Adsorptionsleistung stark abfällt. Aus dieser maximalen Filtergeschwindigkeit ergeben sich dann die Filterdimensionen für entsprechend nachzurüstenden Anlagen. Je nach hydraulischer Belastung und vorhandenen Pufferbecken zum Auffangen von Spitzenbelastungen ergeben sich die nötigen Abmessungen der Filter.

Da die Versuche aufgezeigt haben, wie entscheidend die Beschichtung für die Adsorptionsleistung ist, es ratsam weitere Oberflächenbehandlungen in Betracht zu ziehen und zu untersuchen, um eine möglichst ökonomische und ökologische Anwendung zu gewährleisten. Dazu wäre auch die Schaffung eines einheitlichen Testverfahrens dienlich, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. So ließen sich auch Kaskadennutzungskonzepte für andere Regionen, mit entsprechend anderen zur Pyrolyse geeigneten Ausgangsmaterialien einfacher evaluieren.

Es bedarf weiterer Forschung und einem Ausbau der Pyrolysetechnik, auch so ließen sich die Kosten für die Herstellung von Pflanzenkohle senken. Zudem fehlt bisher eine ausführliche wirtschaftliche Betrachtung der Kaskaden- bzw. Kreislaufnutzung. Ein unbekannter Faktor ist insbesondere das wirtschaftliche Potential, welches in den mit P beladenen Materialien steckt.

Diese Arbeit hatte zum Ziel ausschließlich die P-Adsorption aus Abwasser mittels ausgewählter Pflanzenkohlen zu testen. Neben der Anreicherung von P werden die Materialien noch weitere Stoffe aufnehmen und wahrscheinlich auch, besonders im Einfahrbetrieb, an das Filtrat abgeben. Diese Prozesse müssen in weiteren Untersuchungen

analysiert werden, um Umweltgefahren auszuschließen und das Potential der Materialien für die Nutzung in der Abwasseraufbereitung ganzheitlich betrachten zu können. Vor allem müssen für zukünftige Anwendung von Pflanzenkohletechnologie Umweltrisiken durch die Ausbringung der beladenen Kohle auf landwirtschaftlichen Flächen ausgeräumt und rechtliche Fragestellungen geklärt werden.

Die Debatte um die Ressource Phosphor, die P-Elimination aus Abwässern, im speziellen von Kleinkläranlagen, und die Belastung natürlicher Gewässer wird in Zukunft weiter Fahrt aufnehmen, zu Fragestellungen der Bekämpfung des Klimawandels ist sie in vollem Gange. Bei der Lösung beider Probleme kann Pflanzenkohletechnologie einen Beitrag leisten, von daher ist es nur logisch weiter zu der Thematik zu forschen und möglichst geeignete Anwendungen zu entwickeln. Doch auch die Bekanntheit von Pflanzenkohle muss vorangetrieben werden, um zahlreichere Applikationen zu ermöglichen. Bisher steht vor allem die Aufforstung im Vordergrund, um den Ausstoß von Klimagasen zu kompensieren. Pflanzenkohle spielt in der Diskussion kaum eine Rolle. Dabei ließen sich mittels der beschriebenen Kaskadennutzungskonzepten gleich mehrere Umweltprobleme eindämmen. Zur Bekanntheit der Technologie könnten Pilotprojekte dienen, wie beispielsweise in Stockholm (Azzi et al. 2019). Doch auch durch eine sich langsam weltweit durchsetzende CO₂-Bepreisung würde die Pyrolyse rentabler und damit eine interessante ökonomische Option zur Verwertung organischen Materials.

8. Zusammenfassung

Bei der Recherche nach Nutzungskonzepten von Pflanzenkohle hat sich gezeigt, wie vielfältig die Einsatzmöglichkeiten pyrolysierter Materialien in der Umwelttechnik sind. Auffällig ist zudem das breite Spektrum an verwendeten Ausgangsmaterialien, sowie die große Bandbreite an mehr oder weniger geeigneten zusätzlichen Behandlungsprozessen, um die Materialien den gewünschten Eigenschaften entsprechend anzupassen. Fast alle Untersuchungen haben gemeinsam, dass der jeweils getesteten Pflanzenkohle ein gutes Zeugnis ausgestellt wird und eine Anwendung in der Praxis empfohlen wird. Auch diese Arbeit ist keine Ausnahme. Die Materialien MAMg und KIMg eignen sich sehr gut, um P aus einem sekundären Abwasser zu filtern. Eine Beschichtung mit Magnesium hat sich im Vergleich mit Kalzium als deutlich geeigneter erwiesen. Die Adsorptionsleistung der Materialien wurde nicht durch gleichzeitiges Auftreten mehrerer Ionen beeinträchtigt. Bei Verwendung von SBR-Ablauf wiesen die Pflanzenkohlen gar höhere P-Adsorption auf. Für dieses Verhalten könnte ein fallender pH-Wert durch Adsorption weiterer gelöster Ionen aus der Lösung verantwortlich sein.

Bei einer Verwendung der Pflanzenkohlen als Filtermaterial müssen Einschränkungen in der Filtergeschwindigkeit gemacht werden. Hohe Filtergeschwindigkeiten ($>2,5$ cm/min) führen zu einem Absinken der Filterleistung und es kann dadurch keine hohe Beladung erreicht werden. Das Referenzmaterial FiltraP fast wies bei höheren Filtergeschwindigkeiten bessere Abscheideraten auf. Ansonsten konnten keine Schwierigkeiten im Filterbetrieb festgestellt werden.

Maßnahmen und Konzepte zur Bekämpfung des Klimawandels und dessen Folgen sind dringend nötig, Pflanzenkohletechnologie werden dabei größtenteils gute Chancen eingeräumt. Um die Technologie voranzutreiben bedarf es weiterer kreativer Nutzungskonzepte. Eine Kaskadennutzung von Steinobstkernen kann ein solches sein und damit neben der Beseitigung eines Abfallproduktes einen Mehrwert bieten. Sollten sich rechtliche Hürden ausräumen und die Vorbereitung der Ausgangsmaterialien mittels Pyrolyse und Oberflächenbehandlung ökonomisch konkurrenzfähig gestalten lassen, steht einer Anwendung von Pflanzenkohle zum Phosphor-Rückhalt aus gereinigtem Abwasser nichts weiter im Weg.

9. Literaturverzeichnis

Ahmad, Mahtab; Rajapaksha, Anushka Upamali; Lim, Jung Eun; Zhang, Ming; Bolan, Nanthi; Mohan, Dinesh et al. (2014): Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. In: *Chemosphere* 99, S. 19–33. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071.

Azzi, Elias S.; Karlton, Erik; Sundberg, Cecilia (2019): Prospective Life Cycle Assessment of Large-Scale Biochar Production and Use for Negative Emissions in Stockholm. In: *Environmental science & technology* 53 (14), S. 8466–8476. DOI: 10.1021/acs.est.9b01615.

Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich (07.05.1996): 210. Verordnung: Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete (1. AEV für kommunales Abwasser). BGBl. II 210/1996.

Chen, Baoliang; Chen, Zaiming; Lv, Shaofang (2011): A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. In: *Bioresource Technology* 102 (2), S. 716–723. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.067.

Cucarella, Victor (2007): Phosphorous Recycling from Wastewater to Agricultural Using Reactive Filter Media. Thesis.

Cui, Xiaoqiang; Dai, Xi; Khan, Kiran Yasmin; Li, Tingqiang; Yang, Xiaoe; He, Zhenli (2016): Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*. In: *Bioresource Technology* 218, S. 1123–1132. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.07.072.

DVGW (1987): Beurteilung von Aktivkohlen für die Wasseraufbereitung. Arbeitsblatt W 240. In: *DVGW Regelwerk*.

Egle, Lukas; Amann, Arabel; Rechberger, Helmut; Zessner, Matthias (2016): Phosphor: Eine kritische und zugleich unzureichend genutzte Ressource der Abwasser- und Abfallwirtschaft – Stand des Wissens und Ausblick für Österreich und Europa. In: *Österr Wasser- und Abfallw* 68 (3-4), S. 118–133. DOI: 10.1007/s00506-016-0295-6.

Egle, Lukas; Rechberger, Helmut; Zessner, Matthias (2014): Vergleich von Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm. In: *Österr Wasser- und Abfallw* 66 (1-2), S. 30–39. DOI: 10.1007/s00506-013-0127-x.

European Biochar Foundation (Hg.) (2012): European Biochar Certificate (EBC) 2012. Richtlinien für die nachhaltige Produktion von Pflanzenkohle. European Biochar Foundation (Version 8.3G). Online verfügbar unter <http://www.european-biochar.org/en/download>, zuletzt aktualisiert am 01.09.2019.

Frankel, Mathew L.; Bhuiyan, Tazul I.; Veksha, Andrei; Demeter, Marc A.; Layzell, David B.; Helleur, Robert J. et al. (2016): Removal and biodegradation of naphthenic acids by biochar and attached environmental biofilms in the presence of co-contaminating metals. In: *Bioresource Technology* 216, S. 352–361. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.084.

Geissler, S.; Reinberg, V.; Klug, S.; Huchler, M. (2007): Konzept für die Vorbereitung des Demoprojekts "KernCraft Austria". In: *Berichte aus Energie- und Umweltforschung* (36).

Ghezzehei, T. A.; Sarkhot, D. V.; Berhe, A. A. (2014): Biochar can be used to capture essential nutrients from dairy wastewater and improve soil physico-chemical properties. In: *Solid Earth* 5 (2), S. 953–962. DOI: 10.5194/se-5-953-2014.

Gomez-Eyles, Jose L.; Beesley, Luke; Moreno-Jimenez, Eduardo; Ghosh, Upal; Sizmur, Tom (Hg.) (2013): Biochar and Soil Biota. The potential of biochar amendments to remediate contaminated soils: CRC Press.

Gupta, Prabuddha; Ann, Tae-woong; Lee, Seung-Mok (2016): Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation. In: *Environmental Engineering Research* 21 (1), S. 36–44. DOI: 10.4491/eer.2015.067.

- Harvey, Omar R.; Herbert, Bruce E.; Rhue, Roy D.; Kuo, Li-Jung (2011): Metal interactions at the biochar-water interface: energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry. In: *Environmental science & technology* 45 (13), S. 5550–5556. DOI: 10.1021/es104401h.
- Haubold-Rosar, M., Heinkele, T., Rademacher, A. (2016): Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und anderer "veränderter" Biomasse als Bodenhilfsstoffe für die C-Sequestrierung in Böden. 04/2016.
- Huang, Weiwei; Wang, Shaobin; Zhu, Zhonghua; Li, Li; Yao, Xiangdong; Rudolph, Victor; Haghseresht, Fouad (2008): Phosphate removal from wastewater using red mud. In: *Journal of hazardous materials* 158 (1), S. 35–42. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.061.
- Huang, Wei-Ya; Li, Dan; Liu, Zhao-Qing; Tao, Qi; Zhu, Yi; Yang, Jun; Zhang, Yuan-Ming (2014): Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH) 3 - modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents. In: *Chemical Engineering Journal* 236, S. 191–201. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.077.
- Hylander, Lars D.; Kietlińska, Agnieszka; Renman, Gunno; Simán, Gyula (2006): Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production. In: *Bioresource Technology* 97 (7), S. 914–921. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.04.026.
- Jedelhauser, M.; Aschenbrenner, M.; Vjestica, L.; Fieschinger, S.; Binder, C. R. (2015): Kriterien für die Akzeptanz von recyceltem Phosphatdünger aus Abwasser und Klärschlamm – Ergebnisse einer Praxisbefragung von ökologisch wirtschaftenden Landwirten. 13. Wissenschaftstagung Ökologischer Landbau.
- Jung, Kyung-Won; Jeong, Tae-Un; Choi, Jae-Woo; Ahn, Kyu-Hong; Lee, Sang-Hyup (2017): Adsorption of phosphate from aqueous solution using electrochemically modified biochar calcium-alginate beads: Batch and fixed-bed column performance. In: *Bioresource Technology* 244 (Pt 1), S. 23–32. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.133.
- Killiches, F. (2013): Phosphat: Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit (2013). Hg. v. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). Bundesministeriums für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (BMZ).
- Kinga, Ádám; Krogstad, Tore; Vråle, Lasse; Søvik, Anne Kristine; Jenssen, Petter D. (2007): Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P®—Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. In: *Ecological Engineering* 29 (2), S. 200–208. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2006.09.021.
- Langnitz, Niklas (2017): MÖGLICHKEITEN ZUR PHOSPHORENTFERNUNG IN EINEM KLEINEN FLUSSEINZUGSGEBIET. Masterarbeit. Universität für Bodenkultur Wien, Wien. Institut für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz.
- Lehmann, Johannes; Joseph, Stephen (Hg.) (2015): Biochar for environmental management. Science, technology and implementation. Second edition. London, New York: Taylor and Francis Ltd.
- Li, Ronghua; Wang, Jim J.; Zhou, Baoyue; Awasthi, Mukesh Kumar; Ali, Amjad; Zhang, Zengqiang et al. (2016): Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute. In: *Bioresource Technology* 215, S. 209–214. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.02.125.
- Mackwitz, Hanswerner (2011): NAWARO Cascading Pilot. Realsierung der kaskadischen Nutzung von Steinobst-Restmassen. 2. überarbeitete Auflage, redigiert von J. Kisser. In: *Berichte aus Energie- und Umweltforschung* (44).

- Manyuchi, M. M.; Mbohwa, C.; Muzenda, E. (2018): Potential to use municipal waste bio char in wastewater treatment for nutrients recovery. In: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 107, S. 92–95. DOI: 10.1016/j.pce.2018.07.002.
- Maroušek, Josef; Strunecký, Otakar; Stehel, Vojtěch (2019): Biochar farming: defining economically perspective applications. In: *Clean Techn Environ Policy* 21 (7), S. 1389–1395. DOI: 10.1007/s10098-019-01728-7.
- Ok, Yong Sik (Hg.) (2016): Biochar. Production, characterization, and applications. Boca Raton, FL: CRC Press (Urbanization, industrialization and the environment series).
- Oliveira, Fernanda R.; Patel, Anil K.; Jaisi, Deb P.; Adhikari, Sushil; Lu, Hui; Khanal, Samir Kumar (2017): Environmental application of biochar: Current status and perspectives. In: *Bioresource Technology* 246, S. 110–122. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.122.
- Oliveira, M.; Araújo, A.; Azevedo, G.; Pereira, M.F.R.; Neves, I. C.; Machado, A. V. (2015): Kinetic and equilibrium studies of phosphorous adsorption: Effect of physical and chemical properties of adsorption agent. In: *Ecological Engineering* 82, S. 527–530. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.05.020.
- Roskosch, Andrea; Heidecke, Patric (2018): Klärschlammentsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt.
- Sedlak, Richardl (2018): Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater. Principles and Practice, Second Edition. 2nd ed. Boca Raton: Routledge.
- Shang, Mei-rong; Liu, Yun-Guo; Liu, Shao-Bo; Zeng, Guang-Ming; Tan, Xiao-Fei; Jiang, Lu-hua et al. (2016): A novel graphene oxide coated biochar composite: synthesis, characterization and application for Cr(vi) removal. In: *RSC Adv.* 6 (88), S. 85202–85212. DOI: 10.1039/C6RA07151A.
- Sizmur, Tom; Fresno, Teresa; Akgül, Gökçen; Frost, Harrison; Moreno-Jiménez, Eduardo (2017): Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. In: *Bioresource Technology* 246, S. 34–47. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.082.
- Soja, Gerhard (2018): Der Kreislauf des Steinobstkerns: vom Abfall zum Phosphatfilter und alternativen Düngemittel (KERNKASKADE). Zwischenbericht 2.
- Soja, Gerhard (2020): Kostenüberschlag Pflanzenkohle und Pflanzenverfügbarkeit Phosphor. Wien, 14.02.2020. Email an Niklas Tschuden.
- Tan, Xiaofei; Liu, Yunguo; Zeng, Guangming; Wang, Xin; Hu, Xinjiang; Gu, Yanling; Yang, Zhongzhu (2015): Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. In: *Chemosphere* 125, S. 70–85. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
- Uchimiya, Minori; Lima, Isabel M.; Thomas Klasson, K.; Chang, SeChin; Wartelle, Lynda H.; Rodgers, James E. (2010): Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. In: *Journal of agricultural and food chemistry* 58 (9), S. 5538–5544. DOI: 10.1021/jf9044217.
- Vochozka, Marek; Maroušková, Anna; Váchal, Jan; Straková, Jarmila (2016): Biochar pricing hampers biochar farming. In: *Clean Techn Environ Policy* 18 (4), S. 1225–1231. DOI: 10.1007/s10098-016-1113-3.
- Worch, Eckhard (2012): Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes, and Modelling. Berlin: De Gruyter.
- Yao, Ying; Gao, Bin; Chen, Jianjun; Zhang, Ming; Inyang, Mandu; Li, Yuncong et al. (2013): Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential. In: *Bioresource Technology* 138, S. 8–13. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.057.

Yao, Ying; Gao, Bin; Fang, June; Zhang, Ming; Chen, Hao; Zhou, Yanmei et al. (2014): Characterization and environmental applications of clay–biochar composites. In: *Chemical Engineering Journal* 242, S. 136–143. DOI: 10.1016/j.cej.2013.12.062.

Yao, Ying; Gao, Bin; Inyang, Mandu; Zimmerman, Andrew R.; Cao, Xinde; Pullammanappallil, Pratap; Yang, Liuyan (2011): Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. In: *Journal of hazardous materials* 190 (1-3), S. 501–507. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.083.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Modell und Begrifflichkeiten der Adsorption (Worch 2012).....	14
Abbildung 2: Charakteristik und Anwendungsgebiete für Pflanzenkohle (Oliveira et al. 2017)	16
Abbildung 3: Modell von Pflanzenkohle mit unterschiedlicher Oberflächenbehandlung und Adsorptionsmechanismen (Sizmur et al. 2017).....	18
Abbildung 4: Kreislaufkonzept zur Nutzung von Pflanzenkohle (Tan et al. 2015).....	19
Abbildung 5: KICa mit Zentimetermaß.....	21
Abbildung 6: FiltraP fast mit Zentimetermaß	21
Abbildung 7: Schematische Darstellung Versuchsaufbau zur Bestimmung von Durchbruchkurven (Worch 2012).....	24
Abbildung 8: Versuchsstand im Einfahrbetrieb, eigene Aufnahme 19.06.19	24
Abbildung 9: Beladung der Materialien bei Sorptiv-Startkonzentration von 61 mg PO ₄ -P/l ...	27
Abbildung 10: Beladung der Materialien bei Sorptiv-Startkonzentration von 10 mg PO ₄ -P/l .	28
Abbildung 11: Adsorptionsisothermen mit Einkomponenten-Lösung nach Freundlich	29
Abbildung 12: Adsorptionsisothermen für Einkomponenten-Lösung nach Langmuir.....	30
Abbildung 13: Isothermen mit Einkomponenten-Lösung nach Freundlich und Langmuir.....	31
Abbildung 14: Adsorptionsisothermen mit SBR-Ablauf nach Freundlich.....	32
Abbildung 15: Adsorptionsisothermen mit SBR-Ablauf nach Langmuir.....	33
Abbildung 16: Isothermen mit SBR-Ablauf nach Freundlich und Langmuir.....	34
Abbildung 17: Durchbruchskurve KIMg und MAMg	35
Abbildung 18: Durchbruchskurve MAMg und FiltraP fast	36
Abbildung 19: Abscheidegrad unterschiedlicher Beschickung für MAMg und FiltraP fast.....	37
Abbildung 20: PO ₄ -P-Konzentration Filterauslass im Verlauf des Durchbruchversuchs.....	38

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Kläranlagen nach Größenklassen in Österreich (Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich 07.05.1996).....	12
Tabelle 2: Maximale Ablaufkonzentrationen Gesamt-P (berechnet als P) in Abhängigkeit der Größenklasse (Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich 07.05.1996).....	12
Tabelle 3: Materialien, welche als Filtermedium bei Phosphatadsorption Anwendung finden (Cucarella 2007).....	13
Tabelle 4: Pflanzenkohlematerialien und Abkürzungen.....	21
Tabelle 5: Verwendete Geräte (Laborversuche)	26
Tabelle 6: Parameter Adsorptionsisothermen nach Freundlich für Einkomponenten-Lösung	29
Tabelle 7: Parameter Adsorptionsisothermen nach Langmuir für Einkomponenten-Lösung.	30
Tabelle 8: Parameter Adsorptionsisothermen nach Freundlich für SBR-Ablauf.....	32
Tabelle 9: Parameter Adsorptionsisothermen nach Freundlich für SBR-Ablauf.....	33
Tabelle 10: Parameter Durchbruchversuch KIMg und MAMg.....	35
Tabelle 11: Parameter Durchbruchversuch MAMg und FiltraP fast.....	36
Tabelle 12: Langmuirisothermen-Parameter vergleichbarer Versuche	39

Lebenslauf

NIKLAS TSCHUDEN

B.Sc. Wasserwirtschaft

PERSÖNLICHE INFORMATIONEN

Straße Pius-Parsch-Platz 7/14
Ort 1210 Wien
Telefon +4367762005598
E-Mail niklastschuden@gmail.com
Geburtsort Dresden
Geburtsdatum 08.08.1991

AUSBILDUNG

- Okt. 2016 – laufend **Universität für Bodenkultur Wien (BOKU)**
Masterstudium Kulturtechnik und Wasserwirtschaft
*Vertiefung: Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft;
Abwassertechnologien*
Thesis: Versuche zu Phosphatentfernung mittels Pflanzenkohle
- Okt. 2011 – Jul. 2015 **Technische Universität Dresden (TUD)**
Bachelorstudium Wasserwirtschaft
*Thesis: Improving the Efficiency of Anaerobic Baffled Reactors
by Utilization of Membranes*
- Sep. 2002 – Jun. 2010 **Ev. Kreuzgymnasium Dresden**
Abgeschlossen mit Abitur

BERUFSERFAHRUNG

- Feb. 2018 – laufend **Time for Nature GmbH, Wien**
Teilzeitbeschäftigung im Produkt- und Qualitätsmanagement
*Schaffung und Optimierung von Strukturen bei der
Produktkontrolle, Reparaturen und im Ersatzteilmanagement*
- Nov. 2015 – Apr. 2016 **Bremen Overseas Research and Development Association (BORDA), Durban, Südafrika**
Werkstudent im Bereich Forschung und Entwicklung
*Betreuung von Membranversuchen zur Abwasseraufbereitung
und Verfassung einer Bachelorarbeit*
- Aug. – Sep. 2009 **Ingenieurbüro für Wasser und Boden, Possendorf**
Praktikum

AUSLANDSERFAHRUNG

- Okt. 2014 – Okt. 2015 **Laos, Vientiane**
Weltwärts Bremen Freiwilligendienst
Mitarbeit bei regionalen Projekten der Entwicklungshilfe im Bereich sanitäre Grundversorgung der Bremen Overseas Research and Development Association (BORDA)
- Aug. 2010 – Jul. 2011 **Thailand, Pattaya**
Assistenzlehrer für die Organisation Junior German Assistant an der Regent's School Pattaya Campus

SPRACHEN

Deutsch	Muttersprache
Englisch	Verhandlungssicher in Wort und Schrift
Französisch	Grundkenntnisse
Laotisch & Thai	Anfänger

KENTNISSE & FÄHIGKEITEN

Microsoft Office
Autodesk AutoCAD
Dlubal RFEM
Geoexpert CePipe
QGIS & ArcGIS

Führerschein Klasse B

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die Masterarbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfe bedient habe.

Weiters versichere ich, dass ich diese Masterarbeit weder im Inland noch im Ausland in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.



Wien, 10.03.2020

Niklas Tschuden