

Abschlussbericht

Anschubprojekt: „Plasmaunterstützte Behandlung von Biomasse und Klärschlämmen für die Phosphorrückgewinnung“ [PlaBiPhos]

Zuwendungsempfänger:	Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e. V., INP
Kooperationspartner:	Universität Rostock, AUF
Vorhabensbezeichnung:	PlaBiPhos
Laufzeit des Vorhabens:	01.10.2022
Autoren:	Volker Brüser, Felix Gumpert

Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
1 Zusammenfassung und Schlussfolgerung (ggf. offene Forschungsfragen)	
2 Einleitung und Ziele des Projektes	
3 Material und Methoden	
4 Ergebnisse	
5 Diskussion	
Danksagung	
Anhang	

1. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Das Ziel der Studie war die Untersuchung des Einflusses von Mikrowellenplasmen auf Gülle und Klärschlammsubstrate hinsichtlich der Wirkung auf die Mobilisierung von Phosphat. Dazu wurden sechs Substrate wie Mischschlamm, Faulschlamm, Schweinegülle, fermentierte Schweinegülle, Rindergülle und fermentierte Rindergülle ausgewählt und mit Plasma behandelt. Unmittelbar nach der Plasmabehandlung wurde gelöstes P mittels Hach-Lange Küvetten-Tests und drei Wochen später mit einer Methode nach DIN EN ISO6878 bestimmt. Die Ergebnisse lassen keine deutliche Wirkung auf die Mobilisierung von Phosphat erkennen. Während die Küvetten-Tests bei drei Proben eine schwache Zunahme von gelöstem P anzeigten ergaben die Messungen nach drei Wochen einen gegenteiligen Effekt, der Anteil an gelöstem P sank deutlich. Andererseits zeigen die Ergebnisse jedoch, dass eine Veränderung der Substrate grundsätzlich bewirkt wurde.

Eine sinnvolle Plasmabehandlung ergibt sich möglicherweise durch Kombination mit einem unterstützenden Säureaufschluss, wobei ein effizienterer Säureeinsatz erhofft werden kann. Alternativ bzw. ergänzend kann die Kombination mit einem nachgelagerten anaeroben Aufbereitungsschritt (bei verbesserter Abbaubarkeit organischer Substanz) zu einer erhöhten P-Freisetzung führen. Diese Hypothesen müssen in weiteren Projekten geprüft werden.

2. Einleitung und Ziele des Projektes

Biomasse, Klärschlamm und Klärschlammasche stellen eine geeignete Quelle für die Rückgewinnung von Phosphor dar. Der biologisch gebundene Phosphor tritt in Kläranlagen in der Schlammphase nach der biologischen Abwasserbehandlung und in Gülle sowie anderen Wirtschaftsdüngern auf und muss aufgeschlossen werden. Die Rückgewinnung aus Gülle ist vor allem in Regionen mit einer Überversorgung an Phosphor sinnvoll. Für den Aufschluss sind grundsätzlich mechanische Aufschlussverfahren wie Ultraschall geeignet. In Versuchen zur Behandlung von Güllefermentationsresten wurde festgestellt, dass eine zusätzliche Plasmabehandlung den Aufschlussgrad in Form von gelöstem CSB noch deutlich erhöht.

Mit Hilfe von Plasmaverfahren in Kombination mit Ultraschallverfahren besteht die Möglichkeit, den Phosphor zu mobilisieren. Dieser liegt in gelöster und chemisch oder organisch gebundener Form vor. Die Kombination von Plasma und Ultraschall ermöglicht den simultanen Einsatz von chemischem und mechanischem Aufschluss von Zellverbänden, denn der biologisch gebundene Phosphor muss für die Rückgewinnung zuerst freigesetzt werden. In diesem Anhubprojekt soll nur das Plasmaverfahren zum Einsatz kommen. Dadurch könnten die anschließenden Verfahren effizienter gestaltet oder der Einsatz von Chemikalien

verringert werden. Eine besondere Herausforderung liegt in der Mobilisierung von Phosphat, welches adhäsiv an Partikel gebunden ist. Der Nachweis der Phosphormobilisierung ist die Hauptaufgabe dieses Projektes.

Konventionell werden zur Phosphorrückgewinnung chemische Verfahren wie der Säureaufschluss eingesetzt. Das vorgeschlagene physikalische Verfahren soll nicht nur durch die Effizienz, sondern auch den Einsatz von Chemikalien begrenzen, zumal unter bestimmten Bedingungen Plasmen den pH-Wert von wässrigen Medien verringern.

3. Material und Methoden

Für die Phosphormobilisierung wurden sechs Substrate ausgewählt (Tabelle 1).

Die fermentierte Schweinegülle (TR ~ 7,4 %) und die Rindergülle (TR ~ 11,5 %) wurden vor den Versuchen ca. 1:1 mit Wasser verdünnt. Ohne die Verdünnung zündete das Plasma im Substrat nicht da die Viskosität zu hoch war.

Tabelle 1 Verwendete Substrate; Behandlungsvolumen 1,5 L, Behandlungszeit 15 min

*1 + pflanzliche Zusatzstoffe in nicht bekannter Menge

*2 + pflanzliche Zusatzstoffe in nicht bekannter Menge, + vorherige Ultraschallbehandlung

Substrat [Abkürzung]	Probenherkunft	Verwendung	Plasmaleistung [W]
Mischschlamm [MS]	ZKA Rostock	unverdünnt	461
Faulschlamm [FS]	ZKA Rostock	unverdünnt	457 and 656
Schweinegülle [SG] ^{*1}	Gut Rövershagen	unverdünnt	479
Schweinegülle fermentiert [SG_f]	Gut Rövershagen	Verdünnung mit Wasser 1:1	434
Rindergülle [RG]	Agrar GmbH und Co. KG Sandhagen	unverdünnt	468
Rindergülle fermentiert [RG_f] ^{*2}	Agrar GmbH und Co. KG Sandhagen	Verdünnung mit Wasser 1:1	476

Für die Behandlung der Biomasse bzw. der Klärschlämme wurde eine Mikrowellenanordnung zur Plasmaerzeugung aufgebaut (Abb. 1 und 2). Als Mikrowellenquelle diente ein Magnetron (GMP-20-KED, SAIREM) mit einer Leistung von 1950 W bei 2,45 GHz mit einem WR340-Wellenleiter. Ein Pulsgenerator (FY3200S, Feeltech) ermöglichte es, die Mikrowellenquelle zu steuern und die Eigenschaften der vom Magnetron emittierten Mikrowellenpulse zu definieren. Die Mikrowellenpulse werden durch ihre momentane Leistung, P_i , ihre Frequenz, f_r , und ihr Tastverhältnis, d_r , charakterisiert. Das Plasma entsprach den folgenden Parametern: $f_r = 20$ Hz, $d_r = 25\%$ und $P_i = 1950$ W.

Die Mikrowellenanordnung umfasste weiterhin einen Zirkulator, der das Magnetron vor der reflektierten Leistung schützt, eine Messeinheit für die reflektierte Leistungsmessung sowie zwei Abstimmkomponenten: einen Kurzschlusschieber und einen 3-Stab-Tuner. Die Messdioden erzeugten Signale, die proportional zur Vorwärtsleistung und der reflektierten Leistung sind und die mit einem Oszilloskop aufgezeichnet (WaveSurfer 64MXs-B-600 MHz, Lecroy) und mit MATLAB (R2018b, MathWorks, Inc.) verarbeitet wurden. Die Dioden wurden mit einem Vektor-Netzwerkanalysator (ZVRE, Rhodes und Schwarz, 1043.009) kalibriert. Die Tuning-Komponenten erlaubten, die reflektierte Leistung zu minimieren und die energetische Ausbeute der Behandlung zu erhöhen.

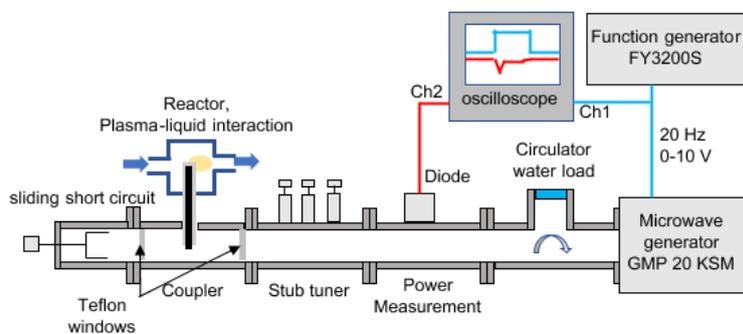


Abb. 1 Schematische Darstellung Mikrowellenanordnung zur Plasmaerzeugung

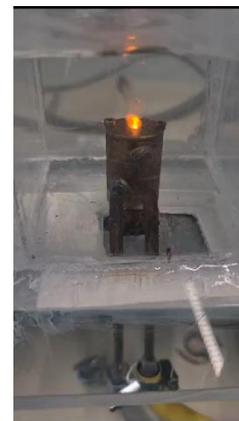


Abb. 2 Reaktorgefäß mit Mikrowellenentladung

4. Ergebnisse

Zur Beurteilung der Mobilisierungseffizienz wurde von allen Substraten der Gesamtphosphor (TP - Der gelöste Phosphor wurde nach DIN EN ISO6878 bestimmt. Vor der P-Bestimmung wurden die Proben zentrifugiert (5000 rpm für 5 Minuten) und filtriert (= 0,45 µm).

Tabelle 1) gemessen und als Referenz herangezogen. Der TP wurde durch einen sauren Mikrowellenaufschluss bestimmt.

Vorgehen des Mikrowellenaufschlusses:

- ca. 0,5 g Substrat mit 10 ml HNO_3
- Mikrowellenprogramm aus vorherigen Projekten
- P-Messung nach DIN EN ISO6878 (Unter der Annahme, dass der gesamte P vollständig gelöst (aufgeschlossen) wurde)

Der gelöste Phosphor wurde nach DIN EN ISO6878 bestimmt. Vor der P-Bestimmung wurden die Proben zentrifugiert (5000 rpm für 5 Minuten) und filtriert (= 0,45 µm).

Tabelle 1: Gesamtphosphor der Ausgangssubstrate

Substrat	TP [mg/l]
FS	683,3
MS	1094,9
SG	1446,5
SG_f	988,8
RG	800,4
RG_f	564,1

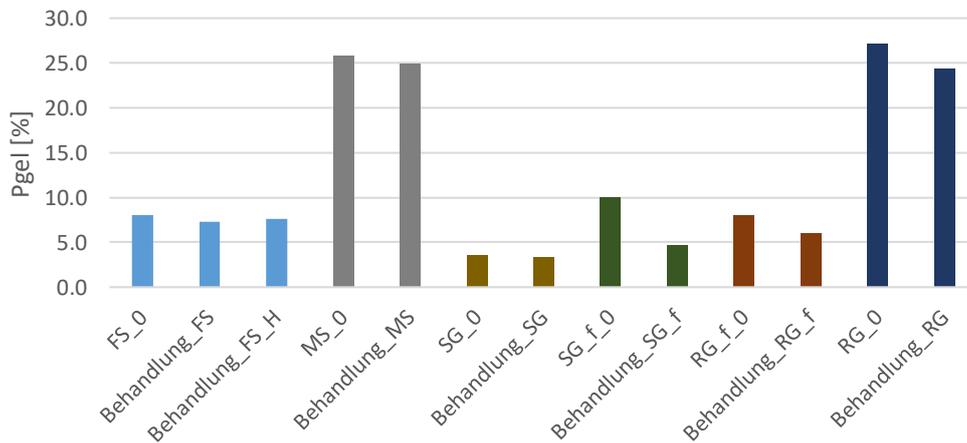


Abbildung 1: Anteil des gelösten P vom Gesamt-P (Untersuchungen in Rostock)

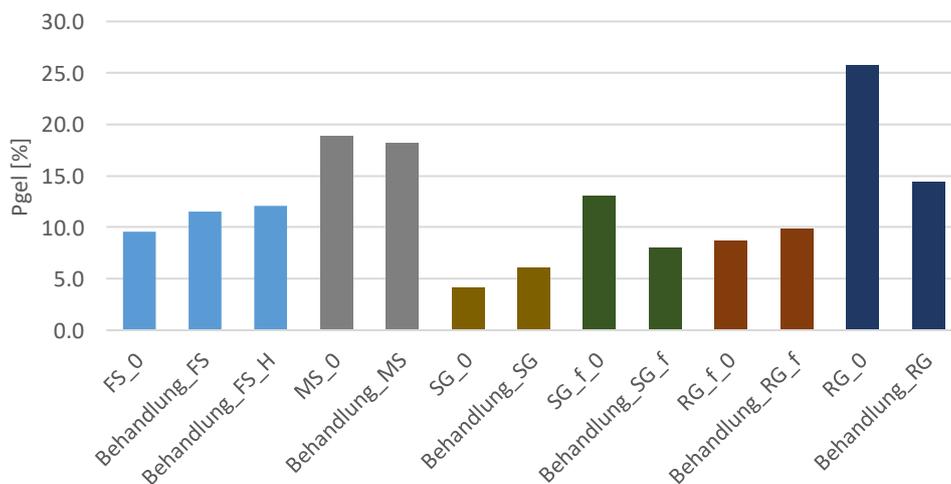


Abbildung 2: Anteil des gelösten mineralischen P vom Gesamt-P (Untersuchungen in Greifswald)

Unmittelbar nach der Plasmabehandlung wurde ebenfalls der gelöste P mittels Hach-Lange Küvetten-Tests bestimmt. Hier wurde die Probe allerdings nicht zusätzlich filtriert, was theoretisch zu einem Mehrbefund führen kann.

Der Trockenrückstand (TR) und organische Trockenrückstand (oTR) wurden zur Beurteilung der Plasmabehandlung hinsichtlich des Biogaspotenzials gemessen.

Tabelle 2: Trockenrückstand (TR) und organischer Trockenrückstand (oTR) der Ausgangs- und behandelten Proben (* vor Plasmabehandlung wurde die Probe mit Wasser verdünnt)

Substrat	TR [%]	oTR [%]
FS_0	2.26	65.81
Behandlung_FS	2.13	65.88
Behandlung_FS_H	2.29	65.52
MS_0	4.26	78.47
Behandlung_MS	3.74	77.77
SG_0	5.30	66.82
Behandlung_SG	5.26	68.02
SG_f_0	7.38	76.23
Behandlung_SG_f *	2.84	74.01
RG_f_0	4.84	69.56
Behandlung_RG_f	4.96	69.71
RG_0	11.45	81.60
Behandlung_RG *	4.98	82.69

5. Diskussion

Eine reine Plasmabehandlung mit den eingestellten Parametern führt nicht zu einer Mobilisation von reaktiven Phosphorverbindungen (Phosphat), welcher in einem weiteren Verfahrensschritt gefällt werden könnte. In der aktuellen Versuchsdurchführung wurde auf einen sauren Aufschluss der filtrierten Probe verzichtet. Es ist durchaus möglich, dass die Plasmabehandlung eine bessere Zugänglichkeit zu zellinternen P-Verbindungen erreicht, diese aber noch vorwiegend organischer Natur sind und mit der gewählten Analytik nicht nachweisbar. Durch die vermutlich eher oxidativen Prozesse während der Behandlung ist aber auch eine stärkere Fixierung an Metalle (Re-Adsorption) (und/oder Organik?) möglich. Diese These wird durch die unterschiedlichen Konzentrationen des gelösten Phosphors direkt nach

der Behandlung (Analyse Greifswald) und bei der Analyse nach ungefähr drei bis vier Wochen (Analyse Rostock) gestützt. Offensichtlich hat sich Phosphor kurzzeitig in Lösung aufgehhalten und wurde anschließend wieder chemisch gebunden oder sorbiert. Um die Re-Adsorption zu minimieren und die potentielle P Mobilisierbarkeit zu vergleichen sollte bei zukünftigen Untersuchungen die initiale P Freisetzung (< 20 Minuten) betrachtet werden. Technisch ließe sich die erneute Fixierung durch eine sofortige Phasentrennung nach dem Aufschluss begrenzen.

Die Plasmabehandlung muss jedoch vermutlich mit einem unterstützenden Säureaufschluss kombiniert werden, wobei ein effizienterer Säureeinsatz erhofft werden kann. Alternativ/ergänzend kann die Kombination mit einem nachgelagerten anaeroben Aufbereitungsschritt (bei verbesserter Abbaubarkeit organischer Substanz) zu einer erhöhten P-Freisetzung führen. Dies sind aber bisher nur zu prüfenden Hypothesen.

Der erhöhte gelöste P-Anteil im Versuch FS_H mit höherem Energieeintrag hat auch gezeigt, dass durch Anpassung der Ausgangsparameter in der Plasmabehandlung der gelöste Phosphoranteil beeinflusst werden kann.

Die oTR-Messungen ergaben erwartungsgemäß keinen großen Unterschied. Der gleichbleibende oTR-Gehalt zeigt, dass keine großen Mengen an Organik oxidiert („verbrannt“) wurden. Weitere Aussagen sind mit der beschränkten Analytik nicht möglich.

Eine Erweiterung des Versuchsaufbaus hinsichtlich Homogenisierung, Plasmaausbreitung/-Eintrag und weiteren zu erarbeitenden Parametern sollte erfolgen. Vergleichende Parallelversuche (reiner Eintrag thermischer Energie oder reine Mikrowellenbehandlung) könnten Aufschluss über die tatsächliche Wirkung des Plasmas aufzeigen. Weiterhin muss die Laboranalytik auf die vorhandenen Substrate angepasst und weiterentwickelt werden. Insbesondere ist ein vergleichender thermisch/saurer Aufschluss der gelösten Fraktion erforderlich, um den organischen Anteil zu bestimmen.

Aufgrund der heterogenen Substrate ist die Einführung einer Bezugsgröße (z.B. P_{mob}/TR [%]) für die Bestimmung des Wirkungsgrads der P Mobilisierung empfehlenswert.

Der Einsatz von Säuren zur P Mobilisierung ist ein vieluntersuchter Ansatz der letzten Jahre. Die Verbindung der beiden Verfahren mit dem Fokus auf den optimalen Energie- und Säureeinsatz kann in weiteren Untersuchungen ein wichtiger Meilenstein sein.

Analytisch ist die oTR-Bestimmung wenig geeignet, um verbesserte Abbaubarkeit abzuschätzen. Hier wird es künftig sinnvoller sein auf die Änderung des gelösten CSB, DOC oder eine direkte biologische Untersuchungsmethode (Abbauversuche, Zehrungstests) zu setzen. Hier muss ein SOP entwickelt werden, damit reproduzierbare Ergebnisse erlangt werden können. Die bisherigen Untersuchungen unterliegen großen Schwankungen und sind damit eingeschränkt aussagekräftig.

Danksagung

Die Partner INP und Uni Rostock bedanken sich bei dem Leibniz-WissenschaftsCampus Phosphorforschung Rostock für die finanzielle Unterstützung sowie bei den Firmen ZKA Rostock, Gut Rövershagen und Agrar GmbH und Co. KG Sandhagen für die Bereitstellung der Proben.