

Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Fällung von Kalium-Magnesium-Phosphat

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Daniel Frank

aus Wuppertal

Hauptberichter: Prof. Dr. Thomas Hirth

Mitberichter: Prof. Dr. Steffen Schütz

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2013

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie IGVP
der Universität Stuttgart

2013

WIDMUNG

„...hab' ich dir ja gleich gesagt.“

2011

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe vieler Menschen nicht möglich gewesen, die mich tatkräftig beim Erstellen der vorliegenden Dissertationsschrift unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Thomas Hirth danken, der es mir ermöglicht hat, das Thema der Kalium-Magnesium-Phosphat-Fällung in dieser Form umzusetzen und der mich während der gesamten Zeit mit Ratschlägen und konstruktiver Kritik begleitet hat.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Steffen Schütz, dass er sich bereit erklärt hat, diese Arbeit als Mitberichter zu begleiten und mir wertvolles Feedback gab.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Herrn Siegfried Egner, der stets ein offenes Ohr für mich hatte und der als Abteilungsleiter der Physikalischen Prozesstechnik (PT) ein gut funktionierendes Team aufgebaut hat, in dem ein Arbeiten stets begleitet war von einem freundschaftlichen Verhältnis. Von daher danke ich auch allen Kollegen der Abteilung PT für die jahrelange gute Zusammenarbeit.

Bedanken möchte ich mich bei Dan Badarneh, Verena Schubert, Bianca Schulz, Alejandra Valdes und Kilian Weishaupt, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeit bzw. ihres Praktikums eine große Hilfe bei der Umsetzung dieser Arbeit waren.

Dr. Shaun Galbraith und Dr. Philip Schneider danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit während meines Aufenthaltes an der James-Cook-University, Townsville und das herzliche Willkommen in Australien. It was my pleasure to meet you guys!

Mein tief empfundener Dank gebührt Jennifer Bilbao und Alejandra Campos, die mir nicht nur Kolleginnen waren, sondern auch darüber hinaus verbunden sind. Ohne die gute Atmosphäre in der gemeinsamen Arbeitsgruppe wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Darüber hinaus danke ich meiner Familie für die stetige Unterstützung und das Vertrauen in meine Fähigkeiten, sowie damit verbundenen bedingungslosen Rückhalt – ein Leben lang.

Meinen Freunden gebührt der große Respekt, dass sie all mein Klagen und Jammern ertragen haben und mir stets mit Humor begegnet sind.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und lediglich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe.

Daniel Frank

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	x
Symbolverzeichnis	xi
Formelverzeichnis	xiii
Abbildungsverzeichnis	xv
Tabellenverzeichnis	xx
Kurzfassung	23
Abstract	25
1. Einleitung	27
1.1. Motivation	27
1.2. Ziele der Arbeit	31
1.3. Struktur der Arbeit	32
2. Grundlagen	34
2.1. Zusammensetzung und Aufkommen landwirtschaftlicher Reststoffe	34
2.1.1. Gülle	34
2.1.2. Gärprodukte	37
2.2. Thermodynamische Grundlagen von Fällungsreaktionen	39
2.2.1. Löslichkeitsprodukt	40
2.2.2. Übersättigung in Lösungen	42
2.2.3. Mechanismen von Fällungsreaktionen und Einflussparameter	43
2.3. Grundlagen der Reaktionskinetik	45
2.3.1. Reaktionsgeschwindigkeit	46
2.3.2. Reaktionsordnung	47
2.4. Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP)	49
2.4.1. Stoffeigenschaften	50
2.4.2. Nebenprodukte bei der KMP-Fällung	51
2.5. KMP-Fällung unter Einsatz einer Magnesium-Opferanode	55
2.5.1. Elektrochemische und galvanische Zellen	56
2.5.2. Das Faraday-Gesetz	57
2.5.3. Verhalten von Magnesiumelektroden	58
2.5.3.1. Korrosionsverhalten	58
2.5.3.2. Passivierung	58
2.5.3.3. Korrosionsfördernde Ionen	59
3. Stand der Technik	60

3.1.	Aufbereitung von Gülle und Gärresten	60
3.2.	Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus Gülle und Gärresten	63
3.3.	Elektrochemisches Verfahren zur Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung	65
3.4.	Stand der Wissenschaft zur KMP-Fällung	66
4.	Materialien und Methoden	69
4.1.	Ermittlung des pH-Fällungsbereiches von KMP	69
4.2.	Modellierung der KMP-Fällung anhand von Modelllösungen	72
4.2.1.	Thermodynamische Betrachtung der Fällung	73
4.2.2.	Ermittlung eines Löslichkeitsproduktes von KMP	77
4.2.3.	Kinetische Betrachtung der Fällung	79
4.3.	Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Modelllösungen	81
4.3.1.	Einfluss von Fremdionen auf die KMP-Fällung – Validierung des thermodynamischen Modells	81
4.3.2.	Einfluss von Fremdionen auf die Mg-Freisetzung	83
4.3.3.	Bestimmung der Reaktionsordnung	85
4.3.4.	Kontinuierliche Versuche zur KMP-Fällung aus Modell-Lösungen – Validierung des kinetischen Modells	86
4.4.	Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Gülle	90
4.4.1.	Vorbehandlung von Gülle für die KMP-Fällung	91
4.4.1.1.	Erhöhung des Phosphorgehaltes in der Flüssigphase durch Säureeinsatz	91
4.4.1.2.	Entfernung von Calcium aus Gülle über Komplexierung mit Zitronensäure	91
4.4.2.	Versuche zur KMP-Fällung aus Gülle – Validierung des thermodynamischen Modells mit realen Medien	91
4.5.	Analytische Methoden	92
4.5.1.	Messung der Ionenkonzentration	92
4.5.2.	Kristalluntersuchungen	93
4.6.	Berechnungen	94
4.6.1.	Magnesiumfreisetzung	94
4.6.2.	Auslegung der kontinuierlichen KMP-Fällung	94
4.6.3.	Bestimmung der Niederschlagszusammensetzung	95
5.	Ergebnisse	97
5.1.	Ermittlung des pH-Fällungsbereiches von KMP	97
5.2.	Modellierung der KMP-Fällung anhand von Modelllösungen	100
5.2.1.	Thermodynamische Betrachtung der Fällung	100
5.2.2.	Ermittlung eines Löslichkeitsproduktes von KMP	105
5.2.3.	Kinetische Betrachtung der Fällung	108
5.3.	Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Modelllösungen	111
5.3.1.	Einfluss von Fremdionen auf die chemische KMP-Fällung - Validierung des thermodynamischen Modells	111

5.3.2.	Einfluss von Fremdionen auf die Mg-Freisetzung	116
5.3.3.	Bestimmung der Reaktionsordnung der chemischen und elektrochemischen KMP-Fällung	118
5.3.4.	Kontinuierliche Versuche zur KMP-Fällung aus Modell-Lösungen – Validierung des kinetischen Modells	121
5.3.4.1.	Versuche zur KMP-Fällung mit elektrochemischer Mg-Dosierung.....	121
5.3.4.2.	Versuche zur KMP-Fällung mit chemischer Mg-Dosierung	126
5.4.	Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Gülle	127
5.4.1.	Vorbehandlung von Gülle für die KMP-Fällung.....	127
5.4.1.1.	Erhöhung des Phosphorgehaltes in der Flüssigphase durch Säureeinsatz.....	127
5.4.1.2.	Entfernung von Calcium aus Gülle durch Zitronensäure	128
5.4.2.	Versuche zur KMP-Fällung aus Gülle	129
6.	Diskussion der Ergebnisse	131
6.1.	Ermittlung des pH-Fällungsbereiches von KMP.....	131
6.2.	Modellierung der KMP-Fällung anhand von Modelllösungen	134
6.2.1.	Thermodynamische Betrachtung der Fällung	134
6.2.2.	Ermittlung eines Löslichkeitsproduktes von KMP.....	138
6.2.3.	Kinetische Betrachtung der Fällung	141
6.3.	Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Modelllösungen	143
6.3.1.	Einfluss von Fremdionen auf die KMP-Fällung – Validierung des thermodynamischen Modells	143
6.3.2.	Einfluss von Fremdionen auf die Mg-Freisetzung	147
6.3.3.	Bestimmung der Reaktionsordnung	149
6.3.4.	Kontinuierliche Versuche zur KMP-Fällung – Validierung des kinetischen Modells	152
6.3.4.1.	Fällung mit elektrochemischer Mg-Dosierung	152
6.3.4.2.	Fällung mit chemischer Mg-Dosierung.....	155
6.4.	Vorbehandlung von Gülle für die KMP-Fällung	157
6.5.	Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Gülle	158
6.6.	Entwicklung eines Konzeptes zur Fällung von KMP aus Gülle	159
6.7.	Mögliche Nutzung anfallender Reststoffe	163
7.	Zusammenfassung.....	166
8.	Ausblick	168
9.	Literaturverzeichnis	169
10.	Anhang	180

Abkürzungsverzeichnis

AES	Atomemissionsspektrometrie
ANOVA	Varianzanalyse
Ca	Calcium
CCD	Central composite design
DoE	Design of Experiments
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIA	Fließinjektionsanalyse
GGZ	Gleichgewichtszustand
HAP	Hydroxylapatit
HLPC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
K	Kalium
KMP	Kalium–Magnesium–Phosphat
MAP	Magnesium–Ammonium–Phosphat
Mg	Magnesium
MOH	Magnesiumhydroxid
MP	Magnesiumphosphat
N / NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
NGZ	Nicht-Gleichgewichtszustand
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
P / PO ₄ -P	Phosphat-P
REM	Rasterelektronenmikroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a		Aktivitätskoeffizient
$A_{\text{Elektrode}}$	m^2	Fläche der Magnesiumanode
A		Debye-Hückel-Konstante
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	-	stöchiometrische Koeffizienten
A, B, C, D		Reaktionspartner
β	g/g	Massenanteil
c_x	mol/l	Konzentration von Stoff x
$c_{T,x}$	mol/l	Konzentration aller Formen von x
c^{theo}	mol/l	theoretische, modellierte Konzentration
c^{meas}	mol/l	gemessene Konzentration
c_i	mol/l	Konzentration in der umgebenen Flüssigkeit
c_j	mol/l	Konzentration des Feststoffes j
$d[\dots]$		Änderung von [...]
E		Elektron
E^0_{Zelle}	V	Potentialdifferenz einer elektrischen Zelle
E^0_{Anode}	V	Halbpotenzial der Anodenseite
E^0_{Kathode}	V	Halbpotenzial der Kathodenseite
f		Aktivitätskoeffizient
$f(K_{\text{SP}})$		Funktion der Löslichkeitskonstante
F	C/mol	Faraday Konstante
$F_{\text{in, out}}$	m^3/h	Modellierte Volumenströme an Reaktoreingang und -ausgang
I	A	Stromstärke
k_n	$1/\text{mol}$	Geschwindigkeitskonstante mit $n =$ Reaktionsordnung
K_L	$(\text{mol/l})^{m+n}$	Gleichgewichtskonstante
K_{SP}	$(\text{mol/l})^{m+n}$	Löslichkeitsprodukt
M	Kg	Masse
m_p	g	Eingewogene Masse Präzipitat
M	g/mol	Molare Masse
μ	mol/l	Ionenstärke
n	mol	Stoffmenge
$n_{i,j}$	mol	Stoffmenge von i in Feststoff j
n_j	mol	Stoffmenge Feststoff j

η_j	mol	Auflöserate Feststoff j
pH		pH-Wert
pK_{SP}		konditionelles Löslichkeitsprodukt
$r_{a,i}$		Reaktionsrate
σ		Varianz
t	s/min/h	Zeit
T	K/°C	Temperatur
τ	s	Verweilzeit
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /h	Volumenstrom, allgemein
V_R	m ³	Reaktorvolumen
v	l/h	Reaktionsgeschwindigkeit
w_A	%	Massenanteil von A im Niederschlag
X		Umsatz
y_A	%	Molanteil von A im Niederschlag
z,Z		Ladungszahl, Valenzladung
[A]	mol/l	Konzentration von A
{A}		Ionenaktivität von A
$[x]_0$		Konzentration von x zum Zeitpunkt t=0

Formelverzeichnis

Ca^{2+}	Calciumion
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$	Apatit
$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$; $(0 < x < 1)$	Calcium-deficienthydroxyapatit (CDHA)
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Octocalcium-Phosphat (OCP)
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Hydroxylapatit (HAP)
CaCl_2	Calciumchlorid
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dicalcium-Phosphat-Dihydrat (DCPD)
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Calcium-Magnesium-Carbonat
Cl_2	Chlor
Cu^{2+}	Kupferkation
H^+	Proton/Hydrion
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_2PO_4^-	Dihydrogenphosphat
H_3O^+	Hydronium - Ion
H_3PO_4	Phosphorsäure
HCl	Salzsäure
HPO_4^{2-}	Hydrogenphosphat
K^+	Kaliumion
K_2HPO_4	Kaliumhydrogenphosphat
K_3PO_4	Kaliumphosphat
K_2O	Kaliumoxid
K_2SO_4	Kaliumsulfat
$\text{KMgPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Kalium-Magnesium-Phosphat
KNO_3	Kaliumnitrat

$Mg_3(PO_4)_2$	Magnesiumphosphat
$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Magnesiumphosphat-Heptahydrat
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	Magnesium-Ammonium-Phosphat-Hexahydrat
$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$	Magnesiumphosphat Docosahydrat
Mg	Magnesium
$Mg(OH)_2$	Magnesiumhydroxid
$Mg(H_2PO_4)_2$	Magnesiumdihydrogenphosphat
$MgCl_2$	Magnesiumchlorid
Mg^{2+}	Magnesiumion
$MgCO_3$	Magnesiumcarbonat
$MgHPO_4$	Magnesiumhydrogenphosphat
NH_3	Ammoniak
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natronlauge
NH_4Cl	Ammoniumchlorid
OH^-	Hydroxidion
P_2O_5	Phosphorpentoxid
PO_4^{3-}	Phosphation

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Struktur der Dissertation.....	33
Abbildung 2: Massenbilanz von Schweinegülle nach einer Fest-Flüssig-Trennung, Einheiten in mg/kg [48]	35
Abbildung 3: Zusammensetzung der in Deutschland verarbeiteten Substrate in Biogasanlagen (2011), modifiziert nach [52].....	37
Abbildung 4: Aufteilung der Nährstoffe auf die feste und flüssige Phase nach einer Auftrennung mittels Schneckenpresse (am Beispiel einer Biogasanlage in Vechta, übernommen aus [55])	38
Abbildung 5: Schwermetallgehalte in Gärprodukten, übernommen aus [53], 100% entspricht dem Grenzwert	39
Abbildung 6: Verhalten des SI in Abhängigkeit von K_{sp} -Unsicherheiten [modifiziert nach [61]] ..	43
Abbildung 7: Dissoziationsstufen des Phosphors in wässrigen Lösungen [modifiziert nach [65]]	44
Abbildung 8: Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht in Abhängigkeit von T und pH-Wert [66].	45
Abbildung 9: Anordnung der Ionen in der orthorhombischen Raumstruktur von KMP [72].....	51
Abbildung 10: Umsatz von Mg^{2+} , NH_4^+ und PO_4^{3-} während der MAP-Fällung bei unterschiedlichen pH-Werten [96] im Bereich von 20-120 mg/l	54
Abbildung 11: Galvanische und elektrochemische Zelle [77].....	56
Abbildung 12: Übersicht über die Aufbereitungsstufen von Gärresten (modifiziert nach [121]).	62
Abbildung 13: Darstellung eines PHRED-Reaktors [128].....	63
Abbildung 14: Schematischer Aufbau des Quick-Wash Prozesses [129]	64
Abbildung 15: schematischer Aufbau eines Crystalactor-Reaktors [34].....	64
Abbildung 16: Schema des Fraunhofer-Verfahrens zur P-Rückgewinnung (modifiziert nach [38])	65
Abbildung 17: Versuchsaufbau zur Ermittlung des idealen pH-Wertes der KMP-Fällung (modifiziert nach [35]).....	69
Abbildung 18: Schema eines CCD-Versuchsplans, bei dem die Sternpunkte die Systemgrenzen darstellen	70
Abbildung 19: Stoffstromübersicht eines realen Reaktors zur KMP-Fällung	75
Abbildung 20: Formel und Graph der Ohlinger – Funktion, übernommen aus [11].....	78

Abbildung 21: Magnesiumelektrode zur Untersuchung der Freisetzung.....	84
Abbildung 22: Schematische Abbildung des eingesetzten Reaktors mit Netzteil und Voltmeter (modifiziert nach [35]).....	84
Abbildung 23: Kontinuierlicher elektrochemischer KMP-Fällungsreaktor [77]	87
Abbildung 24: Oberer Teil der Mg-Elektrode mit Deckel für den Reaktor	87
Abbildung 25: Unterer Teil der Mg-Elektrode mit Abstandshalter	87
Abbildung 26: Kontinuierlicher chemischer KMP-Fällungsreaktor [77].....	88
Abbildung 27: Versuchsübersicht der elektrochemischen kontinuierlichen KMP-Fällung [77]	89
Abbildung 28: Versuchsübersicht der chemischen kontinuierlichen KMP-Fällung.....	90
Abbildung 29: Theoretisch freigesetzte Menge an Magnesium in mmol	94
Abbildung 30: Kaliumumsatz in % im Filtrat unter Einsatz von S1-S3 bei t=20 min (links oben) und 120 min (rechts oben) in Abhängigkeit von c(PO ₄ -P) und pH-Wert; Umsatz dargestellt als Kurvenparameter.....	98
Abbildung 31: Phosphatumsatz als Kurvenparameter in% bei t=120 min (links, berücksichtigt wurden alle Modelllösungen), Legende des Diagramms (rechts)	99
Abbildung 32: Plättchenartige MP-Kristalle (pH 9) bei c(P)=12,7 mmol/l und t=120 min.....	99
Abbildung 33: Nadelförmige KMP-Kristalle (pH 11) bei c(P)=12,7 mmol/l und t=120 min	99
Abbildung 34: REM-EDX-Aufnahme der MP-Kristalle (pH 9).....	99
Abbildung 35: REM-EDX-Aufnahme der KMP-Kristalle (pH 11).....	99
Abbildung 36: EDX-Aufnahme der bei pH 9 gebildeten Kristalle.....	100
Abbildung 37: EDX-Aufnahme der bei pH 11 gebildeten nadelförmigen Kristalle.....	100
Abbildung 38: SI-Werte als Funktion des pH-Wertes für KMP, MP und MOH mit c(K) = 90 mmol/l, c(P)=35,34 mmol/l und c(Mg) = 49,47 mmol/l (modifiziertes S3)	102
Abbildung 39: SI-Werte als Funktion des pH-Wertes für HAP, KMP, MAP, MOH, MP, erstellt mit den Daten S3_low	102
Abbildung 40: SI-Werte als Funktion des pH-Wertes für KMP, MAP, MP, MOH, HAP und alle Metallphosphatsalze, anhand der Daten aus Tabelle 29	103
Abbildung 41: Ausschnitt aus dem Programmcode zur Ermittlung des K _{SP} (KMP)	106
Abbildung 42: error_sum aufgetragen gegen das K _{SP} von KMP, Minimum der Funktion bei -10,84	107

Abbildung 43: $c(P)$ als Funktion der Zeit in verschiedenen Verbindungen	108
Abbildung 44: $c(K)$ als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen pH-Regeleinstellungen, modelliert mit S3_low	109
Abbildung 45: $c(P)$ als Funktion der Zeit in Abhängigkeit verschiedener Mg-Konzentrationen	110
Abbildung 46: SI als Funktion der Zeit bei $c(Mg)=49$ mmol/l bei $t=0$	110
Abbildung 47: $c(K)$ als Funktion der Zeit mit K1 (S3_low, pH 10) und K2 (S3_low, pH 11)	110
Abbildung 48: Einfluss von Calcium auf die KMP-Fällung in Abhängigkeit verschiedener P-Konzentrationen (pH 11, $t=60$ min, Werte der X-Achse in mmol/l)	112
Abbildung 49: Einfluss von Ammonium auf die KMP-Fällung, in Abhängigkeit verschiedener P-Konzentrationen (pH 11, $t=60$ min, Werte der X-Achse in mmol/l)	113
Abbildung 50: Calciumumsatz im Filtrat in Abhängigkeit der Ammoniumkonzentration als Kurvenparameter; pH 11 und $c(Ca) = 6,16$ mmol/l	114
Abbildung 51: Ammoniumumsatz im Filtrat in Abhängigkeit der Calciumkonzentration als Kurvenparameter; pH 11 und $c(NH_4) = 93,14$ mmol/l	114
Abbildung 52: Kaliumanteil im Präzipitat in mol% als Kurvenparameter, in Abhängigkeit der Calcium- und Ammoniumkonzentration (pH 11, $c(PO_4-P) = 35,34$ mmol/l)	115
Abbildung 53: mikroskopische Aufnahmen der jeweiligen Präzipitate. a) KMP-Nadeln und plättchenartige HAP-Kristalle, b) typische X-Form von MAP-Kristallen, c) Gemisch aus zahlreichen Kristallformen (Maßstab: 1:40)	116
Abbildung 54: Magnesiumfreisetzung in g/m^2 ($t=20$ min), in Abhängigkeit von $c(NH_4)$ in mmol/l und des pH-Wertes	117
Abbildung 55: Vergleich der theoretischen Mg-Freisetzung mit Faraday ($z = 2$) mit realer Mg-Freisetzung bei pH 11 und $I=1A$ unter bestimmten Ionenkonzentrationen bei $t=20$ min; Regression gemittelt über alle Ioneneinflüsse	118
Abbildung 56: Ermittlung der Reaktionsordnung über Konzentrations-Zeit-Diagramme (links: chemische Mg-Dosierung, rechts: e-chemische Dosierung), Auftragung von $c(P)$ als Funktion der Zeit	119
Abbildung 57: Auftragung der pH-Wert-Entwicklung für S2 (links) und S3 (rechts), blau = T_F , rot = T_k	121
Abbildung 58: Passivierungsschicht der Magnesiumanode vor dem Spülen (links) und nach Säurereinigung (rechts)	122

Abbildung 59: Logarithmische Darstellung der $c(P)$ am Ende der kontinuierlichen Versuche in Abhängigkeit der Verweilzeit und des pH-Wertes zu Beginn der Reaktion, mit Modelllösung S2 (a) und Modelllösung S3 (b)	123
Abbildung 60: Darstellung von $c(Mg)$ als Funktion der Verweilzeit bei S2 (a) und S3 (b).....	123
Abbildung 61: Zusammensetzung der Präzipitate S2 in mol% in Abhängigkeit von pH-Wert und Verweilzeit	124
Abbildung 62: Zusammensetzung der Präzipitate S3 in mol% in Abhängigkeit von pH-Wert und Verweilzeit	125
Abbildung 63: Menge an gebildetem Präzipitat als Funktion der Zeit; Beispiel für das kinetische Modell der KMP-Fällung anhand von S3 bei einem End-pH-Wert von 11,88	125
Abbildung 64: $c(P)$ (a) und $c(Mg)$ in Abhängigkeit der Verweilzeit für S2 und S3 bei chemischer KMP-Fällung.....	126
Abbildung 65: Zusammensetzung der Präzipitate von S2 und S3 bei chemischer Mg-Dosierung in mol% in Abhängigkeit von pH-Wert und Verweilzeit	127
Abbildung 66: Konzentration von $PO_4\text{-P}$ bei Zugabe von Zitronensäure zu Gülle (pH 5).....	128
Abbildung 67: Zusammensetzung der Niederschläge in mol% nach Zugabe von Zitronensäure in Abhängigkeit der Reaktionszeit und der Temperatur	128
Abbildung 68: Schaumentwicklung bei elektrochemischer KMP-Fällung von Gülle	130
Abbildung 69: Niederschlagszusammensetzung der Präzipitate bei pH 10 und 11 in mol% nach elektrochemischer KMP-Fällung (links); rechts dargestellt ein Triplikat einer KMP-Fällung ausschließlich über pH-Wert Änderung.....	130
Abbildung 70: Niederschlagszusammensetzung bei verschiedenen pH-Werten für $c(PO_4\text{-P})=12,7$ mmol und $c(K)=60$ mmol/l, Mg-Dosierung von $c(Mg) = 17,78$ mmol/l, entspricht Modelllösung III (Abschnitt 4.1).....	132
Abbildung 71: Kaliumumsatz in % im Filtrat (a) und Kaliumanteil in mmol im Niederschlag (b) in Abhängigkeit des pH-Wertes und der $PO_4\text{-P}$ Konzentration; overlay-plot (c), in Gelb der Bereich mit den höchsten K-Anteilen im Niederschlag.....	133
Abbildung 72: Produkte im Niederschlag der Modelllösung I in mol% in Abhängigkeit des pH-Wertes	134
Abbildung 73: gebildeter Niederschlag in mol/l in Abhängigkeit der zugeführten Menge $MgCl_2$ (pH 11).....	135

Abbildung 74: KMP-Bildungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Konzentrationen von Ca und NH ₄ -N bei pH 11 und S3-Bedingungen	136
Abbildung 75: c(K) im Filtrat als Funktion der Reaktionszeit (pH=11).....	141
Abbildung 76: Änderung des pH-Wertes durch Variation der Geschwindigkeitskonstante für KMP in Abhängigkeit der Zeit.....	142
Abbildung 77: maximaler Kaliummolanteil (4 mmol) im Niederschlag in Abhängigkeit der Konzentrationen von Calcium (links) und Ammonium (rechts) als Funktion der c(P).....	143
Abbildung 78: Produktanteile im Präzipitat in mol% in Abhängigkeit der Ca-Konzentration. Auf der X-Achse dargestellt die P-Konzentration (oben) und Ca-Konzentration [beide in mmol/l]..	144
Abbildung 79: Produktanteile im Präzipitat in mol% in Abhängigkeit der NH ₄ -Konzentration. Auf der X-Achse ist die P-Konzentration (oben) im Verhältnis zur NH ₄ -Konzentration [mmol/l] dargestellt.	145
Abbildung 80: c(K) als Funktion der Zeit bei pH 10 (links) und pH 11 (rechts)	150
Abbildung 81: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit c(PO ₄ -P).....	151
Abbildung 82: Produktanteil in mol% im Präzipitat der Versuchsreihe S2 (links) und S3 (rechts) in Abhängigkeit des pH-Wertes zu Beginn der Reaktion und der Verweilzeit.....	152
Abbildung 83: KMP und MAP Präzipitat in Abhängigkeit der Zeit am Beispiel von S3, pH 11 und 91,14 min Verweilzeit.....	156
Abbildung 84: KMP und MAP-Anteile im Präzipitat der chemischen Magnesiumdosierung in mol% in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Verweilzeit	156
Abbildung 85: Konzept zur KMP-Fällung mit einer möglichen Güllevorbehandlung.....	160
Abbildung 86: Massenbilanz der flüssigen Anteile sowie der Hauptnährstoffe in 6 kg Gülle, aufgenommen bei einem Versuch zur Ca-Immobilisierung	161

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Konzentrationsbereich der berücksichtigten Ionen.....	24
Tabelle 2: Inhaltsstoffe von Gülle, OS = Originalsubstanz [48].....	35
Tabelle 3: Schwermetallgehalte im Boden bei maximal möglicher Gülleaufbringung im Jahr [g/ha*a]	36
Tabelle 4: Nährstoffgehalte in Gärprodukten, OS =Originalsubstanz [53, 54]	37
Tabelle 5: Näherungen für die Berechnung der Ionenstärke [57].....	41
Tabelle 6: Fällungsbedingungen in Abhängigkeit des IAP und des K_{sp}	42
Tabelle 7: Formeln zur Bestimmung der Reaktionsordnung	49
Tabelle 8: Eigenschaften von KMP-Hexahydrat.....	50
Tabelle 9: Nährstoffgehalte in unterschiedlichen Modifikationen von KMP (Angabe in Massenprozent).....	50
Tabelle 10: Übersicht über mögliche Konkurrenzreaktionen zur KMP-Fällung [87].....	52
Tabelle 11: Eigenschaften von MAP.....	53
Tabelle 12: molare Zusammensetzung des MAP-Hexahydrats	53
Tabelle 13: Calciumphosphate und ihre pH-Wert-Stabilität (modifiziert nach [102]).....	55
Tabelle 14: Konzentrationsbereiche der Modelllösungen für die pH-Wert-Ermittlung der KMP-Fällung	70
Tabelle 15: Konzentration der $MgCl_2$ - Lösung für die pH-Wert Ermittlung der KMP-Fällung	70
Tabelle 16: Einflussgrößen zur pH-Wert Ermittlung der KMP-Fällung, bei $c(K) = 90 \text{ mmol/l}$	71
Tabelle 17: Übersicht der modellierten Feststoffe ohne Schwermetallphosphate	75
Tabelle 18: Verwendete Modelllösungen für das thermodynamische Modell mit $S3_{low} = S3$ mit geringer Calcium- und Ammoniumkonzentration	76
Tabelle 19: Übersicht über mögliche Konkurrenzreaktionen zur KMP-Fällung.....	76
Tabelle 20: Konzentrationen der Modelllösungen für den Einfluss von Ca und NH_4 auf die KMP-Fällung	82
Tabelle 21: Konzentrationen der Ionen zur Untersuchung der Magnesiumfreisetzung	84
Tabelle 22: Modelllösungen für die Ermittlung der Reaktionsordnung.....	86

Tabelle 23: Modellösungen für die kontinuierlichen KMP-Fällungsexperimente	88
Tabelle 24: Bestimmungsmethoden der Ionen	93
Tabelle 25: ANOVA-Betrachtung der Einflussparameter auf den Kaliumumsatz	97
Tabelle 26: ANOVA . Betrachtung der Einflussparameter auf den Phosphatumsatz.....	98
Tabelle 27: Vergleich des thermodynamischen Modells aus EES mit PHREEQC anhand der Modelllösung S3_low	101
Tabelle 28: Zusammensetzung einer Schweinegülle aus konventioneller Tierhaltung	103
Tabelle 29: Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen für die Modellösungen S1, S3 und S3_low in Abhängigkeit des pH-Wertes.....	104
Tabelle 30: pH-Werte der GGZ für S1-S3_low.....	105
Tabelle 31: Konzentrationen zur Ermittlung eines K_{SP} von KMP.....	106
Tabelle 32: Mit EES ermittelte pK_{SP} -Werte für KMP in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der entsprechenden Messwerte für $m(KMP)$ und der Filtratkonzentrationen	107
Tabelle 33: ANOVA - Betrachtung der Einflüsse von Calcium und Ammonium auf die KMP-Fällung	111
Tabelle 34: Ammoniumumsatz über den gesamten Reaktionsbereich (pH 11, $t=60$ min)	113
Tabelle 35: Einfluss verschiedener Kationen auf die Mg-Freisetzung an der Anode unter Berücksichtigung der Parameter Konzentration, pH-Wert und Stromstärke.....	116
Tabelle 36: Funktionen zur Ermittlung der Mg-Freisetzung bei versch. kationischen Einflüssen in g/m^2	117
Tabelle 37: Übersicht aller ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei elektrochemischer Mg-Dosierung.....	120
Tabelle 38: Verweilzeiten der kontinuierlichen KMP-Fällung	121
Tabelle 39: Nährstoffkonzentrationen in Schweine-Rohgülle und nach Schwefelsäurezugabe, pH 5.....	127
Tabelle 40: Konzentrationen von Fe, Al und Cu im Präzipitat aus Schweinegülle, pH 11	130
Tabelle 41: Unterschiede der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit der Abweichung des K_{SP} von KMP anhand von S3_low	137
Tabelle 42: Niederschlagszusammensetzung im Gleichgewichtsfall von S3_low bei Änderung aller K_{SP} -Werte um 1%.....	138

Tabelle 43: Fehlerbetrachtung des Filtrats zur Ermittlung eines K_{sp} für KMP anhand der Werte von Set 1	139
Tabelle 44: Fehlerbetrachtung des Präzipitats zur Ermittlung eines K_{sp} für KMP anhand der Werte von Set 1	140
Tabelle 45: Kalium-Messwerte bei $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 12,7 \text{ mmol/l}$ (links) und die zugehörige Standardabweichung; $\text{PO}_4\text{-P}$ Messwerte und Standardabweichung (rechts).....	150
Tabelle 46: Theoretische Mg-Freisetzung bei pH 10 und $c(\text{NH}_4\text{-N}) = 93,16$ und $178,57 \text{ mmol/l}$	154
Tabelle 47: Gegenüberstellung der KMP-Anteile der elektrochemischen (links) und chemischen (rechts) Präzipitate	157
Tabelle 48: Schwermetallkonzentrationen im gefällten Produkt bei pH 11	159
Tabelle 49: Übersicht der festen Phasen der KMP-Fällung mit realen Medien, aufbauend auf einer Einsatzmenge von 6 kg Rohgülle (TS = 6,1%)	161
Tabelle 50: Zusammensetzung Feststoff 2, pH 6 nach Zugabe von Zitronensäure	164
Tabelle 51: Übersicht über die Methoden zum Filtrateinsatz der KMP-Fällung, Aufwand steigt mit Anzahl der Kreuze	165

Kurzfassung

Kalium ist neben Phosphor ein essentieller Makronährstoff, der als ein Hauptbestandteil von Düngemitteln das Pflanzenwachstum positiv beeinflusst. Kalium (K) gelangt durch das Futter von Nutztieren in deren Gülle. Obwohl die Ausbringung von unaufbereiteter Gülle als Wirtschaftsdünger seit Jahren etabliert ist, ist sie mit einigen Herausforderungen verbunden. Der Verlust von Stickstoff durch die offene Lagerung der Gülle, anfallende Transportkosten und die durch Phosphor (P) verursachte Eutrophierung von Oberflächengewässern hat dazu geführt, dass in den letzten Jahren Methoden entwickelt wurden, Nährstoffe aus Gülle zurückzugewinnen und diese in konzentrierter Form einzusetzen.

Ein guter Ansatz, um sowohl Kalium als auch Phosphor aus der Gülle zurückzugewinnen, ist die Fällung beider Stoffe zusammen mit Magnesium als so genanntes Kalium-Magnesium-Phosphat ($\text{KMgPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, KMP). KMP ist ein langsam nährstofffreisetzendes Düngemittel mit einer geringen Wasserlöslichkeit. Es kann direkt und ohne weitere Aufbereitung in der Landwirtschaft eingesetzt werden.

Das Salz kann als Nebenprodukt einer Magnesium-Ammonium-Phosphat (MgNH_4PO_4)-Fällung aus Gülle bei einem pH-Wert von 9 isoliert werden [1], wobei eine Stickstoffentfernung die Bildungswahrscheinlichkeit von KMP erhöht. Weitere Publikationen [2, 3] beschreiben für die KMP-Fällung aus synthetischem Urin einen optimalen pH-Wert von 11 und belegen die Bildung von Misch- oder Nebenprodukten, sind dabei aber teilweise widersprüchlich. Eine genaue Beschreibung des Prozesses und seiner Einflussparameter existiert nicht.

Es war daher Ziel dieser Dissertation, die KMP-Fällung anhand eines Modelles und dessen experimenteller Validierung dahingehend zu untersuchen, bei welchen Rahmenbedingungen eine kontinuierliche Rückgewinnung von KMP aus Gülle möglich wird. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit eindeutige Reaktionsparameter für die Umsetzung der KMP-Fällung bestimmt.

Die thermodynamische und kinetische Modellierung der KMP-Fällung wurde durch Versuche mit chemischer und elektrochemischer Magnesiumdosierung (MgCl_2 -Lösung bzw. elektrolytische Mg-Freisetzung über eine Magnesiumopferanode) vali-

diert. Um die schwankenden realen Bedingungen bestmöglich darzustellen, wurden die Versuche sowohl im Batch- als auch im Konti-Betrieb über einen weiten Konzentrationsbereich umgesetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Konzentrationsbereich der berücksichtigten Ionen

	K	PO ₄ -P	NH ₄ -N	Mg	Ca
Konzentrationsbereich [mmol/l]	60-90	1,67 - 35,34	7,74 - 178,94	2,73 - 49,7	1,27 – 11,05

Es konnte festgestellt werden, dass sich KMP optimal bei einem pH-Wert von 10,5-11,2 fällen lässt. Die KMP-Fällung ist unabhängig von der Art der Magnesiumdosierung. Als Nebenprodukte der KMP-Fällung konnten Hydroxylapatit (Ca₅(PO₄)₃OH, HAP) und MAP eindeutig identifiziert werden. Aus der Modellierung ging hervor, dass KMP bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes wieder rückgelöst wird. Die kinetische Betrachtung der Fällung ergab eine schnellere Bildungsgeschwindigkeit gegenüber MAP, so dass kurze Reaktionszeiten für weitere Versuche vorzuziehen sind. Die Gülle sollte vorab angesäuert werden, um hohe P-Konzentrationen in der Lösung zu erreichen, was zu einer hohen P-Rückgewinnung führt. Um die Bildung von HAP zu vermeiden, kann Zitronensäure eingesetzt werden, dass das Calcium komplexiert und somit mehr P für eine KMP-Fällung zur Verfügung stellt.

Abstract

Potassium is an essential macro-nutrient like phosphorous, which positively influences plant growth as a main component of mineral fertiliser. With the feed of mast cattle it becomes a part of the animal's excreta, the manure. Although the land application of untreated manure is an established and widely applied process over the last decades, it is combined with certain challenges. The loss of nitrogen through open manure storage in pits, transport costs and eutrophication in surface water due to high P-concentration has led to the development of nutrient recovery strategies from manure.

A good way to recover both potassium and phosphorous from manure is the precipitation of both ions combined with additional magnesium as K-struvite ($\text{KMgPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$). K-Struvite is a slow release fertilizer with low water solubility and it can be directly applied in agriculture.

The salt can be recovered from manure at a pH-value of 9 as a by-product of a struvite (MgNH_4PO_4) precipitation [1]; a pre-treatment to remove the ammonia-nitrogen increases the K-struvite recovery [2]. An optimal pH value for the K-struvite recovery was mentioned at pH 11 for synthetic urine solution, although there might be by-products which are stated differently in the literature. An exact description of the K-struvite recovery process and its influencing parameters is not stated in the present literature.

The aim of this study was to identify the process of K-struvite recovery and its unique reaction parameters. This was obtained by the development of a model, validated in both laboratory and technical scale with model solutions. The required Mg was provided as MgCl_2 solution or as directly released ions from a sacrificial Mg-anode. To adopt the changing conditions in real manure both batch and continuous experiments were conducted over a wide concentration (Table 1).

Table 1: concentration range of the considered nutrient ions

	K	$\text{PO}_4\text{-P}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	Mg	Ca
concentration range [mmol/l]	60-90	1,67 - 35,34	7,74 - 178,94	2,73 - 49,7	1,27 – 11,05

It was clearly seen, that optimal K-struvite recover can be achieved at a pH-range between 10,5 and 11,2. The process is indifferent to the method of providing Mg-

ions, by-products have been identified as hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, HAP) and struvite. The modelling work stated that K-struvite is not stable at equilibrium conditions but has preferential kinetics; it's therefore faster precipitated than other compounds. Future experiments should be run at minimum resident times according to the calculated values. As a pre-treatment, manure should be acidified to a pH of 6 to release additional P, bound to the organic manner. To prevent HAP to form, the addition of citric acid proved to be helpful, as it complexes the Ca-ions, having more phosphorous for a dominant K-struvite recovery.

1. Einleitung

1.1. Motivation

Der zunehmende Einsatz von Düngemitteln resultiert aus einer stetig wachsenden Weltbevölkerung, die einen steigenden Bedarf an Nahrungsmitteln hat. Damit diese angebaut werden können, muss verstärkt auf den Einsatz von Düngemitteln zurückgegriffen werden. Weiterhin führt die zunehmende Bedeutung der Bio-Ökonomie zu einem erhöhten Bedarf an mineralischen Düngemitteln. 2012 wurde bereits 40% des weltweit zur Verfügung stehenden Ackerlandes mit Nährstoffen aus mineralischen Düngemitteln versorgt [4].

Landverbrauch durch z.B. Bebauung und der Anbau von Energiepflanzen führen zu einem konstanten Rückgang der zum Anbau von Nahrungsmitteln benötigten Fläche [5]. Bodendegradierung und Erosion führen zusätzlich zu einem Qualitätsverlust der anbaubaren Fläche. Durch die Reduzierung bzw. Qualitätsminderung der zum Anbau von Nahrungsmitteln vorhandenen Fläche muss diese intensiver bewirtschaftet werden, was zu einem Mehreinsatz von Düngemitteln führt. Die erhöhte Nachfrage führt daher zu einem konstanten Preisanstieg der Düngemittel. Um diesem Preisanstieg begegnen zu können, ist der Einsatz von Gülle als Nährstofflieferant für die Landwirtschaft eine potentielle Alternative.

Durch Intensivtierhaltung fallen große Mengen Gülle an, die am Entstehungsort weder vollständig ausgebracht, noch gelagert werden können durch die industriell bedingte Entkoppelung von Tierhaltung und Landbau. Um diese Problematik zu umgehen, wird die Gülle als so genannter Wirtschaftsdünger in der Landwirtschaft eingesetzt: Gülle wird unaufbereitet ausgebracht, die gesetzlich vorgeschriebene maximale Ausbringungsmenge orientiert sich dabei an der enthaltenen Stickstoffmenge. Sie ist begrenzt auf $170 \text{ kg N/ha} \cdot \text{a}$ [6] und ignoriert andere in der Gülle enthaltene Nährstoffe wie Phosphor und Kalium. Dadurch und durch den zusätzlich notwendigen Einsatz von mineralischen Düngemitteln kommt es zu Überdüngung der Ackerflächen und folglich zu einer Auswaschung von Nährstoffen. Diese gelangen in Grund- und Oberflächenwasser und führen dort zu einer Eutrophierung [7]. Ein Einsatz von Gülle in Biogasanlagen verlagert das Problem lediglich, da für die Ausbringung von Gärresten die gleichen gesetzlichen Rahmenbedingungen gelten wie für Gülle [8].

Da die Ausbringung von Gülle auf Felder in Deutschland auf zehn Monate reduziert ist und die Gülle vor Ausbringung sechs bis zwölf Monate gelagert werden muss [9], ergibt sich dadurch eine Reihe von ökologischen und ökonomischen Problemen:

- Lagerkapazitäten für Gülle in direkter Nähe zu Massentierhaltungsbetrieben sind begrenzt. Stattdessen erfolgt ein Transport zu anderen Lagerstätten, was hohe Kosten verursacht [10].
- Die teilweise offene Lagerung der Gülle führt zu Geruchsemissionen von u.a. H_2S oder CH_4 , einem Treibhausgas [11].
- Durch die offene Lagerung entweicht bis zu 50% des in Gülle enthaltenen Stickstoffs als NH_3 , das ebenfalls ein Treibhausgas ist [3].

Eine Rückgewinnung der Nährstoffe aus Gülle ist daher notwendig, um die beschriebenen Probleme zu vermeiden:

- gewonnene Recyclingprodukte haben prozessbedingt eine definierte Nährstoffzusammensetzung, so dass keine Überdüngung durch unkontrollierte Aufbringung verursacht wird
- durch die Bildung von nährstoffreichen Produkten sinkt die Nährstofffracht der verbleibenden Stoffströme, was deren Entsorgungskosten reduziert:
- je m^3 Gülle können ca. 0,8 kg P und 2,5-5 kg K rückgewonnen werden, die sonst keiner gezielten Nutzung zugeführt würden [12].

Weiterhin sorgt eine Nährstoffrückgewinnung dafür, dass der immer größer werdende Bedarf an industriell erzeugten mineralischen Düngern reduziert werden kann, so dass das zu 100 % vom Import P-haltiger Düngemittel abhängige Deutschland diese Importe substituieren könnte [13].

Mineralische Düngemittel bestehen überwiegend aus den so genannten sechs Makronährstoffen Phosphor (P), Stickstoff (N) und Kalium (K), Schwefel (S), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg), die alle essentiell für das Wachstum der Pflanze [14, 15] sind und die in unterschiedlichen Mengen benötigt werden, hauptsächlich P, K und N.

Die Produktion von mineralischen Düngemitteln ist abhängig von begrenzt abbaubaren Ressourcen und der produktionsbedingt aufzuwendenden Energie. Kalium wird als Salz bergmännisch abgebaut, hauptsächlich als Kaliumchlorid (KCl) und Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Die weltweiten Vorräte haben eine Reichweite von ca. 300 Jahren [16, 17]; abbauwürdige Vorkommen finden sich unter anderem in Kanada, Russland

und Deutschland. Die Jahresproduktion an Kalisalzen betrug 2012 $38 \cdot 10^6$ Tonnen [18], die zu 90% zur Herstellung von Düngemitteln verwendet wurden. Kaliumhaltige Düngemittel enthalten die Salze KCl, K_2SO_4 und KNO_3 [19]. Die beim Abbau und der Produktion der Düngemittel anfallenden Reststoffe werden nach Aufkonzentrierung und Trocknung in Bergwerken verfüllt oder in Abraumhalden aufgeschüttet, wobei ein Teil direkt in Oberflächengewässer eingeleitet wird. Dadurch steigt die Salzkonzentration dieser Gewässer an, was wiederum zu einer Versalzung des angrenzenden Bodens führt. Die deutschen Flüsse Werra und Weser weisen seit Beginn des Kaliabbaus daher stark erhöhte Salzfrachten auf. Momentane Planungen sehen den Bau einer Pipeline vor, die das stark salzhaltige Abwasser des Bergbaus direkt in die Nordsee einleitet [20].

Phosphor wird überwiegend im Tagebau gewonnen, seine Vorkommen werden bei gleichbleibendem Abbau von ca. $40 \cdot 10^6$ Tonnen pro Jahr in ca. 150 bis 300 Jahren erschöpft sein. Dabei werden die leicht verfügbaren Vorkommen in ca. 50-100 Jahren verbraucht sein [21], alle weiteren Vorkommen sind nur unter hohem Energieeinsatz förderbar. Dazu kommt, dass die beim Abbau und der Produktion anfallenden Reststoffe aufgrund hoher Schwermetallkonzentrationen aufwendig aufbereitet werden müssen.

Sowohl Kalium als auch Phosphor sind essentiell für alle in der Natur vorkommenden Stoffwechselprozesse. Dabei muss der Mensch sowohl Kalium, als auch Phosphor über die Nahrung aufnehmen (Kalium: 0,8 g/Tag, Phosphor: 0,4 g/Tag). Beide Stoffe sind nicht substituierbar oder über andere Stoffe herzustellen. Vor dem Hintergrund knapper werdender Ressourcen und der weltweit ungleichen Ressourcenverteilung sind eine Rückgewinnung beider Stoffe bzw. eine Suche nach alternativen Rohstoffquellen, die ebenfalls P und K enthalten, notwendig. Dabei muss berücksichtigt werden, dass eine Rückgewinnung nicht nur dann auch ökonomisch sinnvoll wird, wenn die Rohstoffe immer knapper werden, sondern auch, wenn deren Abbaukosten, aufgrund steigender Energiepreise und hoher Entsorgungskosten stark ansteigen.

Rückgewinnungsmethoden für Kalium sind bislang nur in einigen Patenten [22, 23] beschrieben, eine technische Umsetzung wird bislang kaum verfolgt – auch weil eine Entsorgung in Flüsse oder Aufschüttung in Halden kaum mit Kosten verbunden ist. Die Patente beschreiben eine Rückgewinnung von Kalisalzen aus Prozesswässern, die beim Abbau von Kalium entstehen. Die Rückgewinnung erfolgt über Eindampfung

der Medien und anschließende Trocknung, bei der die Kalisalze als Produkt gewonnen werden.

Methoden zur P-Rückgewinnung werden hingegen seit den 70er Jahren entwickelt und sind seit einiger Zeit verstärkt im Fokus der Wissenschaft [24-27], um einer diskutierten Ressourcenknappheit vorzubeugen [14]. Einer der erfolgversprechendsten Ansätze, P rückzugewinnen, ist die Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (kurz: MAP, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) aus Abwasser, das bereits großtechnisch umgesetzt wird [28-33], da die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen durch die erwähnte Ressourcenknappheit und steigende Energiepreise bereits heute erfüllt sind.

Ideale Fällungsbedingungen herrschen bei pH-Werten zwischen 8,5 und 9,5. Als Fällungschemikalie wird häufig Magnesiumchlorid verwendet, Natronlauge dient der Einstellung des notwendigen pH-Wertes [34]. Um die Nachteile dieses Verfahrens, wie den Einsatz von Chemikalien und die Verdünnung der Nährstoffkonzentrationen durch die zugeführten Lösungen zu umgehen, hat das Fraunhofer IGB ein Verfahren zur elektrochemischen MAP-Fällung entwickelt [35-38], das sich in der Pilotierungsphase befindet.

Viele der bislang vorhandenen Rückgewinnungsverfahren verursachen Kosten, die höher sind als der Erlös der gewonnenen P-Salze. Aufgrund der stetigen Nachfrage nach P-haltigen Düngemitteln und den dadurch knapper werdenden Phosphorreserven wird davon ausgegangen, dass die Verfahren innerhalb der nächsten 30 Jahre rentabel sind [39].

Erste Ansätze, die MAP-Technik auf andere Substrate als Abwasser, bzw. Filtratwasser nach einer Schlammfäulung anzuwenden, wie z.B. Gülle, wurden in den Niederlanden getestet und im Pilotmaßstab betrieben [40]. Die Tests zeigten, dass Gülle und auch Gärreste aus Biogasanlagen nährstoffreiche Substrate sind, deren Rückgewinnungspotential noch nicht vollständig untersucht worden ist.

Aufgrund der bereits beschriebenen Herausforderungen im Umgang mit Gülle wird diese immer noch als Abfallstoff betrachtet, anstatt als Wirtschaftsdünger eingesetzt zu werden. Gülle ist reich an Kalium und Phosphat-P ($\text{PO}_4\text{-P}$) [41], eine kombinierte Rückgewinnung beider Stoffe wäre vor dem Hintergrund der bislang unkontrollierten Nährstoffausbringung sinnvoll. Eine Möglichkeit der Rückgewinnung wäre die Fällung der Stoffe als Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP), das dann als Mehrkompo-

mentendünger aus der Flüssigkeit abgetrennt und als trockenes Schüttgut vermarktet werden kann.

Die Fällung von MAP wurde in den letzten zwölf Jahren intensiv untersucht, für KMP existieren hingegen kaum wissenschaftliche Belege [2, 3], eine wissenschaftliche Beschreibung des Fällungsprozesses und seiner Einflussparameter ist bislang nicht bekannt. KMP verbessert das Pflanzenwachstum und erhöht die Schädlingsresistenz der Pflanze, es tritt bei einer MAP-Fällung als Nebenprodukt auf [42], ohne dass die Prozessbedingungen, die dazu führen, bekannt sind.

1.2. Ziele der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP) Fällung mit einem thermodynamischen und kinetischen Modell zu beschreiben und mit Modelllösungen anhand chemischer und elektrochemischer Magnesiumdosierung zu validieren.

Anhand erster Versuche mit Schweinegülle sollte das mit realen Messwerten entwickelte Modell auf reale Medien übertragen werden.

Um diesen Anspruch zu erreichen, sind die folgenden Teilziele formuliert worden:

- 1) Thermodynamische und kinetische Modellierung der KMP-Fällung unter Berücksichtigung der in Gülle vorhandenen Ionenkonzentrationen zur Abschätzung der idealen KMP-Fällungsbedingungen.
- 2) Validierung der Modelle in Experimenten mit diskontinuierlicher und kontinuierlicher Reaktionsführung sowie chemischer und elektrochemischer Magnesiumdosierung.
- 3) Versuche zur KMP-Fällung mit Schweinegülle, um notwendige Vorbehandlungsschritte für eine KMP-Fällung aus verschiedenen Arten von Gülle zu ermitteln und die Präzision des Modelles zu beurteilen.

1.3. Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf aufeinander aufbauende Teile, deren Inhalt und Ziel in den nachfolgenden Abschnitten und zusammengefasst in Abbildung 1 dargestellt werden:

1) Ermittlung des optimalen pH-Wertebereiches der KMP-Fällung

In ersten Versuchen wurden die Ionen P, K und Mg in verschiedenen Konzentrationen untersucht, um den pH-Wert der KMP-Fällung und mögliche Nebenprodukte in den untersuchten Konzentrationsbereichen zu ermitteln. Die Daten sollten erste Kriterien für die Modellierung festlegen.

2) Modellierung der KMP-Fällung anhand von Modelllösungen

Die Modellierung der KMP-Fällung basierte auf den im Realmedium Gülle gemessenen Ionenkonzentrationen von P, K, Mg, Ca und NH_4 . Es wurden verschiedene Nebenreaktionen recherchiert und dazu sowohl thermodynamische als auch kinetische Modelle erstellt. Mit den gewonnenen Erkenntnissen hinsichtlich thermodynamischer Stabilität und dem kinetischen Reaktionsverhalten von KMP wurden alle nachfolgenden Experimente umgesetzt.

3) Validierung der KMP-Fällung mit Modelllösungen

Mit verschiedenen Ionenkonzentrationen und -verhältnissen¹ von P, K, Mg, Ca und NH_4 wurde im diskontinuierlichen Betrieb zum einen die Nebenproduktbildung untersucht und zum anderen auch deren Einfluss auf das Freisetzungsverhalten einer Magnesiumopferelektrode. Es wurde weiterhin die Reaktionsordnung der KMP-Fällung bestimmt, um einen kontinuierlichen Betrieb der KMP-Fällung umzusetzen. Abschließend wurden die entwickelten Modelle mit synthetischen Modelllösungen sowohl im diskontinuierlichen als auch im kontinuierlichen Betrieb überprüft, um deren Aussagekraft zu bestätigen.

¹ Ebenfalls aufbauend auf im realen Medium Gülle gemessenen Konzentrationen

4) Validierung der KMP-Fällung mit Gülle

Die eingesetzte Gülle wurde vorab dahingehend untersucht, ob durch eine Vorbehandlung das Potential KMP zu fällen, erhöht werden konnte. Mögliche Vorbehandlungsschritte sind die Entfernung von Calcium, aber auch die Erhöhung des Phosphorgehaltes in Lösung, um das P Rückgewinnungspotential zu maximieren. Es wurden dazu verschiedene Ansätze auf deren Machbarkeit überprüft. Die vorbehandelte Gülle wurde in diskontinuierlichen und kontinuierlichen Experimenten sowohl chemisch als auch elektrochemisch auf ihr KMP-Fällungspotential hin untersucht, mit dem Ziel, die mit Modelllösungen ermittelten Reaktionsparameter mit realen Medien zu bestätigen.

5) Entwicklung eines Konzeptes zur Fällung von KMP aus Gülle und Gärresten
Aufbauend auf allen Versuchen sollte die KMP-Fällung in ein ganzheitliches Konzept zur Nährstoffrückgewinnung eingebracht werden. Dabei wurde sowohl eine mögliche Vorbehandlung der Medien vorgeschlagen, als auch eine weitere Aufbereitung nach einer KMP-Fällung.

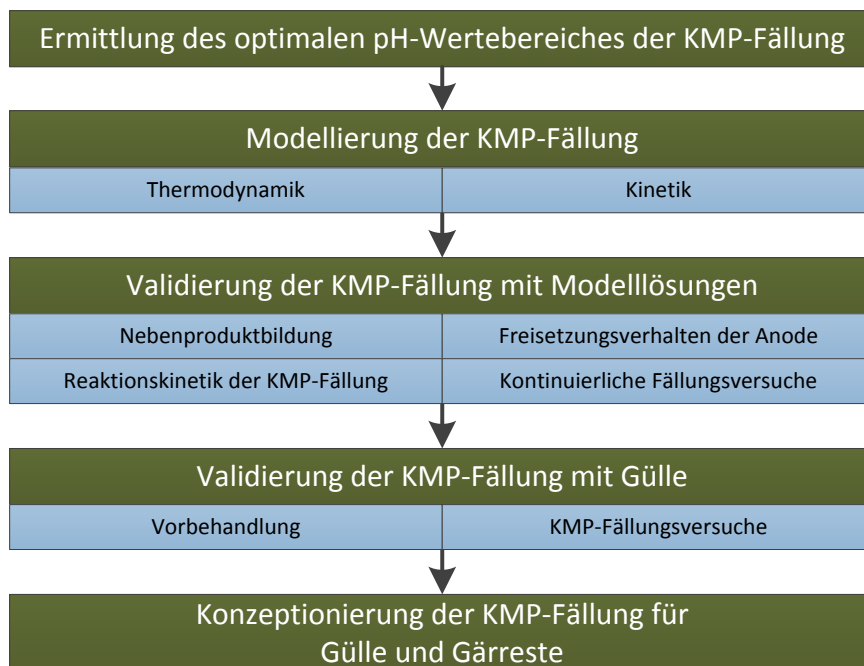


Abbildung 1: Struktur der Dissertation

2. Grundlagen

2.1. Zusammensetzung und Aufkommen landwirtschaftlicher Reststoffe

Von den bekannten landwirtschaftlichen Reststoffen sind in dieser Arbeit ausschließlich tierische Exkrementen - in diesem Fall Gülle - und die Reststoffe von Biogasanlagen – Gärreste - betrachtet worden. Beide Substrate sind reich an Nährstoffen und gleichbleibend verfügbar, so dass ein hohes Potential besteht, eine Nährstoffrückgewinnung für beide Substrate umzusetzen. Es werden nachfolgend einige Eigenschaften beider Medien beschrieben, die Aufbereitung beider Stoffe wird in Abschnitt 3.1 beschrieben.

2.1.1. Gülle

Als Gülle wird eine Mischung aus festen und flüssigen Exkrementen von Nutztieren bezeichnet, die zusätzlich Wasser, Futterreste und Einstreu enthalten kann. Der flüssige Anteil besteht hauptsächlich aus Wasser sowie darin gelösten Salzen und organischen Säuren. Der feste Anteil besteht aus organischem Material, darunter Stroh, Futterreste und Kotpartikel [43]. Dabei unterscheiden sich die festen Anteile in Gülle nach der Art der Tiere. So hat Schweinegülle Trockensubstanzgehalte (Ts) von 3-9%, während Rindergülle 3-11,3%Ts aufweist und Geflügelgülle Werte von 12-25% Ts [41]. Ebenso haben die Haltungsbedingungen der Tiere Einfluss auf die Feststoffanteile in Gülle. So weist Gülle von Tieren aus ökologischer Tierhaltung einen höheren Feststoffanteil auf als Gülle konventionell gehaltener Tiere, da in Biobetrieben mehr Auflagematerial wie z.B. Stroh in Ställen vorhanden sein muss, das dann mit der Gülle zusammen ausgemistet wird.

Gülle ist aufgrund ihrer enthaltenen Nährstoffe ein wichtiger Wirtschaftsdünger. Je nach Art der Tiere, der Tierhaltung und dem entsprechenden Futter kann die Zusammensetzung der Nährstoffe stark schwanken. In Tabelle 2 sind die als Hauptnährstoffe bekannten Ionen aufgeführt, die in variierenden Konzentrationen in Gülle vorhanden sind, ebenso der entsprechende Trockenmassegehalt [44-47]. Auch wenn in Geflügelgülle die höchste P-Fracht enthalten ist, so lässt sie sich aufgrund der hohen Ts-Gehalte nur schwer weiter verarbeiten, um daraus Nährstoffe zurückzugewinnen. Die Gülle müsste in Wasser suspendiert und in Säure gelöst werden, um eine Rückgewinnung von P mög-

lich zu machen. Das höchste Rückgewinnungspotential hat demnach Schweinegülle mit geringen Ts-Werten und hohen Kaliumanteilen.

Tabelle 2: Inhaltsstoffe von Gülle, OS = Originalsubstanz [48]

	Ts [%]	P [kg/t OS]	NH ₄ -N [kg/t OS]	K [kg/t OS]	Mg [kg/t OS]	Ca [kg/t OS]
Schwein	3,1-4,6	0,9-1,5	3,88-4,4	5,39-11,12	0,6-1,14	1,3-1,9
Geflügel	14-23	0,9-3,4	4,2-6,50	2,2-3,8	0,7	4-9,2
Rind	4,2-11,2	0,8-1,9	0,9-1,4	2,1-3,2	0,2-0,5	1,0-1,8
gemischte Gülle	6,5-9,1	0,1-6,1	0,3-4,3	1,4-7	0,1-1,5	0,4-5,2

Nach einer Fest-Flüssig-Trennung sind diese Nährstoffe unterschiedlich im Substrat verteilt: während Kalium überwiegend in der flüssigen Phase als gelöstes Ion vorhanden ist, wird Phosphat verstärkt an die organische Matrix (Abbildung 2) gebunden.

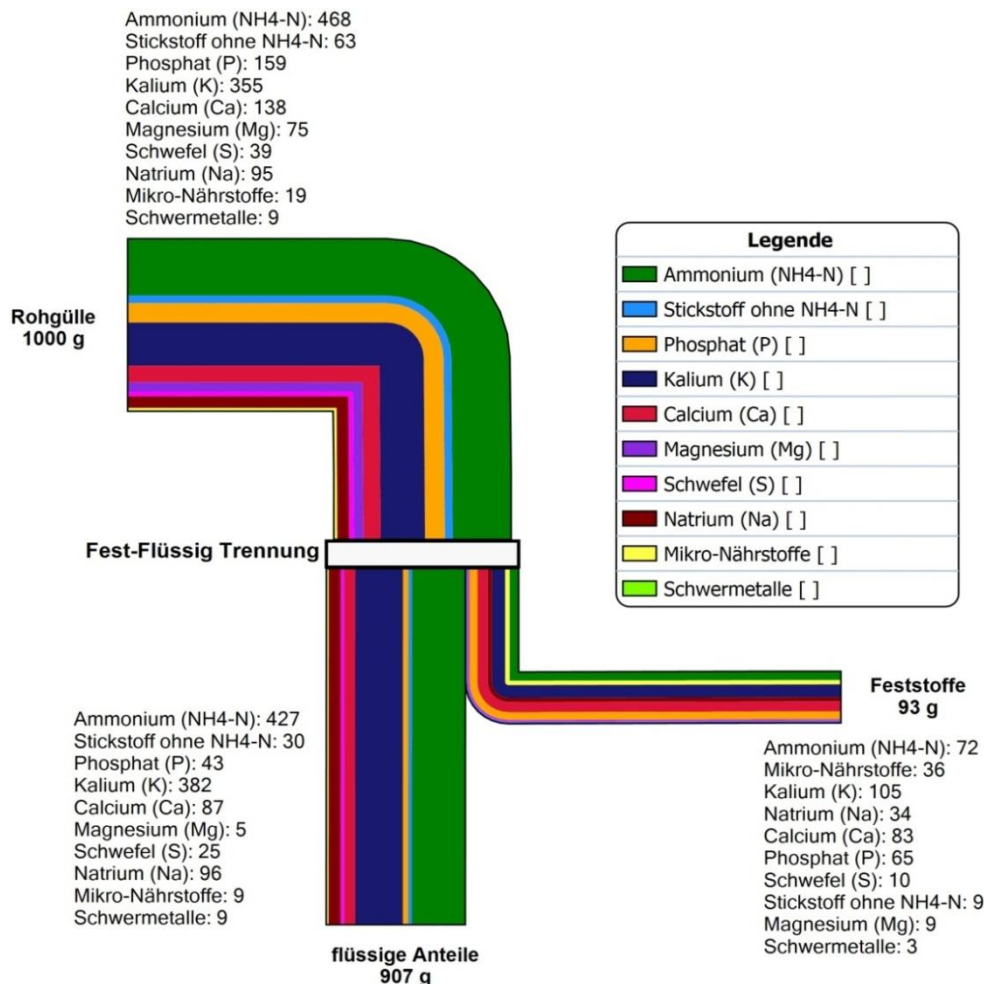


Abbildung 2: Massenbilanz von Schweinegülle nach einer Fest-Flüssig-Trennung, Einheiten in mg/kg [48]

In Gülle liegt Phosphor zu 34,8%-63,2% als leicht wasserlösliches anorganisches Phosphat vor [49]. Die verbleibenden P-Anteile sind in organische Matrices eingelagert bzw. in schwerlöslichen Salzen gebunden. So ist organisch gebundenes Phosphat (Phytin-

Phosphat) auch erst nach längerem mikrobiologischem Aufschluss in Lösung [50]. Daher sind diese gebundenen P-Anteile für eine P-Fällung nicht verfügbar. Eine Vorbehandlung, um den Phosphor in anorganisches Phosphat umzuwandeln bzw. es aus der Matrix herauszulösen, ist daher erforderlich, um hohe KMP-Fällungsraten zu erzielen.

Durch verschiedene Zusätze im Tierfutter können ebenfalls Schwermetalle in Gülle enthalten sein, die im Boden akkumuliert werden (Tabelle 3), was dann zu einer Kontamination des Bodens führen kann.

Tabelle 3: Schwermetallgehalte im Boden bei maximal möglicher Gülleaufbringung im Jahr [g/ha*a]

	Mittelwert [g/ha*a]	Konzentrations- bereich [g/ha*a]
Blei	9	4 - 20
Cadmium	0,8	0,4 - 1,3
Quecksilber	0,05	0,02 - 0,1
Chrom	27	12 - 54
Nickel	29	13 - 48
Kupfer	845	232 - 2007
Zink	2542	1176 - 4278
Arsen	2,1	0,9 - 5
Bor	183	77 - 427
Molybdän	12,9	2 - 26
Mangan	1343	523 - 2036
Kobalt	7,4	3 - 19
Antimon	0,4	0,1 - 0,95
Selen	4,6	1,3 - 12

Während die Belastung im Boden durch aufgebrauchte Gülle hinsichtlich der Schwermetalle Blei und Cadmium als gering bezeichnet wird, so gelangen große Mengen an Kupfer und Zink in die Bodenlösung. Auch wenn diese als Spurennährstoff dienen können [51], kommt es durch Wirtschaftsdünger oftmals zu einer verstärkten Akkumulation der beiden Metalle im Boden [46]. Da bislang für Wirtschaftsdünger keine Grenzwerte existieren, sondern diese nur als Empfehlungen gelten, sind keine Maßnahmen unternommen worden, diese hohen Einträge zu reduzieren.

Vor dem Hintergrund einer KMP-Fällung muss untersucht werden, inwieweit die Schwermetalle mitgefällt werden und ob die Gehalte im Präzipitat dann eine Auswirkung auf die Einsetzbarkeit des KMP als Düngemittel haben.

Das deutschlandweite Gülleaufkommen wird auf ca. 150 Millionen t geschätzt [12], wovon ca. 65 Millionen t in Biogasanlagen verarbeitet werden. Bei einem mittleren Gehalt

von 0,8 kg P und 2,5-5 kg K je m³ Gülle² könnten ca. 130 000 t Phosphor und 0,4-0,7 Millionen Tonnen Kalium jährlich allein in Deutschland rückgewonnen werden.

2.1.2. Gärprodukte

Als Gärprodukte werden die flüssigen und festen Reststoffe einer Biogasanlage bezeichnet, die nach der Erzeugung von Biogas anfallen. Ein Synonym ist der Ausdruck Gärreste, der die Summe der Gärprodukte und inerte Substrate wie z.B. Wasser beschreibt. Bei der Erzeugung von Biogas werden als Substrat ca. 50% nachwachsende Rohstoffe (NaWaRo) eingesetzt und 43% Gülle (Abbildung 3). Den Großteil der eingesetzten Rohstoffe macht Mais mit 79% aus [52]; Gülle stammt überwiegend aus der Masttierhaltung von Rindern und Schweinen [41].

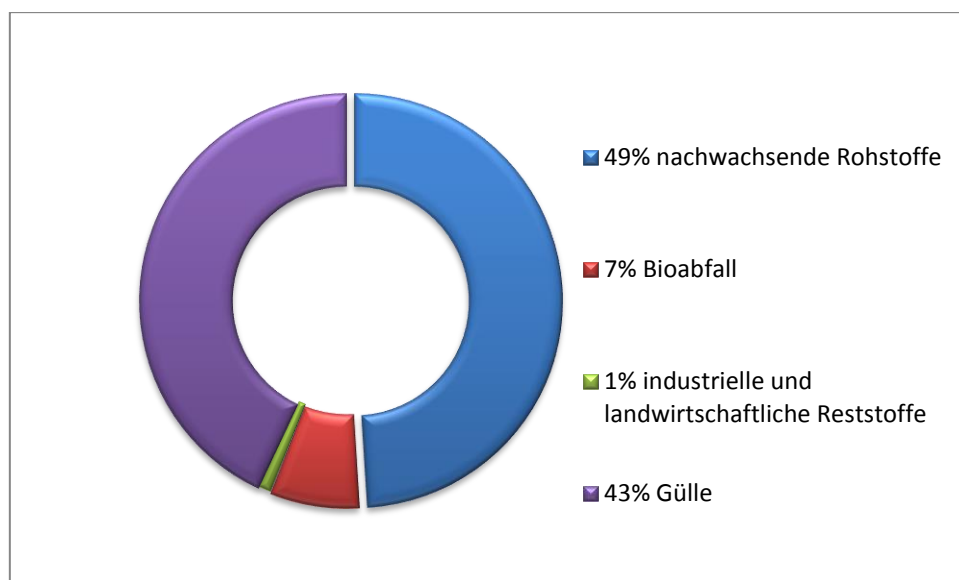


Abbildung 3: Zusammensetzung der in Deutschland verarbeiteten Substrate in Biogasanlagen (2011), modifiziert nach [52]

Auch in Gärresten sind die vorhandenen Nährstofffrachten stark unterschiedlich (Tabelle 4).

Tabelle 4: Nährstoffgehalte in Gärprodukten, OS =Originalsubstanz [53, 54]

	Ts [%]	P [kg/t OS]	NH ₄ -N [kg/t OS]	K [kg/t OS]	Ca [kg/t OS]	Mg [kg/t OS]
Gärprodukt	2,9-13,2	0,4-4,5	2,4-9,7	1,3-8,5	0,6-3,5	0,03-1,7

Üblicherweise werden Gärprodukte in eine feste und flüssige Phase aufgetrennt, um Entsorgungskosten zu sparen; die festen Bestandteile werden teilweise als Wirtschaftsdünger vertrieben. Eine Entwässerung der Gärprodukte senkt die Nährstoffkonzentration

² Leitfaden für die Düngung von Acker- und Grünland, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (2011)

on in der flüssigen Phase, eine Entsorgung wird dadurch günstiger. Dabei muss bedacht werden, dass von der Gesamtmasse der Gärreste lediglich 10% in die feste Phase abgetrennt werden, aber bis zu 24% des gesamten Phosphorgehaltes (Abbildung 4).

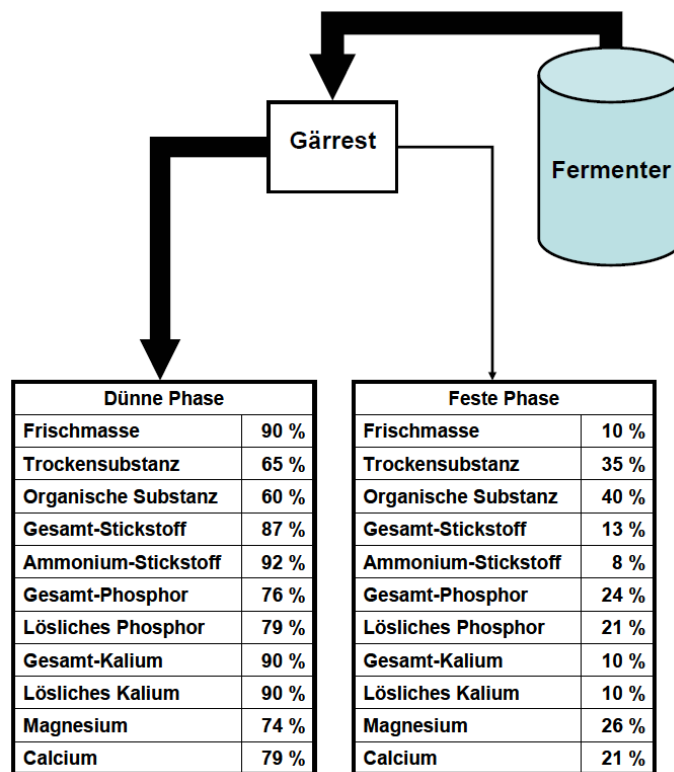


Abbildung 4: Aufteilung der Nährstoffe auf die feste und flüssige Phase nach einer Auftrennung mittels Schneckenpresse (am Beispiel einer Biogasanlage in Vechta, übernommen aus [55])

Der pH-Wert liegt im Mittel bei 8,3 [54] bei einem durchschnittlichen Trockenmassegehalt von 6,3% (Toleranz: 4,1-7,7%).

Die durch Gülle und nachwachsende Rohstoffe eingetragenen Schwermetallgehalte liegen unter den Grenzwerten der Bio-Abfallverordnung, wobei die Werte für Zink und Kupfer teilweise überschritten werden, was dann in einer Akkumulierung im Boden führen kann (Abbildung 5).

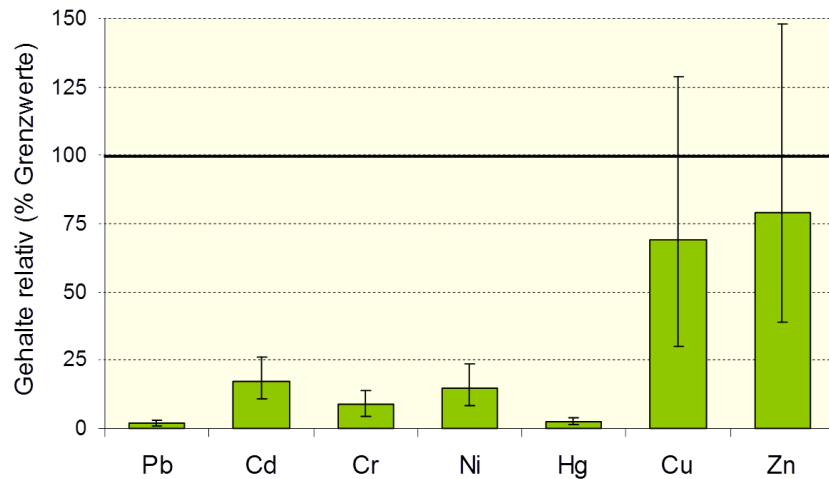


Abbildung 5: Schwermetallgehalte in Gärprodukten, übernommen aus [53], 100% entspricht dem Grenzwert

Das deutschlandweite Gärrestaufkommen beträgt ca. 63 Millionen Tonnen [56]. Bei einem mittleren Gehalt von 0,9 kg P und 4,2 kg K je m³ Gärrest lassen sich daraus ca. 53000t P und 267000t K zurückgewinnen.

2.2. Thermodynamische Grundlagen von Fällungsreaktionen

Die Kristallisation von schwerlöslichen Salzen wird Kristallisation durch Fällung oder kurz Fällung genannt. Fällungsreaktionen sind komplex, da sie auf parallel und schnell ablaufenden Prozessen (Nukleation und Wachstum) gleichermaßen aufbauen wie auf sekundären Prozessen wie Agglomeration und Alterung.

Diese lassen sich aufgrund ihrer Parallelität und ihrer Geschwindigkeit nicht separat betrachten, so dass eine eindeutige Beschreibung der Prozesse nicht möglich ist. Für ein grundlegendes Verständnis von Fällungsreaktionen und eine darauf aufbauende Modellierung und Umsetzung sind nachfolgend Mechanismen beschrieben, die in allen Fällungsreaktionen – unabhängig von Reaktanden und äußeren Umgebungen - identisch ablaufen. Dazu gehören die Beschreibung des Löslichkeitsproduktes und die Definition der Übersättigung, die eine notwendige Bedingung für eine Fällung ist.

Abschließend werden einige für diese Arbeit relevante Einflussparameter beschrieben, die sowohl in die Modellierung der KMP-Fällung als auch in deren Validierung in Labor und Technikum eingeflossen sind.

2.2.1. Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt beschreibt die maximal lösliche Menge eines Feststoffes in einem Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur. Das Dissoziationsgleichgewicht (Gleichung 2.1) beschreibt mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes das Löslichkeitsprodukt (Gleichung 2.2).



$$K = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]} \quad 2.2$$

mit K als Gleichgewichtskonstante und den entsprechenden Konzentrationen, dargestellt durch eckige Klammern. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden alle Konzentrationen – so nicht explizit anders genannt – mit diesen Klammern dargestellt. Da der Term $[A_m B_n]$ im Gleichgewicht konstant ist, ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt:

$$K_L = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n \quad 2.3$$

K_L	Löslichkeitsprodukt	$[\text{mol/l}]^{m+n}$
$[A, B]$	Ionenkonzentration von A und B in allen Formen	$[\text{mol/l}]$
n^+, m^-	Anzahl der positiven bzw. negativen Ladungen	$[-]$

Dieser Fall gilt ausschließlich für sehr verdünnte wässrige Lösungen [57]. Bei einem Konzentrationsanstieg interagieren die Moleküle miteinander, es entstehen elektrostatische Wechselwirkungen. Der Term $[A]$ aus Gleichung 2.3 wird dann wie folgt erweitert

$$a[A] = f[A] \cdot c[A] \quad 2.4$$

$a[A]$	Aktivität des Ions A	$[\text{mol/l}]$
f	Aktivitätskoeffizient	

so dass die Aktivität die wirksame Konzentration des Ions x darstellt. Gleichung 2.3 wird somit zu

$$K_{SP} = \{A\}\{B\} \quad 2.5$$

mit $\{A\} = a(x)$. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Aktivität immer mit den entsprechenden Klammern dargestellt.

Aus praktischen Gründen wird K_{sp} mit dem dimensionslosen pK_{sp} -Wert ausgedrückt und ist nach folgender Formel zu berechnen:

$$pK_{SP} = -\log\left(K_{sp} * 1 \frac{mol}{l}\right) \quad 2.6$$

Die Aktivitätskoeffizienten sind Funktionen der Ionenstärke μ , wobei μ alle gelösten Substanzen, wässrigen Komplexe und Übergangszustände beinhaltet und nicht wie K_L nur die an der Reaktion beteiligten Komponenten. Somit ist K_{sp} bspw. auch vom pH-Wert abhängig, der als Funktion der H^+ -Ionen definiert ist [58].

$$\mu = 0,5 \sum_x (c_x Z_x^2) \quad 2.7$$

Z Ladungszahl des Moleküls x

Je nach Größe von μ gelten verschiedene Ansätze zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Näherungen für die Berechnung der Ionenstärke [57]

Gleichung	Bedingungen
Debye - Hückel - Gesetz	$\mu < 0,005 \text{ mol/l}$
Güntelberg - Näherung	$0,005 \text{ mol/l} < \mu < 0,2 \text{ mol/l}$
Davies - Näherung	$\mu < 0,2 \text{ mol/l}$
Bromley - Gleichung	$\mu > 0,2 \text{ mol/l}$

In dieser Arbeit wird für die Modellierung der KMP-Fällung die Davies – Näherung verwendet, aufbauend auf vorangegangenen Arbeiten zur Modellierung von Fällungsreaktionen [59-61]

$$-\log f_x = AZ_x^2 \left(\left[\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \right] - 0,3\mu \right) \quad 2.8$$

mit A =Debye-Hückel Konstante (0,509 bei 25°C) [62].

Löslichkeitsprodukte und entsprechende Konstanten beziehen sich immer nur auf den Gleichgewichtsfall, also dann, wenn ein Bodenkörper in Lösung geht und aus der Lösung Feststoff auskristallisiert [57]. Liegt kein entsprechender Bodensatz vor, dann kann

man anhand der Gleichungen auch lediglich Näherungen anstellen. Zentraler Mechanismus dieser Näherungen ist die Übersättigung, die mathematisch darstellbar ist.

2.2.2. Übersättigung in Lösungen

Die Übersättigung kann über die Definition des Ionenaktivitätsproduktes IAP ausgedrückt werden:

$$IAP = \{A\}_{akt}\{B\}_{akt} \quad 2.9$$

Das IAP unterscheidet sich dahingehend vom Löslichkeitsprodukt, als dass nicht die Konzentrationen im Gleichgewichtszustand berücksichtigt werden, sondern die zum Zeitpunkt t in der Lösung gemessenen Konzentrationen. Es ergibt sich dann je nach Fällungsbedingung folgender Zusammenhang (Tabelle 6):

Tabelle 6: Fällungsbedingungen in Abhängigkeit des IAP und des K_{sp}

Bedingung	Verhalten der Lösung
$IAP = K_{sp}$	Es herrscht Gleichgewicht, Fällung und Auflösung finden gleichermaßen statt
$IAP < K_{sp}$	Die Lösung ist untersättigt, es tritt keine Fällung ein
$IAP > K_{sp}$	Die Lösung ist übersättigt, eine Fällung findet statt, bis $IAP=K_{sp}$

Dieser Zusammenhang kann über den Ausdruck des Sättigungsindex SI beschrieben werden.

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_{SP}}\right) \quad 2.10$$

Die Abhängigkeit des K_{sp} vom SI kann graphisch ausgedrückt werden: bei sinkendem Sättigungsindex steigt dessen Einfluss auf die Abweichung des K_{sp} (Abbildung 6). Das bedeutet, dass Modellierungen bei niedrigem SI mit einer größeren Unsicherheit ausgewertet werden können, als bei hohem SI.

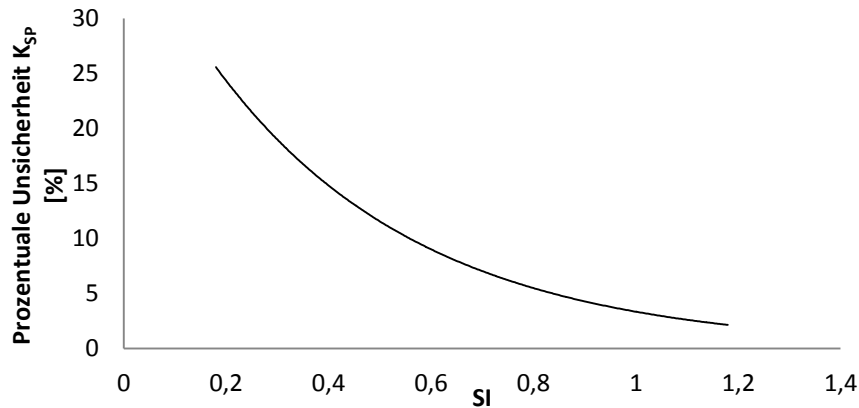


Abbildung 6: Verhalten des SI in Abhängigkeit von K_{sp} -Unsicherheiten [modifiziert nach [61]]

Es muss berücksichtigt werden, dass die Übersättigung eine relative Größe ist, und hinsichtlich einer eindeutigen Aussage, welche festen Phasen ausgefällt werden, nicht zweckdienlich ist: Es kann lediglich vorhergesagt werden, welche Phasen wahrscheinlich gebildet werden.

2.2.3. Mechanismen von Fällungsreaktionen und Einflussparameter

Eine Fällung aus einer Lösung heraus findet solange statt, bis in der umgebenden Lösung der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht ist, also der energetisch günstigste Zustand der gebildeten Phase. Es wird unterschieden zwischen primärer und sekundärer Nukleation sowie dem Kristallwachstum.

Primäre Nukleation

In einer Lösung, in der keine Partikel vorhanden sind, muss eine hohe Übersättigung hinsichtlich der zu bildenden Phase vorhanden sein, die die Energie zur Bildung von Partikeln bereitstellen kann. Dies wird bei der KMP-Fällung dadurch erreicht, dass am Ort der Magnesiumdosierung³ lokal hohe Übersättigungen entstehen: erste Partikel (Keime) können sich bilden. Durch lokale Dichteschwankungen in der Lösung, also Orte mit hohen Konzentrationsgradienten, können erste Keime sowohl gebildet als auch wieder aufgelöst werden. Können diese Keime jedoch bis zu einer bestimmten Größe wachsen, gelten sie als thermodynamisch stabil. Im Regelfall entstehen stabile Keime bei steigender Übersättigung und steigender Temperatur [63]. Weitere Bedingungen, die das Keimbildungsverhalten verbessern, sind die Strömung der Lösung, sowie externe Felder.

³ An der Oberfläche der Mg-Elektrode oder an der Stelle, an der die $MgCl_2$ -Lösung zudosiert wird.

Bei Fällungsreaktionen, in denen eine hohe Übersättigung auftritt, dominiert die primäre Nukleation, es bilden sich überwiegend kleine Kristalle[62]. Von heterogener primärer Nukleation spricht man bei Vorhandensein erster Keime in der Lösung. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um lösungseigene oder -fremde Keime handelt. Die Übersättigung muss dafür nicht hoch sein, es wird weniger Energie benötigt, um weitere Kristalle zu bilden.

Sekundäre Nukleation

Werden bereits bestehende Kristalle durch strömungsmechanische Vorgänge so zusammengestoßen, dass sie zerstört oder beschädigt werden, entstehen Kristallbruchstücke. Diese sind bei ausreichend hoher Übersättigung wachstumsfähig; es entstehen dadurch größere Partikel als bei primärer Nukleation[62].

Kristallwachstum

Ein Wachstum findet statt, wenn Atome, Moleküle oder Ionen aufgrund eines Konzentrationsgradienten durch Konvektion oder Diffusion an die bereits vorhandenen Kristalle herangeführt und dort eingebaut werden. Es gibt zwei theoretische Modelle, die das Kristallwachstum beschreiben, das Stufenmodell und das Birth-and-Spread Modell [63, 64]. Dabei ist die Grundlage beider Modelle, dass ausschließlich Übersättigung für das Wachstum verantwortlich ist.

pH-Wert

Ebenfalls von Einfluss auf eine Fällungsreaktion ist der pH-Wert. Ein Molekül kann in Abhängigkeit des pH-Wertes verschiedene ionisierte Zustände umfassen. So gibt es für das Phosphat in Abhängigkeit des pH-Wertes drei verschiedene Dissoziationsstufen (Abbildung 7).

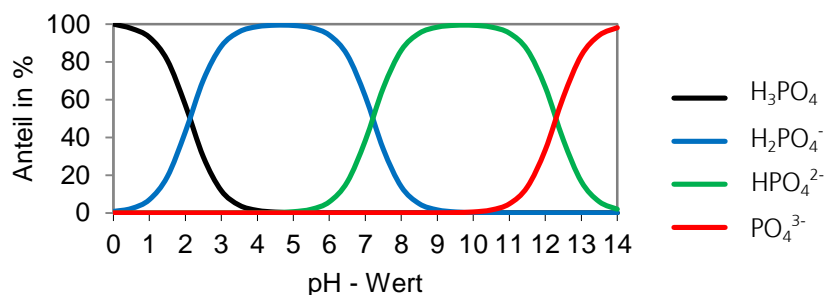


Abbildung 7: Dissoziationsstufen des Phosphors in wässrigen Lösungen [modifiziert nach [65]]

Diese Dissoziationsstufen puffern die pH-Wert-Schwankungen zu einem Teil ab, so dass eine pH-Wert-Einstellung deutlich langsamer erfolgen kann. Gleiches gilt für das Gleichgewichtssystem Ammonium (NH_4^+)/Ammoniak (NH_3), das in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Wertes in einer der beiden Formen vorliegt [66] (Abbildung 8).

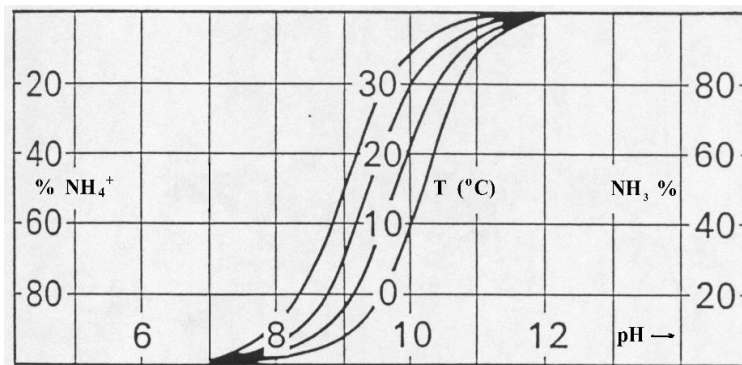


Abbildung 8: Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht in Abhängigkeit von T und pH-Wert [66]

Der mathematische Zusammenhang des Ammonium-Ammoniak-Gleichgewichtes lautet wie folgt [67]:

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0,94412 * c(\text{NH}_4)_{ges}}{1 + 10^{pKa-pH}} \quad 2.11$$

$$pKa = 0,0925 + \frac{2728,795}{T[^\circ\text{C}] + 273,15} \quad 2.12$$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kenntnis der Übersättigung in einem wässrigen System entscheidend ist, um vorherzusagen, welche Produkte gewonnen werden können und ob eher viele kleine Kristalle entstehen, oder diese zu wenigen großen wachsen.

Neben diesen Mechanismen ist weiterhin die kinetische Betrachtung einer Reaktion essentiell, um Aussagen über die Produktzusammensetzung zu treffen. Beispielsweise kann KMP thermodynamisch instabiler sein als andere Salze, aufgrund seiner hohen Bildungsgeschwindigkeit kann es dennoch den größten Anteil des entstehenden Produktes darstellen.

2.3. Grundlagen der Reaktionskinetik

Die Thermodynamik beschreibt eine chemische Reaktion bis zu einem definierten Zeitpunkt, an dem sie ein Gleichgewicht erreicht und die Reaktion damit beendet ist. Mit Hilfe der Kinetik kann anhand von Messdaten bestimmt werden, wie schnell diese Reak-

tion abläuft. Mit Hilfe der Reaktionskinetik kann die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ermittelt werden und anhand dieser eine kontinuierliche Reaktionsführung in geeigneten Reaktoren umzusetzen.

2.3.1. Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt die Konzentrationsänderung von Stoffen innerhalb einer ablaufenden Reaktion [68]. In einem geschlossenen System, in dem A vollständig zu B reagiert, kann die Reaktionsgeschwindigkeit (v) wie folgt definiert werden:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad 2.13$$

Für eine isotherme Reaktion, die nicht den Gleichgewichtszustand erreicht, gilt unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren der folgende Zusammenhang (Gleichung 2.14 und 2.15):



$$v = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} \quad 2.15$$

Geht man davon aus, dass eine Reaktion von der Geschwindigkeit aller beteiligten Edukte abhängig ist [69], so geht jeder Reaktand mit einer bestimmten Potenz in die Reaktionsgeschwindigkeit mit ein. Dieser Zusammenhang lässt sich in einem Reaktionsgesetz zusammenfassen, unter Berücksichtigung von Gl. 2.13.

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k_n [A]^p [B]^q \quad 2.16$$

k_n ist in diesem Fall die Geschwindigkeitskonstante n-ter Ordnung, mit n = Gesamtordnung der Reaktion ($n = p+q$), sowie p und q = Teilordnungen für A und B. Die Konstante ist unabhängig von den Konzentrationen der Reaktanden, aber abhängig von der Temperatur [69]. Ist das Geschwindigkeitsgesetz bekannt und ebenso k_n , so kann die Reaktionsrate zu jedem Zeitpunkt der Reaktion vorhergesagt werden, genauso wie die Konzentrationen der Reaktanden zu einem Zeitpunkt x . Für den Fall, dass $A = B = 1$ ist, entspricht der Zahlenwert von k_n der Reaktionsgeschwindigkeit. Generell gilt, dass die Summe der Exponenten der Konzentrationen als Reaktionsordnung der gesamten Reaktion bezeichnet wird [68].

Weiterhin gilt, dass die Geschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke in Lösung abhängig ist, womit die Aktivitäten wiederum Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen [68]. Dieser Vorgang wird primärer Salzeffekt genannt und bedeutet, dass weitere Verbindungen bzw. gelöste Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit entweder erhöhen oder erniedrigen können

2.3.2. Reaktionsordnung

Die Reaktionsordnung wird durch Zeitgesetze des makroskopisch beobachtbaren Umsatzes eines Reagenz beschrieben und gibt an, inwieweit eine Reaktion von der Konzentration der Edukte abhängig ist [70] [71]. Mit Hilfe der Reaktionsordnung wird angegeben, in wieweit Reaktanden an einer Reaktion beteiligt sind. Die Ordnung einer Reaktion kann nur empirisch ermittelt werden, als abhängige Konstante der Konzentrationsveränderungen der Reaktanden gegen die Zeit. Geht man von Elementarreaktionen aus, so spricht man von Molekularität, die die Anzahl der an einer Reaktion beteiligten Ionen angibt [69]. Bei unimolekularen Reaktionen ist nur ein Teilchen beteiligt; es reagiert ohne weitere Reaktionspartner. Bei einer bimolekularen Reaktion reagieren zwei Reaktanden miteinander. Höhere sowie trimolekulare Reaktionen sind selten, da hier das gleichzeitige Zusammentreffen von mindestens drei Reaktanden erforderlich ist.

Diese Zusammenhänge lassen sich als integrierte Geschwindigkeitsgesetze ausdrücken, mit denen der zeitliche Reaktionsverlauf bestimmt werden kann:

Reaktionen 1. Ordnung

Reaktionen erster Ordnung laufen nach folgendem Mechanismus ab:



mit

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad 2.17$$

Die Integration führt zu

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt \quad 2.18$$

mit $t = 0$ (Startpunkt der Reaktion):

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad 2.19$$

Reaktionen 2. Ordnung

Analog zu den Gleichungen 2.15 und 2.17 lassen sich die Reaktionsraten für Reaktionen zweiter Ordnung (Gl.2.20 und 2.21) herleiten:

- homogene Reaktionen zweiter Ordnung mit $2A \rightarrow P$:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2 \quad 2.20$$

Integration und Festlegung durch $t=0$ führt zu:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = 2kt \quad 2.21$$

- heterogene Reaktionen zweiter Ordnung mit $A + B \rightarrow C$

für $c[A_0] = c[B_0]$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = [A]^2 \quad 2.22$$

für $c[A_0] \neq c[B_0]$

$$v = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad 2.23$$

Die integrierte Form lautet hier jeweils:

für $c[A_0] = c[B_0]$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad 2.24$$

für $c[A_0] \neq c[B_0]$

$$\ln \frac{[B][A_0]}{[A][B_0]} * \frac{1}{[B_0] - [A_0]} = kt \quad 2.25$$

Reaktionen nullter Ordnung

Ein Spezialfall stellt die nullte Reaktionsordnung dar. Hier liegt eine Substanz A entweder stark im Überschuss vor, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration wird, oder es handelt sich um eine katalytische Reaktion, bei der eine Substanz beständig nachgeliefert wird. Somit gilt $[A] = [A_0]$.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad 2.26$$

$$\int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = -\int_0^t k dt \quad 2.27$$

mit $t = 0$

$$[A] = [A_0] - kt \quad 2.28$$

Eine Reaktion nullter Ordnung geht nach einer bestimmten Zeit t in eine andere Reaktionsordnung über, wenn der Überschuss an Substanz A abnimmt. Für eine kontinuierliche Reaktionsführung muss daher überlegt werden, ob dieser Zeitpunkt ausreichend für einen bestimmten Umsatz erscheint, so dass dann mit dieser Reaktionsordnung eine Verweilzeit berechnet werden kann. Es gibt zwei Methoden, die Reaktionsordnung zu ermitteln, die Integralmethode und die Differentialmethode. Beide arbeiten mit einer Auswertung von Konzentrations-Zeit-Diagrammen, wobei die Auswertung der Differentialmethode ausschließlich graphisch erfolgt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Formeln zur Bestimmung der Reaktionsordnung

Ordnung	Differentialgleichung	Integralgleichung
0	$-r_A = \frac{d[A]}{dt} = k$	$[A]_0 - [A] = kt$ bei $t < \frac{[A]_0}{k}$ $[A] = 0$ bei $t \geq \frac{[A]_0}{k}$
1	$-r_A = \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = kt$
2	$-r_A = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$	$\ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = ([B]_0 - [A]_0)kt$
2	$-r_A = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$

2.4. Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP)

Kalium-Magnesium-Phosphat gehört zur Gruppe der Struvitanaloga, die folgende Zusammensetzung aufweisen: $MgMPO_4 \cdot 6 H_2O$ mit $M=K, Tl, NH_4, Rb$ [72]. Ältere Quellen beschreiben eine Gruppe der Kaliumphosphate der Form $MeKPO_4 \cdot xH_2O$ mit $x=0,1,6$ und $Me = Mg, Cd, Mn, Co, Zn, Ni$ [73].

Die Löslichkeitskonstante des KMP-Hexahydrats wird bei 298 K mit $2,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/l^3$ [74] bzw. $2,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/l^3$ [75] angegeben. Die Ermittlung dieser Konstante erfolgte über kalorimetrische Messungen [74], bzw. über direkte Messungen der Löslichkeit reiner KMP-Kristalle [75]. Weitere Konstanten sind nicht ermittelt worden, so dass die Eindeutigkeit der beiden Werte nicht als absolut betrachtet werden kann. Geringe Abweichungen der Konstante können zu Änderungen von 100% in der Präzipitatzusammensetzung und der vorausgegangen Modellierung führen, so dass im Rahmen dieser Arbeit

auch die Ermittlung einer weiteren Löslichkeitskonstante betrachtet wurde (Abschnitte 4.2.2, 5.2.2 und 6.2.2).

2.4.1. Stoffeigenschaften

Kalium-Magnesium-Phosphat ist ein dreiwertiges, anorganisches Salz der ortho-Phosphatgruppe. Es bildet sich stöchiometrisch aus den entsprechenden Ionen:



Die Eigenschaften des Hexahydrats sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Eigenschaften von KMP-Hexahydrat

Molekulargewicht	266,491 g/mol
Dichte	1,86 kg/m ³
Löslichkeitsprodukt	2,4*10 ⁻¹¹ mol ³ /l ³
Farbe der Kristalle	weiß, farblos
Kristallform	Nadelförmige Prismen
Struktur der Elementarzelle	Orthorhombisch - pyramidal
Zelldimensionen	a = 6,903 b = 6,174 c = 11,146
Achsenverhältnisse	a : b : c = 1,118 : 1 : 1,8053
D-Intensitäten [XRD]	4,26(1), 3,27(0.9), 4,14(0,7)

Es werden drei unterschiedliche Angaben zu der Anzahl an enthaltenem Kristallwasser gemacht: So soll laut [76] das Molekül 6, 1 oder kein Kristallwassermolekül enthalten, bei Raumtemperatur sind alle Formen stabil. Mit steigender Temperatur degeneriert das Hexahydrat zum Anhydrit, ohne dabei andere hydratisierte Formen zu bilden [76] [73]. Die Anzahl der Wassermoleküle in der Kristallstruktur bestimmen den Gehalt an Mg, K und P, wobei nicht bekannt ist, ob mehrere Formen von KMP-Kristallen parallel existieren können (Tabelle 9) [77]. An 100% fehlende Prozente sind Kristallwassermoleküle und Sauerstoffatome des Phosphats.

Tabelle 9: Nährstoffgehalte in unterschiedlichen Modifikationen von KMP (Angabe in Massenprozent).

	MW [g/mol]	K [%]	P [%]	Mg [%]
KMgPO ₄ · 6H ₂ O	266,491	14,67	11,64	9,13
KMgPO ₄ · H ₂ O	176,411	22,17	17,59	13,79
KMgPO ₄	158,395	24,69	19,59	15,35

Bei der Bildung von KMP wird laut Salutsky [73] das Monohydrat nur bei Temperaturen von 70°C im wässrigen Milieu gebildet, ansonsten liegt das Hexahydrat vor und wasserfreies KMP kann nur durch Trocknung der beiden Hydrate gebildet werden.

Die hydratisierten Formen hydrolysieren in Wasser teilweise zu den thermodynamisch stabileren Salzen K_3PO_4 und $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$ [73].

KMP kristallisiert in der orthorhombisch-pyramidalen Raumgruppe (Abbildung 9) [78, 79], die Kristalle des Hexahydrats werden als Nadeln beschrieben [72, 73].

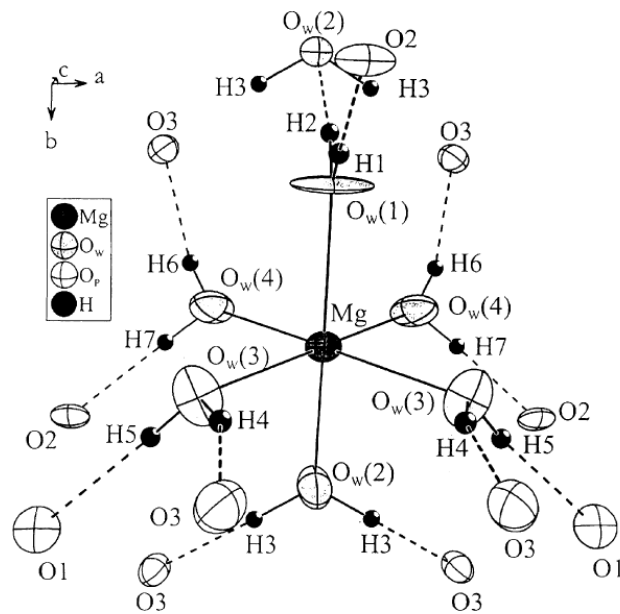


Abbildung 9: Anordnung der Ionen in der orthorhombischen Raumstruktur von KMP [72]

Aufgrund der enthaltenen Ionen kann Kalium-Magnesium-Phosphat als Düngemittel eingesetzt werden [80-82], es wird auch als beständiger gegen mikrobiellen Befall als MAP beschrieben [76].

Weiteren Einsatz findet es in der Bauindustrie als Zement und Bindemittel für schwer kontaminierte Werkstücke, wie z.B. leicht radioaktive Abfälle [83-85]. Die Bildungsreaktion des Zements wird bei Raumtemperatur und Normaldruck in wässrigen Medien wie folgt beschrieben [86].



2.4.2. Nebenprodukte bei der KMP-Fällung

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, sind eine Vielzahl von Nährstoffen in Gülle und Gärresten enthalten, darunter Calcium (Ca^{2+}) und Ammonium-N (NH_4-N) und einige Metalle. Die

Reaktionen dieser Inhaltsstoffe mit Phosphationen führt zu den in Tabelle 10 dargestellten Feststoffen. Jede Reaktion stellt damit eine Konkurrenzreaktion zur KMP-Fällung dar.

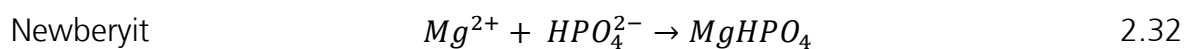
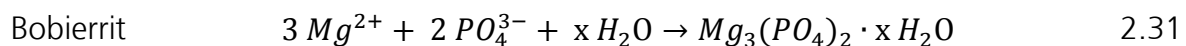
Tabelle 10: Übersicht über mögliche Konkurrenzreaktionen zur KMP-Fällung [87]

Reaktion	pK _{sp}	Produkt
$3 \text{Mg}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} + 22 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$	23,28	Magnesiumphosphat (MP)
$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{MgHPO}_4$	5,79	Newberyit
$\text{Mg}_2^{+} + \text{NH}_4^{+} + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13,26	Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^{-} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	11,15	Magnesiumhydroxid (MOH)
$5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{H}^{+}$	58,33	Hydroxylapatit (HAP)
$3 \text{Cu}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	36,8	Kupferphosphat (CuP)
$3 \text{Zn}^{+} + 2 \text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35,3	Zinkphosphat (ZnP)
$3 \text{Fe}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	26,4	Eisen(II)phosphat (FeP ₂)
$\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4$	36	Eisenphosphat (FeP)
$\text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{AlPO}_4$	18,24	Aluminiumphosphat (AlP)

Die einzelnen Nebenprodukte werden nachfolgend beschrieben.

Magnesiumphosphate

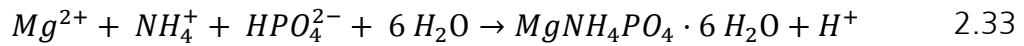
Magnesium reagiert mit Phosphationen in wässrigen Medien zu zwei relevanten Verbindungen:



mit $x = 8$ bzw. 22 Wassermolekülen, wobei das Oktahydrat die thermodynamisch stabilere Form ist, mit einem Löslichkeitsprodukt von $K_{sp} = 5,248 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ [75]. Newberyit bzw. Magnesiumhydrogenphosphat weist eine Besonderheit auf, da es sowohl als wasserlöslicher Komplex vorkommt als auch als fester Niederschlag bei Fällungsreaktionen [88]. Sein Löslichkeitsprodukt wird mit $\text{p}K_{sp}=23,28$ angegeben [75], es ist damit im Vergleich zu den bei der KMP-Fällung weiteren auftretenden Nebenprodukten relativ gut wasserlöslich. Magnesiumphosphate werden als Düngemittel eingesetzt und meistens zusammen mit Kaliphosphatdüngern eingesetzt [89].

Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)

Magnesium-Ammonium-Phosphat gehört zur Struvit-Kristallgruppe und ist damit ein Analogon zu KMP. Es bildet sich daher ähnlich wie KMP und ersetzt dabei in der Raumgruppe das Kalium durch Ammonium (Gleichung 2.33).



Die Eigenschaften von MAP sind in (Tabelle 11) zusammengefasst:

Tabelle 11: Eigenschaften von MAP

Molekulargewicht	245,13 g/mol
Dichte	1,70 kg/m ³
Löslichkeitsprodukt	5,5*10 ⁻¹⁴ mol ³ /l ³
Farbe der Kristalle	Weiß, gelblich-weiß, bräunlich-weiß
Kristallform	Verschiedene Formen: prismen- und farnförmig, x-förmig
Struktur der Elementarzelle	orthorhombisch - pyramidal
Zelldimensionen	a = 6.945, b = 11.208, c = 6.1355
Achsenverhältnisse	a : b : c = 0.6196 : 1 : 0.5474
D-Intensitäten [XRD]	44.257(1), 5.601(0.6), 2.919(0.55)

Das konditionelle Löslichkeitsprodukt wird in der Literatur mit verschiedenen Werten angegeben [61], das für diese Arbeit verwendete beträgt $\text{pK}_{\text{sp}} = 13,26$ [60]. Dieser Wert wird verwendet, da sich Ohlinger im Gegensatz zu anderen auf reale und modellhafte Lösungen bezieht und darüber hinaus eine ausführliche Fehlerbetrachtung seiner Werte anführt. Die Löslichkeit von MAP steigt mit zunehmender Temperatur – sie erreicht ein Maximum bei 50°C [90]. Die Bildungsgeschwindigkeit von MAP nimmt mit zunehmender Temperatur ab: so wird ab einer Temperatur von >30°C weniger MAP gebildet als beispielsweise bei 25°C[91].

Die molare Masse von MAP beträgt 245,13 g/mol und das Hexahydrat weist die nachfolgend aufgeführte Zusammensetzung auf (Tabelle 12). An 100% fehlende Prozente sind Kristallwasser und Sauerstoffatome des Phosphats.

Tabelle 12: molare Zusammensetzung des MAP-Hexahydrats

Element	Massen-[%]
Mg	9,90
P	12,62
N	5,71

In Abbildung 10 ist der Umsatz von Mg^{2+} , NH_4^+ und PO_4^{3-} während der MAP-Fällung bei unterschiedlichen pH-Werten aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass der optimale pH-Wert für die MAP-Fällung bei etwa 9,3 liegt [92] [93]. Der pH-Fällungsbereich von MAP wird mit pH-Werten von 7,8 bis 10,3 beschrieben [94] [60] [95].

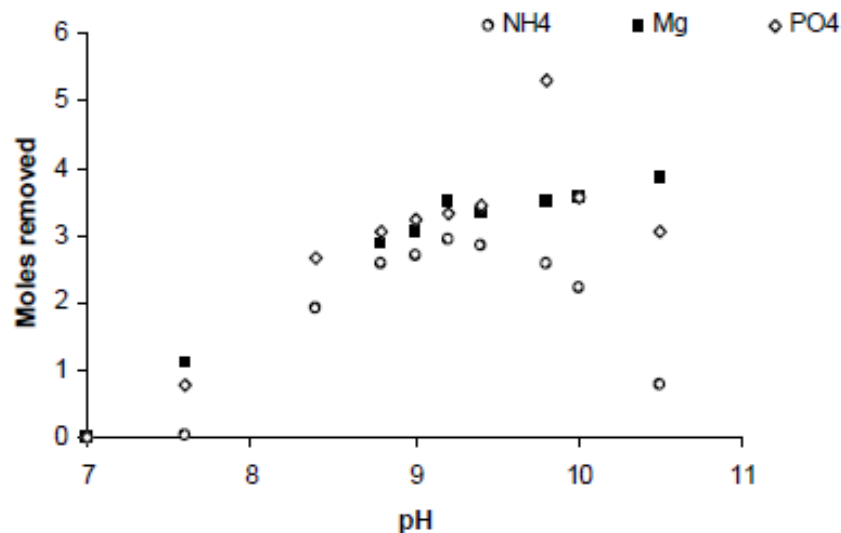
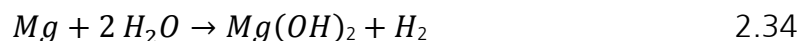


Abbildung 10: Umsatz von Mg^{2+} , NH_4^+ und PO_4^{3-} während der MAP-Fällung bei unterschiedlichen pH-Werten [96] im Bereich von 20-120 mg/l

MAP wird mittlerweile großtechnisch aus Abwasser zurückgewonnen und als Produkt am Markt vertrieben, da seine Wirkung als Langzeitdüngemittel hinreichend beschrieben worden ist [28, 33, 97].

Magnesiumhydroxid

Bei pH-Werten >10 kann sich Magnesium in wässrigen Lösungen zu Magnesiumhydroxid umsetzen:



Magnesiumhydroxid ist nicht stabil bei Gegenwart von Ammonium- (NH_4^+), Chlorid- und Phosphationen [98]. Das bedeutet, dass bei Anwesenheit dieser Ionen keine stabile Passivierungsschicht entsteht und somit weitere Magnesiumionen in Lösung gehen können. Je höher allerdings die Konzentrationen an Mg^{2+} - und OH^- -Ionen, desto geringer wird der Inhibierungseinfluss und es bildet sich mit steigender Übersättigung dennoch eine stabile Passivierungsschicht aus. Das Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxid beträgt $pK_{SP} = 11,10$. Bei Vorhandensein von Kalium und Phosphat bildet sich bei pH-

Werten > 10 zuerst Kaliummagnesiumphosphat und erst dann Magnesiumhydroxid [76].

Calciumphosphate

Calcium reagiert mit Phosphat zu ortho-Calciumphosphaten, wobei das stabilste der Hydroxylapatit (HAP) ist [99]. Es werden unterschiedlich schwerlösliche ortho-Calciumphosphate (CaP) in Form von $Ca_xH_y(PO_4)_z$ gebildet [100]; einige davon sind in Tabelle 13 dargestellt. Allerdings wandeln sich alle in wässriger Phase befindlichen Calciumphosphate im Laufe weniger Stunden zu HAP um [101].

Tabelle 13: Calciumphosphate und ihre pH-Wert-Stabilität (modifiziert nach [102])

Name	Chemische Formel	pK _s bei (298K)	pH-Wert Stabilitätsbereich
Dicalciumphosphat-Dihydrat (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	6,59	2,0-6,0
Octocalciumphosphat (OCP)	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$	96,6	5,5-7,0
Calcium-deficient hydroxylapatit (CDHA)	$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	~85,1	6,5-9,5
Hydroxylapatit (HAP)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	116,8	9,5-12

Eine dominierende Calciumphosphatfällung tritt ab einem pH-Wert von 9,5 auf [94], so dass die KMP-Fällung, die über diesen pH-Werten erfolgt, in deutlich geringerem Maße stattfindet. Es ist bekannt, dass bei einem Verhältnis $Ca^{2+} : Mg^{2+}$ von 0,2 : 1 eine Struvit-Fällung gehemmt wird und bei einem weiteren Anstieg der Calciumionen-Konzentration fast vollständig unterbunden wird [94]. Für die KMP-Fällung wird ein identisches Verhalten vorausgesagt, aufgrund der Analogie des KMP zu Struvit und der Überlappung der Fällungsbereiche von KMP und HAP.

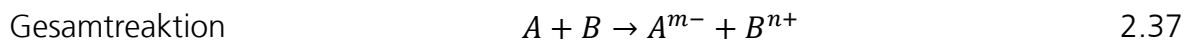
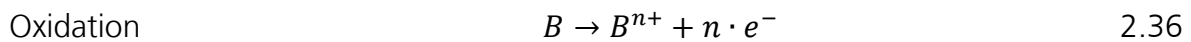
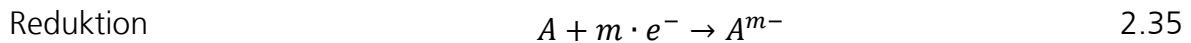
Ortho-Calciumphosphate sind nur schwer wasserlöslich und werden als Düngemittel, insbesondere auf sauren Böden, verwendet [103, 104].

2.5. KMP-Fällung unter Einsatz einer Magnesium-Opferanode

Das Fraunhofer Verfahren zur P-Rückgewinnung basiert auf dem Prinzip einer elektrochemischen Zelle, in diesem Fall bestehend aus einer Magnesium-Opferanode und einer inerten Referenzkathode aus Edelstahl. Eine genaue Beschreibung erfolgt in Abschnitt 3.3, während nachfolgend die Grundlagen beschrieben werden, die für die Anwendung der KMP-Rückgewinnung mit dem Fraunhofer-Verfahren relevant sind.

2.5.1. Elektrochemische und galvanische Zellen

Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei Elektroden, die leitend miteinander verbunden und in einem Elektrolyt eingetaucht sind. Die oxidierende Elektrode nennt man Anode, während die reduzierende Elektrode Kathode genannt wird [105] [106]. Die Gesamtreaktion der beiden Halbzellen lautet wie folgt:



Elektrochemische Zellen werden für zwei Zwecke eingesetzt [107]: zum einen als galvanische Zelle, in der chemische Energie in elektrische umgewandelt wird, und zum anderen als elektrochemische Zelle, wo durch den Eintrag von elektrischer Energie chemische Energie erzeugt wird, eine Freisetzung von Ionen an der Elektrode. (Abbildung 12). Der Elektronenfluss erfolgt immer von der Anode zur Kathode. Während die Anode in der galvanischen Zelle eine negative Ladung aufweist und somit ein Elektronenfluss mit dem Elektronengradienten erfolgt, weist die Anode im elektrochemischen Aufbau eine positive Ladung auf, wodurch die Elektronen gegen den Gradienten fließen [108].

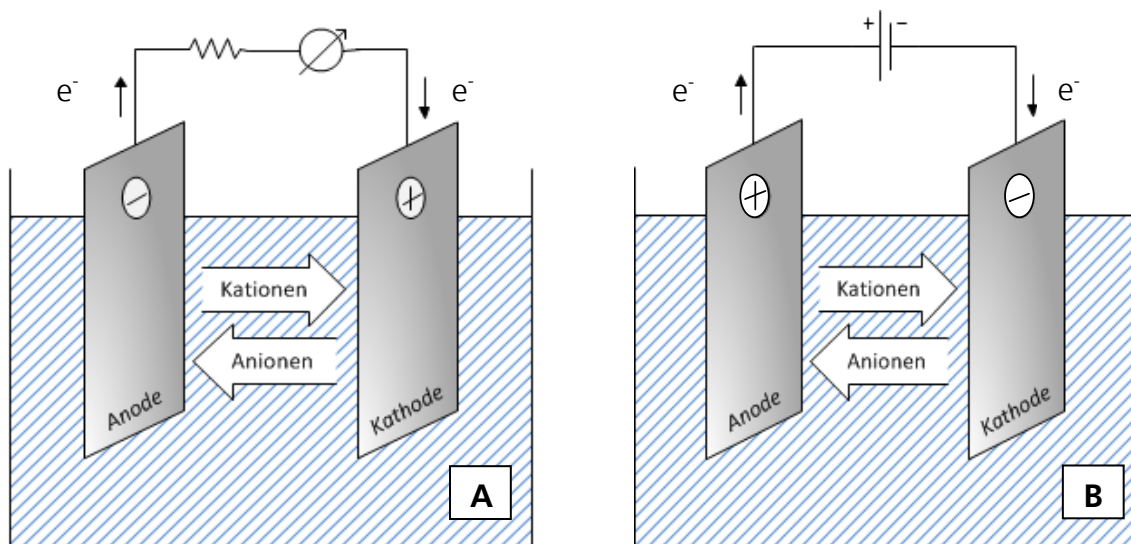


Abbildung 11: Galvanische und elektrochemische Zelle [77]

Um festzustellen, ob eine Zelle galvanisch, also spontan, oder nur unter dem Einsatz von Energie betrieben werden kann, muss die Potentialdifferenz der beiden Halbzellen be-

stimmt werden. Standardpotentiale werden mit einer Normalwasserstoffelektrode ermittelt und können der elektrochemischen Spannungsreihe entnommen werden [58]. Die Potentialdifferenz E_{Zelle}^o zwischen den Elektroden wird nach Gleichung 2.38 berechnet.

$$E_{Zelle}^o = E_{Kathode}^o - E_{Anode}^o \quad 2.38$$

Wenn E_{Zelle}^o positiv ist, wird eine spontane Redoxreaktion auftreten und es wird Energie freigesetzt. Wenn E_{Zelle}^o hingegen negativ ist, wird die Reaktion nicht spontan ablaufen und man muss dem System elektrische Energie zuführen, um eine Reaktion auszulösen. [105, 106]. Sollte das Potential positiv sein, so wird es bei der Zufuhr von elektrischer Energie weiter positiv, der Prozess wird verstärkt.

Da es sich bei diesen Prozessen auch um einen Massentransport handelt, spricht man bei der sich auflösenden Elektrode auch von einer Opferelektrode. Die Menge des sich dabei ablösenden Materials kann mit dem Faraday-Gesetz bestimmt werden.

2.5.2. Das Faraday-Gesetz

Mit Hilfe des Faraday-Gesetzes kann die abgeschiedene bzw. aufgelöste Stoffmenge in einer Elektrolysezelle bestimmt werden. Zwischen der umgesetzten Masse m eines Stoffes und der ausgetauschten Ladungsmenge (Summe der ausgetauschten Anionen und Kationen) besteht ein proportionaler Zusammenhang. Wird weiterhin der angelegte Strom I über die Zeit t als konstant angenommen, so gilt

$$m = \frac{\gamma * M * I * t}{z * F} \quad 2.39$$

mit	γ	stöchiometrischer Faktor	[-]
	M	molare Masse	[g/mol]
	z	Anzahl der übertragenden Elektronen	[-]
	F	Faraday Konstante	[C/mol]

Dabei entspricht die Faraday-Konstante ($F=96485$ C/mol) der Ladungsmenge, die eine Ablösung von einem Mol einwertiger Ionen von einer Elektrode bewirkt [77].

Bislang wurde für die Magnesiumablösung eine Zahl von $z=2$ übertragenen Elektronen angenommen. Nach Bommer, 1998 [109] galt Mg^+ als ein kurzlebiger Übergangszustand, der chemisch mit Wasser zu Mg^{2+} , OH^- und H_2 reagiert. Wie Bilbao [35] ausführ-

lich in Ihrer Arbeit erwähnt, müssen aber auch diese und weitere Übergangszustände für die Berechnung des Faraday-Gesetzes berücksichtigt werden, so dass für z eine geringere Zahl als 2 angenommen werden muss (Abschnitt 4.6.1).

2.5.3. Verhalten von Magnesiumelektroden

Magnesium ist als Erdalkalimetall unedel und damit sehr reaktiv. Es wird neben seinem Einsatz als Leichtbaumaterial auch als Opferanode im Heizkesselbau und für Pipelines verwendet [15].

2.5.3.1. Korrosionsverhalten

Korrosion ist definiert als die Zersetzung eines metallischen Werkstoffes durch äußere physikalische und chemische Einflüsse [58]. So tritt beim Magnesium ausschließlich die Kontaktkorrosion auf, also eine äußere Auflösung der Oberfläche [110, 111]. Die Mg-Freisetzung geschieht dabei nach drei verschiedenen Mechanismen:

- Chemische Freisetzung: bei Kontakt des Magnesiums mit Feuchtigkeit bilden sich auf der Oberfläche der Elektrode mikrogalvanische Bereiche aus, die kathodisch und anodisch wirken und somit das Magnesium auflösen [112].
- Galvanische Freisetzung: Korrosion findet über die gesamte Oberfläche statt. Die Mg^{2+} -Freisetzung steigt dabei mit zunehmender Leitfähigkeit des Elektrolyten. Eine hohe Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode und ein kleiner Abstand von Kathode zur Anode begünstigen den galvanischen Effekt [113].
- Elektrochemische Freisetzung: verstärkt den galvanischen Auflöseprozess durch Energiezufuhr. Die abgelöste Materialmenge pro Zeit ist proportional zur Stromstärke und kann mit dem Faraday-Gesetz berechnet werden (Gleichung 2.39). Zusätzlich kann aufgrund des unedlen Charakters des Magnesiums eine spontane (chemische und galvanische) Freisetzung erfolgen.

2.5.3.2. Passivierung

Die Korrosion des Magnesiums stoppt an dem Punkt, an dem sich eine stabile Passivierungsschicht ausgebildet hat. Dabei können unter Feuchtigkeitsausschluss Magnesiumoxid und in wässriger Umgebung ab einem pH-Wert von 10 Magnesiumhydroxid gebildet werden⁴. Die Magnesiumhydroxid-Schutzschicht ist sehr dicht und bestimmt

⁴ Bei längerer Lagerung in wässriger Umgebung kann die Hydroxidbildung bei geringeren pH-Werten einsetzen, vorausgesetzt, es sind keine Ionen in Lösung, die eine Mg-Korrosion verursachen.

das Korrosionsverhalten des darunter liegenden Magnesiums. Im Bereich der Schutzschicht stellt sich bei Raumtemperatur ein pH-Wert von 11 ein [111]. Durch Druckspannungen im Metall kann es jedoch zu Rissen der Schutzschicht und somit Freilegung der Metalloberfläche kommen, was zu weiterer Korrosion führt [112].

Gelangt Kohlenstoffdioxid an die passivierende Oberfläche, reagiert diese weiter zu Magnesiumcarbonat, das eine stärkere passivierende Wirkung als das Magnesiumhydroxid aufweist [114].

2.5.3.3. Korrosionsfördernde Ionen

Durch das auftretende $\text{NH}_3\text{-NH}_4$ -Gleichgewicht können H^+ -Ionen freigesetzt werden, die einen Säureangriff an der Mg-Oberfläche auslösen bzw. die Passivierungsschicht auflösen. Ähnliche Einflüsse haben mit Magnesium salzbildende Anionen wie Chlorid und Nitrate. [15, 115, 116].

3. Stand der Technik

3.1. Aufbereitung von Gülle und Gärresten

Es existieren verschiedene Möglichkeiten, Gülle aufzubereiten [117]. Dennoch ist keine davon als eine standardisierte Methode in landwirtschaftlichen Betrieben im Einsatz. Stattdessen wird Gülle gesammelt und anschließend auf Feldern ausgebracht. Die festen Anteile werden üblicherweise sechs Monate gelagert, bevor sie auf die Felder ausgebracht werden. Die abgetrennte flüssige Güllefraktion repräsentiert den größten Teil der anfallenden Gülle aus Masttierbetrieben. Sie wird in Tanks oder offenen Lagunen für 6-12 Monate gelagert. Anschließend wird sie ebenfalls auf Felder ausgebracht, ohne dabei vorher behandelt zu werden [41].

Die Folgen dieser Praxis sind neben einer Grundwasserverschmutzung durch offene Lagerung und exzessive Ausbringung auf Feldern eine einhergehende Bodenbelastung, sowie eine Schwermetallakkumulation im Boden [118].

Aufgrund der gesetzlichen Ausbringungsfristen in Deutschland sind landwirtschaftliche Betriebe angehalten, Lagerkapazitäten für Gülle vorzuhalten. Während der Güllelage- rung wird diese inhomogen durch Mikroorganismen abgebaut. Es kommt zu Emissionen, u.a. von Ammoniak, so dass die Nährstoffgehalte in Abhängigkeit der Lagerungs- dauer und dem Wassergehalt stark schwanken. Eine Ausbringung hat zur Folge, dass es somit in der Bodenlösung zu Eutrophierung durch P-Überdosierung kommen kann, da die Ausbringungsmenge ausschließlich über den Stickstoffgehalt berechnet wird [119].

Mastbetriebe produzieren lokal große Mengen von Gülle, die oftmals nicht gelagert werden können, wodurch hohe Kosten für Transport und Entsorgung der Gülle entstehen. Eine Ausbringung am Entstehungsort ist meist nicht möglich, da die maximale Auf- bringungsmenge von Gülle reglementiert ist. Sie wird durch den vorhandenen Stick- stoffgehalt begrenzt, die Aufgabe auf Ackerland beträgt 170 kg N/ha*a. Zusätzlich exis- tiert ein Aufbringverbot von drei Monaten im Winter.

Zur Vermeidung von Transport und Bodenausbringung werden große Mengen an Gülle in Biogasanlagen verwertet. Diese Vorgehensweise wird in Deutschland durch das EEG auch finanziell gefördert [120]. Dadurch verlagert sich das Problem der Lagerung und Ausbringung allerdings nur, denn die anfallenden Gärreste werden ebenfalls inhomogen während der Vergärung abgebaut und auch sie müssen mind. sechs Monate gelagert

werden [121, 122]. In Verkehr gebrachte Gärreste oder Gülle werden zusammenfassend Wirtschaftsdünger genannt, dabei ist es unerheblich, ob sie fest oder flüssig appliziert werden [123].

Fest-Flüssig Trennung von Gülle und Gärresten

Wie bereits erwähnt, sorgt eine Fest-Flüssig-Trennung für die Reduzierung der zu transportierenden Menge, da die Nährstoffe beider Medien überwiegend in der festen Phase vorhanden sind [121]. Durchgeführt wird eine Fest-Flüssig-Trennung mit Dekantern und Zentrifugen oder Druckfiltration über Kammerfilterpressen. Laut Barnett [124] ist vor allem Phosphor in der festen Phase gebunden und zwar derart, dass er erst im Laufe mehrerer Jahre der Pflanze zur Verfügung steht. Durch kontinuierliche Ausbringung kommt es zu einer Anreicherung des Phosphors im Boden und damit letztendlich zu einer Auswaschung ins Grundwasser.

Es gibt verschiedene Verfahren, die Gülle und Gärreste aufbereiten, ohne dabei eine Nährstoffrückgewinnung umzusetzen. Da die intensive Produktion von Biogas in den letzten Jahren verstärkt in öffentliches und wirtschaftliches Interesse gerückt ist, gibt es zahlreiche Forschungsansätze, die sich der Vermeidung der Nachteile der Gärrest- und Gülleaufbringung widmen, bzw. deren Aufbereitung. Auf diese wird in Abschnitt 3.2 eingegangen

Kompostierung

Bei der Kompostierung findet eine aerobe Stabilisierung des Feststoffes nach einer Fest-Flüssig-Trennung statt. Dabei nimmt der Anteil an Pathogenen ebenso wie der Wassergehalt ab [41, 117]. Von Nachteil ist der Verlust von bis zu 60%⁵ der enthaltenen Stickstoffmenge durch Ammoniak-Emissionen [41]. Gärreste können bei Zugabe von Strukturmaterial vollständig kompostiert werden, wobei aber ebenfalls das Problem des hohen Stickstoffverlustes auftritt [121]. Dennoch kann durch Kompostierung ein nährstoffreicher Bodenverbesserer gewonnen werden, der besonders auf Böden mit geringer Humusaufgabe eingesetzt werden kann.

⁵ Für den Fall des separierten Feststoffes von Schweinegülle

Trocknung

Die Trocknung der separierten Feststoffe von Gärresten und Gülle erfolgt überwiegend mit Band- und Trommeltrocknern, bei sehr großen Mengen auch Wirbelschichttrockner [121]. Durch die hohen Temperaturen kann eine hohe Volumenreduktion des zu transportierenden Stoffes erreicht werden, was von Vorteil für die Entsorgungs- und Transportkosten ist. Dabei gehen aber bei Gülle bis zu 50% [125] und bei Gärresten 80% des enthaltenen Stickstoffs in die Gasphase über [121]. Um Emissionen zu vermeiden, muss ein hoher Aufwand in eine entsprechende Abluftreinigung gesteckt werden [121], da zusätzlich auch Wasser, Staub und leichtflüchtige organische Verbindungen emittiert werden. Als Produkt fällt ein P-reicher Feststoff an, der roh oder pelletiert als Bodenverbesserer eingesetzt werden kann. Ansätze, die eine Aufbereitung der flüssigen Phase von Gärresten und Gülle beschreiben, sind in Abbildung 12 zusammengefasst [121]. Jedoch sind diese Verfahren oftmals mit hohen Kosten verbunden, so dass deren Einsatz selten rentabel ist [41, 121, 126].

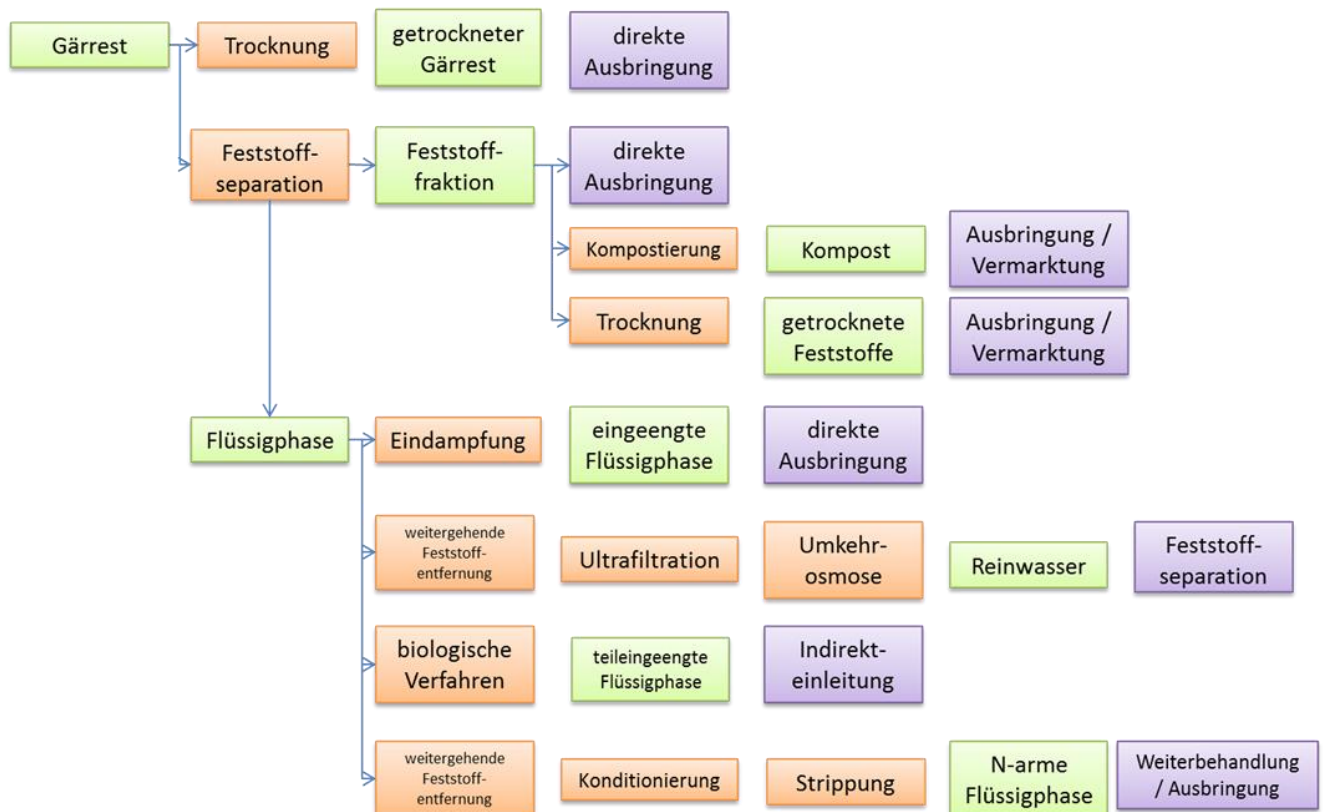


Abbildung 12: Übersicht über die Aufbereitungsstufen von Gärresten (modifiziert nach [121])

3.2. Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus Gülle und Gärresten

Von den zahlreichen Verfahren die Nährstoffe wie K, N und P aus realen Medien aufbereiten, sollen nachfolgend diejenigen vorgestellt werden, die Nährstoffe aus Gülle respektive Gärresten zurückgewinnen.

PHRED-Prozess

Der PHRED-Prozess [127] wurde entwickelt, um die flüssige Phase von Rindergülle nach einer fest-flüssig Trennung aufzubereiten. Dazu werden Ammonium und Magnesium der Flüssigphase zugeführt und MAP gebildet. Das Ammonium wird unter Druck zugeführt, so dass keine Pumpen benötigt werden und garantiert einen pH-Wert, der für die Fällung optimal ist. Der Fällungsreaktor besteht aus einem konischen Körper mit einer weiten Absetzzone am oberen Rand (Abbildung 13) und wird mit 137 m³/h Flüssigkeit betrieben. Die Rückgewinnungsrate an P beträgt dabei 60%. Das Verfahren wird seit 4 Jahren auf einer Rinderfarm in Kansas, USA eingesetzt. Das Filtrat nach Abtrennung des MAP wird als Beregnungswasser verwendet, da es immer noch reich an Ammonium ist.



Abbildung 13: Darstellung eines PHRED-Reaktors [128]

Quick wash Prozess

Der Prozess, wie in Abbildung 14 dargestellt, arbeitet nach dem folgenden Prinzip: Geflügel- oder die festen Bestandteile von Schweine- bzw. Rindergülle werden mit Wasser und Säure bei pH-Werten < 5 gewaschen und die Feststoffe durch Sedimentation abgezogen. Durch die Säurezugabe werden organisch komplexierte Phosphationen gelöst, so dass sie in Lösung gelangen. Die verwendeten Säuren sind entweder organische Säuren wie Zitronensäure oder Mineralsäuren wie Salz- und Schwefelsäure. Die Lösung wird in einen zweiten Reaktor überführt und dort in einem ersten Schritt mit Calciumhydroxid versetzt, um den pH-Wert zu erhöhen. Es bildet sich bei pH-Werten zwischen 9 und 10

Hydroxylapatit. Die gefällten Kristalle werden zur besseren Abtrennbarkeit mit einer Polyacrylamid Lösung (PAM) versetzt und als P-reicher Feststoff abgezogen. Die verbleibende Flüssigkeit wird auf Felder aufgebracht bzw. im Kreislauf geführt [129].

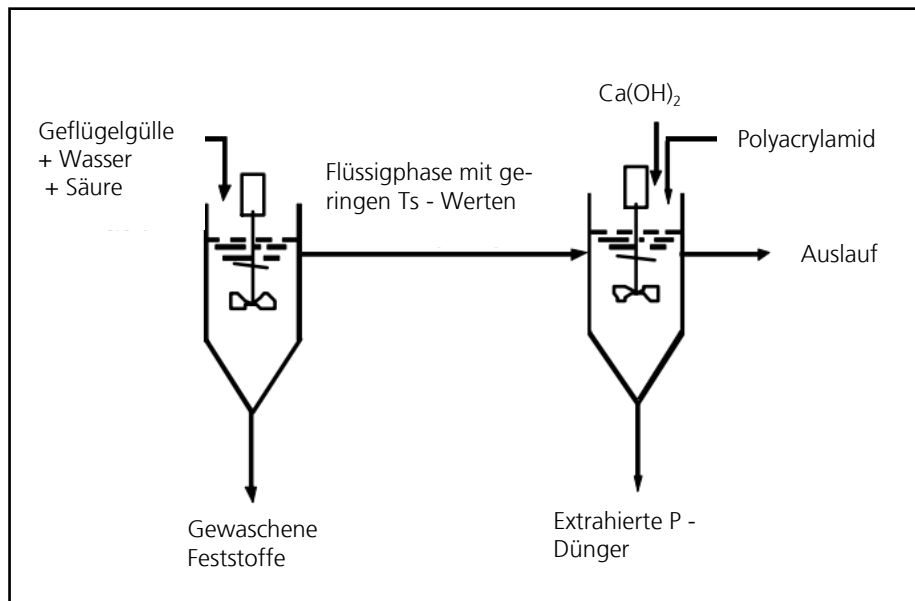


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des Quick-Wash Prozesses [129]

DHV Crystalactor

In den Niederlanden wurde ein dem PHRED-prozess ähnliches Verfahren umgesetzt. Es ermöglicht die Rückgewinnung von HAP, MAP und KMP aus Gülle über einen Fällungsprozess. Dabei wird der pH-Wert mit Lauge bzw. zugeführter Calciumhydroxidlösung eingestellt und es werden zusätzlich Impfkristalle in Form von Quarzpartikeln zugeführt. Die sich dann bildenden Kristalle verbleiben im Fließbett des Reaktors, bis sie eine Größe von 0,8-1,0 mm erreicht haben und am Sumpf des Reaktors abgezogen werden [34].

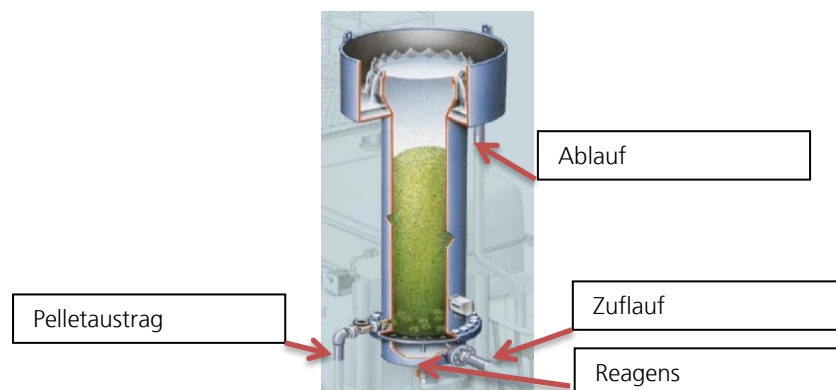


Abbildung 15: schematischer Aufbau eines Crystalactor-Reaktors [34]

3.3. Elektrochemisches Verfahren zur Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung

Umgesetzte Verfahren zur MAP-Rückgewinnung aus Filtratwasser der Schlammfäulung bzw. direkt aus Klärschlamm [29] setzen magnesiumhaltige Chemikalien wie $MgCl_2$, MgP oder $Mg(OH)_2$ zur MAP-Fällung ein und stellen den dafür benötigten pH-Wert von 8,5 – 9,5 mit NaOH ein. Die Verfahren arbeiten mit Mg-Überschüssen von $Mg:P = 1,2 - 2$ [130].

Das Fraunhofer-Verfahren zur elektrochemischen P-Rückgewinnung verzichtet auf den Einsatz von Chemikalien zur Magnesiumdosierung und unterscheidet sich damit von den bisherigen Stand-der-Technik-Verfahren [35]. Das Magnesium wird über eine Magnesium-Opferanode mittels eines elektrochemischen Prozesses in Lösung gebracht, wo es mit in Lösung befindlichen Ionen zu MAP, respektive KMP reagiert. Ein Schema des Verfahrens ist Abbildung 16 zu entnehmen.

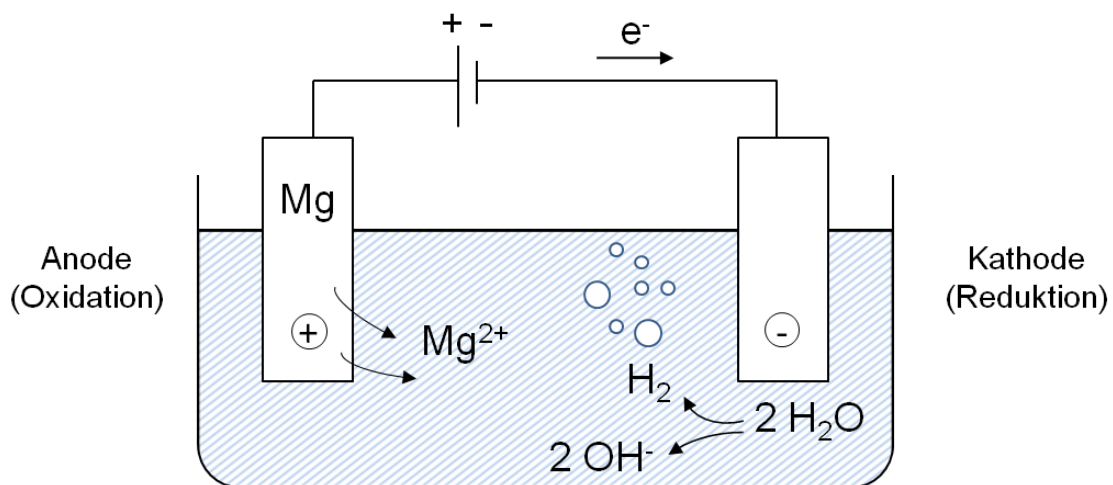
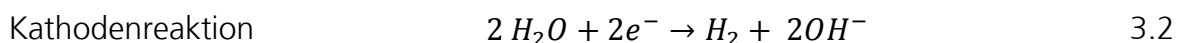
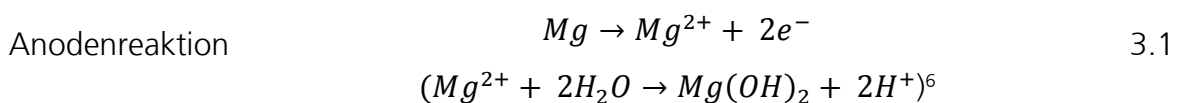


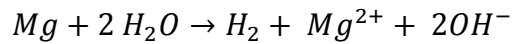
Abbildung 16: Schema des Fraunhofer-Verfahrens zur P-Rückgewinnung (modifiziert nach [38])

Durch die Wasserspaltung an der Kathode erhöht sich der pH-Wert, was ein Vorteil für die Fällung von sowohl MAP als auch KMP ist, da deren Fällungsoptimum bei pH 9,3 (MAP) [28] bzw. 10-11 (KMP) [131] liegt und Gülle und Gärreste einen pH-Wert $< 8,5$ aufweisen. Die Reaktionen der beiden Halbzellen sind in Gl. 3.1 und 3.2 dargestellt:



⁶ In Abhängigkeit der Übersättigung hinsichtlich Magnesiumhydroxid

Gesamtreaktion



3.3

Das Verfahren verwendet Anoden aus reinem Magnesium, es werden somit auch keine Fremdionen wie Aluminium und Zink in die Lösung eingetragen. Das Verfahren wird im Moment im Pilotmaßstab getestet und wurde mit den Schriften DE 10 2010 050691.5 und DE 10 2010 050692.3 schutzrechtlich angemeldet.

Das Verfahren erreicht im Technikumsmaßstab eine P-Rückgewinnungsrate von 99,7% für Filtratwasser aus der Schlammfäulung. Dabei beträgt der Energiebedarf 73 Wh/m³ Filtrat [132]. Das Verhalten der Elektroden und deren Passivierung unter Verwendung von realen Medien mit verschiedenen Ts-Konzentrationen ist Stand aktueller Untersuchungen.

3.4. Stand der Wissenschaft zur KMP-Fällung

Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP) als Nebenprodukt der MAP-Fällung

Rückgewinnungsverfahren für Kalium sind bislang noch kaum bekannt, insbesondere nicht in Form einer gemeinsamen Rückgewinnung mit Phosphor. Im Gegensatz dazu hat die Wissenschaft in den letzten 10 Jahren viele Untersuchungen zur Fällung von MAP durchgeführt, von denen einige Verfahren in [39] gut zusammengefasst werden. KMP wird im Rahmen der Arbeiten zu MAP vereinzelt als Nebenprodukt der MAP Fällung beschrieben [42, 133]. Lind [1] erwähnt, dass bei der Fällung von MAP aus Urin bis zu 60% des in Lösung vorhandenen Kaliums mitgefällt werden.

In [42] wird ein Mischprodukt Kalium-Ammonium-Phosphat genannt, für das zwar eine nachgewiesene Kristallstruktur existiert, das aber in anderen Veröffentlichungen nicht weiter erwähnt wird.

Prozessbeschreibung einer KMP-Fällung

a) Natürliche KMP-Fällung in Tieren

In Tieren wurde eine KMP-Fällung beobachtet, die zur Bildung von Harnsteinen führt. Durch Anwesenheit von Ammonium entsteht ein Mischprodukt aus MAP- und KMP-Kristallen. Es wird beschrieben, dass sich KMP-Kristalle nicht mehr auflösen, auch wenn die Übersättigung hinsichtlich MAP sehr groß ist.[134] [135]

b) KMP-Fällung aus Modelllösungen

Yi beschreibt in [76] ausführlicher mögliche Mechanismen der KMP-Fällung. So ist das vorherige Entfernen von Ammonium aus den Medien nötig, um mehrheitlich KMP zu bilden. Neuere Untersuchungen durch Xu [2, 3, 136] belegten diesen Zusammenhang und erwähnen einen idealen pH-Wert für die KMP-Fällung von 11. Weiterhin wird erwähnt, dass bei steigenden pH-Werten MAP und Magnesiumphosphat um die P-Ionen konkurrieren, und beide somit eine KMP-Fällung inhibieren bzw. sogar vollständig verhindern, falls die Übersättigung hinsichtlich KMP nicht sehr groß ist. Diese Untersuchungen beziehen sich alle auf synthetische Medien, die realem Urin nachempfunden worden sind. Hinweise zum kinetischen oder thermodynamischen Verlauf der Fällung wurden keine gegeben.

c) KMP-Fällung aus Meerwasser

Bei einer Fällung aus Meerwasser entsteht ein Mischprodukt aus KMP, MAP und weiteren Phosphatsalzen und es wird beschrieben, dass eine Temperatur von 15°C eine erhöhte Fällungsgeschwindigkeit hervorruft [137]. Lozano [138] erwähnt, dass eine Temperatur von 30-60°C zum Wachstum von großen KMP Kristallen führt. Kaliumrückgewinnungsquoten von 99% aus Meerwasser-Salzlösungen werden bei Zugabe von Phosphorsäure und einer nicht näher beschriebenen Verdünnung der Lösung erzielt. Der pH-Wert in der behandelten Lösung beträgt 10. Das gewonnene Produkt wird mit 0,3 g/l Wasser als gering wasserlöslich beschrieben, es löst sich aber vollständig in verdünnter Zitronensäure [137]. Sowohl in dieser Veröffentlichung als auch in [139] wird von einem KMP-Kristall gesprochen, der 4 statt der bekannten 6 oder 3 Kristallwassermoleküle bindet.

d) KMP-Fällung aus Gülle

In [140] wird eine Anlage in den Niederlanden erwähnt, die KMP seit 1999 erfolgreich fällt. Eine KMP-Rückgewinnung sei dann lohnend, wenn vorher der Stickstoff entfernt worden ist. Die KMP-Fällung sei einer Fällung von Calciumphosphaten aufgrund des sehr niedrigen Preises für Calciumphosphat vorzuziehen.

Der Autor beschreibt in [40] die Anlage genauer: es handelt sich um einen Fällungsreaktor ähnlich dem DHV-Crystalactor, der KMP durch Zugabe von Magnesiumoxid (MgO), bzw. Magnesiumchlorid (MgCl₂) bei einem pH-Wert von 9 aus Gülle fällt. Dabei sei der Einsatz von nicht behandelter Gülle von Vorteil für die P-Rückgewinnung, da aufgrund

von vorhandenen Kristallisationskeimen eine schnellere Fällung stattfinden kann und die P-Ausbeute nahezu 100% beträgt. Es wird deutlich darauf hingewiesen [siehe oben], dass ein genaues Verständnis, warum diese Fällung stattfindet, nicht vorhanden sei und es genauerer Untersuchungen bedarf.

KMP als Düngemittel

Aufgrund seiner enthaltenen Ionen kann Kalium-Magnesium-Phosphat als Düngemittel eingesetzt werden, seine positiven Eigenschaften auf das KMP-Wachstum sind nachgewiesen worden [80-82]. In [141] wird von einem Düngemittel namens KMP gesprochen, das in den USA vertrieben wird. In [80] wird die Zusammensetzung des KMP-Düngers mit 75% MAP und 25% KMP angegeben.

4. Materialien und Methoden

4.1. Ermittlung des pH-Fällungsbereiches von KMP

Ziel des Versuches war es, anhand von Modelllösungen erste Aussagen über den pH-Wertebereich zu treffen, unter denen sich KMP im System K-P-Mg bestmöglich fällen lässt. Weiterhin wurde untersucht, wie sich ein ändernder pH-Wert auf die Zusammensetzung des gefällten Präzipitats auswirkt, bei sonst unveränderten Prozessbedingungen.

Experimenteller Aufbau und verwendete Materialien

Für die Experimente wurde ein Doppelwandreaktor aus Glas mit einem Reaktionsvolumen von 1 l verwendet. Das enthaltene Medium wurde mit einem Magnetrührer (MR-200, Heidolph) vollständig durchmischt und mit einem Thermostat (Julabo ED-5) auf $T=25^{\circ}\text{C}$ gehalten. Mit einem pH-Meter mit eingebauter Temperaturkompensation (pH 315, WTW) wurde der pH-Wert im Reaktor gemessen (Abbildung 17).

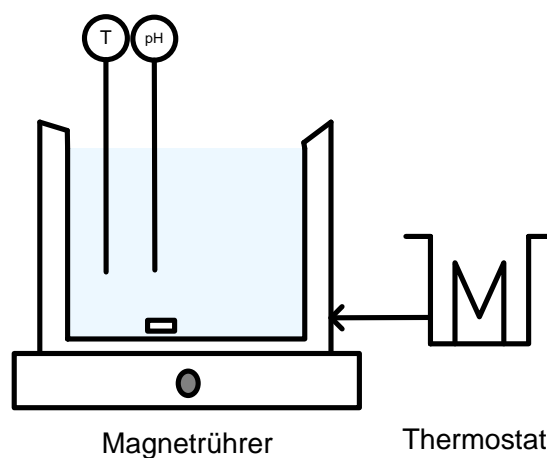


Abbildung 17: Versuchsaufbau zur Ermittlung des idealen pH-Wertes der KMP-Fällung (modifiziert nach [35])

Die verwendeten Modelllösungen wurden mit Chemikalien, geeignet zur Analyse (K_2SO_4 und $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), und VE-Wasser (vollentsalztes Wasser) angesetzt (Tabelle 14). Der Konzentrationsbereich der Lösungen war niedriger im Vergleich zu den später verwendeten Modelllösungen, da die Charakterisierung der realen Medien Gülle und Gärrest zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgeschlossen war.

Tabelle 14: Konzentrationsbereiche der Modelllösungen für die pH-Wert-Ermittlung der KMP-Fällung

Modelllösung	Konzentration [mmol/l]		Konzentration [mg/l]	
	K	PO ₄ -P	K	PO ₄ -P
I	60	1.95	2345,90	60,40
II	60	7.32	2345,90	226,73
III	60	12.7	2345,90	393,37

Die Versuche wurden bei pH-Werten von 7, 9, 10, 11 und 12 durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge bzw. Salzsäure unterschiedlicher Konzentrationen während der Reaktion konstant gehalten. Das für die Fällung benötigte Magnesium wurde der Reaktionslösung mit einem molaren Verhältnis Mg:P = 1,4:1 als MgCl₂-Lösung zudosiert, da dieser Überschuss von Vorteil für eine vollständige Fällung angenommen wird [130] (Tabelle 15). Es wurde MgCl₂ · 6 H₂O, geeignet zur Analyse, verwendet.

Tabelle 15: Konzentration der MgCl₂-Lösung für die pH-Wert Ermittlung der KMP-Fällung

Modelllösung	Konzentration [mmol/l]	Konzentration [mg/l]
I	2,73	66,35
II	10,25	249,13
III	17,78	432,14

Versuchsplanung

Zur Erstellung eines Versuchsplanes wurde die Software DesignExpert 8 verwendet. Die Software verwendet zur Vorhersage eines definierten Versuchsraumes verschiedene mathematische und statistische Modelle. Für diese Arbeit wurde das „central composite design -CCD“ verwendet, da bei diesem Modell bei gleichzeitiger Veränderung verschiedener Faktoren auch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Faktoren erkannt werden können [142]. Ein idealer Versuchsraum eines CCD-Design ist in Abbildung 18 dargestellt.

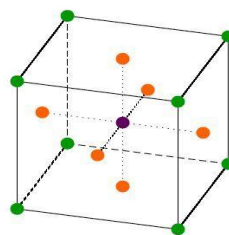


Abbildung 18: Schema eines CCD-Versuchsplans, bei dem die Sternpunkte die Systemgrenzen darstellen

Die Eckpunkte (grün) markieren die vom Anwender definierten Systemgrenzen, während die Sternpunkte (orange) so gewählt werden können, dass sie Wechselwirkungen des Systems bzw. der einzelnen Parameter miteinander beschreiben. Der so genannte "Zentralpunkt" bzw. "center point" (lila) definiert, ob das gewählte Modell zur Darstellung des Versuchsraumes geeignet ist und wird entsprechend oft wiederholt, um die Versuchsstreuung zu ermitteln. Je geringer die Streuung, desto besser greift das gewählte Modell und desto verlässlicher können die Aussagen über das System getroffen werden.

Eine Möglichkeit, Aussagen über den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Antwortgrößen zu erhalten, ist die Anwendung der sogenannten Varianzanalyse (engl. analysis of variance, ANOVA), die ebenfalls mit Design Expert bestimmt werden kann. Sie arbeitet mit der so genannten p- und F-Wert-Analyse⁷ und gibt anhand dieser beiden Werte Anhaltspunkte, ob die damit untersuchten Parameter einen signifikanten Einfluss auf den untersuchten Vorgang haben. Der Versuchsplan zur Ermittlung des pH-Wertes der KMP-Fällung ist in Anhang 1 dargestellt. Als Einflussparameter wurde neben den Konzentrationen aus Tabelle 14 die Zeit verwendet, da sie limitierend für den Zeitraum der Fällungskristallisation ist, da eine entsprechende Systemdurchmischung erfolgen muss (Tabelle 16).

Tabelle 16: Einflussgrößen zur pH-Wert Ermittlung der KMP-Fällung, bei c(K) = 90 mmol/l

Einflussgröße	Minimum	Maximum
Phosphatkonzentration [mmol/l]	1,95	12,70
Zeit [min]	20	120
pH-Wert	7	12

Als Zielgrößen (Resultate der Kombination von Einflussgrößen) wurden die Umsätze der Phosphat- und Kaliumionenkonzentration im Filtrat gewählt.

Methodik zur pH-Wert Ermittlung der KMP-Fällung

Je Experiment wurden 200 ml Modelllösung in dem temperierten Reaktor vorgelegt und bei t_0 wurden dem Reaktor 10 ml Magnesiumchloridlösung zugeführt. Die Reaktionslösung wurde vermischt und die gesamte Reaktionslaufzeit über mit NaOH auf den gefor-

⁷ p-Wert: Signifikanzwert und F-Wert: Fisher –Verteilung, beide Werte bestimmen die Signifikanz einer angenommenen Funktion, bzw. von bestimmten Parametern. Ab einem p-Wert <0,005 gilt der Faktor als signifikant

derten pH-Wert eingestellt. Nach Versuchsende wurden 10 ml Probe entnommen und mit einem Spritzenvorsatzfilter (Sartorius, Porengröße 0,45 µm) filtriert. Der Niederschlag wurde mit einer Vakuumfiltrationseinheit (Sartorius) abgetrennt und bei Raumtemperatur oder in einem Trockenschrank bei $T = 40\text{ °C}$ getrocknet, um Kristallwasserverlust zu vermeiden. Anschließend wurden damit mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, um die Zusammensetzung des Niederschlags zu charakterisieren. Filtrat und Niederschlag wurden zusätzlich mit instrumenteller und photometrischer Analytik auf K, Mg und $\text{PO}_4\text{-P}$ untersucht. Die Auswertung erfolgte mit Design Expert. Alle Versuche wurden in Doppelbestimmung durchgeführt.

Methodik zur Abhängigkeit des pH-Wertes auf die Niederschlagszusammensetzung

200 ml der Modelllösung III wurden in dem temperierten Reaktor vorgelegt. Der pH-Wert wurde auf 10, 10,5, 11 und 11,5 eingestellt und die Reaktionszeit betrug 30 Minuten. Die Magnesiumchloridlösung III wurde mit einer Bürette zudosiert um eine hohe Übersättigung am Anfang der Fällungsreaktion zu vermeiden. Der pH-Wert wurde mit NaOH konstant gehalten.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde, wie bei den bisherigen Experimenten, vorgegangen. Ausgewertet wurde das Verhältnis Mg:P:K im Niederschlag.

4.2. Modellierung der KMP-Fällung anhand von Modelllösungen

Die Modellierung der KMP-Fällung wurde mit Hilfe von linearen Gleichungssystemen durchgeführt. Mit Hilfe computergestützter Programme können Gleichungen für Gleichgewichtszustände (GGZ) ($SI = 0$) mit zugehörigen sich bildenden Phasen und Nicht-Gleichgewichtszuständen (NGZ) ($SI \neq 0$) numerisch gelöst werden. Im Feld der Nährstoffrückgewinnung sind unter anderem folgende Programme verwendet worden:

- PHREEQC [31, 143, 144]
- MINTEQA2 [145-147]
- EES [61]

Für die Modellierung der KMP-Fällung wurde EES (engineering equation solver) verwendet, da es im Gegensatz zu den beiden anderen Programmen auch kinetische Aufgabenstellungen lösen kann. Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung wurden mit PHREEQC verifiziert, um etwaige Unterschiede der Ionenkonzentrationen zu erken-

nen. Ziel der Modellierung der KMP-Fällung war es, herauszufinden, welche Ionen einen Einfluss auf die KMP-Fällung haben. Dazu wird das System P-K-Mg-NH₄-Ca verwendet. Weiterhin sollte untersucht werden, wie man einen kontinuierlichen Betrieb einer KMP-Fällung gewährleisten kann.

4.2.1. Thermodynamische Betrachtung der Fällung

Ziel dieser Modellierung war es, herauszufinden, ob KMP eine thermodynamisch stabile Phase ist, die in einer festen Produktphase vorliegt und ob dafür thermodynamisches Gleichgewicht herrschen muss.

Aus Abschnitt 2.2.2 geht hervor, dass die Übersättigung die treibende Kraft der Bildung von Feststoffen in Lösung ist. Der Sättigungsindex ist abhängig vom Produkt der Ionenaktivität (IAP) und dem Löslichkeitsprodukt K_{SP} . Für alle Berechnungen wurde das Löslichkeitsprodukt von Taylor verwendet, mit $K_{SP} = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3$ [75]. Für KMP wird dann Gl. 2.10 zu:

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_{SP}}\right) = \log\left(\frac{\{K^+\}\{Mg^{2+}\}\{PO_4^{3-}\}}{2,4 \cdot 10^{-11}}\right) \quad 4.1$$

Zur Bestimmung des IAP müssen die Aktivitäten der freien Ionen Mg^{2+} , K^+ und PO_4^{3-} bekannt sein. Dazu müssen die Konzentrationen aller in Lösung vorhandenen Ionen bestimmt worden sein, die durch Berücksichtigung aller möglichen wasserlöslichen Phasen der jeweiligen Ionen ermittelt werden kann. Dies beinhaltet auch die Zustände der an der Reaktion nicht beteiligten Ionen in Lösung. Ein Teil der ionisierten Phasen wurde der Literatur [60] entnommen. Für Kalium wurden die folgenden Phasen definiert:

$$C_K^T = [K^+] + [KSO_4^-] + [KHPO_4^-] + \left(\frac{n(KMP)}{V}\right) \quad 4.2$$

mit C_K^T = Gesamtkonzentration an Kalium und V = Reaktionsvolumen.

Es ist wichtig, für die Gesamtionenkonzentration C_i^T für jede Spezies auch die gebildeten Feststoffe mit zu berücksichtigen. Mit Division der gebildeten Mole durch das Reaktionsvolumen ergeben sich die im Produkt enthaltenen Konzentrationsanteile.

C_K^T ist bekannt durch die Stoffmenge der Einwaage bzw. durch Konzentrationsmessungen in Lösungen (bei realen Medien):

$$C_K^T = \frac{2 \cdot n(K_2SO_4)}{V_R} \quad 4.3$$

mit V_R = Reaktorvolumen in l.

Für nicht an der Reaktion beteiligte Ionen – z.B. Sulfat – wurden ebenfalls ionisierte Phasen definiert

$$C_S^T = [SO_4^{2-}] + [KSO_4^-] + [HSO_4^-] + [NaSO_4^-] + [CaSO_4^-] + [NH_4SO_4^-] + [MgSO_4] \quad 4.4$$

Die benötigten Gleichgewichtskonstanten für die jeweiligen Zustände sind ebenfalls in der Literatur beschrieben, wobei hier darauf geachtet werden muss, dass diese Aktivitäten berücksichtigen und keine Konzentrationen:

$$\frac{\{SO_4^{2-}\} \{K^+\}}{\{KSO_4^-\}} = 1,4 * 10^{-1} \quad 4.5$$

Die Aktivitäten und Konzentrationen ergeben sich gemäß den hergeleiteten Grundlagen aus Abschnitt 2.2 unter Anderem zu:

$$\log_{act}(K) = \log(f_K) + \log(c(K)) \quad 4.6$$

Zur Beschreibung der Ionenaktivitäten wird Gleichung 4.7 verwendet:

$$-\log f_K = 0,509 \left(\left[\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \right] - 0,3\mu \right) \quad 4.7$$

Die Ionenstärke μ berechnet sich unter Berücksichtigung aller Ionenfraktionen wie folgt:

$$\begin{aligned} \mu = 0,5 * [& c(H^+) * Z_1^2 + c(OH^-) * Z_1^2 + c(K) * Z_1^2 + c(KSO_4^-) * Z_1^2 \\ & + c(MgOH^+) * Z_1^2 + c(Cl^-) * Z_1^2 + c(HSO_4^-) * Z_1^2 + c(Na^+) \\ & * Z_1^2 + c(MgH_2PO_4^+) * Z_1^2 + c(NaSO_4^-) * Z_1^2 + c(NaHPO_4^-) * Z_1^2 \\ & + c(MgPO_4^-) * Z_1^2 + c(KHPO_4^-) * Z_1^2 + c(H_2PO_4^-) * Z_1^2 \\ & + c(NH_4^+) * Z_1^2 + c(NH_4SO_4^-) * Z_1^2 + c(CaOH) * Z_1^2 \\ & + c(CaH_2PO_4^+) * Z_1^2 + c(CaPO_4^-) * Z_1^2 + c(SO_4^{2-}) * Z_2^2 \\ & + c(Mg^{2+}) * Z_2^2 + c(HPO_4^{2-}) * Z_2^2 + c(Ca^{2+}) * Z_2^2 \\ & + c(CaNH_3^{2+}) * Z_2^2 + c(Cu^{2+}) * Z_2^2 + [...] + c(PO_4^{3-}) * Z_3^2] \end{aligned} \quad 4.8$$

Die Definition der Ladungsbilanz vervollständigt die notwendigen Definitionen des Modells. Kationen gehen dabei mit negativem Vorzeichen in die Betrachtung der Ladungsbilanz, so dass ein Gleichgewicht zwischen Anionen und Kationen besteht.

$$0 = \sum c_i Z_i \quad 4.9$$

mit c = Konzentration des Ions und Z = Valenzladung. Wird die Ladungsbilanz nicht mit Null gleichgesetzt, kann stattdessen der pH-Wert als Variable gesetzt werden, was Aussagen hinsichtlich des pH-Wertes zu einem Zeitpunkt t im System ermöglicht. Für das Modell wurde ein ideal durchmischter Rührkesselreaktor angenommen. Die in Tabelle 17 dargestellten Verbindungen wurden in allen Modellen gleichermaßen verwendet.

Tabelle 17: Übersicht der modellierten Feststoffe ohne Schwermetallphosphate

Reaktionen	pK_{SP}	Name
$Mg^{2+} + K^+ + PO_4^{3-} \rightarrow KMgPO_4 \cdot x H_2O$	10,62	Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP)
$3 Mg^{2+} + 2 PO_4^{3-} + 22 H_2O \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$	23,28	Magnesiumphosphat (MP)
$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow MgHPO_4$	5,79	Newberyit
$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6 H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$	13,26	Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)
$Mg^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$	11,15	Magnesiumhydroxid (MOH)
$5 Ca^{2+} + 3 PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH + H^+$	58,33	Hydroxylapatit (HAP)

Das System ließ sich wie folgt darstellen (Abbildung 19):

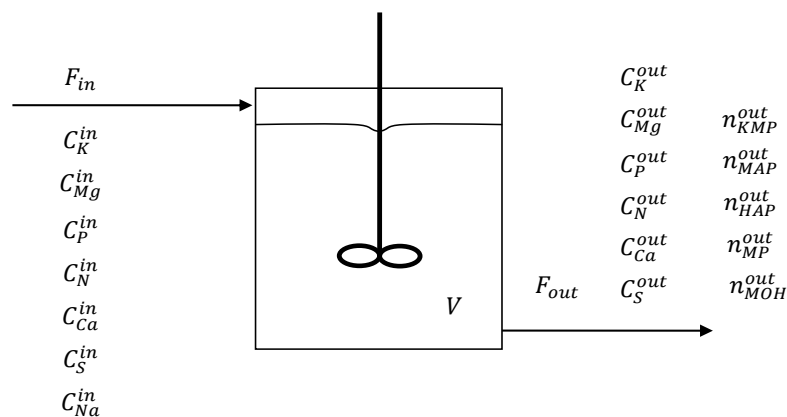


Abbildung 19: Stoffstromübersicht eines realen Reaktors zur KMP-Fällung

Das vollständige thermodynamische Modell ist in Anhang 2 dargestellt. Für die Verifizierung des Modells werden Modelllösungen verwendet (Tabelle 18):

Tabelle 18: Verwendete Modelllösungen für das thermodynamische Modell mit S3_low = S3 mit geringer Calcium- und Ammoniumkonzentration

	S1		S2		S3		S3_low	
	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l
PO ₄ -P	1,67	51,73	18,51	573,33	35,34	1094,62	35,34	1094,62
Ca	1,27	50,90	6,16	246,88	11,05	442,86	1,27	50,90
NH ₄ -N	7,11	99,54	93,16	1304,24	178,57	2499,98	7,11	99,54
K	90,00	3518,85	90,00	3518,85	90,00	3518,85	90,00	3518,85

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das thermodynamische Modell mit den Metallen Eisen (Fe), Aluminium (Al), Zink (Zn) und Kupfer (Cu) ergänzt, da diese Metalle sowohl in Gärresten als auch in Gülle nachweisbar waren. Die Konzentrationen orientierten sich dabei an Werten, die in Schweinegülle gemessen wurden, wobei Blei und Cadmium unterhalb der Nachweisgrenze lagen (Tabelle 19).

Die Modelle des thermodynamischen Ansatzes wurden in Systeme unterschieden, die mit den erwähnten Modelllösungen modelliert wurden:

- a) System P-Mg-K
Ermittlung der Stabilität von KMP im Gleichgewichtszustand
- b) System P-Mg-K-Ca-NH₄
Untersuchung des Einflusses der beiden Ionen auf die KMP-Fällung
- c) System P-Mg-K-Ca-NH₄-(Fe,Al,Zn,Cu)
vollständige Abbildung der Verhältnisse in Gülle anhand der gemessenen Konzentrationen

Tabelle 19: Übersicht über mögliche Konkurrenzreaktionen zur KMP-Fällung

Reaktionen der Schwermetalle und Aluminium	pK _{sp}	Name und Abkürzung	Konzentrationsbereich [g/m ³ Gülle]
$3 \text{ Cu}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	36,8	Kupferphosphat (CuP)	2,36 – 14,5
$3 \text{ Zn}^{2+} + 2 \text{ PO}_4^{3-} + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	35,3	Zinkphosphat (ZnP)	21,7 – 64,7
$3 \text{ Fe}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	26,4	Eisen(II)phosphat (FeP ₂)	25 – 140
$\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4$	36	Eisenphosphat (FeP)	25 - 140
$\text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{AlPO}_4$	18,24	Aluminiumphosphat (AlP)	8,5 - 240

Um herauszufinden, inwieweit Änderungen der jeweiligen K_{sp} -Werte Einfluss auf das Modell nehmen, wurden die entsprechenden Konstanten einer Fehlerbetrachtung unterzogen. Es wurden Abweichungen bestimmt (1, 5 und 10%) und mit EES ermittelt, welchen Einfluss diese Abweichungen auf die theoretische Produktzusammensetzung haben. Weiterhin wurde untersucht, welchen Einfluss eine Änderung ausschließlich der Konstante von KMP hat und wie sich die Zusammensetzung des Niederschlags dann ändert (siehe Abschnitt 6.2.1).

Das thermodynamische Modell ist hauptsächlich abhängig von den Löslichkeitsprodukten, die für die jeweiligen Präzipitatkomponenten angenommen wurden. Folglich führen unterschiedliche K_{sp} -Angaben zu Abweichungen im Modell. Die Löslichkeitsprodukte der Metallphosphate (AlP, ZnP, CuP und ZnP) sowie von MOH, MP und HAP sind durch mehrere unabhängige Literaturangaben bestätigt worden, ebenso die Schwermetallphosphate [88] [87], so dass in diesen Fällen kaum Abweichungen zu erwarten sind. Für MAP existieren mehrere Werte, die sich teilweise um eine Zehnerpotenz unterscheiden. Ohlinger [60] führte mehrere dieser Konstanten an und entwickelte über seine Methode (siehe Abschnitt 4.2.2) ein weiteres Löslichkeitsprodukt von MAP. Dieser Wert für MAP wurde im Rahmen dieser Arbeit für alle Modelle verwendet, da die Methodik zur Ermittlung des K_{sp} von MAP zum einen in Abschnitt 5.2.2 wieder aufgegriffen wird und er mehrere komplexierte Übergangszustände berücksichtigte, die in anderen Modellierungen nicht erwähnt wurden [61].

4.2.2. Ermittlung eines Löslichkeitsproduktes von KMP

Aufbauend auf dem Modell aus 4.2.1 und unter Berücksichtigung der Methode von Ohlinger [60] wurde ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Formulierung einer weiteren Löslichkeitskonstante für KMP möglich war. Ziel war es, die bisher bekannten Konstanten zu bestätigen oder aber mit einer neuen Konstante die bekannte Literatur zu ergänzen.

Die Methode von Ohlinger beschreibt ein Modell, das definiert, bei welchen Bedingungen ausschließlich MAP gebildet wird. Nach einer willkürlich definierten Reaktionszeit von 38 bzw. 105 Tagen wurden Messungen im Filtrat für die bildungsrelevanten Ionen Mg, PO_4 -P und NH_4 durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit den Vorhersagen des Modells verglichen. Da das Modell mit einer variablen Löslichkeitskonstante arbeitete, ergab sich eine Funktion der Abweichungen von vorhergesagten und realen Konzentrations-

werten in Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante. Das Minimum dieser Funktion beschreibt den Zustand, an dem die Abweichungen zwischen Modellierung und Messergebnis minimal sind und definiert damit die Löslichkeitskonstante (Abbildung 20).

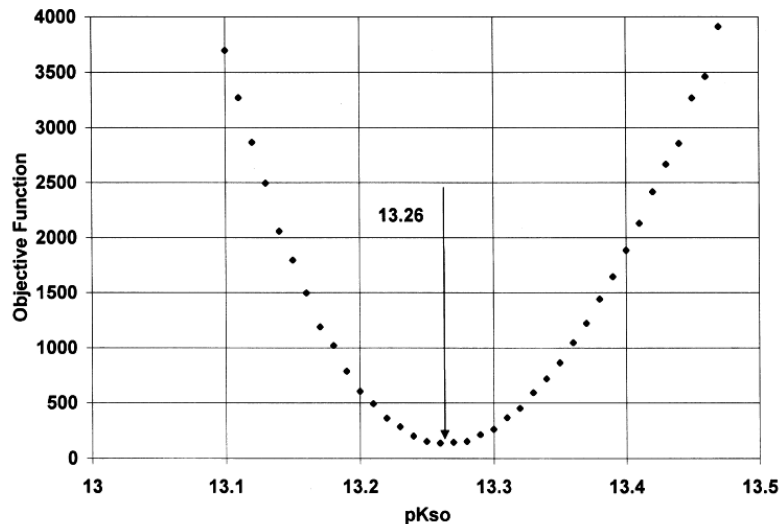


Abbildung 20: Formel und Graph der Ohlinger – Funktion, übernommen aus [11]

Gleichung 4.10 beschreibt die berücksichtigten Faktoren für das Ohlinger Modell anhand der Differenz zwischen theoretischen und realen Konzentrationen, dividiert durch die Varianz der Messwertbestimmung.

$$\sum \left[\frac{(c_{T,Mg}^{theo} - c_{T,Mg}^{meas})^2}{\sigma_{Mg}^2} + \frac{(c_{T,NH_3}^{theo} - c_{T,NH_3}^{meas})^2}{\sigma_{NH_3}^2} + \frac{(c_{T,PO_4}^{theo} - c_{T,PO_4}^{meas})^2}{\sigma_{PO_4}^2} \right] = f(K_{SP}) \quad 4.10$$

Methodik zur Modellierung einer Löslichkeitskonstante

In EES wurden zwei Modelle entwickelt. Da bekannt war, dass auch im System K-Mg-P Nebenprodukte entstehen – MOH und MP – wurden im ersten Modell empirisch die Konzentrationen der Ionen gesucht, bei denen die Werte für $SI_{KMP} = 0$ [Gleichgewichtszustand] und SI_{MP} und $SI_{MOH} < 0$ betragen, so dass ausschließlich KMP gebildet werden konnte.

Aufbauend auf diesen ersten Ergebnissen wurden Lösungen mit 1l bi-distilliertem Wasser und den reinen Chemikalien (K_2SO_4 , $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ und $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$) vorbereitet. Die Gefäße wurden luftdicht verschlossen, um einen CO_2 -Eintrag zu vermeiden, was eine pH-Wert-Absenkung verursacht hätte. Je Konzentrationsverhältnis wurden 2 Flaschen präpariert. Ein Phasengleichgewicht sollte sich dann innerhalb von 4 (T_1) bzw. 11 (T_2) Wochen eingestellt haben. Dieser Zeitraum wurde willkürlich festgelegt und liegt

leicht unter dem von Ohlinger. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass nach Ablauf der Reaktionszeiten Gleichgewicht herrscht, aber für die Modellierung spielt das aufgrund der berücksichtigten Fehler der flüssigen und festen Phase eine untergeordnete Rolle. Je Zeitraum wurden drei identische Konzentrationsverhältnisse gewählt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Feststoffe abfiltriert und gewogen. Es wurden Konzentrationsmessungen in Feststoff und Filtrat durchgeführt, der Feststoff wurde ebenfalls röntgenographisch untersucht (siehe Abschnitt 4.5.2).

Es wurde eine Funktion entwickelt – ähnlich der in Gleichung 4.10 – und mit den erhaltenen Konzentrationsangaben aus Filtrat und Präzipitat über das Minimum der Funktion eine Löslichkeitskonstante bestimmt.

4.2.3. Kinetische Betrachtung der Fällung

Das Modell basiert auf dem Thermodynamik-Modell aus 4.2.1. Es wurde erweitert, um die Massenströme in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor darzustellen. Mit dieser Betrachtung sollte dargestellt werden, ob die KMP-Fällung kinetisch bevorzugt wird und wie sich diese Kinetik auf die Fällung weiterer Phosphatsalze wie MAP und HAP auswirkt. Dazu wurde eine dynamische Massenbilanz eingeführt (Gl. 4.11), mit einer Erweiterung für eine Volumenzunahme durch fed-batch-Betrieb in Gl. 4.12:

$$\frac{dn_i^T}{dt} = \frac{d(c_i V_R)}{dt} = c_i^{in} F_{in} - c_i F_{out} - \sum n_{ij} \frac{dn_j}{dt} \quad 4.11$$

$$V \frac{dc_i}{dt} + c_i \frac{dV_R}{dt} = c_i^{in} F_{in} - c_i F_{out} - \sum n_{ij} \frac{dn_j}{dt} \quad 4.12$$

mit

n_i^T	Mole von i in der Flüssigphase	[mol]
c_i	Konzentration i in der Flüssigphase	[mol/l]
V_R	Reaktorvolumen	[l]
F_{in}, F_{out}	Volumenströme	l/h
n_{ij}	Mole von i in einem Feststoff j	[mol]
n_j	Mole Feststoff j	[mol]

Weiterhin wurde sowohl die Fällungsrate (Gl. 4.13), als auch die Auflöserate (Gl. 4.14) der sich bildenden Feststoffe in das Modell integriert. Dabei wurde auf eine vollständige Beschreibung der Fällung verzichtet, da diese nicht nur von einer Abnahme der Übersättigung in der Lösung abhängt, sondern auch von den Faktoren Nukleation, Kristallwachstum, Agglomeration und Kristallbruch [87].

$$\frac{dn_j}{dt} = k_j^{prec} (SI_j)^{\eta_j^{prec}} \quad 4.13$$

$$\frac{dn_j}{dt} = k_j^{diss} (SI_j)^{\eta_j^{diss}} (n_j)^{2/3} \quad 4.14$$

mit:

$k_j^{prec,diss}$ Geschwindigkeitskoeffizient der Fällungs-/Auflöserreaktion der festen Phase j

SI_j Sättigungsindex der festen Phase j

$\eta_j^{prec,diss}$ Fällungs-/Auflöserate der festen Phase j

Auch wenn sich die Terme in Gl. 4.13 und Gl. 4.14 gleichen, sollten bei der Modellierung unterschiedliche Koeffizienten verwendet werden, da die Auflösung im Allgemeinen schneller als die Bildung einer Phase stattfindet [62].

Der Exponent 2/3 verhindert, dass der Term in Gl. 4.14 negativ wird; er beinhaltet durch die Umformung des Volumens die Geometrie von Partikeln und beschreibt so die Oberfläche aller Partikel der Phase j.

Im Verlauf der Modellierung wurde ersichtlich, dass mit dem Term SI aufgrund seiner logarithmischen Abhängigkeit von Konzentrationen nicht gearbeitet werden konnte. Stattdessen wurde die alternative Sättigungsrate S_a verwendet, die auf diesen Zusammenhang verzichtet. Vor allem in Bereichen geringer Übersättigung ($SI=0$) war das Modell nun nicht mehr von leichten Schwankungen in der Massenbilanz der festen Phase abhängig. Es wurde die relative Sättigungsrate σ eingeführt, um Abweichungen der Sättigung anzuzeigen. Die relative Sättigungsrate ist eine weitere Triebkraft, um Fällungs- und Auflösungsprozesse zu beschreiben [148].

$$S_{a_j} = \left(\frac{IAP_j}{K_{sp_j}} \right)^{1/\nu_j} \quad 4.15$$

$$\sigma_j = S_{a_j} - 1 \quad 4.16$$

mit S_{aj} = Sättigungsrate der festen Phase j , σ_j = relative Sättigungsrate und ν_j = Anzahl der Ionen in der festen Phase j .

Methodik der kinetischen Modellierung

Es wurden anhand des Modells Simulationen durchgeführt und mit Ergebnissen der thermodynamischen Experimente verglichen, um die Plausibilität der Modellierung zu garantieren. Die Verifizierung erfolgte mit Versuchen im fed-batch-Betrieb mit den erwähnten Konzentrationen aus Tabelle 18 und den kontinuierlichen Fällungsversuchen aus Abschnitt 4.3.4. Das Modell wurde während der Versuche stetig ergänzt und den Versuchsbedingungen angepasst.

4.3. Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Modelllösungen

Mit den Ergebnissen der Grundlagenversuche und den Modellen zur KMP-Fällung wurden weitergehende Experimente durchgeführt, um anhand von Modelllösungen weitere Einflussparameter für die KMP-Fällung zu definieren (Abschnitt 4.3.1). Weiterhin sollte die Einflussnahme verschiedener Kationen auf die Mg-Freisetzung für den Einsatz einer Magnesiumopferelektrode für die KMP-Fällung definiert werden (Abschnitt 4.3.2). Die Ermittlung der Reaktionsordnung (Abschnitt 4.3.3.) war relevant für die Auslegung der kontinuierlichen Betriebsweise für die Experimente unter 4.3.4.

4.3.1. Einfluss von Fremdionen auf die KMP-Fällung – Validierung des thermodynamischen Modells

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, sind in Gülle und Gärresten neben Kalium und Phosphat vor allem Calcium und Ammonium enthalten. Der Fokus der Untersuchung zum Fremdioneneinfluss lag nur auf diesen beiden Ionen, da die Schwermetalle Eisen, Zink und Kupfer sowie Aluminium in so geringen Konzentrationen in Gülle vorhanden sind (siehe Abschnitt 2.1.1), dass sie keine Hauptfraktionen im Produkt darstellen. Da sowohl Calcium als auch Ammonium mit Phosphat reagieren, wurde ihr Einfluss auf die KMP-Fällung anhand variierender Konzentrationen untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, herauszustellen, welche Konzentrationen tolerierbar waren, um eine dominante KMP-Fraktion im Produkt nachzuweisen.

Experimenteller Aufbau und verwendete Materialien

Der experimentelle Aufbau war identisch zu dem aus Abschnitt 4.1. Es wurden die gleichen Chemikalien verwendet, zusätzlich Calciumchlorid (CaCl_2) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl). Der Reaktor wurde verschlossen, wenn Ammonium in der Reaktionslösung vorhanden war und die Atmosphäre über der Lösung wurde kontinuierlich mit einer Pumpe über eine Waschflasche abgezogen. Die Waschflasche war mit verdünnter Salzsäure (0,1 mol/l) gefüllt, um eventuell entweichendes Ammoniak wieder in Ammonium zu überführen, um eine Massenbilanz des Stickstoffs zu erstellen.

Die Ionenkonzentrationen orientierten sich an den jeweiligen Maxima und Minima der in Gülle und Gärresten nachgewiesenen Konzentrationen (siehe Abschnitt 2.1.2) (Tabelle 20).

Tabelle 20: Konzentrationen der Modelllösungen für den Einfluss von Ca und NH_4 auf die KMP-Fällung

	S1		S2		S3	
	[mmol/l]	[mg/l]	[mmol/l]	[mg/l]	[mmol/l]	[mg/l]
PO_4^{3-}	1,67	51,73	18,51	573,33	35,34	1094,62
Ca^{2+}	1,27	50,9	6,16	246,88	11,05	442,86
NH_4^+	7,74	108,45	93,17	1305,4	178,57	2501,94
K^+	90	3518,85	90	3518,85	90	3518,85

Die Magnesiumdosierung erfolgte in einem Verhältnis $\text{Mg:P} = 1,4:1$ zu Beginn der Versuchsdauer.

Versuchsplanung

Die Versuchsplanung erfolgte mit Design Expert, es wurde ein CCD-Design gewählt. Die Reaktionszeit der Batch-Versuche wurde mit $t=60$ min für alle Experimente identisch gewählt. Der pH-Wert wurde auf 11 eingestellt und während der Versuche mit NaOH konstant gehalten.

Es wurden drei Versuchsreihen umgesetzt, zwei um den alleinigen Einfluss von Ca bzw. NH_4 zu untersuchen, die dritte um den kombinatorischen Einfluss beider Ionen auf die KMP-Fällung zu ermitteln. Die vollständige Versuchsübersicht ist Anhang 3 zu entnehmen.

Methodik zum Einfluss von Ca und NH₄ auf die KMP-Fällung

Es wurde 1l Modelllösung in den Reaktoren vorgelegt, 20 mL der Magnesiumchlorid-Lösung zugegeben und eine Probe genommen. Die Reaktionszeit (t=60 min) startete nach pH-Wert-Einstellung auf 11 mit einer 10M NaOH. Der pH-Wert wurde mit 0,1 molarer NaOH konstant gehalten.

Nach der Reaktionszeit erfolgte die Probenahme der Flüssigkeit mit einer Spritze mit Vorsatzfilter (Porengröße: 0,45µm, Sartorius). Der während des Versuches gebildete Feststoff wird abgenutscht (Sartorius, Membranfilter mit Porengröße: 0,45µm), getrocknet, gewogen und chemisch und mikroskopisch analysiert (siehe Abschnitt 4.6). Die Proben vor und nach der Reaktion sowie das Präzipitat wurden auf PO₄-P, K, Mg, Ca sowie NH₄-N untersucht (siehe Abschnitt 4.5). Außerdem wurde bei Versuchen mit Ammonium die Waschflüssigkeit auf Ammonium getestet. Alle Versuche wurden als Doppelbestimmungen durchgeführt.

4.3.2. Einfluss von Fremdionen auf die Mg-Freisetzung

Mit Hilfe dieser Untersuchung sollte ermittelt werden, inwieweit Ionen wie Kalium, Ammonium und Calcium in einem pH-Wertbereich von 9-11 einen Einfluss auf die Freisetzung von Magnesiumionen haben, um das Faraday-Gesetz, mit dem die theoretische Freisetzung berechnet wird, ggfs. anzupassen.

Experimenteller Aufbau und verwendete Materialien

Der verwendete Reaktor ist identisch mit dem aus Abschnitt 4.1. Die Magnesiumdosierung erfolgt über eine Magnesiumelektrode mit den Maßen H x B x T=100 x 40 x 5 mm, die mit einer gleich großen Referenzkathode aus Edelstahl leitend über ein Labornetzteil verbunden ist (Abbildung 21 und Abbildung 22). Der Abstand zwischen den beiden Elektroden beträgt 10 mm.



Abbildung 21: Magnesiumelektrode zur Untersuchung der Freisetzung

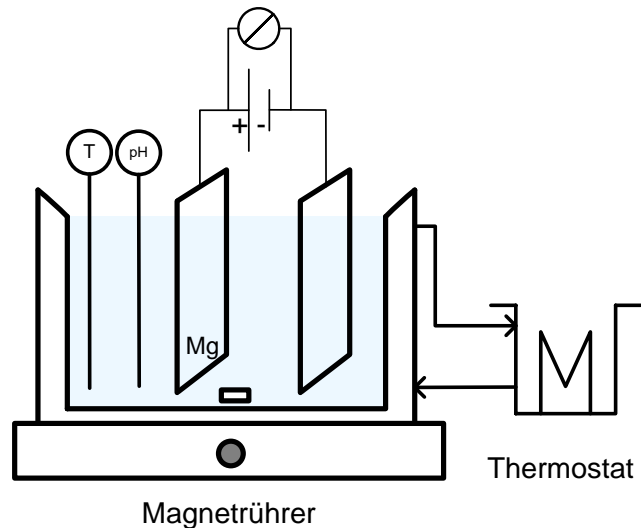


Abbildung 22: Schematische Abbildung des eingesetzten Reaktors mit Netzteil und Voltmeter (modifiziert nach [35])

Die verwendeten Chemikalien mit ihren eingesetzten Konzentrationen sind in Tabelle 21 aufgeführt. Als Referenzkation wird Natrium untersucht. Von ihm ist bekannt, dass es keinen Einfluss auf eine Mg-Korrosion hat [149]. Der anionische Einfluss wird durch den Einsatz von ausschließlich sulfathaltigen Chemikalien minimiert. Der Einfluss von Sulfat kann durch das eingesetzte Natriumsulfat ermittelt werden und somit auf die anderen Salze übertragen werden. Die Chemikalien wurden jeweils in 1 l bi-destilliertem Wasser aufgelöst und mit 0,1 molarer Natronlauge auf den geforderten pH-Wert eingestellt (siehe Versuchsplan, Anhang 4).

Die gewählten Konzentrationen orientieren sich an den realen Konzentrationen in Gülle bzw. Gärresten und wurden identisch gewählt. Calciumsulfat weicht aufgrund seiner geringeren Löslichkeit davon ab, entspricht aber immer noch den Gehalten realer Medien wie Gülle (siehe Abschnitt 2.1.1).

Tabelle 21: Konzentrationen der Ionen zur Untersuchung der Magnesiumfreisetzung

Kation	untersuchte Konzentrationen [mmol/l]		
K ⁺	7,74	93,17	178,57
Na ⁺	7,74	93,17	178,57
NH ₄ ⁺	7,74	93,17	178,57
Ca ²⁺	3,87	13,44	23

Versuchsplanung

Ein Versuchsplan wurde mit Design Expert erstellt. Die Freisetzung an Magnesium sollte in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen (Tabelle 21), verschiedener pH-Werte (8; 9,5 und 11) und verschiedener Stromstärken (0,05 A; 0,53 A und 1 A) bei 25°C untersucht werden. Der Versuchsplan ist Anhang 4 zu entnehmen.

Methodik zum Einfluss verschiedener Ionen auf die Mg-Freisetzung

Der Reaktor wurde mit 1l Medium gefüllt, das gemäß Versuchsplan vorbereitet wurde. Die pH-Wert-Einstellung erfolgte mit 0,5 molarer Schwefelsäure, um keine weiteren Anionen in das Medium einzutragen. Das Netzteil wurde zusammen mit dem Magnetrührer angeschaltet, die Reaktionszeit betrug 20 min. Nach Ablauf der Reaktion wurde eine Probe genommen, filtriert und die Mg-Konzentration gemessen. Die Auswertung erfolgte mit Design Expert. Es sollte in Abhängigkeit der Stromstärke und des pH-Wertes ein Einfluss auf die Freisetzung von Mg^{2+} -Ionen ermittelt werden. Die Freisetzung wurde mit dem theoretischen Mg-Wert, der mit Hilfe des Faraday-Gesetzes bestimmt wurde, verglichen. Mittels ANOVA wurde ermittelt, welche Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Mg-Freisetzung durch das entsprechende Ion hatten

Die Versuche wurden in Doppelbestimmung durchgeführt.

4.3.3. Bestimmung der Reaktionsordnung

Die Grundlagen zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurden in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt. Darauf aufbauend wurde die Reaktionsordnung für die Kalium- und die Phosphatrückgewinnung in Modelllösungen bestimmt. Mit der ermittelten Reaktionsordnung sollte die Verweilzeit für eine kontinuierliche KMP-Fällung berechnet werden. Die Auswertung erfolgte über Konzentrations-Zeit-Diagramme (Tabelle 7). Die graphische Auswertung der Differentialmethode wird wie folgt umgesetzt:

- Es wird eine Funktion (linear, polynomisch, exponentiell) mit den Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit erstellt. Deren Ableitung wird grafisch gegen die logarithmierten Konzentrationen aufgetragen.
- Die Ausgleichsgerade dieser Funktion liefert die Reaktionsordnung und die zugehörige Geschwindigkeitskonstante.

Materialien

Der Reaktor ist identisch mit dem in Abschnitt 4.1. Die Modelllösungen wurden gemäß den Konzentrationen in Tabelle 22 vorbereitet. Die Kaliumkonzentration lag konstant bei 60 mmol/l.

Tabelle 22: Modelllösungen für die Ermittlung der Reaktionsordnung

	S1 [mmol/l]	S2 [mmol/l]	S3 [mmol/l]
c(P)	1,95	12,7	34,35
c(P)	60,4	393,37	1063,96

Für die Magnesiumdosierung wird entweder eine Schlauchpumpe verwendet oder eine Magnesiumelektrode in Kombination mit einer Edelstahl Referenzkathode (Abschnitt 4.3.2). Das Magnesium wird für die chemische Dosierung als Magnesiumchloridlösung zugeführt (Mg:P = 1,4:1)

Methodik der Ermittlung der Reaktionsordnung

In dem Reaktor wurden 200 ml (chemische Mg-Dosierung) bzw. 1000 ml (elektrochemische Mg-Dosierung) Modelllösung vorgelegt. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge bzw. Salzsäure auf einen Wert von 10 bzw. 11 eingestellt. Die Reaktion erfolgte bei kontinuierlichem Mischen des Reaktionsvolumens. Die Reaktionszeit wurde konstant bei 60 Minuten gehalten, die theoretisch freigesetzte Magnesiummenge der Elektrode wurde mit dem Faraday-Gesetz berechnet (siehe Abschnitt 4.6.1). Der Volumenstrom der Schlauchpumpe wurde so gewählt, dass pro Minute die gleiche Menge Mg in den Reaktor gepumpt wurde, wie analog an der Elektrode frei geworden wäre, um eine Vergleichbarkeit der beiden Methoden zu gewährleisten.

Für die Probenahme wurden Spritzen mit Vorsatzfilter verwendet (Sartorius, 0,45 µm) und die Proben leicht angesäuert, um eine nachträgliche Niederschlagsbildung zu vermeiden. Die Lösungen wurden auf die jeweiligen P- und K- Konzentrationen untersucht.

4.3.4. Kontinuierliche Versuche zur KMP-Fällung aus Modell-Lösungen – Validierung des kinetischen Modells

Die kontinuierlichen Versuche basieren auf der ermittelten Reaktionsordnung einer KMP-Fällung und wurden mit Modelllösungen umgesetzt. Ziel war es, herauszufinden, inwieweit die KMP-Fällungsreaktion, die bislang nur im Batch-Betrieb untersucht worden ist, modifiziert werden muss, um eine KMP-Fällung aus Gülle zu realisieren.

Materialien

Der verwendete Reaktor R (Abbildung 23) war ein Rohrreaktor aus Edelstahl, der im Aufstromverfahren betrieben wurde. Im Ablauf wurden pH-Wert und Temperatur gemessen (BAMOphox). Das Medium wurde aus dem durchmischten Vorlagebehälter M mit einer Schlauchpumpe S_M (Ismatec ecoline) in den Reaktor gefördert. Der Ablauf wurde in einem weiteren Fass P aufgefangen. Über ein Labornetzteil waren Reaktorwandung (Kathode) und Mg-Elektrode miteinander leitend verbunden.

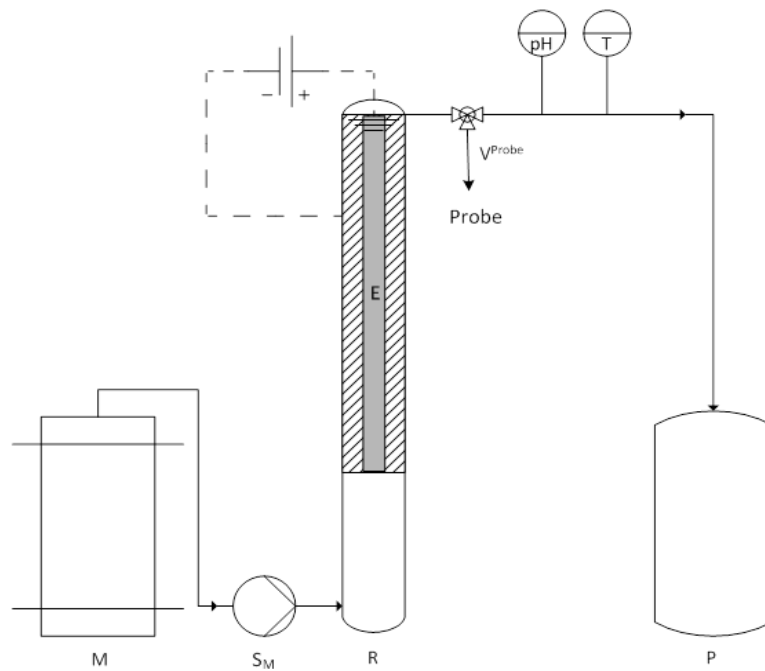


Abbildung 23: Kontinuierlicher elektrochemischer KMP-Fällungsreaktor [77]

Die verwendete Magnesiumstabelektrode war 920 mm lang und wurde zentrisch im Reaktor befestigt (Abbildung 24 und 25). Sie bestand aus zwei Mg-Stangen à 460 mm, die leitend mit einem Edelstahlgewinde verbunden waren und am Ende durch einen Abstandshalter aus Polypropylen (PP) zentrisch im Reaktor fixiert wurden. Das Reaktorvolumen betrug bei einem Elektrodendurchmesser von 22 mm 0,806 l.



Abbildung 24: Oberer Teil der Mg-Elektrode mit Deckel für den Reaktor

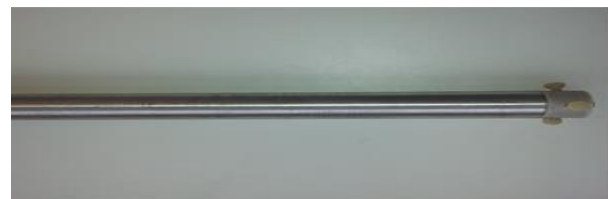


Abbildung 25: Unterer Teil der Mg-Elektrode mit Abstandshalter

Die chemische KMP-Fällung wurde in einem Rührkesselreaktor durchgeführt (Abbildung 26). Der Reaktor R ist ein doppelwandiger Glasreaktor, der über einen optionalen Thermostat beheizt werden kann. Das Magnesium wurde als Magnesiumchloridlösung über eine Schlauchpumpe (Ismatec EcoLine) in den Reaktor dosiert. Ein Propellerrührer sorgt für Durchmischung im Reaktor.

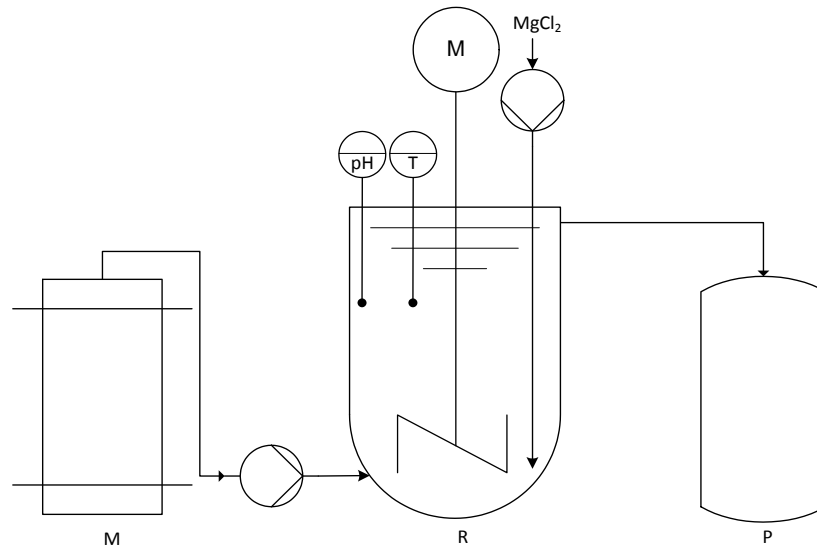


Abbildung 26: Kontinuierlicher chemischer KMP-Fällungsreaktor [77]

Die verwendeten Modelllösungen entsprechen den in Abschnitt 4.3.1 (Tabelle 23). Magnesium wurde in einem 1,2-fachen molaren Überschuss zu P dosiert bzw. freigesetzt.

Tabelle 23: Modelllösungen für die kontinuierlichen KMP-Fällungsexperimente

	S1		S2		S3	
	[mmol/l]	[mg/l]	[mmol/l]	[mg/l]	[mmol/l]	[mg/l]
PO_4^{3-}	1,67	51,73	18,51	573,33	35,34	1094,62
NH_4^+	7,74	108,45	93,17	1305,40	178,57	2501,94
K^+	90	3518,85	90	3518,85	90	3518,85

Methodik der kontinuierlichen KMP-Fällung

- elektrochemisch

Es wurden drei verschiedene Verweilzeiten mit drei verschiedenen pH-Werten verwendet, um den Einfluss der pH-Wert-Erhöhung durch die Kathodenreaktion zu quantifizieren (Abbildung 27). Die Verweilzeiten wurden mit Hilfe der ermittelten Reaktionsordnung und dem Faraday-Gesetz berechnet.

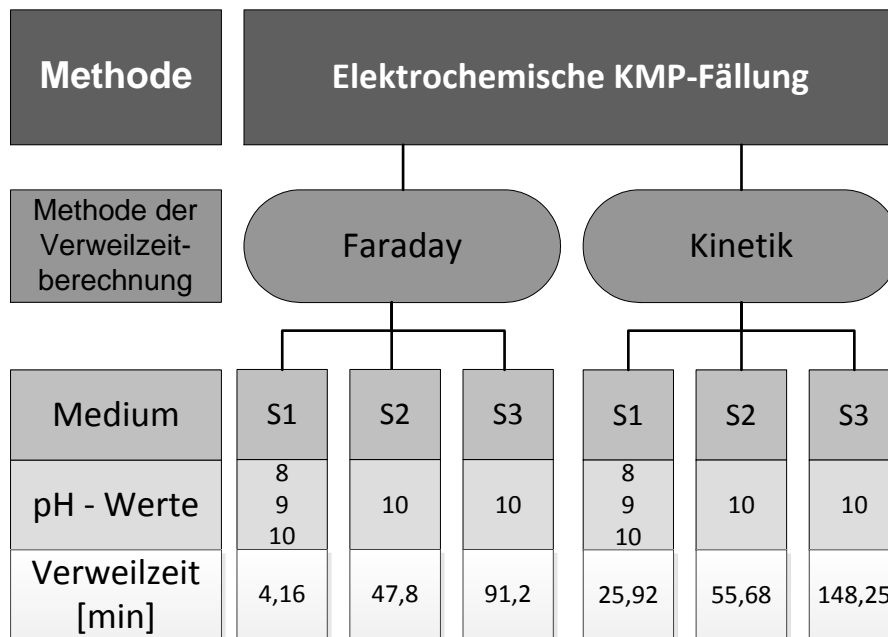


Abbildung 27: Versuchsübersicht der elektrochemischen kontinuierlichen KMP-Fällung [77]

Vor Beginn der Versuche wurde der Reaktor mit dem entsprechenden Medium gefüllt. Mit Beginn der Versuchszeit wurde die Schlauchpumpe gestartet und das Labornetzgerät angeschaltet ($I = 1A$).

Nach Ablauf je einer Retentionszeit wurde eine Probe genommen, filtriert und angesäuert. Das Präzipitat wurde nach Ablauf der gesamten Reaktionslaufzeit (für alle: $\tau = 4$) unter der Annahme beprobt, dass ein stationärer Zustand erreicht worden war, und anschließend getrocknet. Es wurden die Ionenkonzentrationen im Feststoff und Filtrat analysiert, weiterhin wurden vom Feststoff mikroskopische- und röntgenographische Aufnahmen gemacht.

Nach jedem Versuch wurde der Reaktor mit 0,1 molarer HCl gereinigt, bis sich abgesetztes Präzipitat wieder aufgelöst hatte. Die Magnesiumelektrode wurde ebenfalls mit 0,1 molarer HCl gereinigt. Reaktor und Elektrode wurden im Anschluss so lange mit Wasser gespült, bis im Reaktionsraum wieder ein neutraler pH-Wert herrschte.

- chemisch

Die kontinuierliche chemische KMP-Fällung sollte als Vergleich zur elektrochemischen Verfahrensweise verwendet werden, um festzulegen, welcher Prozess sinnvoller für den Einsatz realer Medien ist. Die Versuche wurden gemäß dem Schema in Abbildung 28 umgesetzt.

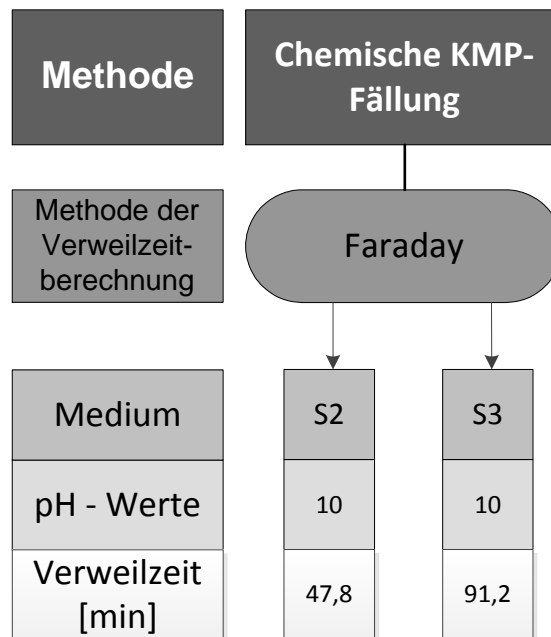


Abbildung 28: Versuchsübersicht der chemischen kontinuierlichen KMP-Fällung

Der Volumenstrom der Modelllösung wurde so gewählt, dass die Retentionszeit im Reaktor den Zeiten im elektrochemischen Reaktor entsprach. Der Volumenstrom der $MgCl_2$ -Lösung wurde mit 1 ml/min minimal gehalten, um Verdünnungseffekte des Prozessmediums zu vermeiden. Die Konzentration der $MgCl_2$ -Lösung betrug 0,64 mol/l. Im Gegensatz zu den elektrochemischen Versuchen wurde der pH-Wert während der Versuche mit NaOH konstant gehalten.

Weiterhin wurden zwei kontinuierliche Versuche ausschließlich mit P und K Ionen enthaltener Lösung durchgeführt, um bereits bekannte Einflüsse von Fremdionen zu bestätigen.

Die Durchführung erfolgte analog zu den elektrochemischen Versuchen, ebenso die Probenahme und Analyse. Alle Versuche wurden in Doppelbestimmung durchgeführt.

4.4. Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Gülle

Das Ziel dieser Arbeit ist die gemeinsame Rückgewinnung von Kalium und Phosphor aus Gülle und Gärresten als Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP). Im Verlauf der Arbeit und mit Erkenntnissen aus der Vorbehandlung von Gärresten wurde die KMP-Fällung allerdings ausschließlich mit Gülle verifiziert. Die Methoden zur Phosphormobilisierung wurden im Rahmen der Dissertation von Frau A. Campos [150] entwickelt und beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese lediglich wieder aufgegriffen.

Die Gülle stammte von einem landwirtschaftlichen Betrieb in Füllbach, Baden-Württemberg. Dort werden ca. 700 Mastschweine gehalten, wodurch es zu einem jährlichen Gülleanfall von 1900 m³ kommt. Die Schweine werden in Ställen gehalten und mit einer Futtermischung versorgt (35% Gerste, 42% Futterweizen und 23% Nahrungsergänzungsmittel, dessen Hauptbestandteile Soja- und Rapsextrakt sind). Die anfallende Gülle wird vollständig in einer Biogasanlage in Füllbach eingesetzt [151].

4.4.1. Vorbehandlung von Gülle für die KMP-Fällung

Ziel der Vorbehandlung von Gülle war es, hohe P-Konzentrationen in der Flüssigkeit zu erreichen, und gleichzeitig eine Fällung von HAP durch Zugabe von Zitronensäure und Natriumhydrogencarbonat zu vermeiden, um hohe KMP-Fällungsraten zu erzielen.

4.4.1.1. Erhöhung des Phosphorgehaltes in der Flüssigphase durch Säureeinsatz

Gülle und Gärreste wurden mit 6 molarer Schwefelsäure auf pH-Werte von 5 - 7 gebracht, um mineralische Salze aufzulösen und organische Bindungen zu brechen. Entstehender Schaum wurde mit einem Propellerrührer zersetzt. Das behandelte Medium wurde zentrifugiert und es wurden Proben der flüssigen und festen Phase genommen, um die Ionenverteilung in flüssiger und fester Phase zu bestimmen.

4.4.1.2. Entfernung von Calcium aus Gülle über Komplexbildung mit Zitronensäure

Zitronensäure bildet mit gelösten Kationen organische Citratkomplexe, die sich bei Wärmezufuhr in wasserunlösliche Citrate überführen lassen [152]. Es wurde untersucht, in wie weit die Zitronensäure mit den in Lösung befindlichen Ionen Ca, Mg, K, Fe und Al reagiert und diese damit einem nachfolgenden Fällungsprozess entzieht. Die Menge der Zitronensäure wurde anhand der Summe der Ionen Ca, Mg, Fe und Al berechnet und dann doppelt überstöchiometrisch zugegeben. Die Mischung wurde 6h lang im Inkubator bei 24, bzw. 40°C behandelt. Der sich bildende Niederschlag wurde zentrifugiert und mit dem erhaltenen Filtrat auf Ca, K, Mg, Al und Fe untersucht.

4.4.2. Versuche zur KMP-Fällung aus Gülle – Validierung des thermodynamischen Modells mit realen Medien

Mit der vorbehandelten Gülle sollte eine KMP-Fällung umgesetzt werden und parallel wurde ermittelt, in wie weit die Vorbehandlung der Gülle eine HAP-Fällung verhindern

konnte, was indirekt über einen hohen Kalium-Anteil im Niederschlag bestimmt werden konnte.

Die KMP-Fällung wurde mit der aufbereiteten Gülle bei konstantem pH-Wert von 10 und 11 sowohl chemisch als auch elektrochemisch durchgeführt. Die verwendeten Reaktoren wurden in Abschnitt 4.1 und 4.3.2 beschrieben. Je nach bereits vorhandener Magnesiummenge im Medium wurde ausschließlich der pH-Wert erhöht, um die Fällung umzusetzen. In den anderen Fällen wurden Elektroden zur Mg-Dosierung verwendet. Die Probenahme erfolgte nach Fällung jeweils im Filtrat und Feststoff. Zusätzlich den Nährstoffionen P, K, Mg, Ca und $\text{NH}_4\text{-N}$ wurden die Proben auf die Metalle Fe, Al und Zn untersucht.

4.5. Analytische Methoden

4.5.1. Messung der Ionenkonzentration

Die Filtratproben wurden nach Probenahme mit einem Tropfen 32%iger Salzsäure auf einen pH-Wert < 6 gebracht, um weitere Niederschlagsbildung zu inhibieren.

$\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ und Mg wurden photometrisch gemessen, $\text{PO}_4\text{-P}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ mit einer Fließinjektionsanalyse bzw. mit Merck-Küvettentests. Mg wurde mit einem Hach Lange-Küvettest bestimmt. K, Ca, Mg, Fe, Al, Zn, Cu wurden mittels ICP-OES gemessen. In Tabelle 24 sind die jeweiligen Methoden und ihre Messbereiche angegeben.

Tabelle 24: Bestimmungsmethoden der Ionen

Parameter	Messbereich (mg/l)	Test	Methodenbeschreibung
PO ₄ -P	1,0 – 100 0,01 - 2	Merck 1.00798.0001 FIA	Orthophosphationen reagieren in schwefelsaurer Lösung zuerst mit Molybdänionen zu einer Molybdänphosphorsäure, die mit Ascorbinsäure zu Phosphor-Molybdänblau reduziert wird [153].
NH ₄ -N	2,0 - 150 0,1 - 10	Merck 1.00683.0001 FIA	Ammoniumionen werden im stark basischen Milieu in Ammoniak umgewandelt, das mit Hypochlorit zu Monochloramin (MCA) reagiert. MCA setzt sich mit einem Phenolderivat zu blauem Indophenol um [154].
Mg ²⁺	0,5 - 50	Lange LCK 326	Mg ²⁺ -Ionen reagieren im neutralen pH-Wertbereich mit Phthaleinrot zu einem violetten Komplex [155]
K, Mg, Ca, Fe, Al, Zn, Cu	Bereich 1: 0,01 – 25 Bereich 2: 1- 50	ICP-OES	Die wässrige Probe wird in einem Argonplasma verdampft. Durch die hohen Energien werden die Valenzelektronen des zu bestimmenden Atoms angeregt und wechseln ihr Niveau. Durch den Rückfall emittieren sie Energie als Licht, die von einem Spektrometer erfasst wird.

4.5.2. Kristalluntersuchungen

Die erhaltenen Präzipitatsproben wurden mit bi-distilliertem Wasser mehrfach gespült, dann bei Raumtemperatur bzw. in einem Trockenschrank bei 40°C getrocknet.

Für die Bestimmung der Ionenzusammensetzung wurde ein Teil des Präzipitats mit 1M Salzsäure in bi-distilliertem Wasser aufgelöst und mittels nasschemischer Untersuchungen gemessen (Abschnitt 4.5.1)

In VE-Wasser suspendiertes Präzipitat wurde mikroskopisch untersucht und fotografiert. Das hierbei verwendete Mikroskop (Axiophot von Zeiss) war mit einer Kamera (B-Series MOTICAM 2300) ausgestattet. Weiterhin wurde das Präzipitat mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vermessen und mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX) auf seine atomaren Bestandteile hin untersucht. Zusätzlich wurden röntgendiffraktometrische (XRD) Messungen durchgeführt, um Rückschlüsse auf die Kristallstruktur und evtl. auftretende Mischkristalle zu ziehen.

4.6. Berechnungen

4.6.1. Magnesiumfreisetzung

Mit dem Faraday Gesetz (siehe Abschnitt 2.5.2) kann die Masse an freigesetztem Magnesium wie folgt berechnet werden:

$$m = \frac{\gamma * M * I * t}{z * F} \quad 4.17$$

M(Mg)	24,305	g/mol
I	1	A
z	1,6	-
F	96485	C/mol

Daraus ergibt sich in Abhängigkeit der Zeit der in Abbildung 29 dargestellte Zusammenhang.

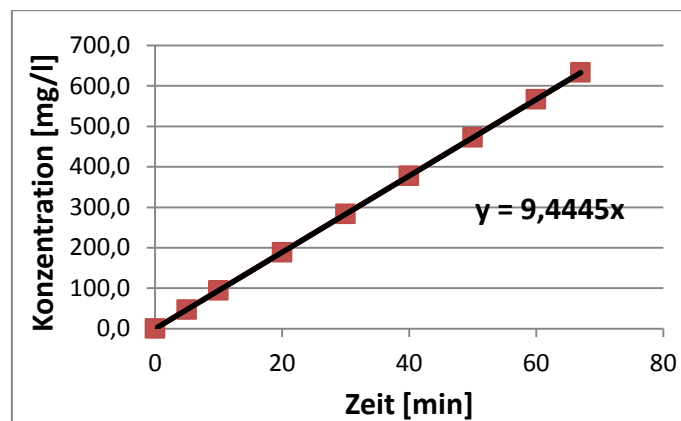


Abbildung 29: Theoretisch freigesetzte Menge an Magnesium in mmol

Um die Menge an freigesetztem Magnesium pro Fläche zu berechnen, gilt:

$$F = \frac{c(Mg^{2+}) \cdot V}{A_{Elektrode}} \quad 4.18$$

mit A = Elektrodenfläche in m^2 , V = Volumen des umgebenen Mediums und w = Mg-Konzentration in mg/l .

4.6.2. Auslegung der kontinuierlichen KMP-Fällung

Anhand der Auswertung der Reaktionsordnung und der sich daraus ergebenden Reaktionsrate für P bzw. K konnten die kontinuierlichen Versuche zur KMP-Fällung ausgelegt werden. Grundlage dazu war die Bilanzierungsgleichung für einen kontinuierlichen Rührkesselreaktor (CSTR), der in seiner Auslegung mit einem Rohrreaktor wie er für die elektrochemische Fällung verwendet wurde vergleichbar ist [156].

- Berechnung der Verweilzeit

$$\tau = \frac{c_0(\text{PO}_4) * X}{-r_{A,i}} \quad 4.19$$

mit

$c_0(\text{PO}_4)$	Anfangskonzentration der Phosphationen in mmol/l
X	Umsatz an Phosphat (wurde konstant mit 99% angegeben)
$r_{A,i}$	Reaktionsrate in mmol / l*min

- Berechnung des Volumenstroms

$$\dot{V} = \frac{V_R}{\tau} \quad 4.20$$

mit dem Volumenstrom \dot{V} [l/min], dem Reaktorvolumen V_R und der Verweilzeit τ [min].

4.6.3. Bestimmung der Niederschlagszusammensetzung

Die gemessenen Massenanteile wurden mit der Masse des gelösten Niederschlags und dem Volumen der Lösung in Zusammenhang gebracht, um die prozentuale Verteilung der Ionen zu ermitteln:

$$w_x = \frac{\beta_x * V_L}{m_p} \quad 4.21$$

mit w_x = Anteil des Ions x in % im Niederschlag, β_x = Massenanteil [mg/l], m_p = Einwaage des Niederschlags [g] und V_L = Volumen der Lösung.

Ebenfalls über den Massenanteil ließ sich Anzahl der Mole von Komponente x im Niederschlag bestimmen:

$$n_x = \frac{\beta_x * V_L}{M_x} \quad 4.22$$

mit n_x = Stoffmenge von x [mol] und M_x = Molmasse von x.

Bezieht man die Mole wieder auf den eingewogenen Niederschlag, kann man die Verteilung der Kristalle KMP, MAP, HAP, MP und MOH im Niederschlag ermitteln, da ein direkter mathematischer Zusammenhang zwischen den molaren Konzentrationen bzw. den Stoffmengen der gemessenen Ionen und den Fällungsprodukten besteht.

Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP)

$$n(KMgPO_4) = n(K^+) \quad 4.23$$

Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)

$$n(MgNH_4PO_4) = n(NH_4^+ - N) \quad 4.24$$

Hydroxylapatit (HAP)

$$n(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2) = \frac{n(Ca^{2+})}{5} \quad 4.25$$

Magnesium-Phosphat (MP)

$$n(Mg_3(PO_4)_2) = \frac{n(PO_4^{3-} - P) - n(K^+) - n(NH_4^+ - N)}{2} \quad 4.26$$

Magnesium-Hydroxid (MOH)

$$n(Mg(OH)_2) = n(Mg^{2+}) - n(K^+) - n(NH_4^+ - N) - 3 \cdot n(Mg_3(PO_4)_2)$$

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse wurde der Molanteil der Fällprodukte, wie in Formel 8.0 beschrieben, berechnet.

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad 4.27$$

5. Ergebnisse

5.1. Ermittlung des pH-Fällungsbereiches von KMP

Ziel dieser Versuchsreihe war es, anhand des Kaliumumsatzes herauszufinden, bei welchem pH-Wert eine hohe KMP-Fällungsrate realisiert werden kann und ob diese durch die Parameter Zeit und P-Konzentration beeinflusst wird. Laut dem entwickelten Design-of-Experiments-Modell sind der pH-Wert und die P-Konzentration für den K-Umsatz im Filtrat im Gegensatz zur Reaktionszeit signifikant (Tabelle 25).

Tabelle 25: ANOVA-Betrachtung der Einflussparameter auf den Kaliumumsatz

Faktor	F-Wert	p-Wert	Bemerkung
A-pH Wert	25,452	< 0.0001	signifikant
B-Phosphat	10,739	0.0018	signifikant
C-Zeit	0,003	0.9540	nicht signifikant

Nach Zugabe der Magnesiumchloridlösung bildete sich bei pH-Werten ≥ 9 sofort ein weißes Präzipitat bei allen untersuchten Modellösungen (Versuchsplan Anhang 1). Bei den Versuchen, die bei pH 7 durchgeführt wurden, waren nach Reaktionsende (20-120 min) die Modellösungen klar und es konnte durch Filtration kein Präzipitat abgetrennt werden.

In Abbildung 30 ist der Kaliumumsatz im Filtrat in Abhängigkeit der Einflussgrößen pH-Wert (7-12) und P-Konzentration (1,95 – 12,7 mmol/l) dargestellt. Es wurde deutlich, dass der Kaliumumsatz im Filtrat sowohl bei pH-Werten < 9 , als auch bei pH-Werten > 11 abnahm. Damit ergibt sich ein enger Fällungsbereich, und wie aus der Abbildung hervorgeht, wird der Fällungsbereich durch eine Verlängerung der Reaktionszeit weiter reduziert, obwohl der Faktor Zeit laut DoE-Modell nicht signifikant war. Der Kaliumumsatz entwickelt sich dabei parallel zur P-Konzentration: steigt diese an, nimmt auch der Kaliumumsatz zu.

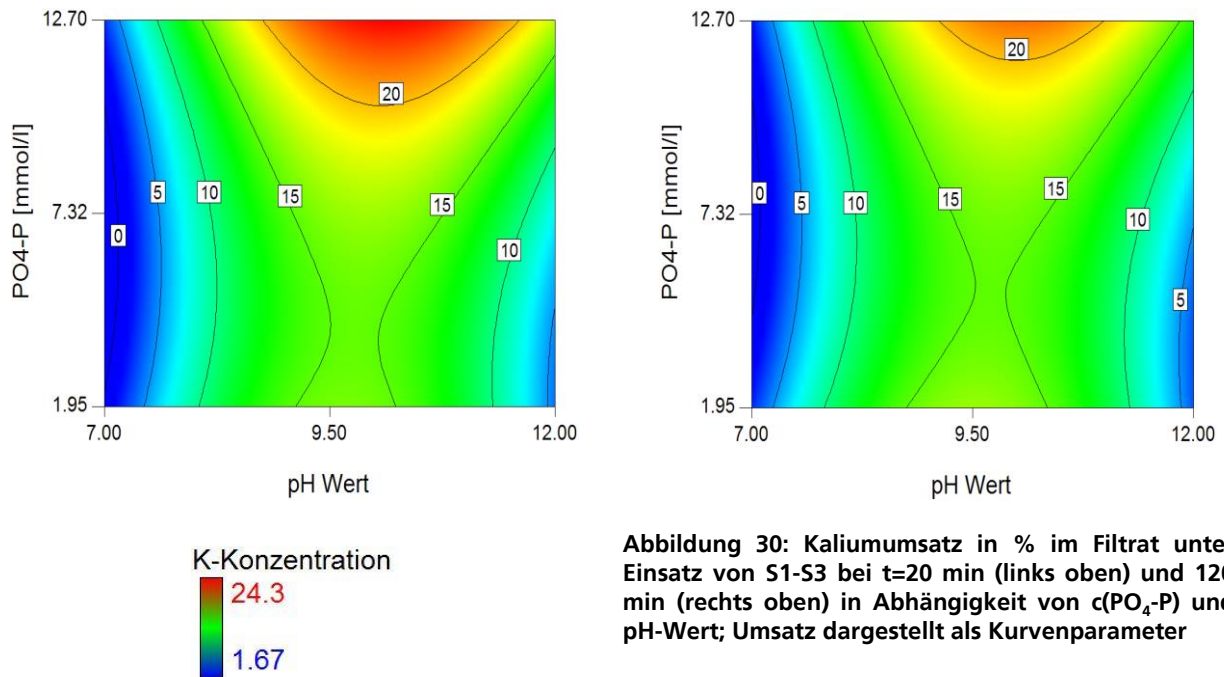


Abbildung 30: Kaliumumsatz in % im Filtrat unter Einsatz von S1-S3 bei t=20 min (links oben) und 120 min (rechts oben) in Abhängigkeit von $c(\text{PO}_4\text{-P})$ und pH-Wert; Umsatz dargestellt als Kurvenparameter

Links: Legende der Diagramme, Kaliumumsatz in %

Da Kalium mit molaren Verhältnissen von $\text{K} : \text{P} = 1 : 0,03\text{-}0,2$ überstöchiometrisch zu P vorlag, betrug der maximal erreichbare Umsatz an K – wenn alles Kalium als KMP ausgefallen wäre – entsprechend 3,25 bis 26,85%. Der höchste Kaliumumsatz mit 24,7% lag bei einem pH-Wert von 10,09, einer Reaktionszeit von 50 Minuten und $c(\text{P}) = 12,7$ mmol/l vor. Auch für den P-Umsatz im Filtrat lag laut DoE-Modell ein signifikanter Einfluss des pH-Wertes und der P-Konzentration bei Reaktionsbeginn vor (Tabelle 26), während die Zeit keinen signifikanten Einfluss aufwies.

Tabelle 26: ANOVA . Betrachtung der Einflussparameter auf den Phosphatumsatz

Faktor	F-Wert	p-Wert	Bemerkung
A-pH Wert	77,73	< 0.0001	signifikant
B-Phosphat	23,18	< 0.0001	signifikant
C-Zeit	0,016	0.8996	nicht signifikant

Hohe Phosphatumsätze über 90% konnten bei pH-Werten zwischen 9 und 11,5 erreicht werden, wobei auffiel, dass der Umsatz bei steigender P-Anfangskonzentration ebenfalls anstieg (Abbildung 31), während die Zeit keinen signifikanten Einfluss aufwies. Die Signifikanz der P-Konzentration auf den P-Umsatz ist offensichtlich, da mit steigender P-Konzentration auch mehr P umgesetzt werden kann. Da bei den pH-Werten zwischen 10 und 11 auch die Kaliumumsätze maximal sind, ist der hohe P-Umsatz durch das Vorhandensein idealer KMP-Fällungsbedingungen zu erklären.

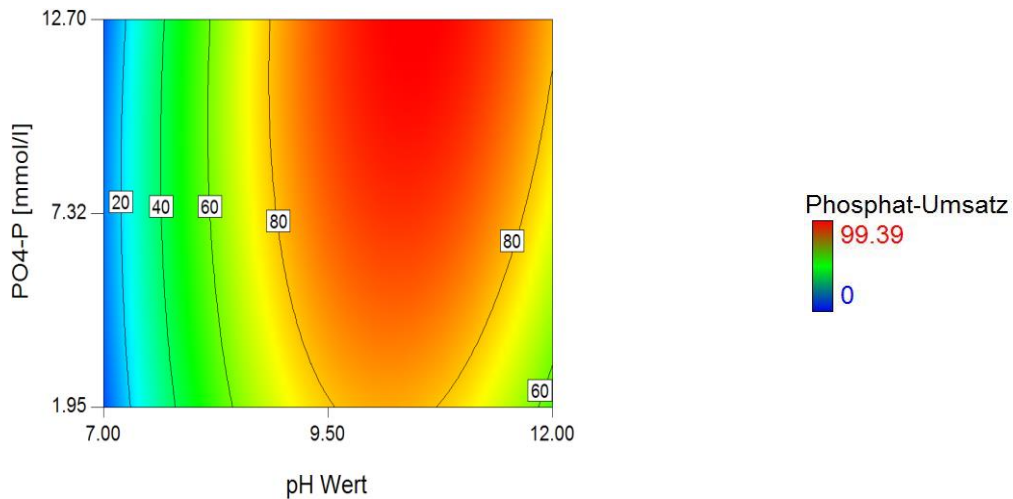


Abbildung 31: Phosphatumsatz als Kurvenparameter in% bei $t=120$ min (links, berücksichtigt wurden alle Modelllösungen), Legende des Diagramms (rechts)

Die Mikroskopieaufnahmen (Abbildung 32 und 33) zeigen, dass bei unterschiedlichen pH-Werten der Fällung verschiedene Kristallstrukturen vorlagen. Bei pH 9 konnten plättchenartige Kristalle identifiziert werden, während bei pH 11 nadelförmige dominierten.

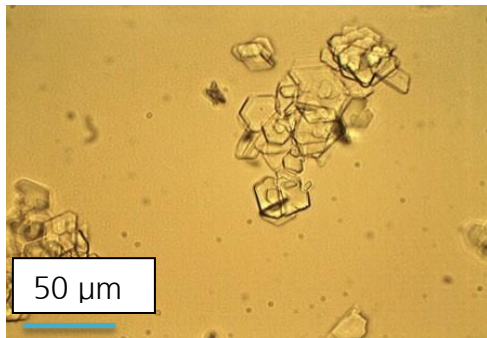


Abbildung 32: Plättchenartige MP-Kristalle (pH 9) bei $c(P)=12,7$ mmol/l und $t=120$ min

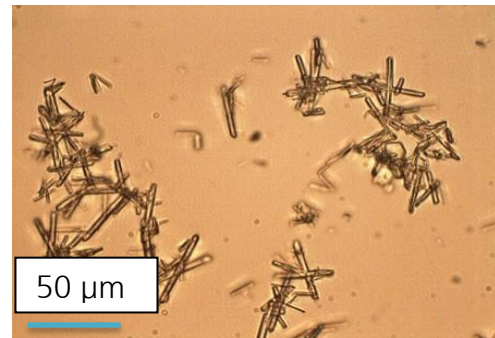


Abbildung 33: Nadelförmige KMP-Kristalle (pH 11) bei $c(P)=12,7$ mmol/l und $t=120$ min

REM-Aufnahmen der Kristalle (Abbildungen 34 und 35) bestätigten beide Modifikationen, zeigten aber auch, dass bei pH 11 zwei verschiedene Strukturen vorhanden sind.

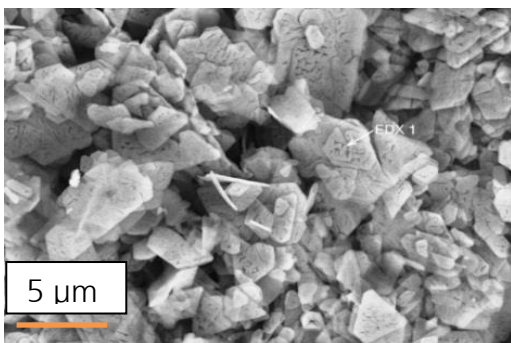


Abbildung 34: REM-EDX-Aufnahme der MP-Kristalle (pH 9)

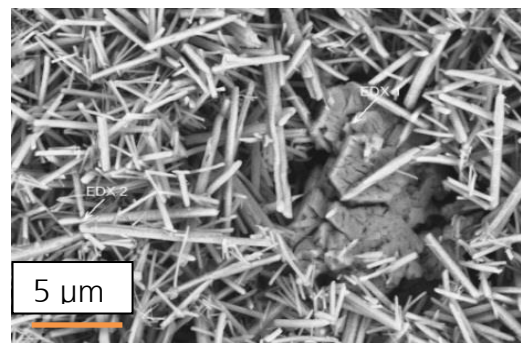


Abbildung 35: REM-EDX-Aufnahme der KMP-Kristalle (pH 11)

EDX-Analysen ergaben, dass nur die nadelförmigen Kristalle Kalium enthalten, die Plättchen wurden aufgrund ihrer ausschließlichen Zusammensetzung aus P und Mg als Magnesiumphosphat identifiziert. Der Kohlenstoffpeak weist auf das Bedampfungsmaterial Graphit der Probe hin, das zur Probenvorbereitung verwendet wurde.

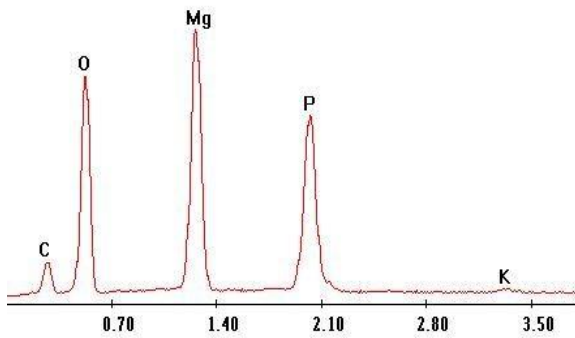


Abbildung 36: EDX-Aufnahme der bei pH 9 gebildeten Kristalle

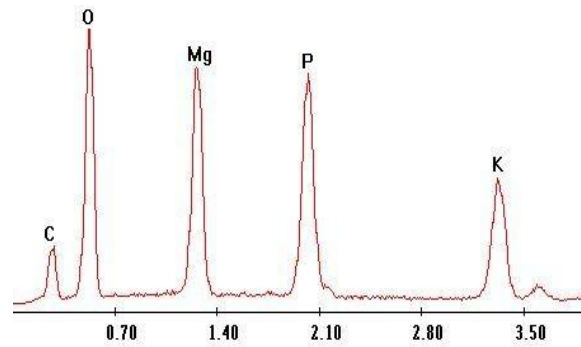


Abbildung 37: EDX-Aufnahme der bei pH 11 gebildeten nadelförmigen Kristalle

5.2. Modellierung der KMP-Fällung anhand von Modelllösungen

5.2.1. Thermodynamische Betrachtung der Fällung

Aufbauend auf den Grundlagen aus Abschnitt 4.2.1 wurde in EES ein thermodynamisches Modell entwickelt, das aus fünf miteinander verknüpften Teilen bestand: Massenbilanz der Elemente, Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten, chemisches Gleichgewicht, Ladungsbilanz der Lösung und Sättigungsgleichgewicht. Es sollte modelliert werden, bei welchen Reaktionsbedingungen eine optimale KMP-Fällung umgesetzt werden kann und welche Parameter den größten Einfluss auf die Fällung haben.

Um die Eindeutigkeit des EES-Modelles zu bestätigen, wurde es mit einem auf den gleichen Basisdaten aufbauenden Modell, das mit PHREEQC entwickelt worden war, verglichen (Tabelle 27). Dazu wurde anhand von S3_low [$c(\text{K})=90$ mmol/l, $c(\text{PO}_4\text{-P})=35,34$ mmol/l, $c(\text{NH}_4\text{-N})=7,11$ mmol/l und $c(\text{Ca})=1,27$ mmol/l] ein Nicht-Gleichgewichtszustand (NGZ, $SI \neq 0$) simuliert. Die Differenzen der berücksichtigten Größen SI- und pH-Wert beider Modelle waren sehr gering, so dass das thermodynamische Modell aus EES als Grundlage aller weiteren Modellierungen verwendet werden konnte.

Tabelle 27: Vergleich des thermodynamischen Modells aus EES mit PHREEQC anhand der Modelllösung S3_low

Variable	EES	PHREEQC	Differenz
<i>pH</i>	11.09	11.08	0.06%
<i>SI_{MH}</i>	2.98	2.96	0.68%
<i>SI_{HAP}</i>	16.15	16.15	0.00%
<i>SI_{KMP}</i>	2.95	2.94	0.20%
<i>SI_{MP}</i>	7.80	7.98	0.14%
<i>SI_{MAP}</i>	2.83	2.83	0.11%

Modellierung des Nicht-Gleichgewichtszustandes (NGZ)

Anhand des NGZ konnte ermittelt werden, welche Phasen potentiell ausfallen können. Dazu wurde der SI der jeweiligen Phase gegen den pH-Wert aufgetragen. Ein $SI > 0$ bedeutete dabei, dass die entsprechende Phase im Laufe der Reaktion bis zum Erreichen des Gleichgewichtes ausfallen konnte, verursacht durch Nukleation und nachfolgendes Kristallwachstum. Ein $SI < 0$ zeigte, dass die Lösung hinsichtlich dieser Phase zu keinem Zeitpunkt übersättigt ist und damit diese Komponente nicht ausfallen wird. Anhand einiger Fallbeispiele sollten die Haupterkennnisse aus dem thermodynamischen Modell für die NGZ geschlussfolgert werden. Es galt hierbei zu beachten, dass NGZ-Modelle keine Auskunft darüber geben, welche Phase tatsächlich ausfällt, sondern lediglich, in welchem pH-Bereich die Fällung stattfindet und welche Phasen hinsichtlich ihrer Thermodynamik bevorzugt würden.

a) System P-Mg-K

Laut dem thermodynamischen Modell war Magnesiumphosphat (MP) im hier untersuchten Konzentrationsbereich ein mögliches Nebenprodukt der KMP-Fällung, sein SI lag im relevanten pH-Bereich (10-12) über dem von KMP (Abbildung 38). Der modellierte ideale Bereich für eine Fällung von MP liegt dabei bei pH-Werten zwischen 10,97 und 11,66, der von KMP laut diesem Modell zwischen 11 und 12,5. Der plateauhafte Charakter des SI (MP) ist typisch für alle kristallinen Fällungsprodukte, die keine OH⁻-Ionen enthalten. Magnesiumhydroxid (MH) hat mit zunehmendem pH-Wert eine erhöhte Möglichkeit, gebildet zu werden, da die OH⁻-Ionen-Konzentration mit steigendem pH-Wert ebenfalls ansteigt.

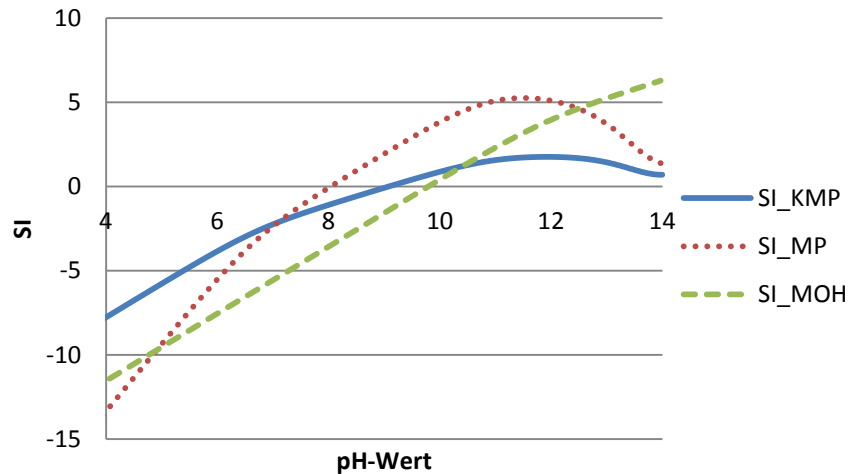


Abbildung 38: SI-Werte als Funktion des pH-Wertes für KMP, MP und MOH mit $c(K) = 90 \text{ mmol/l}$, $c(P)=35,34 \text{ mmol/l}$ und $c(Mg) = 49,47 \text{ mmol/l}$ (modifiziertes S3)

b) System P-Mg-K-Ca-NH₄

Es konnte mit diesem Modell gezeigt werden, dass das Potential einer dominierenden KMP-Fällung abnahm, je mehr um P konkurrierende Ionen in Lösung vorhanden waren (Abbildung 39). Ammonium präzipitierte als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) und Calcium als Hydroxylapatit (HAP). Die HAP-Bildung dominierte im Modell bereits ab pH-Werten von 5,4, verursacht durch sein geringes Löslichkeitsprodukt. MAP hat ein leicht geringeres Löslichkeitsprodukt als KMP, sein Fällungsmaximum lag im pH-Bereich von 9,5-10. Bei einem pH-Wert von 11 würde laut Modell demnach so lange HAP ausfallen, bis alles in Lösung befindliche Calcium mit P reagiert hätte, erst dann würden andere Fällungsreaktionen stattfinden, wie die Bildung von MP, MAP und KMP.

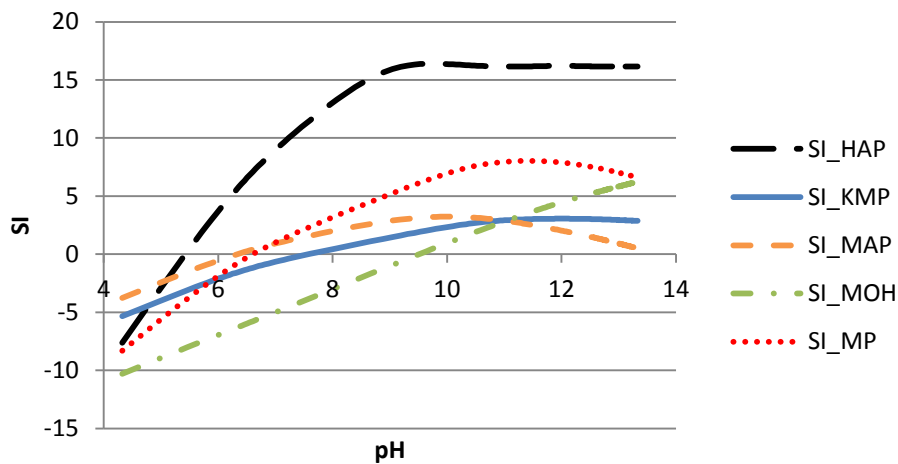


Abbildung 39: SI-Werte als Funktion des pH-Wertes für HAP, KMP, MAP, MOH, MP, erstellt mit den Daten S3_low

c) System P-Mg-K-Ca-NH₄-(Fe, Al, Zn, Cu)

Das bestehende Modell wurde mit in Gülle vorhandenen Metallionenkonzentrationen ergänzt, die Daten basieren auf Messwerten einer Schweinegülle aus konventioneller Tierhaltung (Tabelle 28). Die SI-Werte der sich potentiell bildenden Metallphosphate sind dabei dominanter als andere P-Phasen – mit Ausnahme des bereits diskutierten HAP (Abbildung 40). Auch hier liegt der Grund in hohen pK_{SP} -Werten, die die Metallphosphate thermodynamisch sehr stabil machen.

Tabelle 28: Zusammensetzung einer Schweinegülle aus konventioneller Tierhaltung

Element	Konzentration [mmol/l]
NH ₄ -N	310,30
PO ₄ -P	13,50
K	102,00
Ca	12,52
Mg	2,40
Cu	0,12
Zn	0,56
Fe	1,21
Al	0,38

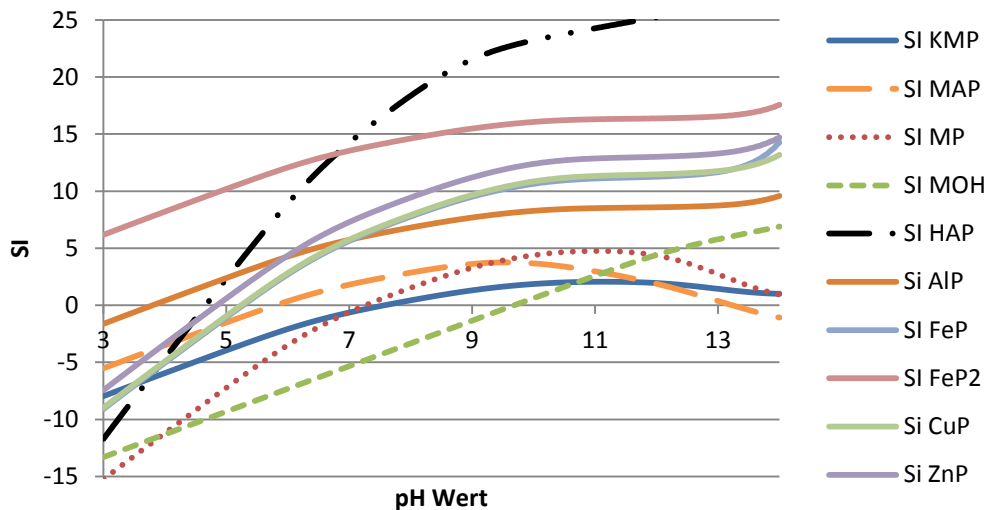


Abbildung 40: SI-Werte als Funktion des pH-Wertes für KMP, MAP, MP, MOH, HAP und alle Metallphosphatsalze, anhand der Daten aus Tabelle 29

Aus den drei möglichen Fällungsprozessen (System P-Mg-K und entsprechende Erweiterungen) ging hervor, dass KMP gefällt werden kann, jedoch im Vergleich zu anderen Phosphatsalzen nicht dominierend. Der optimale Fällungsbereich für KMP lag laut den Modellen bei einem pH-Wert von 11 und bestätigte damit die Ergebnisse zur Ermittlung des pH-Fällungsbereiches (Abschnitt 5.1).

Modellierung des Gleichgewichtszustandes (GGZ)

Es konnte festgestellt werden, dass KMP dann als stabiles Produkt einer Fällungsreaktion vorlag, wenn laut Modell die Konzentrationen an Ammonium und Calcium in Lösung sehr gering waren.

In wässrigen Lösungen herrscht dann Gleichgewicht für eine feste Phase, wenn deren $SI=0$. Vorher positive SI -Werte sorgten dann für eine Fällung der Substanz. Mit den Modelllösungen S1, S3 und S3_low wurden im Modell die in Tabelle 29 aufgeführten Salze betrachtet, eine fehlende Angabe in der Tabelle bedeutet, dass das entsprechende Salz nicht gebildet wurde. Der pH-Werte wurde aufbauend auf den bekannten Ergebnissen ausschließlich zwischen 10,5 und 11,5 variiert.

Tabelle 29: Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen für die Modelllösungen S1, S3 und S3_low in Abhängigkeit des pH-Wertes

S1	pH = 10,5		pH = 11,0		pH = 11,5	
	mmol	Massen-%	mmol	Massen-%	mmol	Massen-%
HAP	0,25	3,35	0,25	3,49	0,25	0,89
KMP	-	-	-	-	-	-
MAP	5	63,08	-	-	-	-
MP	-	-	-	-	-	-
MOH	2,5	33,57	6,9	96,51	28,01	99,11

S3	pH = 10,5		pH = 11,0		pH = 11,5	
	mmol	Massen-%	mmol	Massen-%	mmol	Massen-%
HAP	2,21	4,23	2,21	3,99	2,21	3,17
KMP	-	-	-	-	-	-
MAP	28,37	54,41	28,37	51,22	28,37	40,8
MP	-	-	-	-	-	-
MOH	21,56	41,35	24,8	44,78	38,94	56,01

S3_low	pH = 10,5		pH = 11,0		pH = 11,5	
	mmol	Massen-%	mmol	Massen-%	mmol	Massen-%
HAP	0,25	1,37	0,25	0,51	0,25	0,51
KMP	-	-	22,14	44,59	-	-
MAP	3,06	16,43	1,53	3,09	-	-
MP	15,59	82,2	-	-	-	-
MOH	-	-	25,73	51,81	49,45	99,49

Es wurde deutlich, dass in Lösung befindliches Calcium vollständig als Hydroxylapatit gefällt wurde, unabhängig von anderen vorhandenen Ionen. Vergleicht man die Ergeb-

nisse der GGZ mit denen der NGZ, so war der hohe SI von HAP ausschlaggebend für dessen Bildung. Im Falle von S1 konnte gezeigt werden, dass - obwohl Kalium in deutlichem Überschuss zu Ammonium in Lösung war - MAP gebildet wurde, da dies bei einem pH-Wert von 10,5 thermodynamisch stabiler war. Verbliebenes Magnesium in Lösung bildete MOH, da kein P mehr vorhanden war.

Der GGZ von S3 zeigte ein ähnliches Verhalten: es wurde pH-Wert unabhängig alles Calcium als HAP gefällt, während die sich bildende Menge von MAP mit steigendem pH-Wert zu Gunsten von MOH abnahm. KMP wurde aufgrund des hohen Ammoniumüberschusses nicht gebildet.

Lediglich im Fall S3_low konnte bei pH 11 KMP als feste Phase modelliert werden, hier waren die Konzentrationen an Ammonium (7 mmol) und Calcium (1mmol) sehr gering, so dass bei pH 10,5 Magnesiumphosphat entstand. MP wurde bei pH 11 zugunsten von KMP nicht mehr gefällt, so dass KMP neben MOH die dominierende Phase bildete.

Die Validierung des thermodynamischen Modells erfolgte ebenfalls anhand der in Tabelle 29 erwähnten Konzentrationsangaben. Die pH-Werte, die nach 7 Tagen im Filtrat gemessen wurden, entsprachen dabei in etwa den modellierten pH-Werten des Gleichgewichtszustandes (Tabelle 30), was die Aussagekraft des Modells weiter erhöhte.

Tabelle 30: pH-Werte der GGZ für S1-S3_low

Experiment	pH-Wert gemessen	pH Wert modelliert	Abweichung [%]
S1	9,05	9,21	1,77
S3	8,64	8,77	1,50
S3_low	7,11	6,90	2,95

5.2.2. Ermittlung eines Löslichkeitsproduktes von KMP

Das EES-Modell zur Bestimmung einer Löslichkeitskonstante für KMP wurde mit drei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen von K, P und Mg entwickelt, bei denen laut Modell ausschließlich KMP als feste Phase im Gleichgewicht vorlag. In Tabelle 31 sind die Verhältnisse und die daraus resultierenden Massen an KMP im GGZ aufgeführt.

Tabelle 31: Konzentrationen zur Ermittlung eines K_{sp} von KMP

n (K) [mol/l]	n (Mg) [mol/l]	n (P) [mol/l]	n (KMP) [mol]	m (KMP) [g]
0,4	0,005	0,001	0,0007767	0,207
0,5	0,01	0,01	0,00943	2,513
0,6	0,05	0,05	0,04943	13,17

Mathematische Funktion des K_{sp}

Die entwickelte Funktion berücksichtigte im Gegensatz zu der von Ohlinger entwickelten Funktion [60] nicht nur Werte der Flüssigphase (K, Mg, P), sondern ebenfalls die Masse des gebildeten Produktes KMP. Die gemessenen Werte wurden mit vom Modell angenommenen Gleichgewichtskonzentrationen verglichen (rot markiert, z.B. $m(\text{KMP})_{\text{ass}[i]}$). Aus der Differenz zwischen gemessener und angenommener Masse wurde ein Fehler ermittelt ($\text{error}[i]$), dessen Funktion gegen definierte K_{sp} -Werte aufgetragen wird (Abbildung 41 und Abbildung 42):

$n(\text{K}_2\text{SO}_4)[i] =$	0,4	<u>Einwaage Chemikalien in mol</u>
$n(\text{MgCl}_2)[i] =$	0,005006	"
$n(\text{Na}_3\text{PO}_4)[i] =$	0,0010013	"
$n(\text{NaOH})[i] =$	0	"
$m(\text{KMP})_{\text{meas}[i]} =$	0,3128	<u>Messwert Niederschlag in g</u>
$m(\text{Mg})_{\text{meas}[i]} =$	0,0939	<u>Messwert Filtrat in g</u>
$m(\text{K})_{\text{meas}[i]} =$	27,338	"
$m(\text{P})_{\text{meas}[i]} =$	0,00382	"
$\text{error}[i] = [m(\text{KMP})_{\text{meas}[i]} - m(\text{KMP})_{\text{ass}[i]}]^2 + [m(\text{Mg})_{\text{meas}[i]} - m(\text{Mg})_{\text{ass}[i]}]^2 + [m(\text{K})_{\text{meas}[i]} - m(\text{K})_{\text{ass}[i]}]^2 + [m(\text{P})_{\text{meas}[i]} - m(\text{P})_{\text{ass}[i]}]^2$		
mit $[i] = 1$ (Beispiel)		
$\sum \text{error} = \sum \text{error}[i]$		<u>in Abhängigkeit eines variierenden i mit verschiedenen Massen (meas)</u>

Abbildung 41: Ausschnitt aus dem Programmcode zur Ermittlung des K_{sp} (KMP)

Die Summe der Fehler aus den jeweiligen Experimenten wurde dann gegen ein variables Löslichkeitsprodukt aufgetragen, das Minimum dieser Funktion definierte die neue Konstante. Ein Beispiel einer Funktion ist in Abbildung 42 dargestellt.

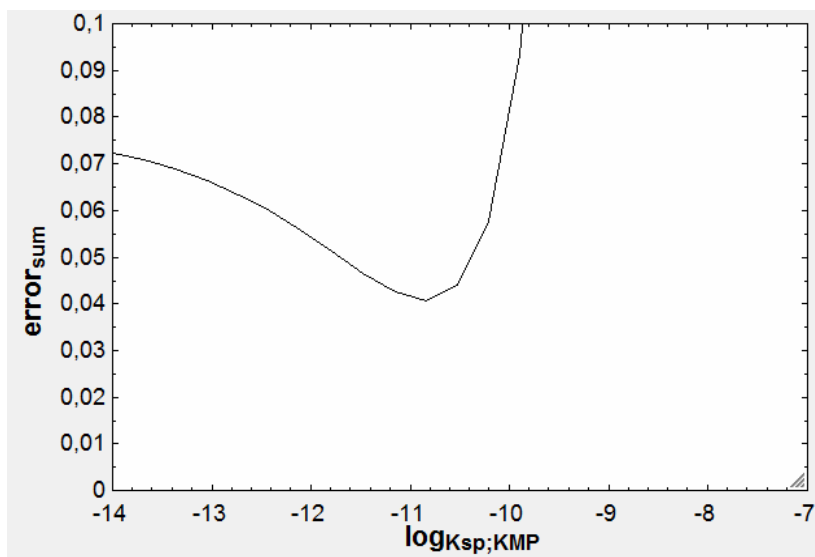


Abbildung 42: error_sum aufgetragen gegen das K_{sp} von KMP, Minimum der Funktion bei -10,84

Mit der in EES enthaltenen „MIN/MAX-Funktion“ konnten die Werte für K_{sp} -KMP aus den jeweiligen Diagrammen ermittelt werden. Dabei wurden unterschiedliche Werte für die Funktion des K_{sp} berücksichtigt, um deren jeweiligen Einfluss auf die Funktion zu ermitteln. Die Funktion basierte auf dem Wert der Masse von KMP ($m(\text{KMP})$) sowie den Konzentrationen von Kalium, Magnesium und Phosphat im Filtrat. Je nach Berücksichtigung in der Funktion bzw. deren bewusstes Auslassen, ergaben sich unterschiedliche pK_{sp} -Werte (Tabelle 32). Der pK_{sp} -Wert 7,9 setzte sich beispielsweise aus den Werten für gebildetes KMP ($m(\text{KMP})$) und der Rest-Konzentration von Kalium im Filtrat ($c(\text{K})$) nach 4 Wochen Reaktionszeit zusammen. So zeigte sich, dass die alleinige Berücksichtigung von gefällttem Produkt und der Kaliumkonzentration im Filtrat einen wesentlich geringeren pK_{sp} -Wert ergab, als bei Berücksichtigung der Werte für Mg und P im Filtrat.

Tabelle 32: Mit EES ermittelte pK_{sp} -Werte für KMP in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der entsprechenden Messwerte für $m(\text{KMP})$ und der Filtratkonzentrationen

Dauer	Berücksichtigte Werte der mathematischen Funktion				pK_{sp}
	$m(\text{KMP})$	$c(\text{K})$	$c(\text{Mg})$	$c(\text{P})$	
4 Wochen	x	x	x	x	10,17
	x	-	x	x	10,29
	x	x	-	-	7,9
	x	-	-	-	10,84
11 Wochen	x	x	x	x	9,5
	x	-	x	x	8,8
	x	x	-	-	7,9
	x	-	-	-	8,9

Die Werte der zweiten Versuchsreihe mit einer Reaktionszeit von 11 Wochen lagen dabei alle deutlich unter denen mit 4 Wochen Reaktionszeit, wobei die Werte der ersten Versuchsreihe (4 Wochen) näher an den bekannten pK_{sp} -Werten der Literatur lagen (Taylor: pK_{sp} (KMP) = -10,64). Die große Bandbreite der Konstanten wird in Abschnitt 6.2 ausführlich diskutiert.

5.2.3. Kinetische Betrachtung der Fällung

Überprüfung der Massenbilanzen

Das kinetische Modell für die KMP-Fällung musste gewährleisten, dass die Summe aller festen Phasen die Gesamtkonzentration eines Ions im System nicht übersteigt. Es wurde für alle beteiligten Ionen eine Massenbilanz über einen definierten Reaktionszeitraum von 100 Minuten erstellt, anhand der Konzentrationen von S3_low [$c(K)=90$ mmol/l, $c(PO_4-P)=35,34$ mmol/l, $c(NH_4-N)=7,11$ mmol/l und $c(Ca)=1,27$ mmol/l] und einem pH-Wert von 11 (Abbildung 43, am Beispiel von P).

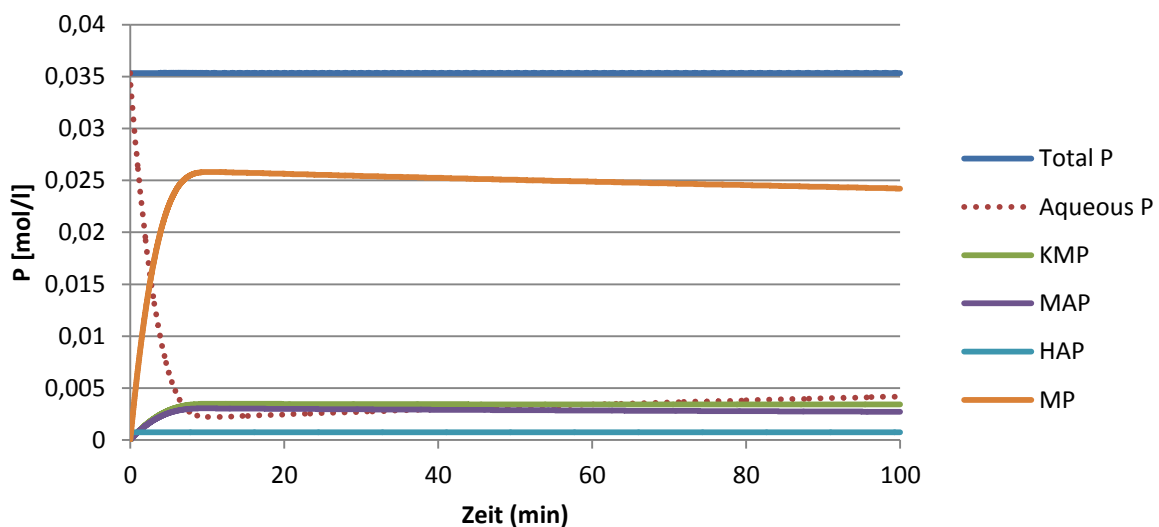


Abbildung 43: $c(P)$ als Funktion der Zeit in verschiedenen Verbindungen

Ein quasi-stationärer Zustand wurde innerhalb der ersten 10 Minuten erreicht, wobei sich MP im Laufe des Reaktionsverlaufes wieder geringfügig löste. Da gleichzeitig die Konzentration von gelöstem P wieder anstieg, deutete dies darauf hin, dass die SI-Werte unter 0 sanken und die gebildeten Salze aufgelöst wurden. Da dies nur bei MP der Fall war, muss Magnesiumphosphat demzufolge das instabilste der berücksichtigten Salze sein.

pH-Wert

Wie aus Abschnitt 5.1 hervorging, ist die KMP-Fällung pH-Wert abhängig. Das kinetische Modell musste berücksichtigen, wie sich entsprechende pH-Wert-Änderungen im Laufe der Reaktion auf die Fällung auswirkten (Abbildung 44). Der pH-Wert wurde auf einen Wert von 11 eingestellt, bzw. ohne Einstellung den Einflüssen der Reaktion ausgesetzt. Wurde der pH-Wert nicht konstant gehalten, stieg die Kalium-Konzentration in Lösung im Laufe des Reaktionsverlaufes an. Da Kalium ausschließlich als KMP gefällt werden konnte, bedeutete der Kaliumanstieg eine Auflösung von KMP-Kristallen im Laufe der Reaktion. Dabei war es unerheblich, ob der pH-Wert anstieg, oder sank. In beiden Fällen sank die Triebkraft der Fällungsreaktion (der Sättigungsindex) und es wurden verstärkt MOH (pH >11), bzw. MP und MAP (pH <9) gebildet.

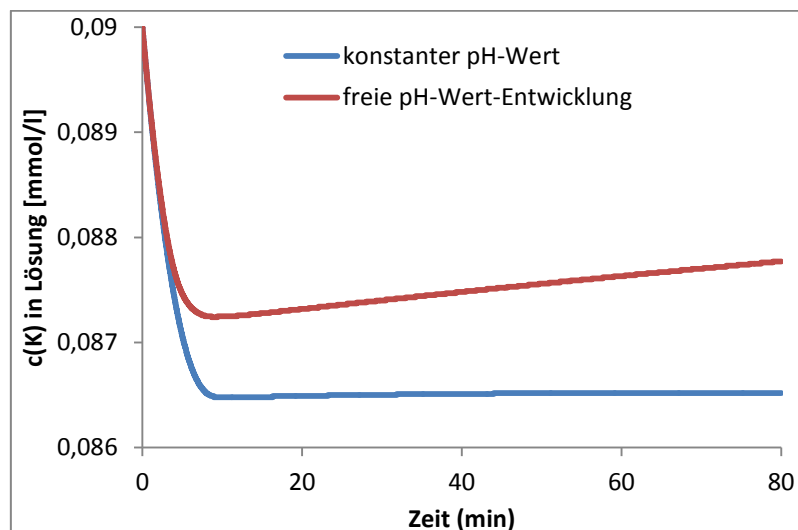


Abbildung 44: $c(K)$ als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen pH-Regelinstellungen, modelliert mit S3_low

Magnesiumkonzentration

Die realen Medien Gülle und Gärrest enthalten Magnesium in unterschiedlichen Konzentrationen. Es wurde modelliert, wie sich die KMP-Fällung auswirkt, sollte Magnesium nicht zu dosiert werden, sondern direkt zu Beginn der Reaktion vorhanden sein. Für das Modell wurde eine Magnesiumkonzentration von 49 mmol/l angenommen. Für die P-Rückgewinnung war Magnesium, das zu Beginn der Fällung in Lösung war, von Vorteil (Abbildung 45), für die Rückgewinnung von KMP war anfänglich vorhandenes Magnesium von Nachteil – MP zeigte bei einem pH-Wert von 11 eine höhere Wahrscheinlichkeit auszufallen als KMP (Abbildung 46). Je niedriger die anfängliche Magnesiumkonzentration, desto geringer war auch die Auswirkung auf die KMP-Fällung.

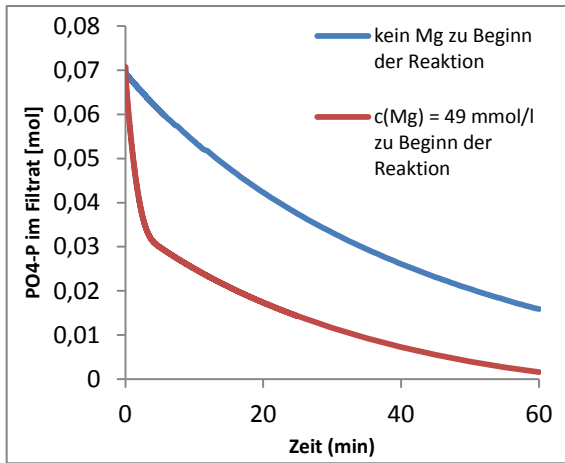


Abbildung 45: $c(P)$ als Funktion der Zeit in Abhängigkeit verschiedener Mg-Konzentrationen

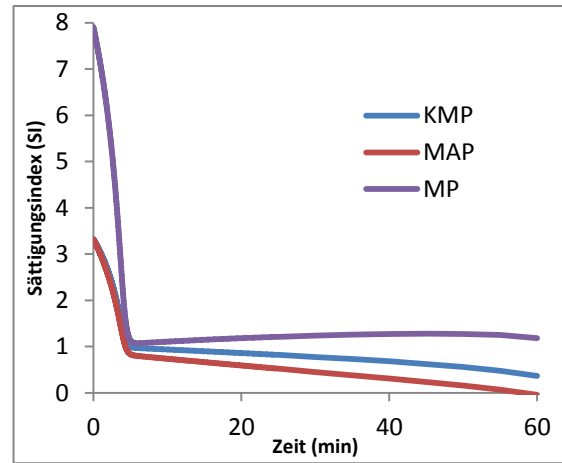


Abbildung 46: SI als Funktion der Zeit bei $c(Mg)=49$ mmol/l bei $t=0$

Validierung

Anhand von fed-batch-Versuchen wurde das entwickelte kinetische Modell zur KMP-Fällung getestet. Der Geschwindigkeitskoeffizient (k) für KMP wurde schrittweise erhöht, bis Modell und Versuchsergebnisse innerhalb einer Toleranz von $\pm 5\%$ übereinstimmten (Abbildung 47).

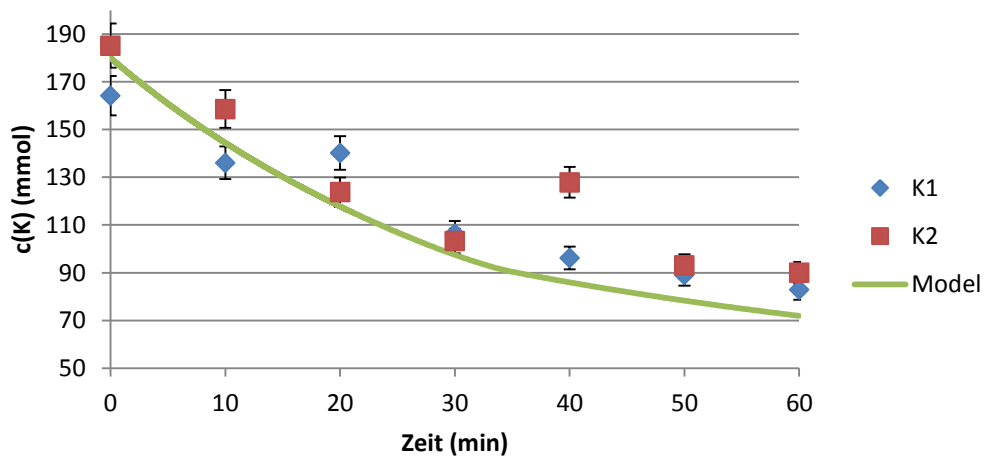


Abbildung 47: $c(K)$ als Funktion der Zeit mit K1 (S3_low, pH 10) und K2 (S3_low, pH 11)

Das Modell konnte eine entsprechende Genauigkeit bei einer dreifach höheren Geschwindigkeitskonstanten k erreichen als die der anderen Verbindungen MAP, MP und HAP. Weiterhin wurde deutlich, dass die Bildungsgeschwindigkeit von KMP im Laufe der Zeit abnahm und weniger Kalium umgesetzt werden konnte. Das vollständige kinetische Modell ist in Anhang 5 dargestellt. Es enthält die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Ergänzungen zu dem thermodynamischen Modell der KMP-Fällung.

5.3. Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Modelllösungen

5.3.1. Einfluss von Fremdionen auf die chemische KMP-Fällung - Validierung des thermodynamischen Modells

Ziel dieser Versuchsreihe war es, den Einfluss von Calcium und Ammonium auf die KMP-Fällung zu untersuchen. Anhand der Auswertung aller Versuche mit Design Expert wurde festgestellt, dass beide Ionen einen signifikanten Einfluss auf die KMP-Fällung haben (Tabelle 33):

Tabelle 33: ANOVA - Betrachtung der Einflüsse von Calcium und Ammonium auf die KMP-Fällung

Faktor	F-Wert	p-Wert	Bemerkung
Calcium	28,05	< 0,0011	signifikant
Ammonium	2010	< 0,0001	signifikant

Einfluss von Calcium auf die KMP-Fällung

Beim Ansetzen der Lösungen (Konzentrationen laut Tabelle 20) fiel ein weißer Niederschlag aus, der durch seine molare Zusammensetzung als HAP identifiziert wurde. Um die Fällung vor Reaktionsbeginn zu verhindern, wurde der pH Wert der Lösung nach Na_3PO_4 -Zugabe durch 1 M HCl von 11,9 auf 6,0 reduziert und erst dann Calcium zugeführt. Die Erhöhung des pH-Wertes auf 11 erfolgte im Anschluss. So sollte untersucht werden, ob sich die hohe Übersättigung im System hinsichtlich HAP auch auf die tatsächliche Produktzusammensetzung auswirkt. Der pH-Wert wurde während der Reaktion mit 10M NaOH konstant bei pH 11 gehalten.

Es wurden drei verschiedene Calciumkonzentrationen (1,27; 6,16 und 11,05 mmol/l) bei jeweils drei unterschiedlichen $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentrationen (1,67; 18,51 und 35,34 mmol/l) untersucht. $\text{PO}_4\text{-P}$ wurde bei allen Experimenten zu 99% umgesetzt, Calcium wurde in den Versuchen, in denen P überschüssig vorlag, ebenfalls zu 99% umgesetzt. Bei $c(\text{Ca}) = 6,16 \text{ mmol/l}$ und $c(\text{P}) = 1,67 \text{ mmol/l}$ wurde Calcium zu 75% umgesetzt und bei $c(\text{Ca}) = 11,05 \text{ mmol/l}$ und $c(\text{P}) = 1,67 \text{ mmol/l}$ zu 63,2%. Aufgrund hoher Verdünnungsfaktoren schwankten die Ergebnisse der Kaliumkonzentrationen stark, eine eindeutige Aussage über den K-Umsatz konnte daher nicht getroffen werden. Die entstandenen Präzipitate wurden in Säure gelöst und analysiert. Dargestellt sind die prozentualen Molanteile

von Ca und K im Präzipitat, die Fehler lagen im Mittel bei 0,8Mol-% für Calcium und bei 1,0Mol% für Kalium (Set 1 – Set 3, Abbildung 48).

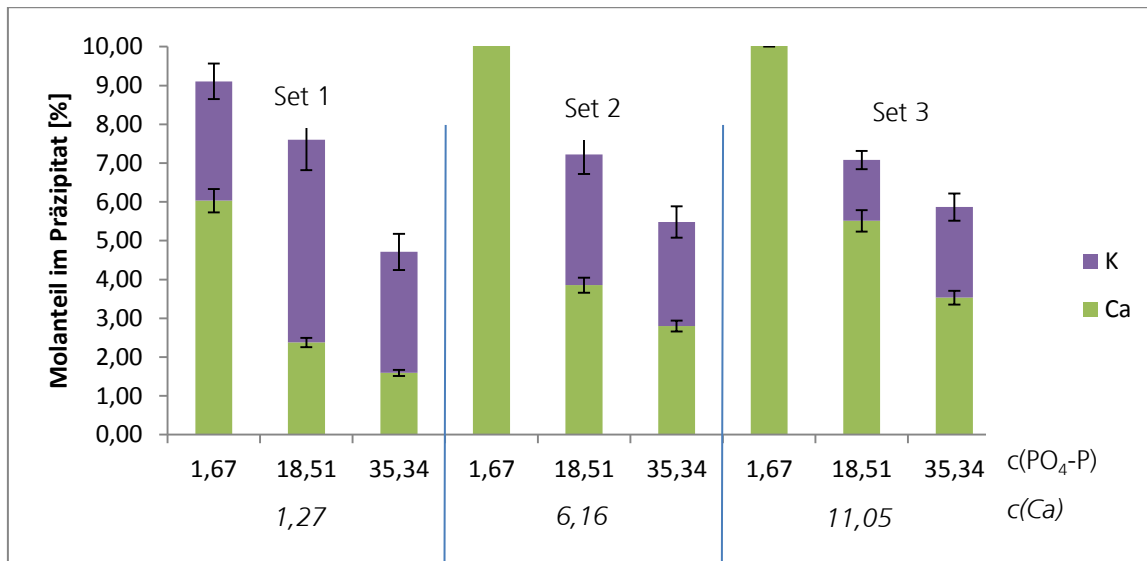


Abbildung 48: Einfluss von Calcium auf die KMP-Fällung in Abhängigkeit verschiedener P-Konzentrationen (pH 11, t= 60 min, Werte der X-Achse in mmol/l)

In Set 1 lag die Konzentration von Ca mit 1,27 mmol/l unter der von P mit 1,67 mmol/l, so dass die Kaliumkonzentration mit 90 mmol eine hohe Übersättigung hinsichtlich KMP ausübte. Der Calciumanteil im Produkt sank mit steigender Phosphatkonzentration, was auf die zunehmende Bildung weiterer P-Salze hindeutet. In Set 2 und Set 3 lag die Calciumkonzentration bei zwei Fällen über der von Phosphat, so dass alles P als HAP gefällt wurde und kein KMP entstehen konnte. Das thermodynamische Modell bestätigte diese Annahme, dass Calcium vollständig gefällt wird.

Einfluss von Ammonium auf die KMP-Fällung

Bei einem pH-Wert von 11 lag das Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht zu 94% auf der Ammoniakseite, das dann als Gas aus der Lösung entwich bzw. dort physikalisch gelöst vorlag.

Es wurden drei verschiedene Ammoniumkonzentrationen (7,74; 93,17 und 178,6 mmol/l) bei je drei unterschiedlichen P-Konzentrationen (1,67; 18,51 und 35,34 mmol/l) in der Lösung untersucht. Der Umsatz von P lag bei den Versuchen mit $c(P) = 1,67$ mmol/l zwischen 90 und 92%, während alle anderen Versuche einen vollständigen P-Umsatz aufwiesen. Der Ammoniumumsatz lag aufgrund der im Vergleich zur P-Konzentration hohen NH_4 -N-Konzentrationen deutlich unter dem Phosphatumsatz (Tabelle 34).

Tabelle 34: Ammoniumumsatz über den gesamten Reaktionsbereich (pH 11, t=60 min)

Anfangskonzentration		Umsatz NH ₄ -N	
c(P) [mmol/l]	c(N) [mmol/l]	[%]	[mmol/l]
1,67	7,74	0,40	0,031
	93,17	0,80	0,745
	178,6	0,57	1,014
18,51	7,74	10,02	0,775
	93,17	9,99	9,303
	178,6	4,64	8,288
35,34	7,74	15,65	1,210
	93,17	23,14	21,552
	178,6	14,27	25,473

Zusätzlich wurden die Präzipitate auf ihre Zusammensetzung untersucht. Dargestellt sind die prozentualen Molanteile von Ammonium und Kalium (Abbildung 49).

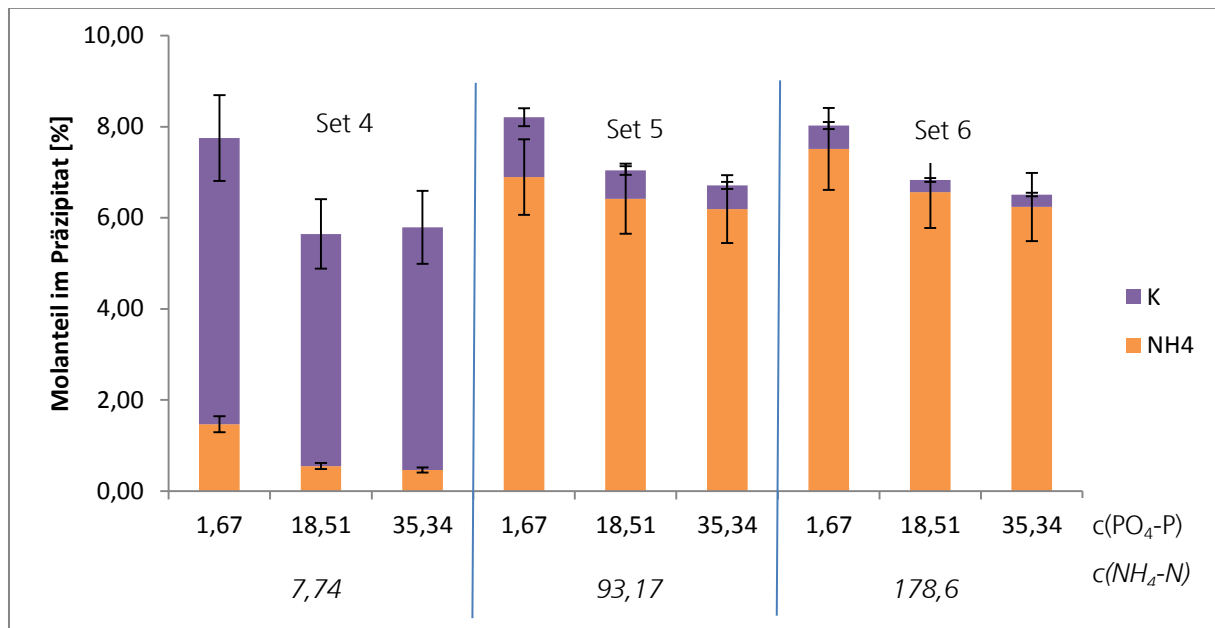


Abbildung 49: Einfluss von Ammonium auf die KMP-Fällung, in Abhängigkeit verschiedener P-Konzentrationen (pH 11, t= 60 min, Werte der X-Achse in mmol/l)

Ammonium, das in Gülle und Gärresten in weit höheren Konzentrationen als Calcium enthalten ist ($n(\text{NH}_4\text{-N}) : n(\text{Ca}) = 4\text{-}16 : 1$), hat einen weniger dominanten Einfluss auf die KMP-Fällung als Calcium – auch weil über 90% des Ammoniums in Ammoniak umgewandelt worden sind. Ammoniak reagiert somit nicht mehr, sondern entweicht entweder als Gas aus der Lösung oder ist physikalisch gelöst. In Set 4 ($c(\text{NH}_4\text{-N}) = 7,74$ mmol/l) konnte ein höherer K-Anteil im Niederschlag bestimmt werden, als in Set 2 mit $c(\text{Ca}) = 6,16$ mmol/l. In Set 5 und 6, mit $c(\text{NH}_4\text{-N}) > c(\text{K})$, konnte für jeden Versuch Kalium im

Präzipitat nachgewiesen werden, was bei den Versuchen in Set 2 und 3 mit $c(\text{P}) = 1,67$ mmol/l nicht der Fall war. Da die Löslichkeitskonstanten von MAP und KMP nur gering unterschiedlich sind, lagen die Übersättigungsverhältnisse nicht so deutlich auf der Seite des MAP, als dass eine KMP-Fällung vollständig inhibiert worden wäre. Im thermodynamischen Modell lagen beide SI-Werte bei ca. 2,3.

Gemeinsamer Einfluss von Calcium und Ammonium auf die KMP-Fällung (pH 11)

Die in den vorherigen Versuchen einzeln betrachteten Einflüsse von Calcium und Ammonium wurden nun kombiniert, so dass drei Ammonium- und Calciumkonzentrationen bei drei unterschiedlichen Phosphat-P Konzentrationen miteinander verglichen wurden. Bei allen Versuchen wurde $\text{PO}_4\text{-P}$ vollständig umgesetzt, die Umsätze an Calcium und Ammonium beeinflussten sich gegenseitig (Abbildung 50 und Abbildung 51). Bei geringen Ammoniumkonzentrationen konnten 100% Ca umgesetzt werden, mit Zunahme des Ammoniumgehaltes wurden noch 70% Ca umgesetzt.

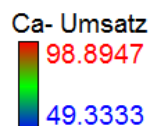
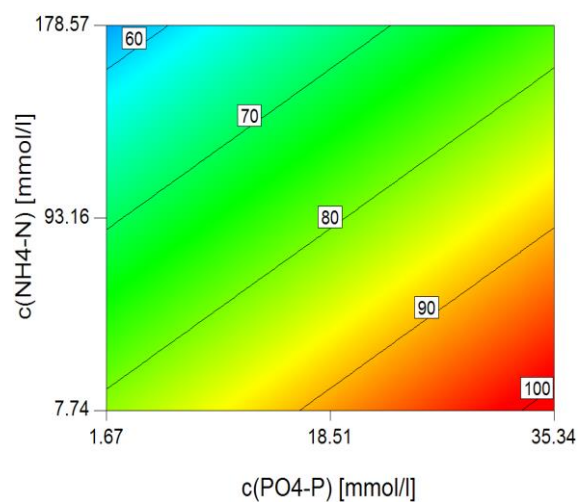


Abbildung 50: Calciumumsatz im Filtrat in Abhängigkeit der Ammoniumkonzentration als Kurvenparameter; pH 11 und $c(\text{Ca}) = 6,16$ mmol/l

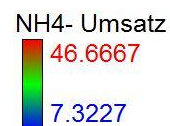
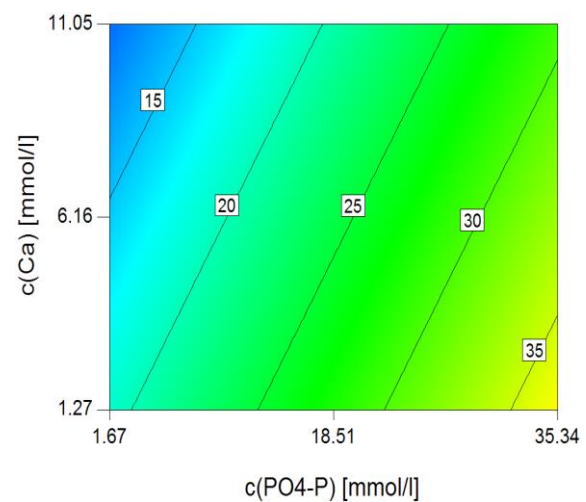


Abbildung 51: Ammoniumumsatz im Filtrat in Abhängigkeit der Calciumkonzentration als Kurvenparameter; pH 11 und $c(\text{NH}_4) = 93,14$ mmol/l

In (Abbildung 52) ist der prozentuale Kaliumanteil im Präzipitat in Abhängigkeit der Calcium- (Y-Achse) und Ammoniumkonzentration (X-Achse) dargestellt. Es wurde festgestellt, dass der K-Molanteil bei 11,05 mmol/l Ca bzw. 32,14 mmol/l $\text{NH}_4\text{-N}$ identisch bei 3 mol% liegt, so dass bestätigt werden konnte, dass Calcium einen größeren Einfluss auf eine Minderung der KMP-Fällung hat als Ammonium. Im Vergleich zum modellierten

Gleichgewichtszustand (siehe Abschnitt 5.2.1) der entsprechenden Ionenverhältnisse weichen die Ergebnisse der Validierung davon ab; die Diskussion dazu erfolgt in Abschnitt 6.3.1.

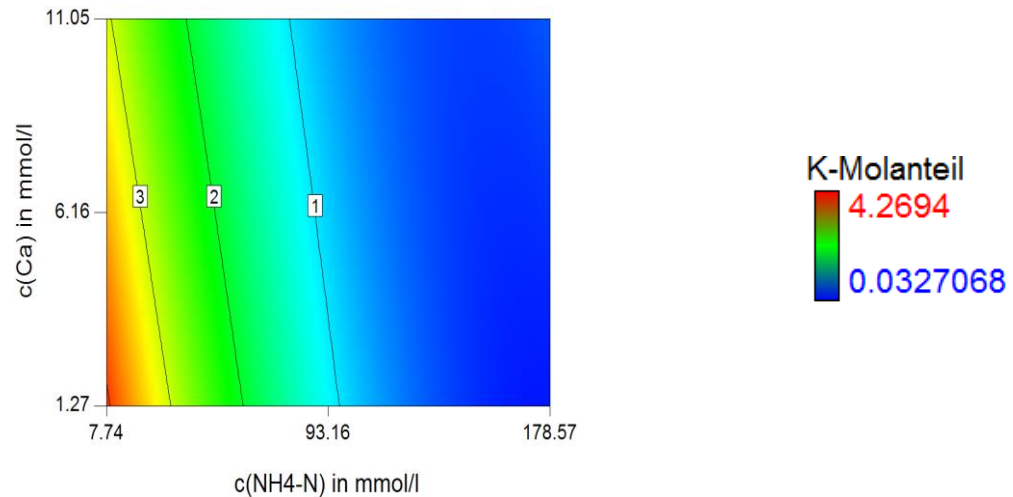


Abbildung 52: Kaliumanteil im Präzipitat in mol% als Kurvenparameter, in Abhängigkeit der Calcium- und Ammoniumkonzentration (pH 11, $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 35,34$ mmol/l)

Zusammenfassung

Mit diesen Daten konnte das thermodynamische Modell bestätigt werden: Calcium wurde unabhängig von der Konzentration anderer Ionen direkt als HAP gefällt, so dass – je nach Verhältnis von Ca:P – kein Phosphat mehr für eine weitere Nährstofffällung zur Verfügung stand.

Bei pH 11 lag über 90% des Ammonium-N als Ammoniak vor, es konnte nur noch ein geringer Teil mit P reagieren und MAP fällen.

Der gemeinsame Einfluss beider Ionen reduzierte den Anteil von Kalium im Produkt noch weiter: es wurden verstärkt MAP und HAP gebildet, was auch aus den mikroskopischen Aufnahmen deutlich wurde (Abbildung 53). Die beiden oberen Abbildungen zeigen den jeweiligen singulären Einfluss von Calcium (a) bzw. Ammonium (b). In beiden Abbildungen sind wenig nadelförmige Strukturen erkennbar, hingegen amorphes Material in (a), was auf HAP hindeutete [157], sowie die typischen x-förmigen Kristalle für MAP (b) [158]. Das untere Bild (c) zeigt ein gemischtes Produkt, in dem sowohl amorphe Strukturen als auch vereinzelt MAP- und KMP-Kristallstrukturen erkennbar waren.

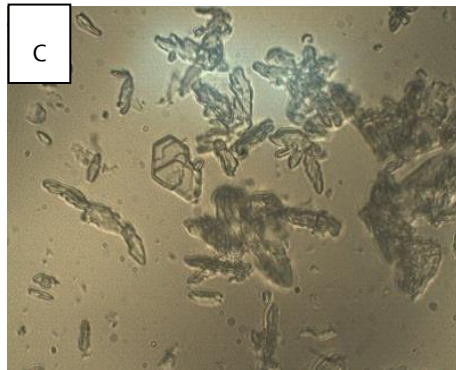
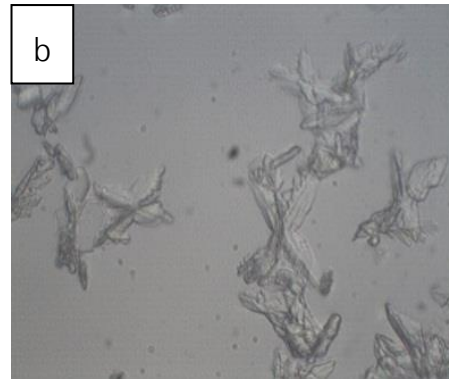
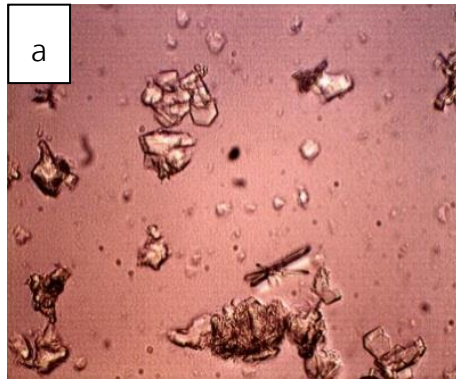


Abbildung 53: mikroskopische Aufnahmen der jeweiligen Präzipitate. a) KMP-Nadeln und plättchenartige HAP-Kristalle, b) typische X-Form von MAP-Kristallen, c) Gemisch aus zahlreichen Kristallformen (Maßstab: 1:40)

5.3.2. Einfluss von Fremdionen auf die Mg-Freisetzung

Es sollte festgestellt werden, ob die Magnesiumfreisetzung an der Opferanode durch die Anwesenheit weiterer Ionen wie Kalium, Calcium und Ammonium beeinflusst wird. Die Konzentration an freigesetztem Magnesium wurde mit der theoretischen Menge verglichen, die laut Faraday-Gesetz von der Elektrode abgelöst worden wäre. Einen signifikanten Einfluss hatten je nach untersuchtem Kation unterschiedliche Parameter, die Signifikanz ist mit einem x dargestellt, während ein – beschreibt, dass der Parameter keinen signifikanten Einfluss hat. (Tabelle 35)

Tabelle 35: Einfluss verschiedener Kationen auf die Mg-Freisetzung an der Anode unter Berücksichtigung der Parameter Konzentration, pH-Wert und Stromstärke

	Signifikanz der Faktoren auf die Mg-Freisetzung		
	Konzentration des Ions	pH-Wert	Stromstärke
Natrium	-	x	x
Kalium	-	-	x
Calcium	x	x	-
Ammonium	x	x	-

Während aller Versuche zur Ermittlung der Mg-Freisetzung war eine leichte Gasblasenbildung an der Magnesiumelektrode festzustellen. Es bildete sich kein Präzipitat und der pH-Wert der Lösung wurde mit HCl ($c=0,1 \text{ mol/l}$) konstant gehalten, um einen Anstieg durch OH-Ionen-Freisetzung an der Kathode zu verhindern. Die Fläche der Elektrode

betrug 0,009525 m², die Flächenabnahme während der Freisetzungsversuche war mit <0,0003 m² vernachlässigbar gering. Die Magnesiumfreisetzung konnte mit Hilfe von Design Expert in Abhängigkeit der jeweiligen Kationenkonzentration und des pH-Wertes dargestellt werden (Abbildung 54, am Beispiel für Ammonium). Dargestellt ist die Freisetzung in Abhängigkeit des pH-Wertes (Y-Achse) und der Kationenkonzentration in mmol/l, in diesem Fall Ammonium (X-Achse). Es ist erkennbar, dass die Freisetzung mit sinkendem pH-Wert und zunehmender Konzentration ansteigt, was eine Folge der H⁺-Abspaltung des Ammoniums ist (siehe Abschnitt 2.2.3)

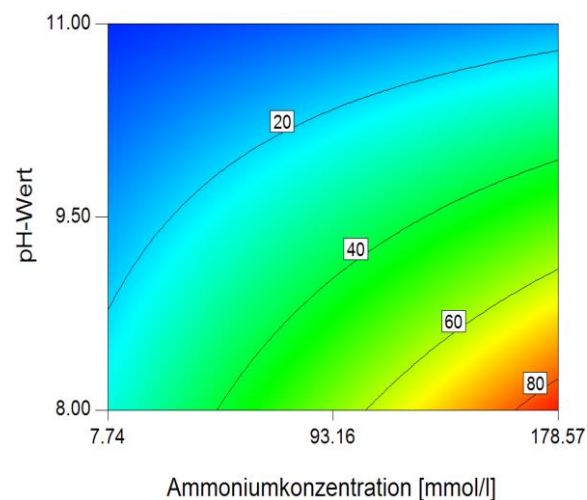


Abbildung 54: Magnesiumfreisetzung in g/m² (t=20 min), in Abhängigkeit von c(NH₄) in mmol/l und des pH-Wertes.

Für jedes Kation kalkulierte Design Expert, aufbauend auf allen entsprechenden Experimenten, eine Funktion, die die Freisetzung von Magnesium in g/m² Elektrodenfläche ausdrückte (Tabelle 36).

Tabelle 36: lineare Funktionen zur Ermittlung der Mg-Freisetzung bei versch. kationischen Einflüssen in g/m²

	Faktor	c[mmol/l]	pH	Strom [A]	c*pH	c*A	pH*A
Ammonium	37,1421	1,1701	-3,4279	65,8176	-0,0974	-0,0701	-5,1590
Natrium	31,5890	0,0052	-3,2109	16,9971	-	-	-
Kalium	-1,9360	0,0091	0,1963	12,6488	-	-	-
Calcium	3,7041	0,8605	-0,3775	2,6022	-0,0640	-0,0215	-0,2162

Die Funktionen basierten auf den jeweiligen Parameterkombinationen der Experimente und der Zielgröße Magnesiumfreisetzung in g/m². Die Freisetzung ergibt sich wie folgt: $c(\text{Mg})_{\text{Ammonium}} = \text{Summe aller Ausdrücke (siehe Tabelle 36)}$. Diese Werte wurden verglichen mit der theoretischen Mg-Freisetzung (15,93 g/m² Elektrodenfläche), die mit dem Faraday-Gesetz (Gleichung 4.20) berechnet wurde (Abbildung 55).

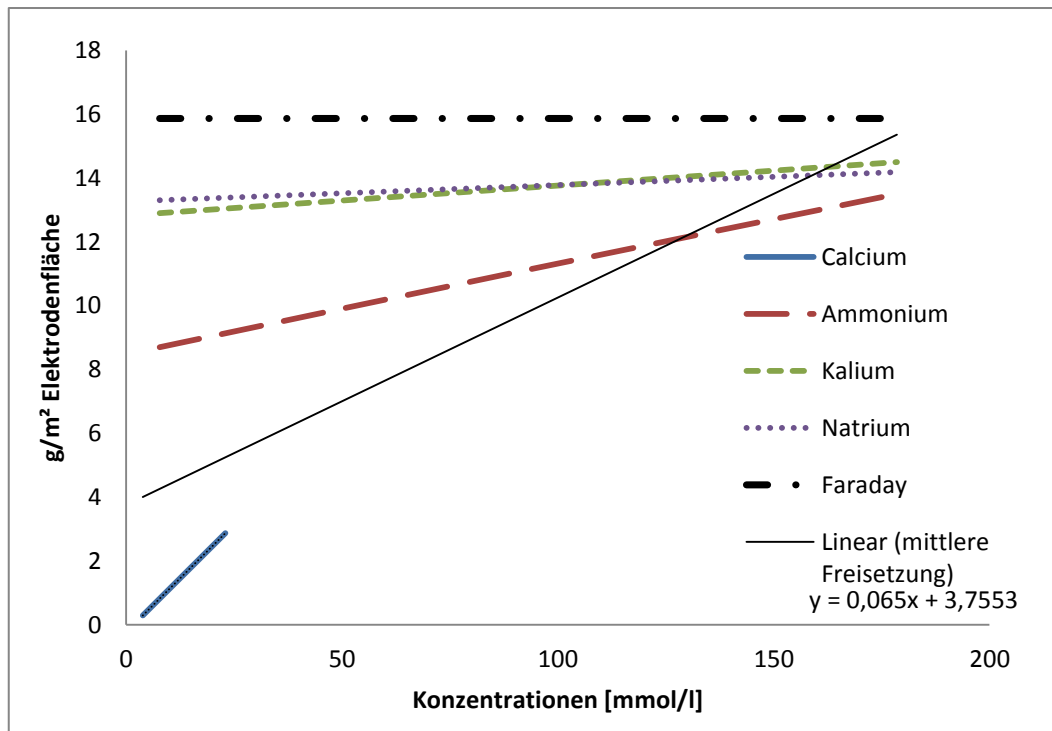


Abbildung 55: Vergleich der theoretischen Mg-Freisetzung mit Faraday ($z = 2$) mit realer Mg-Freisetzung bei pH 11 und $I=1A$ unter bestimmten Ionenkonzentrationen bei $t=20$ min; Regression gemittelt über alle Ioneneinflüsse

Die Freisetzungsraten ergaben sich durch Eintragung aller Messdaten in Design Expert, so dass die Daten aus Tabelle 36 auf den Mittelwerten der jeweiligen Messreihe aufbauen und eine mittlere Abweichung bereits in den entsprechenden Gleichungen berücksichtigt wurde. Die Freisetzungsraten von Mg unter dem Einfluss verschiedener Ionen erreichten dabei Werte unter dem prognostizierten Wert von Faraday und die Freisetzung nahm mit steigender Ionenkonzentration im System zu.

5.3.3. Bestimmung der Reaktionsordnung der chemischen und elektrochemischen KMP-Fällung

Die Bestimmung der Reaktionsordnung der KMP-Fällung erfolgte anhand der Integralmethode über Konzentrations-Zeit-Diagramme (Abbildung 56, am Beispiel von elektrochemischer und chemischer Mg-Dosierung, jeweils bei $c(P)=12,7$ mmol/l und pH 11). Dabei sollten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, anhand derer eine kontinuierliche Reaktionsführung der KMP-Fällung umgesetzt werden konnte. Die Methode mit der geringsten Abweichung der Ausgleichsgeraden von den Messergebnissen gibt die Reaktionsordnung an, wobei der Geschwindigkeitskoeffizient die Steigung der Ausgleichsgeraden darstellt. Die Darstellung der Konzentrationen erfolgte in mmol/l, es wurden je Punkt drei Versuche durchgeführt.

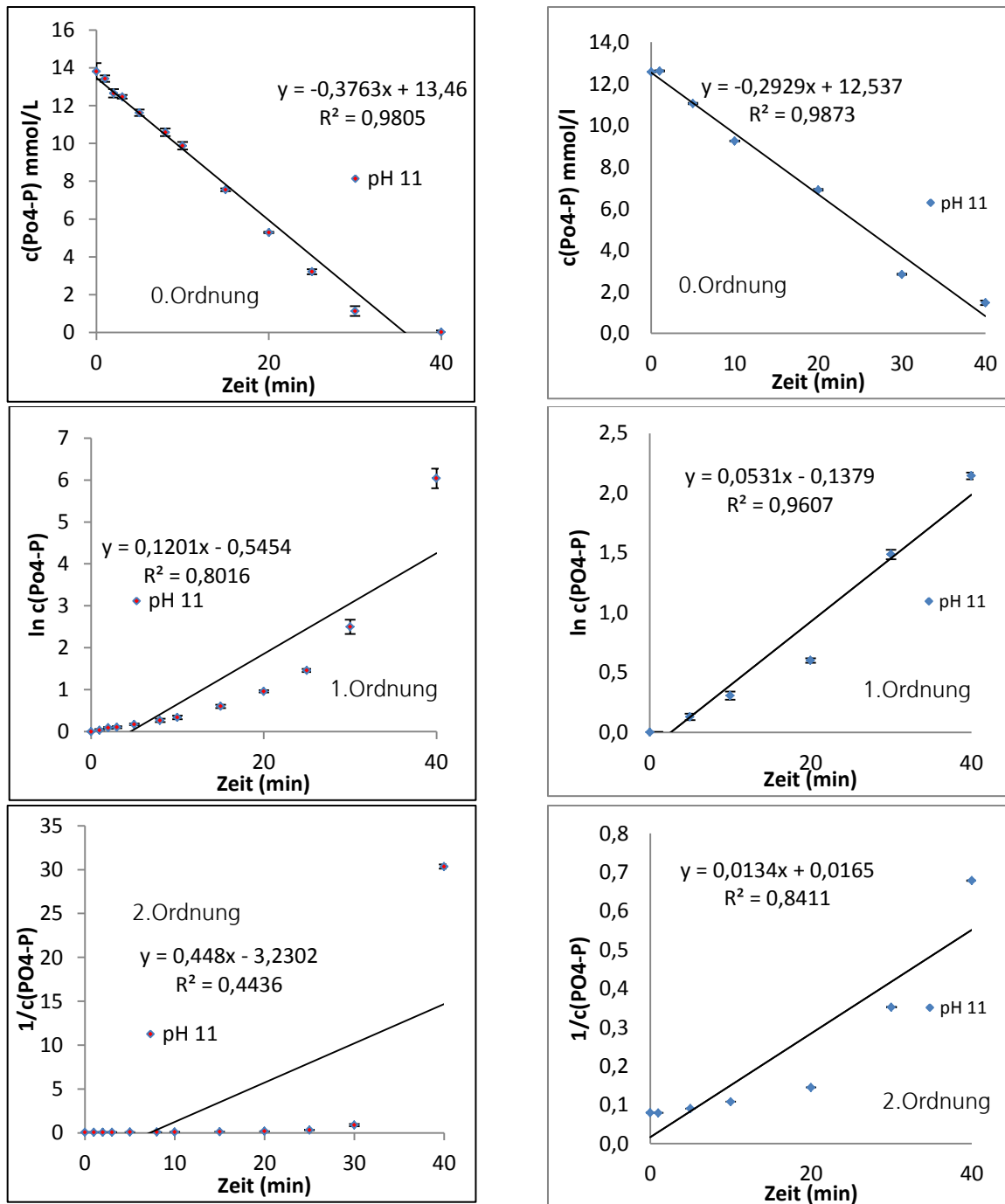


Abbildung 56: Ermittlung der Reaktionsordnung über Konzentrations-Zeit-Diagramme (links: chemische Mg-Dosierung, rechts: e-chemische Dosierung), Auftragung von $c(\text{P})$ als Funktion der Zeit

Es wurden Reaktionsordnungen bei pH 10 und 11 ermittelt, um auf ein größeres Spektrum an Daten für die Auslegung der kontinuierlichen Versuche zurückgreifen zu können (Tabelle 37). Weitere Versuche ergaben eine hohe Ähnlichkeit zwischen der nullten und der ersten Reaktionsordnung, mit einer Tendenz zur nullten Reaktionsordnung.

Tabelle 37: Übersicht aller ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei elektrochemischer Mg-Dosierung

P-Konz [mmol/l]	Chemische Mg-Dosierung				Elektrochemische Mg-Dosierung			
	pH Wert	Ordnung	k	Best-Maß	pH- Wert	Ordnung	k	Best.-Maß
1,95	10	0	0,0254	0,927	10	0	0,198	0,981
	10	1	0,0209	0,8963	10	1	0,0712	0,7961
	10	2	0,0192	0,8426	10	2	0,4169	0,8768
	11	0	0,0379	0,9969	11	0	0,0638	0,9721
	11	1	0,0581	0,9722	11	1	0,0689	0,9755
	11	2	0,1815	0,8912	11	2	0,12025	0,9369
12,7	10	0	0,4129	0,9978	10	0	0,2998	0,9878
	10	1	0,064	0,9419	10	1	0,0552	0,9323
	10	2	0,0135	0,7448	10	2	0,0151	0,7626
	11	0	0,4207	0,9808	11	0	0,2302	0,9873
	11	1	0,0714	0,8016	11	1	0,0531	0,9607
	11	2	0,0187	0,4436	11	2	0,0134	0,8411
35,34	10	0	1,2932	0,9972	10	0	0,3167	0,9928
	10	1	0,0683	0,9089	10	1	0,011	0,9848
	10	2	0,0053	0,6789	10	2	0,0004	0,9618
	11	0	1,3161	0,9973	11	0	0,3307	0,9986
	11	1	0,0755	0,9008	11	1	0,0119	0,9874
	11	2	0,007	0,6334	11	2	0,0004	0,9534

Die Versuche mit $c(P) = 1,95$ und $12,7$ mmol/l für elektrochemische Mg-Dosierung wurden zusätzlich anhand der differentiellen Methode ausgewertet. Sowohl für pH 10 als auch für pH 11 konnte für beide Konzentrationen eine nullte Reaktionsordnung bestätigt werden. Die Versuche mit der chemischen Magnesiumdosierung ergaben ähnliche Ergebnisse, was aufgrund der identischen zugeführten Menge an Magnesium pro Minute auch erwartet worden war. Die Auslegung der Verweilzeit der kontinuierlichen KMP-Fällungsversuche erfolgte von daher mit der Geschwindigkeitskonstante der nullten Ordnung nach den Formeln in Abschnitt 4.6.2.

5.3.4. Kontinuierliche Versuche zur KMP-Fällung aus Modell-Lösungen – Validierung des kinetischen Modells

5.3.4.1. Versuche zur KMP-Fällung mit elektrochemischer Mg-Dosierung

Verweilzeiten

Aufbauend auf der ermittelten Reaktionsordnung wurden für die Modelllösungen spezifische Verweilzeiten berechnet (τ_K). Mit Hilfe des Faraday-Gesetzes wurden die Zeiten berechnet, in denen die Menge Magnesium freigesetzt wird, die für ein Verhältnis von Mg:P = 1,2 benötigt wird (τ_F) (Tabelle 38).

Tabelle 38: Verweilzeiten der kontinuierlichen KMP-Fällung

	τ_F [min]	τ_K [min]
S1	4,16	25,92
S2	47,48	55,68
S3	91,14	148,25

Verlauf der pH-Werte und Passivierung der Elektrode

Es wurden je Modelllösung drei unterschiedliche Start-pH-Werte für die Verweilzeit (VWZ) nach Faraday und ein pH-Wert für die VWZ nach dem kinetischen Ansatz (τ_K) verwendet. Dabei werden die jeweiligen Entwicklungen des pH-Wertes über den gesamten Reaktionsverlauf miteinander verglichen (Abbildung 57).

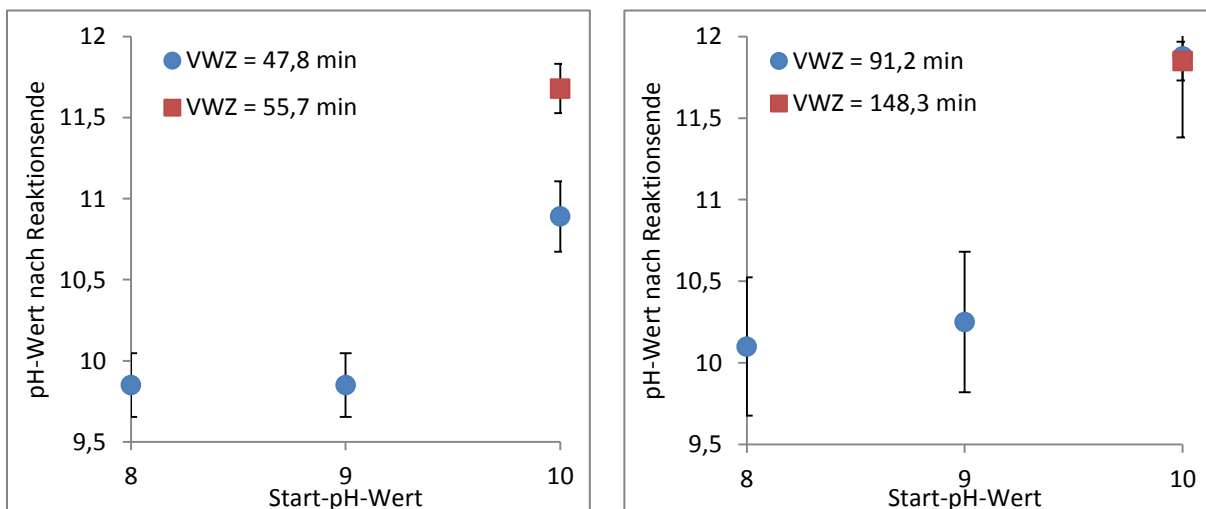


Abbildung 57: Auftragung der pH-Wert-Entwicklung für S2 (links) und S3 (rechts), blau = τ_F , rot = τ_K

Bei einem Anfangs-pH-Wert von 8 bzw. 9 konnte bei S2 ein Anstieg von 1,85 respektive 0,85 erreicht werden. Für S3 lag der Anstieg höher: 2,1 bei pH 8 und 1,25 bei pH 9. Bei einem pH-Wert von 10 wurde eine pH-Werterhöhung von 0,89 (S2), bzw. 1,88 (S3) für τ_F erzielt, für τ_K lag der Anstieg bei 1,68 für S2 und bei 1,95 für S3.

Bei allen Versuchen mit S2 und S3 und einem pH-Wert < 10 zu Beginn der Reaktion bildete sich keine Passivierungsschicht auf der Magnesiumelektrode aus, stattdessen war eine verstärkte Porenbildung auf der Oberfläche feststellbar. Alle Versuche, die bei einem Start-pH-Wert von 10 umgesetzt wurden, führten zur Bildung einer leicht entfernbaren, weißen Passivierungsschicht auf der Magnesiumelektrode. Nach Abwaschen mit Wasser war noch teilweise eine zweite schwarze Schicht auf der Oberfläche anhaftend, die nur mit verdünnter HCl entfernt werden konnte (Abbildung 58). Ablagerungen auf der Kathode wurden keine beobachtet.



Abbildung 58: Passivierungsschicht der Magnesiumanode vor dem Spülen (links) und nach Säurereinigung (rechts)

Verlauf der Phosphatkonzentration

Der pH-Wert hatte maßgeblichen Einfluss auf die Entwicklung der Phosphatkonzentration in den Lösungen (Abbildung 59). Es war deutlich erkennbar, dass bei den Versuchen, in denen der pH-Wert nicht über 10,5 anstieg (Anfangs-pH-Werte 8 und 9), mehr Phosphat umgesetzt wurde als bei Versuchen mit einem Start-pH-Wert von 10. Dies konnte sowohl für S2 als auch für S3 beobachtet werden. Auffällig war, dass S3 bei einer annähernd doppelt so hohen $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration wie S2 (1100 mg/l im Vergleich zu 570 mg/l bei S2) bereits nach einer Retentionszeit nahezu identische Konzentrationsverläufe aufwies wie S2 und sich die Konzentrationen im weiteren Verlauf ähnlich verhielten.

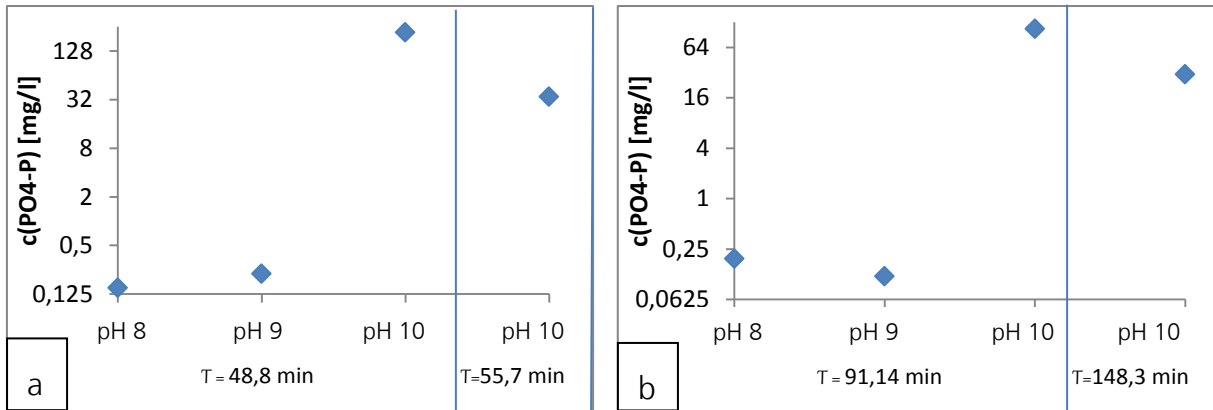


Abbildung 59: Logarithmische Darstellung der $c(\text{P})$ am Ende der kontinuierlichen Versuche in Abhängigkeit der Verweilzeit und des pH-Wertes zu Beginn der Reaktion, mit Modellösung S2 (a) und Modellösung S3 (b)

Freisetzungverhalten der Magnesiumelektrode

Die Verweilzeiten τ_F sind mit dem Faraday-Gesetz berechnet worden, von daher sollte in Lösung kein überschüssiges Magnesium vorhanden sein, da alles freigesetzte Magnesium mit vorhandenem $\text{PO}_4\text{-P}$ reagiert haben sollte. Bei einer längeren Verweilzeit τ_K sollte folglich mehr Magnesium freigesetzt werden. Stattdessen wurde ein gegensätzliches Verhalten festgestellt (Abbildung 60). Für S2 und S3 (nach Faraday) konnte bei keinem Versuch mit einem Start-pH-Wert von 10 Magnesium in Lösung nachgewiesen werden. Experimente mit einem pH-Wert von 8 setzten mehr Magnesium frei als solche mit einem Start-pH-Wert von 9. Mit Ausnahme des Versuches bei einem Start-pH-Wert von 9 und einer VWZ = 91,14 min stellte sich auch bei der Magnesiumfreisetzung nach 2 Verweilzeiten ein stationärer Zustand ein.

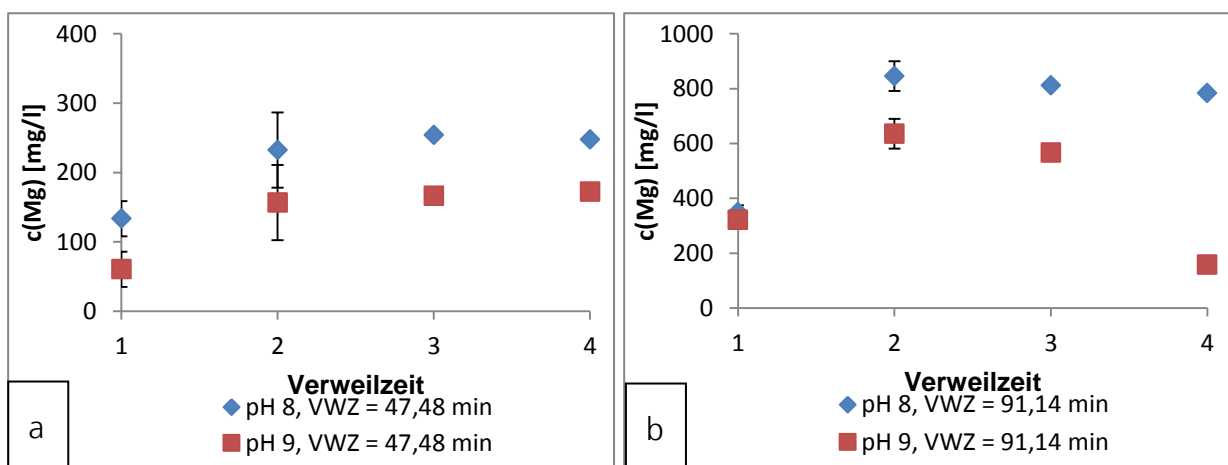


Abbildung 60: Darstellung von $c(\text{Mg})$ als Funktion der Verweilzeit bei S2 (a) und S3 (b)

Zusammensetzung der Präzipitate

Um eine Aussage treffen zu können, welche Parameter der kontinuierlichen KMP-Fällungsversuche einen Einfluss auf eine hohe Kaliumrückgewinnung haben, wurde das jeweilige Präzipitat auf seine Ionenzusammensetzung hin untersucht.

Bei den Experimenten mit S2 fiel auf, dass mit steigendem pH-Wert am Ende der Reaktion der Ammonium-Anteil im Präzipitat sank, während der Kalium-Anteil zunahm (Abbildung 61). Ein weiterer Anstieg des Kaliumanteils konnte mit einer längeren VWZ realisiert werden. Der pH-Wert lag bei VWZ = 55,68 min mit 11,7 eine Einheit über dem Experiment bei einem Anfangs-pH-Wert von 10 bei einer VWZ = 48,8 min (10,9). Durch eine Verlängerung der Gesamtreaktionsdauer um 28 Minuten⁸ konnte der Kaliumanteil im Präzipitat von 2 auf 7% erhöht werden.

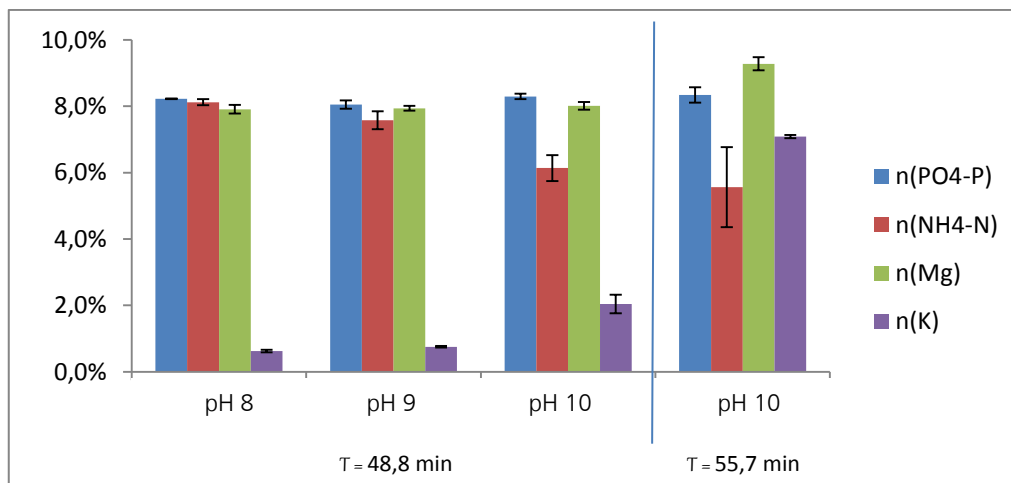


Abbildung 61: Zusammensetzung der Präzipitate S2 in mol% in Abhängigkeit von pH-Wert und Verweilzeit

Die Zusammensetzung des S3-Präzipitats war stark unterschiedlich zu dem von S2 (Abbildung 62). Während die Magnesium- und die Phosphatanteile im Niederschlag wie im Präzipitat von S2 kaum unterschiedlich sind, sinkt der Ammoniumanteil mit steigendem pH-Wert deutlich und nimmt erst wieder bei einer deutlich längeren VWZ zu, ohne dass sich der End-pH-Wert unterscheidet. Beide Experimente wiesen einen pH-Wert von 11,87 auf. Der Kaliumanteil stieg analog zu S2 mit zunehmendem pH-Wert an, stagnierte dann aber bei einem Anstieg der Verweilzeit.

⁸ Jedes Experiment wurde mit 4 VWZ umgesetzt, die jeweilige Zeitdifferenz lag bei 7 min, was zu einer Gesamtdifferenz von 28 Minuten führt

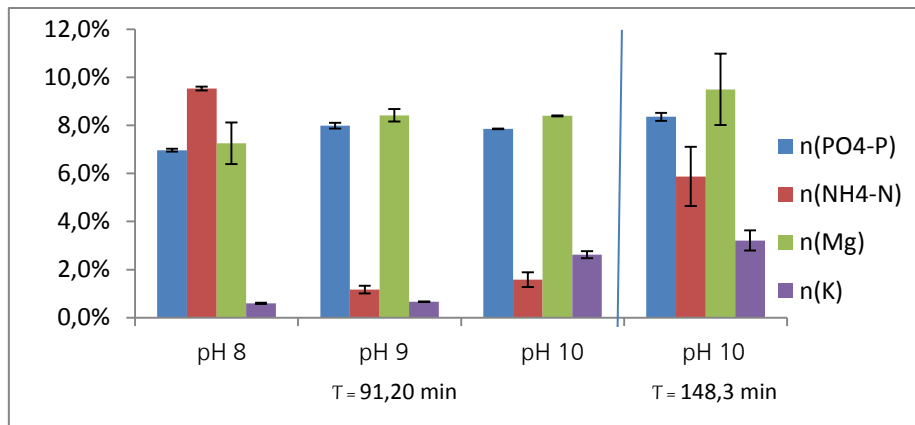


Abbildung 62: Zusammensetzung der Präzipitate S3 in mol% in Abhängigkeit von pH-Wert und Verweilzeit

Modellierung

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2.3 wurde das kinetische Modell weiter entwickelt. Das entwickelte Modell wurde mit den Verweilzeiten und den jeweiligen Konzentrationen der Medien S1-S3 ausgewertet. Unter Berücksichtigung der Niederschlagszusammensetzung wurden die Bildungsraten der jeweiligen Salze variiert, bis mit dem Modell die Zustände im Niederschlag abgebildet werden konnten (Abbildung 63). Es konnte für jeden Zustand ein definiertes kinetisches Modell entwickelt werden, das die Bildung der festen Phasen KMP, MAP, MP und MOH im Verlauf der Reaktionszeit beschreibt.

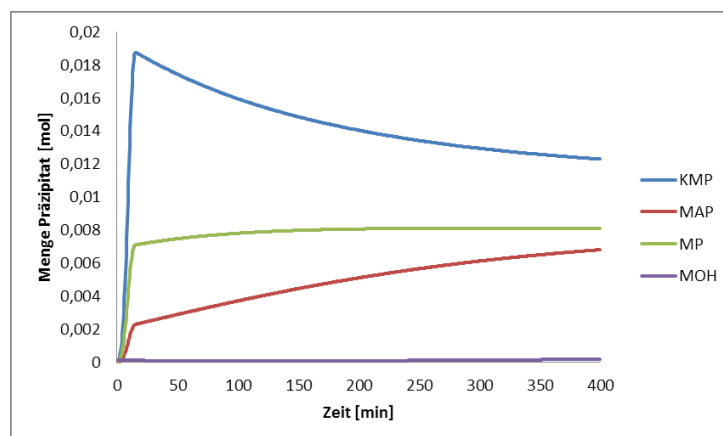


Abbildung 63: Menge an gebildetem Präzipitat als Funktion der Zeit; Beispiel für das kinetische Modell der KMP-Fällung anhand von S3 bei einem End-pH-Wert von 11,88

5.3.4.2. Versuche zur KMP-Fällung mit chemischer Mg-Dosierung

Im Unterschied zu den Fällungsversuchen mit elektrochemischer Mg-Dosierung wurde der pH-Wert mit Natronlauge konstant auf den geforderten Werten 10 bzw. 11 gehalten. Ein weiterer Unterschied in der Durchführung war die Durchmischung im Reaktor, die durch den Propellerrührer zu hohen Turbulenzen innerhalb des Reaktors führte. Die Durchmischung konnte Einfluss auf die Verteilung der Ionen in der Feststoffphase haben, so dass insgesamt mehr $\text{PO}_4\text{-P}$ umgesetzt wurde. Die Konzentrationsverläufe von $\text{PO}_4\text{-P}$ nahmen bei allen Versuchen logarithmisch mit der Zeit ab, die Magnesiumkonzentrationen stiegen an (Abbildung 64). Es wurde deutlich, dass kein stationärer Zustand erreicht wurde, auch nach 4 Verweilzeiten war die Konzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ noch nicht konstant.

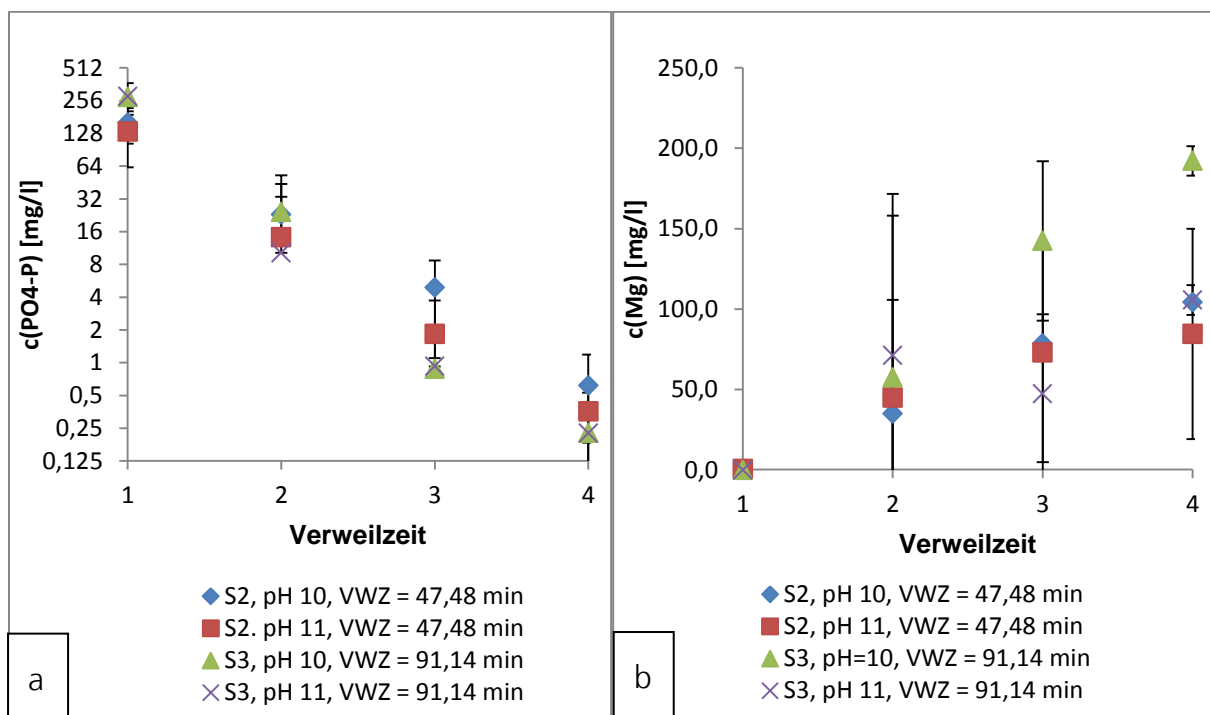


Abbildung 64: $c(\text{P})$ (a) und $c(\text{Mg})$ in Abhängigkeit der Verweilzeit für S2 und S3 bei chemischer KMP-Fällung

Zusammensetzung der Präzipitate

Die Niederschläge der Modelllösungen S2 und S3 verhielten sich ähnlich wie bei elektrochemischer Mg-Dosierung (Abbildung 65). Mit steigendem pH-Wert nahm der Kalium-Anteil im Niederschlag zu, während P und Mg nahezu unverändert blieben. Im Vergleich zu den Versuchen mit elektrochemischer Mg-Dosierung lag hier mehr Ammonium im Präzipitat vor.

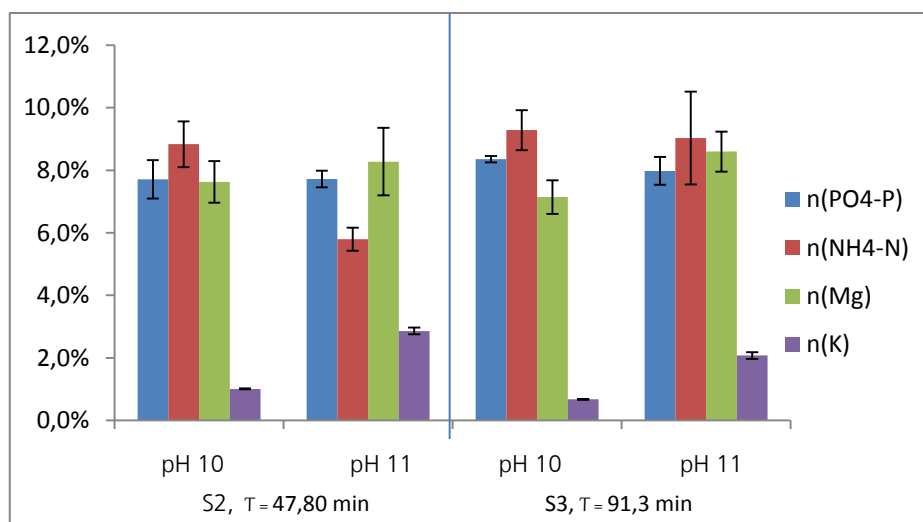


Abbildung 65: Zusammensetzung der Präzipitate von S2 und S3 bei chemischer Mg-Dosierung in mol% in Abhängigkeit von pH-Wert und Verweilzeit

5.4. Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Gülle

5.4.1. Vorbehandlung von Gülle für die KMP-Fällung

5.4.1.1. Erhöhung des Phosphorgehaltes in der Flüssigphase durch Säureinsatz

Es wurde unbehandelte Gülle (pH 8) verwendet, die erst nach einer Säurebehandlung (pH 5) dekantiert bzw. zentrifugiert wurde, um die in der festen Matrix gebundenen Ionen durch die Säure freizusetzen. Versuche von Campos [150] zeigten, dass bei einem pH-Wert von 5, ca. 90% des P_{gesamt} in Lösung überführt werden konnten. Durch das Rücklösen von bereits ausgefallenen Salzen wurden ebenfalls die Konzentrationen der anderen Ionen in Lösung erhöht (Tabelle 39). Es war eine starke Schaumbildung zu beobachten, die Säurezugabe erfolgte deshalb über $t = 1,2$ h. Die Farbe der Gülle änderte sich von dunkelbraun zu einem hellen Ockerton.

Tabelle 39: Nährstoffkonzentrationen in Schweine-Rohgülle und nach Schwefelsäurezugabe, pH 5

	Rohgülle [mg/l]	Gülle, pH 5 [mg/l]
P	110	844
K	2350	2640
N	3860	3800
Ca	113	1309
Mg	39,5	457

Im Anschluss an das Ansäuern der Gülle erfolgte eine Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifugation ($\omega=1100$, 20 min). Das erhaltene Filtrat wies einen Feststoffgehalt von unter 0,9% auf [48].

5.4.1.2. Entfernung von Calcium aus Gülle durch Zitronensäure

Durch den starken Anstieg der Ca-Konzentration musste Ca aus der aufbereiteten Gülle entfernt werden, um eine vollständige Fällung des P als HAP zu vermeiden. Dafür wurde Zitronensäure (CitA) im Überschuss zur angesäuerten Gülle gegeben (Abbildung 66). Der Zeitpunkt $t = -1$ markiert die Konzentration vor der Zugabe des Reagens bei $t = 0$ h. Es konnte keine signifikante Abnahme der P-Konzentration in der behandelten Lösung beobachtet werden.

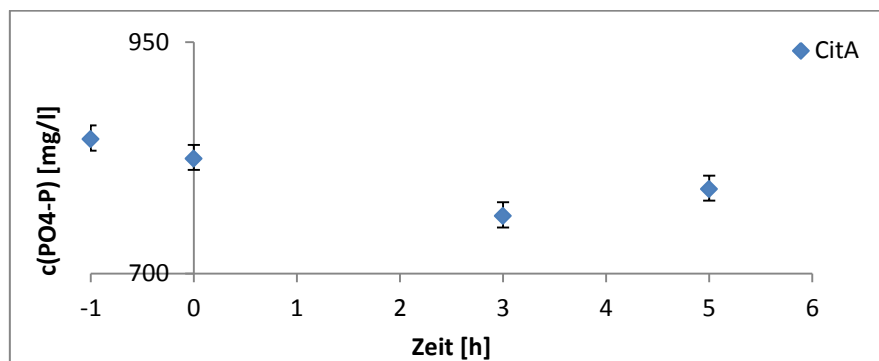


Abbildung 66: Konzentration von $\text{PO}_4\text{-P}$ bei Zugabe von Zitronensäure zu Gülle (pH 5)

Nach Zentrifugation der aufbereiteten Gülle (10.000 rpm, 15 min) wurde ein Niederschlag isoliert und analysiert (Abbildung 67). Die Metalle Al, Zn, Cu und Fe lagen alle unter der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/g Feststoff. Bei Reduzierung der Reaktionszeit von 6h auf 0,5h sank die Gesamtmenge des Niederschlags und es konnten prozentual weniger Ionen im Präzipitat nachgewiesen werden.

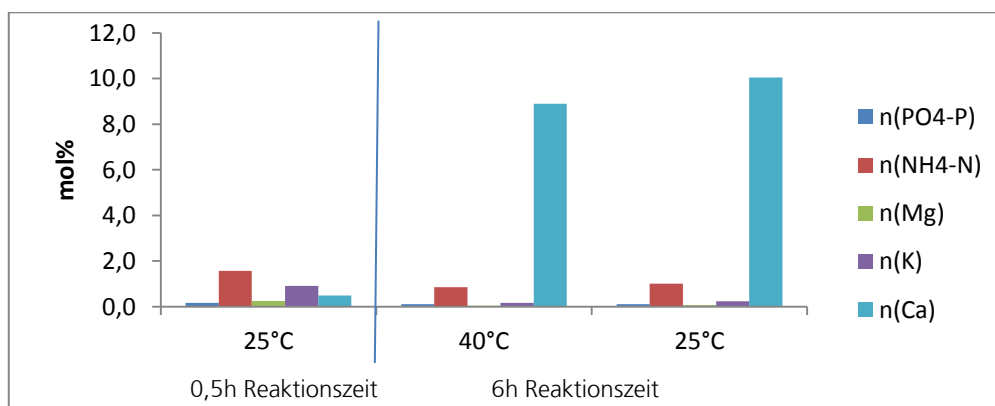


Abbildung 67: Zusammensetzung der Niederschläge in mol% nach Zugabe von Zitronensäure in Abhängigkeit der Reaktionszeit und der Temperatur

Die Menge Feststoff betrug bei einer Einsatzmenge von 2000g Gülle 15,07g (10 % Trockenmasseanteil). Unter dem Mikroskop konnte keine Kristallstruktur identifiziert werden. Obwohl ein Teil des Calciums mit diesem Niederschlag entfernt wurde, lag 80% noch in Lösung vor. Die Konzentrationen der anderen Ionen blieben fast unverändert durch die Zugabe der Zitronensäure.

5.4.2. Versuche zur KMP-Fällung aus Gülle

Die KMP-Fällung aus Gülle wurde auf zwei Arten umgesetzt:

- 1) Zufuhr von NaOH mit chemischer Mg-Dosierung bis pH 11
- 2) Einsatz des elektrochemischen Verfahrens bei pH 10 und 11

Es sollte untersucht werden, inwieweit eine weitere Mg-Dosierung durch das elektrochemische Verfahren zu einer höheren KMP-Fällungsrate führt, als der chemische Ansatz mit Natronlauge und Magnesiumchloridlösung. Weiterhin sollte das Verhalten der Elektroden untersucht werden und deren Passivierungsverhalten. Eine zusätzliche Gabe von Mg erfolgte, da die in Gülle vorhandene Menge Mg nicht ausreichend war, eine vollständige P-Fällung zu gewährleisten; der Calciumanteil wurde dabei nicht berücksichtigt. Es wurde festgestellt, dass der Niederschlag bei allen durchgeführten Experimenten erst nach einer Fest-Flüssig-Trennung sichtbar war, vorher konnte kein Sediment in den Reaktoren oder eine feste Phase identifiziert werden, was bedeutet, dass die gebildeten Partikel sehr fein waren und erst durch Zentrifugation eine einheitliche Phase bildeten. Bei Erhöhung des pH-Wertes von 5 bzw. 6 auf den optimalen der KMP-Fällung wurde eine Farbänderung von hellem Ocker in ein tiefes Braun beobachtet. Bei Einsatz des elektrochemischen Verfahrens wurde eine intensive Schaumbildung beobachtet (Abbildung 68), verursacht durch entstehende Gasblasen, die feinste suspendierte Partikel mit in eine feste Schaumphase integrierte. Diese wurde während der Fällung mehrmals abgehoben. Der abzentrifugierte Niederschlag wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Der getrocknete Feststoff enthielt zum einen die gebildeten Salze (weißliche Partikel), zum anderen organische Makropartikel (braun).

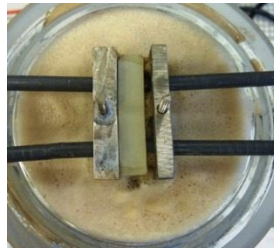


Abbildung 68: Schaumentwicklung bei elektrochemischer KMP-Fällung von Gülle

Eine Trennung beider Phasen war nicht möglich. Beim Lösen der Feststoffe in Säure zur Analyse konnte die Phase auch mit HCl 1N nicht vollständig aufgelöst werden. Es wurden daher mehrere Stichproben untersucht. Die Molanteile im Niederschlag der Ionen aus verschiedenen KMP-Fällungsversuchen zeigten eine hohe Streuung (Abbildung 69). So war bei einer KMP-Fällung mit elektrochemischer Mg-Dosierung bei pH 11 kein Ammonium im Präzipitat nachweisbar. Bei chemischer Fällung – ohne zusätzliche Magnesiumumgebung (siehe dazu auch Abschnitt 6.4)– und einem konstanten pH-Wert von 11, der durch 1 molare NaOH eingestellt wurde, war bei einem Triplikat (1-3, pH-Wert mit NaOH) eine hohe Bandbreite an Ionenkonzentrationen nachweisbar.

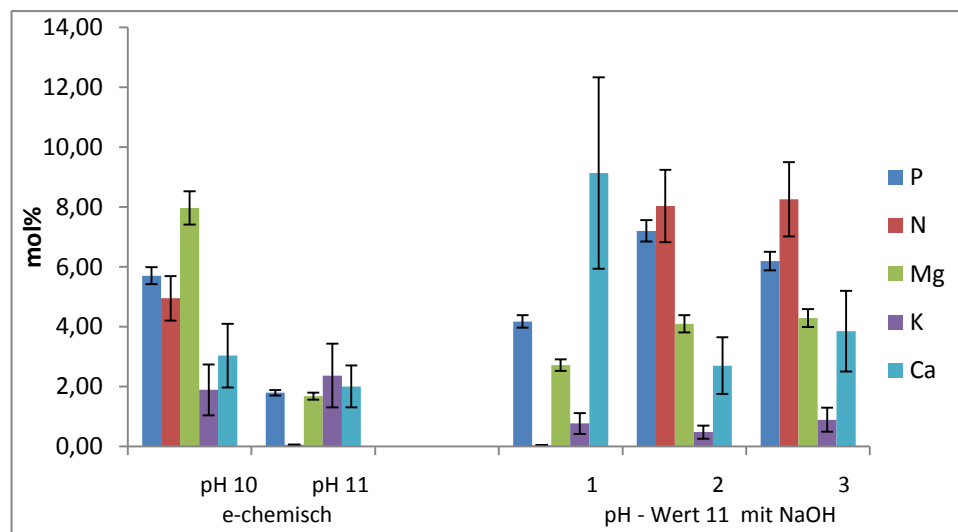


Abbildung 69: Niederschlagszusammensetzung der Präzipitate bei pH 10 und 11 in mol% nach elektrochemischer KMP-Fällung (links); rechts dargestellt ein Triplikat einer KMP-Fällung ausschließlich über pH-Wert Änderung.

Die Metalle wurden ebenfalls im Präzipitat bestimmt und wiesen sowohl bei elektrochemischer, als auch bei chemischer KMP-Fällung ähnliche Werte auf (Tabelle 40)

Tabelle 40: Konzentrationen von Fe, Al und Cu im Präzipitat aus Schweinegülle, pH 11

	Al	Fe	Cu
mg Metall/ g Präzipitat	2,31	14,54	0,34

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1. Ermittlung des pH-Fällungsbereiches von KMP

Es konnte gezeigt werden, dass KMP als feste Phase gebildet werden kann und die in der Literatur erwähnte Kristallstruktur [159, 160] wurde nachgewiesen. In Abschnitt 5.1 wurde festgestellt, dass der pH-Wert im untersuchten System P-Mg-K eine Schlüsselgröße für die Bildung von KMP ist. Die Umsätze von Kalium zeigten, dass ein idealer pH-Wert zwischen 10,5 und 11,1 lag, was die vorhandene Literatur, die den Fällungsbereich schon ab einem pH-Wert von 9 [40] angibt, ergänzt.

In Abschnitt 5.1 wurden die Parameter pH-Wert und $c(\text{PO}_4\text{-P})$ als signifikant für den Kaliumumsatz ermittelt. Der pH-Wert ist dabei von größerem Einfluss als die Phosphatienkonzentration, da er den Anteil von OH^- -Ionen in der Lösung steuert: mit zunehmendem pH-Wert steigt deren Konzentration an und es wird verstärkt Magnesiumhydroxid gebildet, phosphathaltige Nährstoffsalze werden in geringeren Anteilen gefällt. Gleichzeitig steuert er die verschiedenen ionisierten Zustände der Phosphorsäure (siehe Abschnitt 2.2.3): ab einem pH-Wert von 10 steigt der Anteil von PO_4^{3-} -Ionen, die dann in vermehrtem Maße einer Fällung zur Verfügung stehen.

Die Signifikanz der Parameter pH-Wert und $c(\text{PO}_4\text{-P})$ auf den Kaliumumsatz im Filtrat im betrachteten System konnte auch durch die Literatur bestätigt werden. In Lind [1] wird eine Co-Fällung von Kalium bei einer MAP-Fällung aus Urin beschrieben, die bei pH 9 umgesetzt wird, Wilsenach [40] bestätigt ebenfalls eine Kalium Co-Fällung aus Gülle bei einem pH-Wert von 9. Eine im Produkt dominierende KMP-Phase konnte hingegen erst bei pH-Werten von 11 realisiert werden [3]. Die Signifikanz der Konzentration von $\text{PO}_4\text{-P}$ ist offensichtlich: je mehr $\text{PO}_4\text{-P}$ in Lösung vorhanden war, desto mehr Präzipitat konnte gebildet werden. Die Übersättigung hinsichtlich KMP – aber auch anderer möglicher P-Salze – steigt mit zunehmender Konzentration in der Lösung [63], so dass die Fällung auch schneller abläuft, da mehrere Reaktionspartner gleichzeitig zur Verfügung stehen. Die Aussage aus dem in Abschnitt 5.1 entwickelten DoE-Modell, die Zeit habe keinen signifikanten Einfluss auf die KMP-Fällung, muss von daher nochmals überprüft werden. Auch aus den Diagrammen selbst ging hervor, dass bei einer geringeren Reaktionszeit (20 min), aber ansonsten gleichen Bedingungen, mehr KMP umgesetzt werden konnte als bei einer Reaktionszeit von 120 min.

Weiterhin wurden die K-, P- und Mg-Konzentrationen im Niederschlag im untersuchten pH-Bereich miteinander verglichen und es wurde festgestellt, dass mit steigendem pH-Wert P und K abnahmen, während Mg im Niederschlag zunahm. Dies bedeutete, dass mehr Mg- als P-haltige Verbindungen im Präzipitat vorlagen und somit mussten entweder die Anteile von Magnesiumphosphat ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, MP) oder Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, MOH) zunehmen (Abbildung 70).

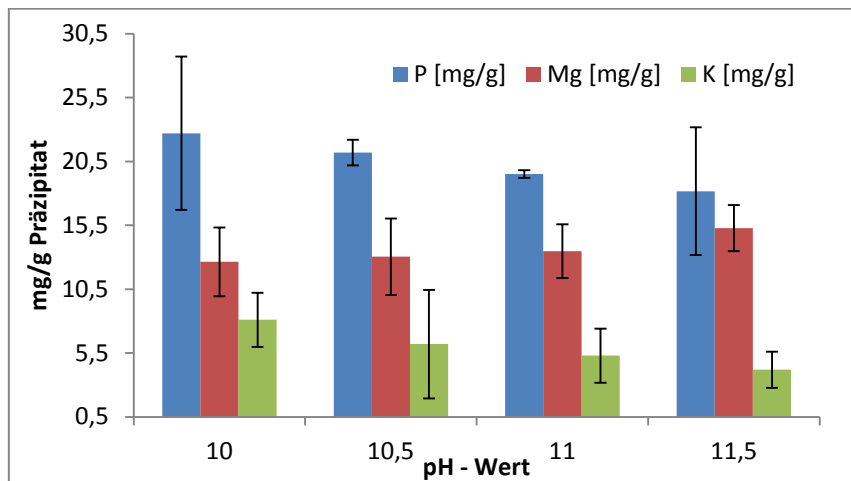


Abbildung 70: Niederschlagszusammensetzung bei verschiedenen pH-Werten für $c(\text{PO}_4\text{-P})=12,7$ mmol und $c(\text{K})=60$ mmol/l, Mg-Dosierung von $c(\text{Mg}) = 17,78$ mmol/l, entspricht Modelllösung III (Abschnitt 4.1)

Diese Tatsache bedeutet, dass eine optimale KMP-Fällung in den hier untersuchten Konzentrationsbereichen nur in einem sehr engen pH-Bereich stattfinden kann, wie durch die Modelle in 5.2 bestätigt wurde. Dennoch konnte dort auch gezeigt werden, dass bei unterschiedlichen Überschüssen an K dieser pH-Bereich um 0,05 Einheiten variiert. Die bekannte Literatur [40, 136] geht auf diese Tatsache nicht ein.

Um die Eindeutigkeit der Messwerte zu gewährleisten, wurde der Umsatz von Kalium mit dem Molanteil von Kalium im Niederschlag verglichen (Abbildung 71, (a)). Die Bereiche, in denen hohe Kaliumumsätze erreicht wurden, decken sich mit denen, bei denen hohe K-Anteile im Niederschlag (b) nachgewiesen wurden. Der pH-Bereich, bei dem die nachweisbar höchsten K-Gehalte im Niederschlag nachweisbar waren, lag zwischen 10,5 und 11,2 (c).

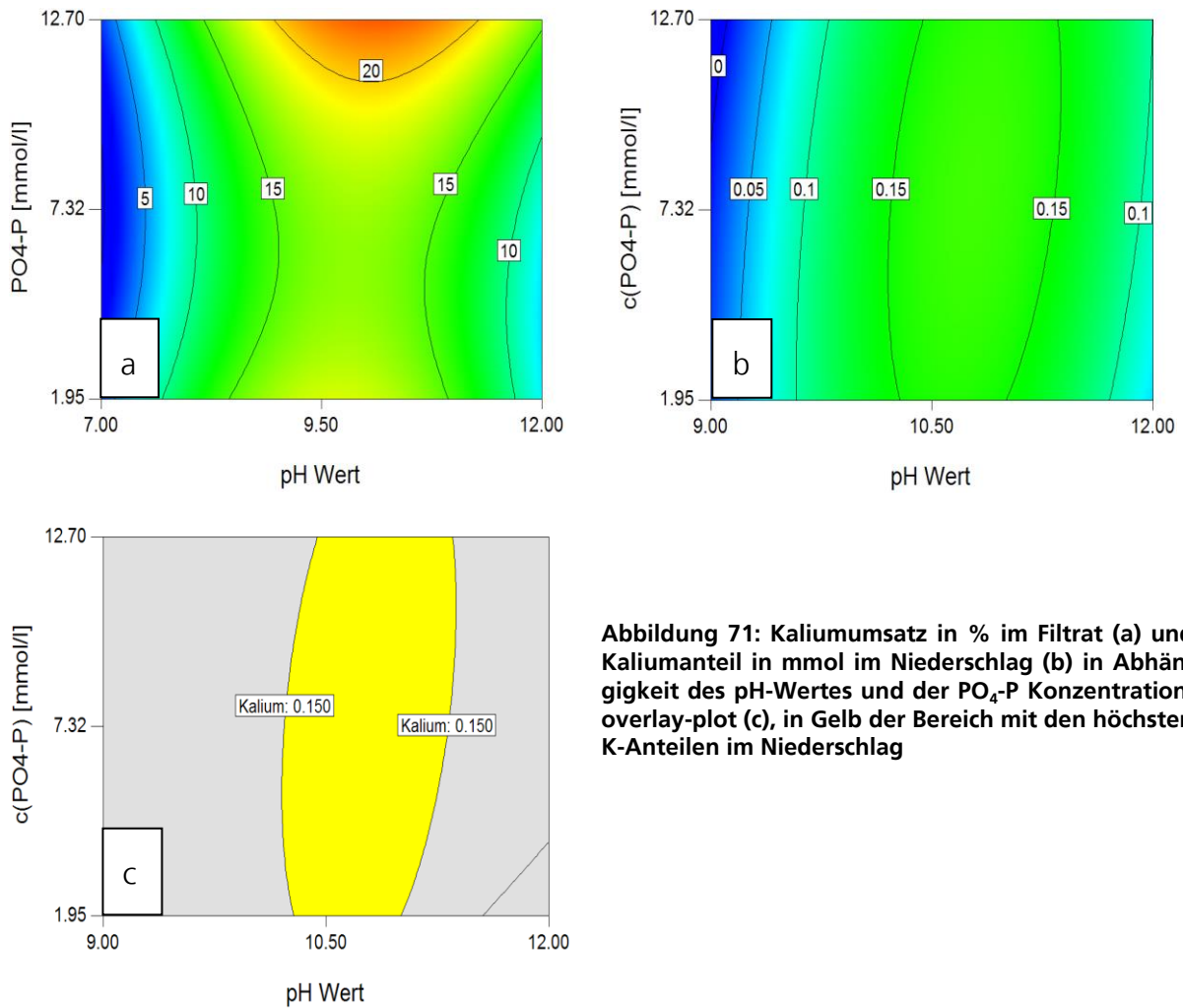


Abbildung 71: Kaliumumsatz in % im Filtrat (a) und Kaliumanteil in mmol im Niederschlag (b) in Abhängigkeit des pH-Wertes und der PO₄-P Konzentration; overlay-plot (c), in Gelb der Bereich mit den höchsten K-Anteilen im Niederschlag

Da der optimale Fällungsbereich im untersuchten pH-Konzentrationsbereich recht klein ist, erfordert die KMP-Fällung eine hohe Prozesskontrolle um den pH-Wert stabil zu halten und zur Vermeidung von Nebenprodukten im System P-K-Mg (MP und MOH) durch abweichende pH-Werte.

Anhand der Berechnung in Abschnitt 4.6.3 konnten die Anteile der unterschiedlichen Fällungsprodukte im Niederschlag bestimmt werden (Abbildung 72). KMP liegt maximal bei einem pH-Wert von 11 vor, während das Maximum von MOH bei pH 12 lag. Die Bildung von MOH wird in der Literatur nicht erwähnt [136], konnte aber durch die Modellierung bestätigt werden, da eine hohe Übersättigung in Bezug auf MOH vorlag.

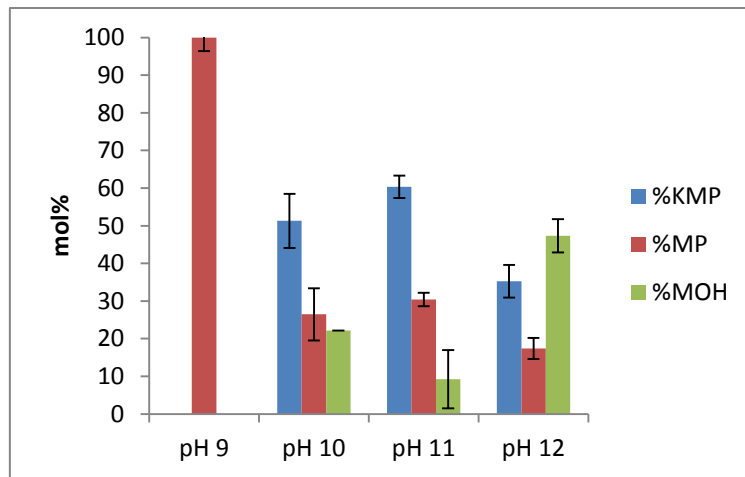


Abbildung 72: Produkte im Niederschlag der Modelllösung I in mol% in Abhängigkeit des pH-Wertes

Magnesiumphosphat (MP) ist vor dem Kontext einer hohen KMP-Rückgewinnung genauso wie Magnesiumhydroxid (MOH) ein zu vermeidendes Nebenprodukt. Durch seinen Phosphatgehalt kann es aber als Düngemittel eingesetzt werden, so dass es für eine möglichst vollständige und sinnvolle P-Rückgewinnung keinen Nachteil darstellt. Magnesiumphosphat wird in der Literatur als Düngemittel ausgewiesen [123].

6.2. Modellierung der KMP-Fällung anhand von Modelllösungen

Das entwickelte Modell der KMP-Fällung betrachtete sowohl Nicht-Gleichgewichtszustände als auch Gleichgewichtszustände. Weiterhin behandelte es die sich gebildeten Präzipitate und ging auf die kinetische Entwicklung der Fällung ein. In der Literatur ist kein Modell für eine KMP-Fällung beschrieben. Die für diese Dissertation verwendeten Grundlagen [57, 62, 69] sind aber für ähnliche Modellierungen verwendet worden [59, 92, 161, 162]. Sowohl das thermodynamische als auch das kinetische Modell konnten mit den durchgeführten Experimenten dieser Arbeit validiert und weiterentwickelt werden, so dass das Ziel, die KMP-Fällung durch Modelle abzubilden, erreicht werden konnte.

6.2.1. Thermodynamische Betrachtung der Fällung

Diskussion der Nicht-Gleichgewichtszustände

Bei allen entwickelten thermodynamischen Modellen der einzelnen Systeme wurde deutlich, dass KMP anderen Phosphatsalzen thermodynamisch unterlegen ist. Die Modelle müssen aber differenzierter betrachtet werden: bei jedem pH-Wert gilt für jede Verbindung ein bestimmter Sättigungsindex-Wert, d.h., die Wahrscheinlichkeit, mit der die Verbindung ausfällt ist gegenüber anderen Verbindungen größer oder kleiner. Es

können wichtige Tendenzen über die Produktzusammensetzung erkannt werden. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Modelle eine Momentaufnahme abbilden und sich verändernde Konzentrationen im jeweiligen System nicht berücksichtigen [61].

- System P-Mg-K

Im betrachteten Konzentrationsbereich mit $c(K) = 90 \text{ mmol/l}$, $c(P)=35,34 \text{ mmol/l}$ und $c(Mg) = 49,47 \text{ mmol/l}$ war der SI von KMP immer geringer als die entsprechenden Werte von Magnesiumhydroxid (MOH) und Magnesiumphosphat (MP). Betrachtet man dann aber im Modell den Gleichgewichtszustand bei einem pH-Wert von 11 bei einer zunehmenden Magnesiumkonzentration, so liegen im Produkt ausschließlich KMP und MOH vor (Abbildung 73)

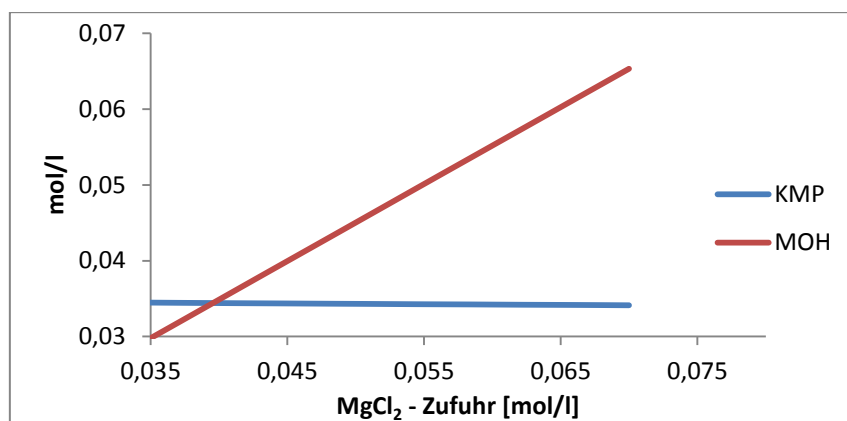


Abbildung 73: gebildeter Niederschlag in mol/l in Abhängigkeit der zugeführten Menge MgCl₂ (pH 11)

Werden NGZ und GGZ miteinander verglichen, kann dieser Unterschied erklärt werden: Im Nicht-Gleichgewichtszustand (NGZ) wird das Potential einer Phase beschrieben, sich zu bilden, was bei einem $SI > 0$ eintreten wird [63]. Im Gleichgewichtszustand (GGZ) haben sich Präzipitate gebildet, der SI liegt bei allen betrachteten Phasen bei 0 bzw. darunter, wenn aufgrund der Konzentration in der Lösung eine Rücklösung stattfinden kann. Sobald sich Nukleationskeime in der Lösung bilden, stellt sich ein Konzentrationsgradient ein. Mit veränderten Konzentrationen ändern sich dementsprechend auch die SI-Werte, so dass diese auch Werte < 0 erreichen können und die Phase gar nicht mehr gebildet werden kann. Da aber MP im Niederschlag eines ersten Validierungsversuchs nachgewiesen werden konnte, deutet dies darauf hin, dass sich kein Gleichgewicht einstellen konnte, weil die Reaktionszeit zu kurz dafür war.

Dieser Zusammenhang ist wichtig für die weitere Betrachtung der Modelle und deren Validierung: ohne eine kinetische Betrachtung kann immer nur das Gleichgewicht oder

aber der Beginn einer Reaktion dargestellt werden, nicht aber der Zustand des Präzipitats zu einem beliebigen anderen Zeitpunkt [61].

- System P-Mg-K-NH₄-Ca

Aus den Ergebnissen der Modellierung in Abschnitt 5.2.1 ging hervor, dass KMP zu keinem Zeitpunkt dominierend war, solange Ammonium und Calcium im betrachteten System vorhanden waren. Dies wurde anhand von Experimenten validiert, indem in eine Lösung, die ausschließlich K, Mg und P enthielt (Modelllösung S3) N und Ca fortlaufend zugegeben wurden, bis schließlich kein KMP mehr gebildet wurde (Abbildung 74):

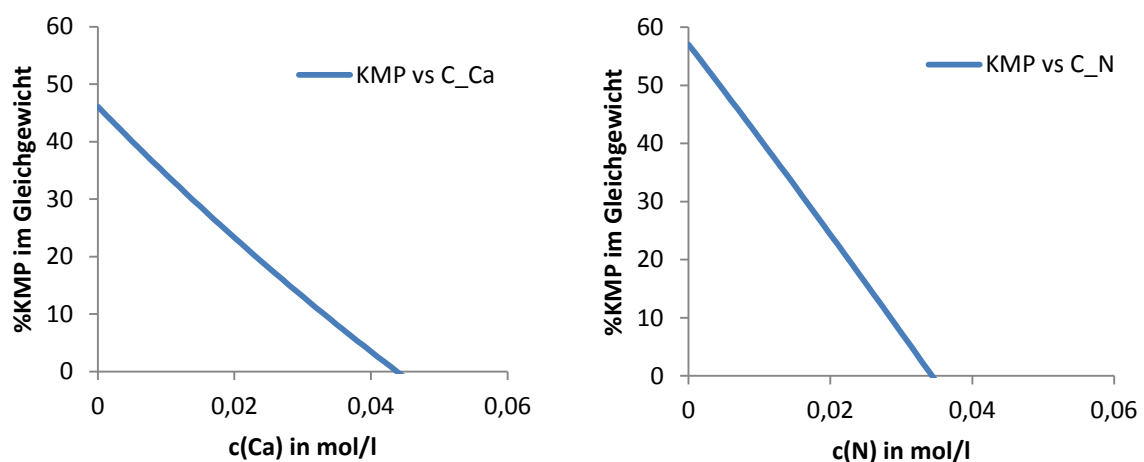


Abbildung 74: KMP-Bildungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Konzentrationen von Ca und NH₄-N bei pH 11 und S3-Bedingungen

Die Ergebnisse der Modellvalidierung weichen im Fall der Ammoniumkonzentration von dem Modell stark ab, eine ausführliche Diskussion erfolgt in Abschnitt 6.3.2.

- System P-Mg-K-Ca-NH₄-(Fe,Al,Zn,Cu)

Aus Abschnitt 5.2.1 ging hervor, dass die SI-Werte der Metallphosphate mit Eisen, Aluminium, Zink und Kupfer deutlich über den SI-Werten der anderen Phosphatsalze wie MAP und KMP lagen. Modellierungen des GGZ zeigten, dass die Metalle vollständig umgesetzt werden und erst dann eine Nährstofffällung von KMP bzw. MAP einsetzt. Alle Metalle sind aber auch Mikronährstoffe und nutzen dem Pflanzenwachstum, so dass eine Mitfällung zwar das Potential der KMP-Fällung reduziert, aber den Einsatz des Produktes als Düngemittel nicht reduziert [8].

Diskussion der Gleichgewichtszustände

Es konnte gezeigt werden, dass KMP nur dann als Phase im Präzipitat vorlag, wenn die Konzentrationen an Ammonium und Calcium gering waren ($c(\text{Ca})=1,27$ mmol/l und $c(\text{NH}_4\text{-N}) = 7,74$ mmol/l). Weiterhin lag laut Modell Magnesiumhydroxid in der festen Phase vor, was aber durch die Validierungsexperimente nicht nachgewiesen werden konnte. Stattdessen hatte sich Magnesiumphosphat bilden können, was dem Modell widersprach. Nachfolgend ist beschrieben, welche Faktoren Einfluss auf die thermodynamische Modellierung haben und warum diese nicht ausreichend ist, eine Fällungsreaktion vollständig zu beschreiben.

Jeder gefällte Stoff ist abhängig von seinem Löslichkeitsprodukt. Wie bereits erwähnt existieren sowohl für MAP, als auch für HAP und KMP verschiedene K_{sp} -Werte, die alle verschiedene Rahmenbedingungen (Ionenkonzentrationen, pH-Wert und Temperatur) widerspiegeln. Geht man von einer gewissen Ungenauigkeit einer dieser Konstanten aus, ergeben sich daraus ebenfalls Abweichungen für alle potentiell präzipitierbaren Phasen (Tabelle 41). Bei einer Abweichung des K_{sp} (KMP) ergaben sich die prozentualen Fehler der jeweiligen Phase im Niederschlag.

Tabelle 41: Unterschiede der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit der Abweichung des K_{sp} von KMP anhand von S3_low

Phase	Abweichung von K_{sp} (KMP)		
	±1%	±5%	±10%
HAP	< 0.01%	< 0.01%	0.05%
KMP	15.61%	80.89%	179.18%
MAP	79.60%	410.30%	890.48%
MOH	8.65%	44.97%	100.78%

Dargestellt sind die Abweichungen der Fällungsprodukte im Gleichgewicht ($SI = 0$) in Molprozent in Abhängigkeit eines variierenden K_{sp} (KMP). Diese Erkenntnis bestätigt die Annahme, dass die Löslichkeitskonstanten einen signifikanten Einfluss auf die Niederschlagszusammensetzung haben. Bei einer geringen Änderung der Konstante entstehen große Änderungen in der Produktzusammensetzung und folglich auch auf alle experimentell ermittelten Daten wie z.B. Reaktionskoeffizienten der einzelnen Fällungsgeschwindigkeiten.

Erweitert man die Fehlerbetrachtung und geht davon aus, dass jedes K_{sp} mit einem gewissen Fehler zum Gesamtmodell beiträgt, dann ergeben sich für eine angenommene Niederschlagszusammensetzung ($S3_{low}$) im Gleichgewicht für jede Phase unterschiedliche Fehler (Tabelle 42).

Tabelle 42: Niederschlagszusammensetzung im Gleichgewichtsfall von $S3_{low}$ bei Änderung aller K_{sp} -Werte um 1%

Phase	±1% Abweichung für alle K_{sp} Werte		Prozentualer Anteil an der Gesamtabweichung			
	mmol	±rel_err	K_{HAP}	K_{KMP}	K_{MAP}	K_{MOH}
<i>HAP</i>	0.254	0.018%	84.47%	6.67%	0.09%	8.77%
<i>KMP</i>	22.14	20.08%	0	60.41%	11.28%	28.31%
<i>MAP</i>	1.534	140.3%	0	32.22%	66.95%	0.83%
<i>MOH</i>	25.73	13.26%	0	42.56%	0.61%	56.84%

Es wird deutlich, dass jede feste Phase hauptsächlich von ihrem eigenen Löslichkeitsprodukt beeinflusst wird. Dies ist insofern zufriedenstellend, als dass somit kaum Querempfindlichkeiten der einzelnen Konstanten zueinander bestehen. Das auffälligste an dieser Erkenntnis ist die Tatsache, dass bei 1% Abweichung des K_{sp} -Wertes von MAP, eine Änderung von über 100% der gebildeten Menge MAP entsteht. Unter den gewählten Bedingungen kann das bedeuten, dass kein MAP gebildet werden kann. Dieser Zusammenhang demonstriert die Wichtigkeit einer Fehlerbetrachtung, wenn das jeweilige Modell mit den Experimenten zu dessen Validierung verglichen wird.

6.2.2. Ermittlung eines Löslichkeitsproduktes von KMP

Für KMP existieren zwei unabhängige Konstanten, die unterschiedlich ermittelt wurden. Taylor ermittelte die Konstante mit Fällungsexperimenten und gab pK_{sp} (KMP) mit 10,62 an [68], während Luff über einen kalorimetrischen Ansatz einen pK_{sp} -Wert von 11,68 erzielte [69]. Auch wenn für die Berechnungen und Modellierungen im Rahmen dieser Arbeit der Wert von Taylor verwendet wurde, konnte nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass es sich um den exakten Wert handelte. Aufbauend auf der Modellierung aus 5.2.1 war es daher notwendig, mehr Gewissheit über das Löslichkeitsverhalten von KMP zu erhalten. Die Ergebnisse zeigen verschiedene mögliche K_{sp} -Werte, die über einen Zeitraum von 4 bzw. 11 Wochen ermittelt wurden. Die Ergebnisse der Reihe mit 4 Wochen Versuchszeit können mit dem Wert von Taylor verglichen werden und weichen nur leicht davon ab. Die Reihe mit 11 Wochen Versuchsdauer zeigt hingegen deutliche Unterschiede, was zum einen an nicht exakter Probenaufbereitung liegen kann, oder aber

daran, dass KMP sich wieder rückgelöst hat, wie es auch das thermodynamische und kinetische Modell, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, zeigten. Dieser Umstand würde für die Konstante von Taylor bedeuten, dass kein Gleichgewicht herrschte, so dass einheitlichere Werte erzielt werden konnten.

Die im Rahmen dieser Arbeit umgesetzte Methode zur Ermittlung eines K_{SP} von Ohlinger [60] wurde dahingehend ergänzt, als dass in dem in dieser Arbeit entwickelten Modell nicht nur die flüssige Phase berücksichtigt wurde, sondern ebenfalls die feste Phase. Dies ist gegenüber der Herangehensweise von Ohlinger ein Vorteil, da die Konzentrationsbereiche sehr groß waren und für Filtratuntersuchungen hohe Verdünnungen gefordert waren, während die Konzentrationen in den festen Phasen deutlich einfacher quantifiziert werden konnten. Die Fehler der Kaliumkonzentration im Filtrat liegen beispielsweise bei 10-12%, was aber einer Konzentrationsabweichung von bis zu 4600 mg/l entspricht (Tabelle 43).

Tabelle 43: Fehlerbetrachtung des Filtrats zur Ermittlung eines K_{SP} für KMP anhand der Werte von Set 1

Set 1	EES - Annahme	gemessene Werte	Abweichung		
	[mmol/l]		[mmol/l]	[%]	[mg/l]
S1	799,223	699,212	-12,514	-3910,272	K
	4,223	3,863	-8,522	-8,747	Mg
	0,223	0,123	-44,770	-3,096	P
S2	990,570	878,299	-11,334	-4389,603	K
	0,570	0,411	-27,818	-3,854	Mg
	0,570	0,410	-28,066	-4,955	P
S3	1150,570	1032,654	-10,249	-4610,331	K
	0,570	0,383	-32,871	-4,554	Mg
	0,570	1,643	188,301	33,245	P

Ohne die Berücksichtigung der festen Phase (Tabelle 44) wären die ermittelten K_{SP} -Werte für Set 1 (4 Wochen Reaktionszeit) nicht aussagekräftig.

Tabelle 44: Fehlerbetrachtung des Präzipitats zur Ermittlung eines K_{sp} für KMP anhand der Werte von Set 1

Set 1	EES – Annahme	gemessene Werte	Abweichung		
	[mmol/l]		[mmol/l]	[%]	[mg/l]
S1	0,7767	0,620	-20,800	-6,127	K
	0,7767	0,720	-6,720	-1,378	Mg
	0,7767	0,850	9,470	2,270	P
S2	9,430	7,980	-15,380	-56,693	K
	9,430	8,940	-5,210	-11,909	Mg
	9,430	10,060	6,650	19,514	P
S3	49,430	41,210	-16,630	-321,388	K
	49,430	46,260	-6,420	-77,047	Mg
	49,430	47,940	-3,010	-46,151	P

Fehler konnten auch durch Verluste des Präzipitats entstanden sein, so dass dadurch auch die geringeren Werte für das zweite Set erklärt werden können, denn mit einer geringeren Masse sind in der festen Phase geringere Konzentrationen nachweisbar. Demzufolge steigt der Fehler, so dass das resultierende Ergebnis für K_{sp} (KMP) deutlich zu gering ausfällt.

Der Fehler der festen Phase lag mit Ausnahme der Kaliumkonzentration unter 10%, Ohlinger gab für seine Werte einen Fehler von 6-11% an. Unter Berücksichtigung der festen Phase sowie der Konzentrationen von Mg und P im Filtrat, ergaben sich laut Abschnitt 5.2.2 K_{sp} -Werte zwischen 10,29 und 10,84, was den Wert von Taylor (10,62) stützt und mehr Sicherheit für die bisher getätigten Modellierungen und Berechnungen gab.

Zur Validierung der bisherigen Ergebnisse der Löslichkeitskonstanten sind weitere Versuche vorbereitet worden, deren Reaktionszeit bis zur Fertigstellung dieses Dokuments noch nicht abgeschlossen war. Die sich durch die weiteren Werte ergebende bessere Aussagekraft des K_{sp} (KMP) liegt aber innerhalb des für die Modelle berücksichtigten Fehlers von $\pm 2\%$, so dass der Erkenntnisgewinn die jetzige Aussagekraft der Ergebnisse nicht gravierend beeinflusst.

Die Ergebnisse zur Ermittlung einer weiteren Löslichkeitskonstante für KMP werden im Anschluss an diese Arbeit veröffentlicht.

6.2.3. Kinetische Betrachtung der Fällung

Da das thermodynamische Modell der KMP-Fällung nicht ausreicht, um den Reaktionsverlauf zu simulieren, sondern lediglich den Startpunkt und den erreichten Gleichgewichtszustand beschreibt, wurde das kinetische Modell entwickelt, um auch das Reaktionsverhalten der KMP-Fällung im kontinuierlichen Betrieb abbilden zu können (siehe Abschnitt 6.3.4).

In Abschnitt 5.2.3 wurde beschrieben, wie das Modell entwickelt wurde und dass die Kinetik der KMP-Bildung schneller ist, als die der Salze MAP und HAP. Im Rahmen der Diskussion wird nochmals darauf eingegangen, welche Parameter die Kinetik beeinflussen. Die Reaktionsverläufe der Modelllösungen S1-S3_low zeigten im Modell bei einer kontinuierlichen Mg-Dosierung und einem konstanten pH-Wert eine mit der Zeit abnehmende KMP-Fällung (Abbildung 75).

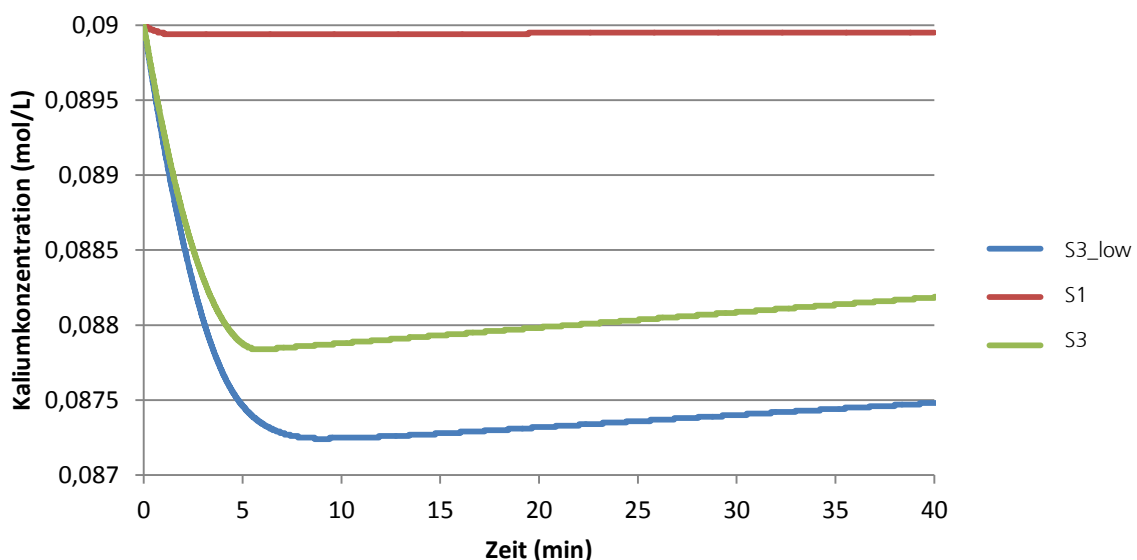


Abbildung 75: $c(K)$ im Filtrat als Funktion der Reaktionszeit (pH=11)

Damit wird das DoE-Modell aus Abschnitt 5.1 widerlegt, das die Zeit als nicht signifikanten Einflussparameter auf die KMP-Fällung beschreibt. Folglich muss eine KMP-Fällung so umgesetzt werden, dass ein Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden kann, um hohe K-Umsätze zu erzielen. Weiterhin muss der pH-Wert der KMP-Fällung konstant gehalten werden, da es sonst zur Bildung von MOH und MP kommen kann (Modellierung anhand von S3_low).

Es konnte gezeigt werden, dass die KMP-Bildung schneller abläuft als die anderer möglicher Präzipitatsbestandteile wie MAP und MOH. Da dadurch auch die Sättigungsver-

hältnisse im jeweiligen System (bspw. P-Mg-K-Ca-NH₄) geändert werden, kann es sein, dass manche Phasen, die laut thermodynamischem Modell noch im GGZ vorliegen, gar nicht mehr gebildet werden können, da die benötigten Reaktionspartner (P) bereits durch entstehendes KMP aus der Lösung entfernt wurden.

Weiterhin wurde festgestellt, dass der pH-Wert keinen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante k hat. Nur bei sehr großen Änderungen der Konstante (Faktor 10, 100) wichen die pH-Werte von den tatsächlichen Reaktionen (S3_low) ab (Abbildung 76). Dargestellt ist der Verlauf des pH-Wertes bei spontaner Zufuhr der Gesamtmenge Magnesium zu Beginn der Fällungsreaktion.

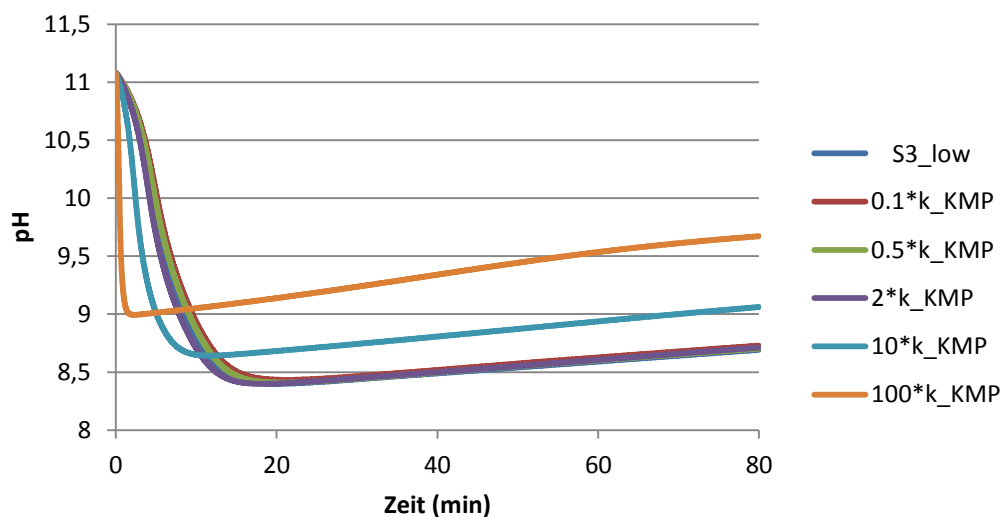


Abbildung 76: Änderung des pH-Wertes durch Variation der Geschwindigkeitskonstante für KMP in Abhängigkeit der Zeit

Das entwickelte Modell deutete eine schnellere KMP-Fällung an als die anderer möglicher Bestandteile des Präzipitats, wobei anhand der fed-batch Versuche lediglich die Geschwindigkeitskonstante $k(\text{KMP})$ variiert wurde. Das Modell wurde anhand der Versuche aus 5.3.4 weiter verfeinert, die Diskussion der Ergebnisse und der zugehörigen Modellierung ist in Abschnitt 6.3.4 zu finden.

6.3. Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Modellösungen

6.3.1. Einfluss von Fremdionen auf die KMP-Fällung – Validierung des thermodynamischen Modells

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass sowohl Ammonium als auch Calcium die Rückgewinnungsmöglichkeit von Kalium als KMP reduzieren. Dabei haben die Konzentrationen beider Stoffe einen signifikanten Einfluss auf den Kaliumanteil im Fällungsprodukt: mit zunehmender Menge reduzierte sich der Kaliumanteil weiter. Hierbei ist auffällig, dass Ammonium einen geringeren Einfluss auf die Kaliumreduktion hat als Calcium (Abbildung 77)

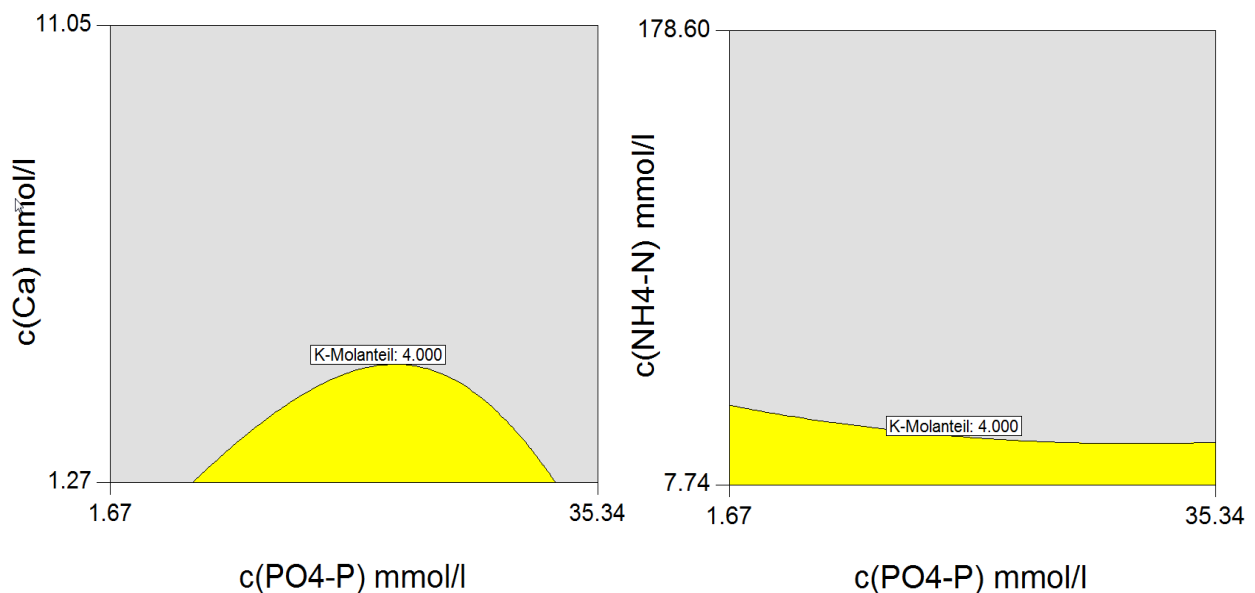


Abbildung 77: maximaler Kaliummolanteil (4 mmol) im Niederschlag in Abhängigkeit der Konzentrationen von Calcium (links) und Ammonium (rechts) als Funktion der c(P)

In beiden Diagrammen ist in Gelb der Bereich angegeben, in dem der Kaliumanteil im Niederschlag 4 oder mehr Molprozent ausmacht und damit maximal ist. Um diesen Anteil zu erreichen, darf die maximale Calciumkonzentration des Mediums 4 mmol/l nicht überschreiten, während das Ammonium bis zu 35 mmol/l in Lösung vorhanden sein kann. Dies lässt sich durch die ähnlichen Löslichkeitsprodukte von MAP und KMP erklären, aber auch durch die Umwandlung von Ammonium in Ammoniak, das dann einer MAP-Fällung nicht mehr zur Verfügung steht. HAP (Hydroxylapatit) hingegen wird aufgrund seines Löslichkeitsproduktes so lange gebildet, bis das Calcium vollständig gebunden ist, während MAP und KMP im untersuchten Konzentrations- und pH-Wert-Bereich fast gleichwertig um die P-Ionen konkurrieren.

Einfluss von Calcium

Es wurde anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 5.3.1 und den Berechnungen der Niederschlagszusammensetzung aus Abschnitt 4.6.3 berechnet, welche Fällungsprodukte im Niederschlag vorlagen (Abbildung 78).

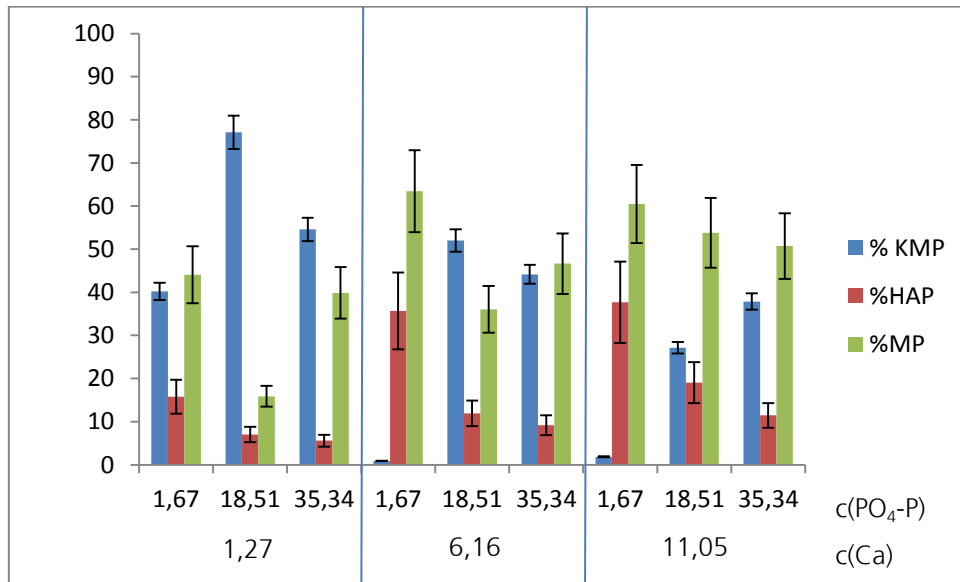


Abbildung 78: Produktanteile im Präzipitat in mol% in Abhängigkeit der Ca-Konzentration. Auf der X-Achse dargestellt die P-Konzentration (oben) und Ca-Konzentration [beide in mmol/l]

Es ist der gleiche Trend zu erkennen, wie er bereits in den Ergebnissen diskutiert wurde: Calcium – und analog HAP – nahmen mit zunehmender P-Konzentration ab, da das Calcium vollständig reagiert war und andere Produkte entstehen konnten (KMP, MP). Der hohe prozentuale Anteil von KMP lässt sich dadurch erklären, dass HAP aus 3 Molekülen Phosphat und 5 Molekülen Calcium besteht [15]. Aus 11 mmol Calcium in Lösung können lediglich 11/5 mmol HAP gebildet werden, so dass dessen Anteil an der Gesamtniederschlagsmenge geringer ist als der reine Calciumanteil.

Der große Fehler resultiert daraus, dass eine Messwertunsicherheit von 10% für die Konzentrationsmessungen angenommen wurde und zusätzlich ein Fehler durch die Berechnung der Produkte entstand. Der Messwert P im Präzipitat entsprach im Idealfall der Summe von KMP und HAP, so wie der Messwert Mg der Summe von KMP und MP entsprechen sollte. Überwiegend entstand durch die Berechnung ein größerer Wert für P und Mg im Filtrat, was durch unregelmäßige Partikelstrukturen erklärt werden kann.

Die angenommenen Fällungsprodukte haben eine Idealzusammensetzung an Molekülen, die sich in der Summenformel ausdrückt. Durch weitere in Lösung befindliche kristallfremde Ionen kann die Kristallstruktur aber modifiziert werden: es kommt zu Einlage-

rungen in das bestehende Kristallgitter bzw. zu Mischkristallbildung [63]. Beide Prozesse schwächen die eindeutige Aussagekraft der theoretischen Niederschlagszusammensetzung ab, so dass auch im Rahmen dieser Arbeit die Werte der Niederschlagszusammensetzung nicht der Literatur entsprechen, sondern stattdessen wichtige Anhaltspunkte geben können, wie sich der Niederschlag zusammensetzen könnte.

Nichtsdestotrotz sind die Zusammenhänge wichtig für eine mögliche Vorbehandlung realer Medien. Es konnte gezeigt werden, dass zunehmende Calciummengen zu einer erhöhten Calciumphosphat-Bildung führen. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit HAP als Calciumphosphat-Form gewählt, da HAP das stabilste aller Calciumphosphate ist [163]. Möglicherweise wurde in den durchgeführten Experimenten noch nicht alles Calcium in HAP umgewandelt hat und somit können verschiedene stöchiometrisch unterschiedliche Calciumphosphate im Präzipitat vorhanden sein [164], was die eindeutige Niederschlagsbestimmung erschwerte. Sollten Medien eingesetzt werden, in denen die Molanteile Ca die von P im Verhältnis 5:3 übersteigen (Molanteile in HAP), so muss eine Calciumentfernung realisiert werden, da sonst kein KMP gebildet werden kann.

Einfluss von Ammonium

Für Ammonium ließ sich ebenfalls ein eindeutiger Trend nachweisen (Abbildung 79).

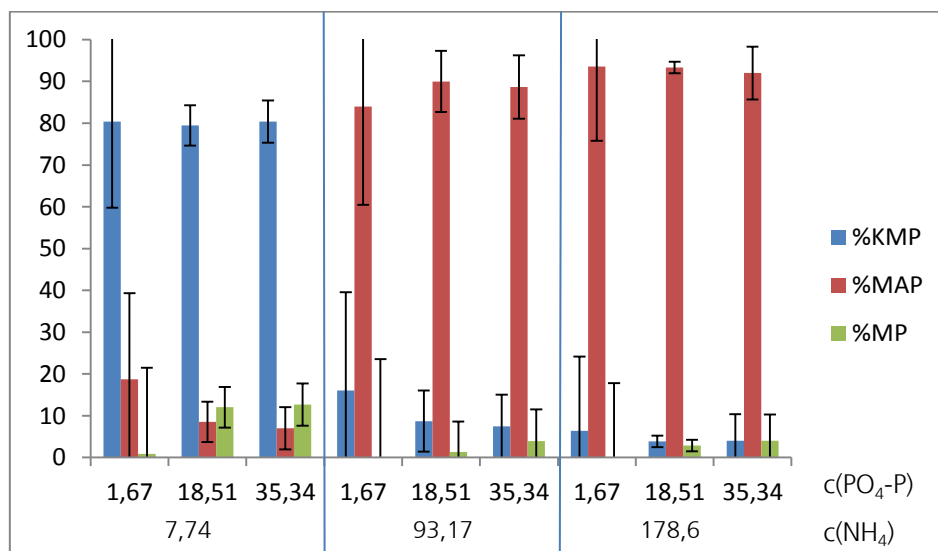


Abbildung 79: Produktanteile im Präzipitat in mol% in Abhängigkeit der NH_4 -Konzentration. Auf der X-Achse ist die P-Konzentration (oben) im Verhältnis zur NH_4 -Konzentration [mmol/l] dargestellt.

Ab einer Konzentration von 93,17 mmol/l NH_4 -N dominiert eine MAP Fällung, KMP liegt lediglich noch zu max. 10% im Niederschlag vor. Die Ergebnisse bestätigen die Literatur, die KMP als Nebenprodukt einer MAP-Fällung nennt [1].

Gemeinsamer Einfluss von Calcium und Ammonium

Der kombinierte Einfluss von Ammonium und Calcium reduzierte den Anteil von Kalium im Niederschlag weitaus stärker als die einzelnen Ionenfraktionen. Eine eindeutige Aussage über die jeweiligen Einflüsse lässt sich nicht mehr treffen. Anhand der Berechnungen entstanden neben KMP, MAP und HAP ebenfalls MP und MOH. Unter dem Mikroskop konnte keine eindeutige Kristallstruktur ausgemacht werden, auch REM-Aufnahmen zeigten eine Vielzahl verschiedener Modifikationen. Der Fehler zwischen berechneten Konzentrationen anhand der Produkte (z. B. $\sum P = MAP + KMP + 3 * HAP + 2 * MP$) und der tatsächlich gemessenen Konzentration lag mehrmals über 100%.

Da im Rahmen dieser Versuchsreihe festgestellt wurde, dass Calcium wiederholt vollständig aus der flüssigen Phase ausgefällt wurde – es sei denn, es war im Überschuss zu P vorhanden – wurde für die kontinuierlichen Experimente zur Ermittlung der KMP-Fällung kein Calcium mehr für die Modelllösungen verwendet.

Auf die Vielzahl von möglichen Nebenprodukten, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden, geht die Literatur ebenfalls nur im geringen Maße ein. Yi [76] beschreibt, dass bei einer HAP-Fällung 2% der in Lösung befindlichen Kaliumionen mitgefällt werden. Weiterhin erwähnt Frazier [165] die Existenz eines so genannten Ammonium-Kalium-Phosphats, auf dessen Beschreibung aber in der Literatur nicht näher eingegangen wird. Es wird ebenfalls ein Natriummagnesiumphosphat ($NaMgPO_4$) erwähnt, das als Nebenprodukt anfallen kann [138]. Lind [1] spricht davon, dass gefälltes MAP Einschlüsse von Kalium und Calcium enthalten könne.

Auch wenn diese Nebenprodukte meist keine großen Quantitäten im Fällungsprodukt darstellen, erschweren sie dennoch eine eindeutige Berechnung der Zusammensetzung. Fehlende wissenschaftliche Quellen zu Löslichkeitsprodukten, Bildungsreaktionen oder eindeutigen Strukturformeln machen eine Modellierung dieser Komponenten unmöglich. Dadurch verlieren die gewonnenen Daten des thermodynamischen und des kinetischen Modelles Eindeutigkeit. Sie sind aber immer noch ausreichend genau, um Reaktionsverhalten vorauszusagen und Abschätzungen über die Produktqualität zu machen. Der hier untersuchte Einfluss der Fremdionen Calcium und Ammonium lieferte als neue Erkenntnis, dass Calcium schon bei geringen Konzentrationen (> 4 mmol/l) eine KMP-Fällung stört, während Ammonium erst ab $c(NH_4-N) = 35$ mmol/l eine inhibierende Wir-

kung zeigte. Diese Tatsache wurde durch die Modelle bestätigt, so dass die Umsetzung einer kontinuierlichen KMP-Fällung mit einer chemisch oder elektrochemisch induzierten Mg-Dosierung anhand von gesicherten Ergebnissen erarbeitet werden konnte.

6.3.2. Einfluss von Fremdionen auf die Mg-Freisetzung

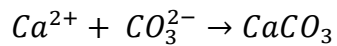
Alle untersuchten Ionen zeigten eine geringere Magnesiumfreisetzung als die theoretisch ermittelte. Wie aus Abbildung 55 (Abschnitt 5.3.2) hervorgeht, stieg die Magnesiumfreisetzung mit zunehmender Kationenkonzentration. Der Einfluss des Sulfats, der als freisetzungsfördernd beschrieben wird [113, 115], kann hierbei vernachlässigt werden, da – mit Ausnahme des Calciums – alle untersuchten Konzentrationen identische Sulfatkonzentrationen aufwiesen. Somit ist der Anstieg der Freisetzung ausschließlich über die kationischen Einflüsse zu beschreiben. Eine Passivierungsschicht bildete sich nicht aus, da durch den Einsatz von destilliertem Wasser zum einen keine Reaktionspartner für eine Fällung vorhanden waren und weiterhin der Reaktor turbulent durchmischt wurde, um Konzentrationsgradienten innerhalb des Reaktors zu vermeiden. Es fand ein ständiger Austausch der Lösung an der Elektrodenoberfläche statt.

Einfluss von Natrium und Kalium

Natrium und Kalium zeigten über den untersuchten Bereich hinweg ähnliche Einflüsse auf die Freisetzungsrates von Magnesium, auch die mit Design Expert ermittelte Funktion der Freisetzung in g/m^2 für die beiden Ionen verlief ähnlich. Da aus der Literatur keine Einflüsse hinsichtlich der Freisetzung bei beiden Ionen bekannt sind, steigt die Freisetzung von Magnesium ausschließlich durch die zugeführte Stromstärke, was die Signifikanz dieses Parameters bestätigt.

Einfluss von Calcium

Die Mg-Freisetzung unter Calciumeinfluss wird laut Modell über die Parameter pH-Wert und Konzentration des Kations signifikant beeinflusst. Im untersuchten Bereich stieg die Freisetzung tatsächlich mit zunehmender Ca-Konzentration und sinkendem pH-Wert, von 2 g/m^2 bei $c(\text{Ca}) = 3,87 \text{ mmol/l}$ und pH 11 auf 8 g/m^2 bei 23 mmol/l und pH 8. Dennoch ist die ermittelte Freisetzung deutlich geringer als die theoretische mit dem Faraday-Gesetz kalkulierte, so dass der Einfluss von Calcium auf das Freisetzungsverhalten vernachlässigt wird. In der Literatur ist kein Einfluss des Calciums auf die Magnesiumfreisetzung beschrieben [149]. Je nach Carbonatgehalt im zu behandelnden Medium kann das Calcium aber nach folgender Reaktionsgleichung zu Calciumcarbonat reagieren:

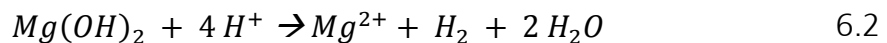


6.1

Das entstandene $CaCO_3$ kann sich auf der Elektrode abscheiden und so zu einer Passivierung der Magnesiumelektrode [115] führen, was zu einer weiteren Reduzierung der Mg-Freisetzung führen kann.

Einfluss von Ammonium

Friedrich [166] erwähnt, dass Ammonium einen größeren Einfluss auf die Freisetzung von Magnesium aufweist, als Anionen wie z.B. Sulfate. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass Ammonium durch seinen sauren Charakter eine sich im wässrigen Milieu bildende Passivierungsschicht der Magnesiumelektrode wieder auflöst und somit eine Mg-Freisetzung erhöht [115]:



Die Experimente zum Ammoniumeinfluss auf die Mg-Freisetzung beschrieben einen signifikanten Einfluss des pH-Wertes und der Konzentration des Ammoniums. Bei pH-Werten < 10 lag die Freisetzung deutlich höher als bei pH 11, wie er für die KMP-Fällung umgesetzt werden soll, was die Vermutung des sauren Charakters bestätigt. Die ansteigende Freisetzung mit zunehmender NH_4 -Konzentration wird ebenfalls durch die Reaktion erklärt: je mehr Ammonium in Lösung geht, desto größer ist die Möglichkeit, H^+ Ionen freizusetzen. Da aber bei einem pH-Wert von 11 mehr als 90% [67] des Ammoniums bereits in Ammoniak umgewandelt ist, kann sich der H^+ -Einfluss des Ammoniums nur noch sehr gering auf die Freisetzung auswirken.

Stöchiometrischer Koeffizient des Faraday Gesetzes

In der Theorie erfolgt die Berechnung des Faraday-Gesetzes für Magnesium mit einer Ladungszahl von 2. Wie aber Bilbao [35] ausführlich beschreibt, liegt diese eher bei 1,6 [109]. Dadurch steigt die theoretische Freisetzung von 15,87 g/m² bei $z=2$ auf einen Wert von 19,786 g/m² bei $z=1,6$. Der Einfluss der einzelnen Ionen wird dadurch noch geringer bzw. die gemessene Freisetzung liegt noch weiter unterhalb der theoretischen Freisetzung.

Dies bedeutet, dass die Untersuchungen für die unterschiedlichen Ladungszahlen des Faraday-Gesetzes im Fall von Magnesium weiter untersucht werden sollten. Dies muss

vor dem Hintergrund unterschiedlicher pH-Werte erfolgen, um den momentanen Wissensstand hinsichtlich des Freisetzungsverhaltens in wässrigen Lösungen zu vergrößern.

Die Verweilzeiten nach Faraday für den kontinuierlichen Betrieb wurden mit $z=1,6$ berechnet und umgesetzt, sollten aber für den späteren Einsatz von Gülle noch einmal überprüft werden. Aussagen hinsichtlich des Freisetzungsverhaltens bei Einsatz von Modelllösungen und entsprechenden pH-Werten sollen dabei berücksichtigt werden.

6.3.3. Bestimmung der Reaktionsordnung

Die Bestimmung der Reaktionsordnung der P-Reduzierung konnte in Abschnitt 5.3.3 eindeutig beschrieben werden. Sowohl mit chemischer als auch mit elektrochemischer Mg-Dosierung ergab sich eine Reaktionsordnung 0-ten Grades, sowohl für verschiedene P-Konzentrationen als auch für verschiedene pH-Werte. Ablagerungen an der Elektrode oder unterschiedliche Durchmischung im Reaktor könnten die beiden Ausnahmen der elektrochemischen Dosierung erklären. Es gab mehrere Gründe, warum für die Fällung von KMP die Reduzierung von P zur Bestimmung der Reaktionsordnung verwendet wurde:

1. Magnesium ist in einem definierten Konzentrationsbereich von $\text{PO}_4\text{-P}$ der limitierende Faktor der KMP-Fällung, da es in geringen Raten durch chemische oder elektrochemische Dosierung dem System zugeführt wird. Erst, wenn die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration sehr gering ist, wird diese zum limitierenden Faktor der KMP-Fällung, da Kalium immer im Überschuss vorhanden ist (siehe Abschnitt 2.1.1). Bei einer konstanten Mg-Dosierung wurde über die Abnahme der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration die Reaktionsordnung bestimmt. Bis zu einem bestimmten Zeitpunkt ist es daher offensichtlich, dass die Reaktion nullter Ordnung ist, da zu jedem Zeitpunkt genügend Reaktionspartner zur Verfügung stehen und die Fällungsreaktion dann spontan abläuft [63, 167]
2. Kalium ist in Konzentrationen von 60 – 90 mmol/l in Gülle und Gärresten enthalten. Zur Vorbereitung der Messung von K in Lösung müssen teilweise Verdünnungen > 1:100 angesetzt werden, was zu einer Standardabweichung zwischen 15 und 40 mg/l führt. Im Vergleich dazu lag die Streuung der Messwerte für $\text{PO}_4\text{-P}$ im Schnitt bei 4% für eine Dreifachbestimmung (Tabelle 45)

Tabelle 45: Kalium-Messwerte bei $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 12,7 \text{ mmol/l}$ (links) und die zugehörige Standardabweichung; $\text{PO}_4\text{-P}$ Messwerte und Standardabweichung (rechts)

t [min]	K1	K2	K3	σ
0	2586	2565	2556	15,39
1	2574	2547	2523	25,51
5	2499	2508	2466	22,11
10	2478	2436	2394	42,00
30	2439	2463	2421	21,07
60	2502	2514	2439	40,29

t [min]	P1	P2	P3	σ
0	382,0	394,0	395,0	7,234
1	387,5	394,0	395,5	4,252
5	345,5	344,0	339,5	3,122
10	294,0	298,5	285,0	6,874
30	230,0	229,2	231,2	0,984
40	103,0	114,5	108,0	5,766
50	38,45	37,64	39,47	0,917
60	8,25	9,30	10,55	1,151

Dazu kam, dass bei einer Auftragung $c(\text{K})$ gegen $t(\text{min})$ ein Anstieg der Konzentration nach 60 Minuten verzeichnet wurde (Abbildung 80, am Beispiel von $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 1,95 \text{ mmol/l}$).

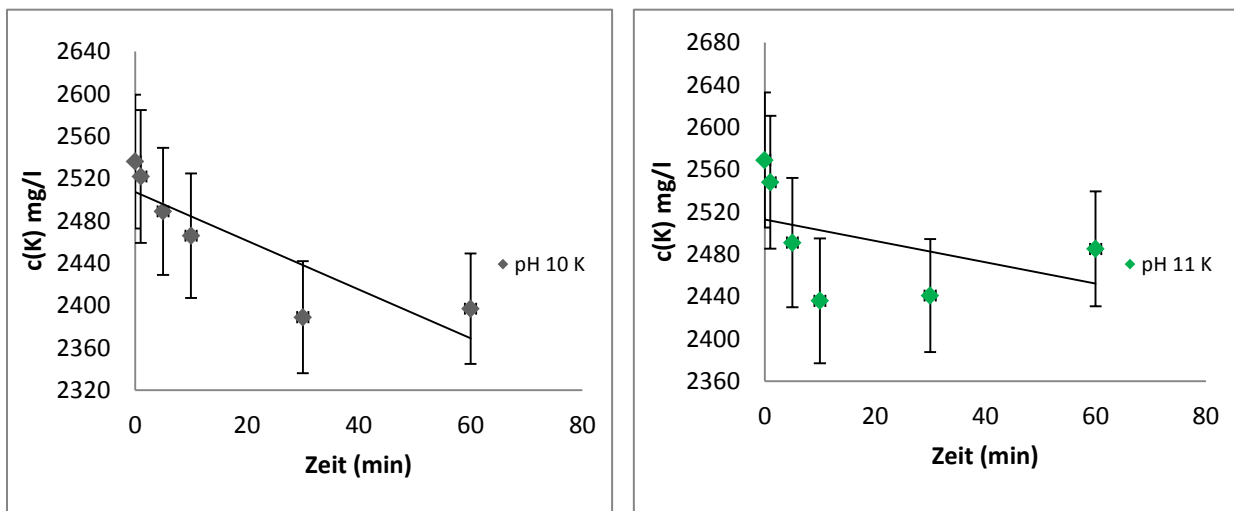


Abbildung 80: $c(\text{K})$ als Funktion der Zeit bei pH 10 (links) und pH 11 (rechts)

Mit dieser Beobachtung wird das kinetische Modell bestätigt, dass sich KMP ab einem Zeitpunkt t zu Gunsten anderer Phosphatsalze wieder auflöst (siehe Abschnitt 6.2.3). Für eine hohe KMP-Rückgewinnung sollte die Reaktion – in diesem Fall – nach 30 Minuten (pH 10) bzw. 15 min (pH 11) abgebrochen werden, bzw. die Verweilzeit in einem Fällungsreaktor entsprechend angepasst werden.

Zieht man die Bildung von Mischkristallen in Betracht, in denen Kalium mitgefällt werden kann, so wird dieser frühe Abbruch der Reaktion aber verworfen. Stattdessen werden auf dieser neuen Erkenntnis aufbauende Experimente mit der Reaktionsrate der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Reduzierung umgesetzt, um eine hohe P-Rückgewinnung zu erzielen, was die Fällung von KMP leicht reduziert. Für alle durchgeführten Experimente mit elektrochemischer Mg-Dosierung zur Ermittlung der Reaktionsordnung wurden die jeweiligen Ge-

geschwindigkeitskonstanten k gegen die $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration aufgetragen. (Abbildung 81). Der Koeffizient des Faktors $c(\text{PO}_4\text{-P})$ ist mit 0,0004 sehr gering, so dass auch hieran erkannt werden kann, dass die Phosphatkonzentration keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten hat.

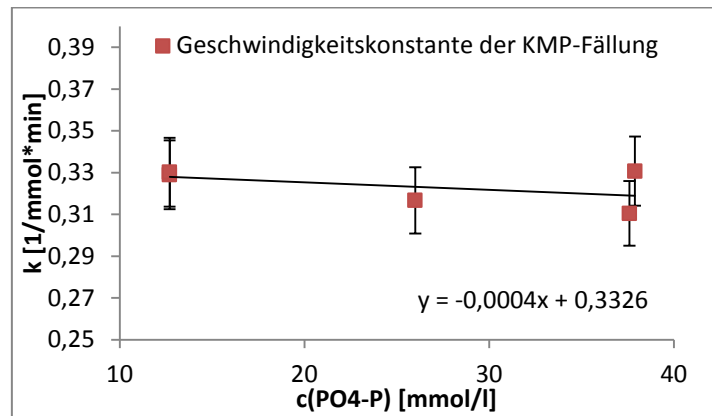


Abbildung 81: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit $c(\text{PO}_4\text{-P})$

Durch dieses Diagramm kann für Versuche mit realen Medien anhand der Geradengleichung die Reaktionskonstante für die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Reduzierung bestimmt werden und somit die Verweilzeit für den kontinuierlichen Betrieb berechnet werden. Jeder Punkt im Diagramm wurde durch eine Dreifachbestimmung ermittelt, so dass die zugehörigen Funktionen mit einem geringen Fehler von $\pm 0,03 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ versehen sind.

Berücksichtigt man für die späteren Versuche auch die Problematik der Mischkristallisation und das zusätzliche Vorhandensein von organischem Material, das als Impfkristall fungiert bzw. als gelöste org. Substanz in die anorganische Kristallmatrix eingelagert wird, dann ist der Fehler der oben erwähnten Funktion zu vernachlässigen.

Die nullte Reaktionsordnung war die dominierende Ordnung über den gesamten untersuchten Reaktionsbereich. Daher sollte sich laut Literatur [69, 70, 156] die Reaktionskonstante nicht in Abhängigkeit der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration verändern. Dieses Postulat wäre bei den hier durchgeführten Versuchen nur dann gültig, wenn man die beiden – in sich stark unterschiedlichen – Werte bei $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 1,95 \text{ mmol/l}$ aus der Betrachtung von k ausklammern würde.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurde geschlussfolgert, dass die Theorie nicht exakt den Messwerten entspricht, was mehrere Gründe haben kann:

- bei Konzentrationen von $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 1,95 \text{ mmol/l}$ ist die Übersättigung im System gering, es kommt zu einer langsameren Fällung, als bei höheren P-Konzentrationen.
- Die Magnesiumelektrode passiviert durch sich an der Oberfläche anlagernde Kristalle, die dort eine Passivierungsschicht bilden und den Transport der Magnesiumionen von der Elektrodenoberfläche in Lösung verhindern. Da die Versuche bei den pH-Werten 10 und 11 durchgeführt wurden, könnte die Passivierung aus MOH oder aber einem Gemisch aus MOH, MP und KMP bestehen. Durch die starke Durchmischung fand keine vollständige Passivierung statt, sie könnte aber ausreichend gewesen sein, um die geringen Unterschiede von k zu erklären.

6.3.4. Kontinuierliche Versuche zur KMP-Fällung – Validierung des kinetischen Modells

6.3.4.1. Fällung mit elektrochemischer Mg-Dosierung

Einfluss der Verweilzeit und des pH-Wertes

In Abschnitt 5.3.4.1 wurde festgestellt, dass die Verweilzeit der Reaktion und der pH-Wert, bei dem diese umgesetzt wurde, einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung des Fällungsproduktes hatten. Mit den gemessenen Konzentrationen konnten die unterschiedlichen Phasen im Präzipitat bestimmt werden (Abbildung 82).

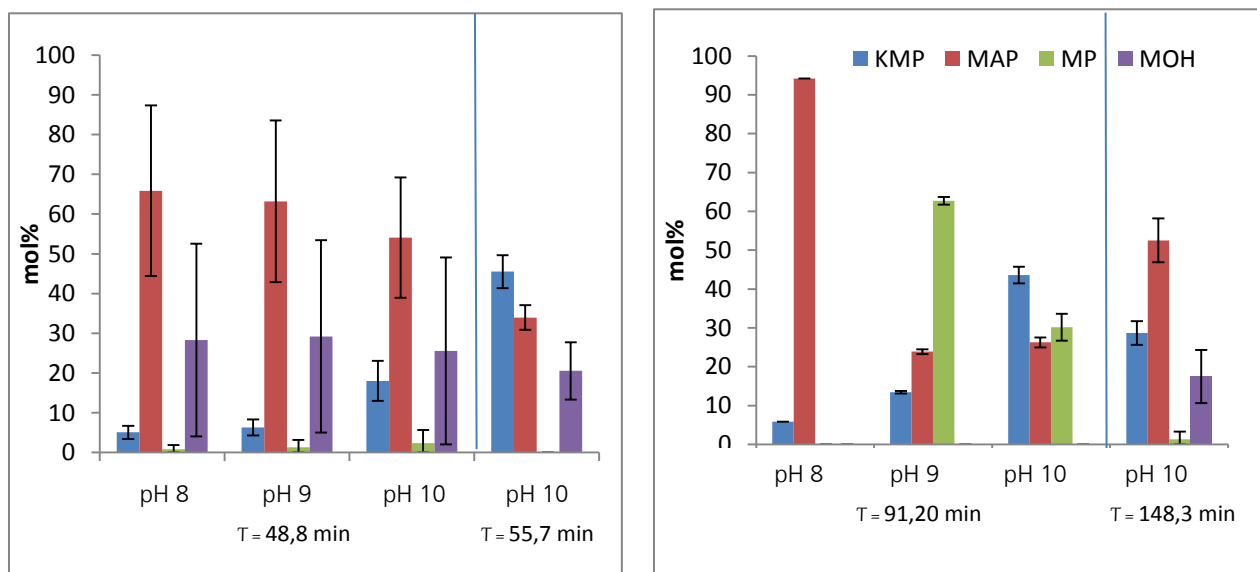


Abbildung 82: Produktanteil in mol% im Präzipitat der Versuchsreihe S2 (links) und S3 (rechts) in Abhängigkeit des pH-Wertes zu Beginn der Reaktion und der Verweilzeit

Für S2 lagen die optimalen KMP-Fällungsbedingungen bei einer Retentionszeit von 55 min, es wurde mehr KMP als MP gefällt. Da der pH-Wert im Verlauf der Reaktion auf 11 anstieg, konnten die bisher gewonnenen Erkenntnisse, dass eine optimale KMP-Fällung bei pH-Werten zwischen 10,5 und 11,2 umgesetzt werden kann, bestätigt werden. Vergleicht man die Präzipitate bei den Retentionszeiten 48,8 min (S2) und 91,20 min (S3) miteinander, so fällt auf, dass bei S3 kein MOH gebildet wurde, stattdessen aber Magnesiumphosphat (MP). Eine XRD-Untersuchung eines Versuchs mit S3-Medium (Anfangs-pH-Wert = 10, VWZ = 91,2 min) ergab allerdings nur eine geringe Menge an MP, im Gegensatz zu hohen Anteilen an MAP und KMP. Stattdessen konnte ein Molekül der Struktur $\text{NH}_{4(1-x)}\text{K}_x\text{MgPO}_4$ nachgewiesen werden, für das aber keine weitere Literatur existiert [168]. Auch die Modellierung ergab keine dominierende KMP-Fällung, stattdessen erfolgte eine mit dem Reaktionsverlauf zunehmende Magnesiumhydroxidbildung.

Da die Werte von KMP und von MAP direkt über die nachgewiesene Menge an Kalium bzw. Ammonium im Niederschlag ermittelt wurden, wurden die Mengen von MOH und MP berechnet und unterlagen somit nicht nur einem direkten Messfehler von Magnesium und Phosphat (im Fall MP), sondern indirekt auch Messfehler einer ungenauen Kalium-, respektive Ammoniumbestimmung. Die Literatur [2, 3, 136, 169] beschreibt ebenfalls kein Magnesiumphosphat als Nebenprodukt bei den erreichten pH-Werten. Nicht auszuschließen ist daher ein Messfehler des Ammoniumgehaltes im Präzipitat, vor allem, da alle anderen Messwerte und pH-Wert-Entwicklungen für S2 und S3 Parallelen aufweisen.

Ein Vergleich der Verweilzeiten 55,7 min (S2) und 148,3 min (S3) zeigte den schon zuvor beschriebenen Zusammenhang, dass eine lange Verweilzeit bei sonst ähnlichen Bedingungen zu einer verminderten KMP-Fällung führte und somit andere P-Salze wie MAP gebildet wurden.

Einfluss der Magnesiumfreisetzung und der Passivierung

Die Mg-Freisetzung lag laut den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3.2 unter der mit dem Faraday-Gesetz ermittelten Freisetzung. Dies galt sowohl für den Fall einer Ladungszahl von 2, aber auch für die Verwendung von 1,6 als Ladungszahl und einem pH-Wert von 11. Da dieser bei den Reaktionen nicht ständig erreicht wurde, wurden die Freisetzungsraten für einen pH-Wert von 10 neu kalkuliert. Für Natrium und Kalium lagen sie immer noch unter der theoretisch ermittelten Freisetzung, die Ammoniumkonzentration erziel-

te einen höheren Einfluss (Tabelle 46). Die Versuche, die einen pH-Wert von 11 oder mehr erreichten, wiesen kein Magnesium mehr in Lösung auf.

Tabelle 46: Theoretische Mg-Freisetzung bei pH 10 und $c(\text{NH}_4\text{-N}) = 93,16$ und $178,57$ mmol/l

$c(\text{NH}_4\text{-N})$ [mmol/l]	Mg-Freisetzung [g/m ²]
93,16 (S2)	28,8
178,57 (S3)	39,3

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Werten von Magnesium im Filtrat nach Reaktionsende (Abschnitt 5.3.2), so wird das Modell zur Mg-Freisetzung bestätigt, denn sowohl für S2 als auch für S3 konnte Magnesium in Lösung nachgewiesen werden (S2, 180-240 mg/l bei pH 9,8 und für S3, $c(\text{Mg}) = 750$ mg/l bei pH 10,2). Für zukünftige Versuche können anhand des entwickelten Modells zur Freisetzung von Magnesium in einem pH-Bereich von 8-11 und bei Stromstärken zwischen 0,05 – 1A eindeutige Verweilzeiten berechnet werden. So kann ein Überschuss an Magnesium im Filtrat vermieden werden.

Bei allen Versuchen, bei denen ein pH-Wert > 10 erreicht wurde, bildete sich eine Passivierungsschicht auf der Magnesiumanode aus, die unterschiedlich stark ausgeprägt war. Je höher der pH-Wert in Lösung war, desto schneller bildete sich die Passivierungsschicht aus, die dann jedoch Zeiten > 60 Minuten brauchte, um flächendeckend zu wachsen. Es war zu beobachten, dass die Bildung einer Passivierungsschicht bei hohen pH-Werten zwar schnell aufgetreten ist, jedoch entstand erst bei einer sehr viel längeren Verweilzeit eine flächendeckende Passivierungsschicht. Je mehr Präzipitat an der Elektrode abgeschieden wurde, desto schwieriger konnte die Elektrode gereinigt werden, da sich die untersten Lagen der Passivierungsschicht stark verdichtet hatten und nur mit Säure und mechanischer Reinigung gelöst werden konnten.

Die Ausbildung der Passivierungsschicht kann einen Einfluss auf die Mg-Freisetzung haben, da eine passivierte Oberfläche den Mg-Ionen weniger Möglichkeiten bietet, in Lösung zu gelangen. Durch die Fällung von KMP und MAP in der Lösung können sich zusätzlich diese Kristalle auf der Elektrodenoberfläche absetzen und dort zu einer Vergrößerung der Passivierungsschicht führen. Dies wäre ein weiterer Grund, warum bei Versuchen mit pH-Werten >11 kein Magnesium im Filtrat nachweisbar war; es hatte sich als Magnesiumhydroxid direkt an der Oberfläche der Elektrode abgesetzt.

Der verwendete Reaktor wurde im Aufstromverfahren betrieben. Aufgrund der hohen Verweilzeit lagen die Volumenströme bei 0,018-0,03 l/min, es herrschte also keine Turbulenz im Reaktor. Eine hohe Durchmischung im Reaktor hätte die Bildung einer Passivierungsschicht reduziert und weiterhin auch den entstandenen Kristallen mehr Möglichkeit gegeben, zu wachsen [29, 33]

Modellierung

Die kinetischen Modelle zur kontinuierlichen KMP-Fällung wurden mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskoeffizienten erstellt, die für jedes System individuell angepasst wurden (s. Abbildung 63 und Anhang 5). Dabei konnte gezeigt werden, dass bei kurzer Reaktionszeit KMP bevorzugt gebildet wurde. Mit zunehmender Reaktionsdauer wurden die thermodynamisch stabileren Produkte MAP und MP vermehrt gebildet, während die Bildungsrate von KMP gleichzeitig abnahm. Es muss mit realen Versuchen überprüft werden, in wie weit sich diese Tatsache bestätigt, da sonst anstatt einem kontinuierlichen Betrieb ein fed-batch- bzw. batch-Fällungsreaktor konzipiert werden muss, um hohe KMP-Rückgewinnungsraten zu erzielen.

Weiterhin gelten folgende Einschränkungen für die Anwendbarkeit des Modelles, die aber auch andere in der Literatur beschriebene Modelle aufweisen [61, 162, 170, 171] und die in Kauf genommen werden, da sie die Aussagekraft der Modellierung nicht beeinträchtigen, da ein Modell immer nur ein Abbild der realen Bedingungen sein kann:

- Es wurde mit reinen Lösungen gearbeitet, der Einfluss von organischem Material wurde vernachlässigt
- Das Modell ist nicht geeignet, eine abnehmende Mg-Dosierung durch den Aufbau einer Passivierung zu berücksichtigen. Die Werte müssten jedes Mal manuell geändert und angepasst werden, was sich als nicht praktikabel erwiesen hat, zumal keine Daten vorhanden sind, die die Ausbildung der Passivierungsschicht unter einem zeitlichen Zusammenhang beschreiben.

6.3.4.2. Fällung mit chemischer Mg-Dosierung

Bei allen Versuchen der chemischen Mg-Dosierung wurden niedrigere $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentrationen am Ende der Reaktion gemessen als bei elektrochemischer Mg-Freisetzung. Obwohl der pH-Wert konstant gehalten wurde, stabilisierte sich die $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration nicht nach Ablauf der 4 Retentionszeiten. Es wird angenommen, dass eine insgesamt

höhere P-Reduktion stattfand, da durch die Durchmischung innerhalb des Reaktors die Ionen mehr in Kontakt mit kristallinen Oberflächen standen als im elektrochemischen Reaktor, wo eine laminare Durchströmung stattfand. Es stellte sich im Nachhinein heraus, dass die Mg-Dosierung leicht höher lag als bei den Versuchen mit elektrochemischer Mg-Dosierung. Dies wurde im kinetischen Modell berücksichtigt (Abbildung 83).

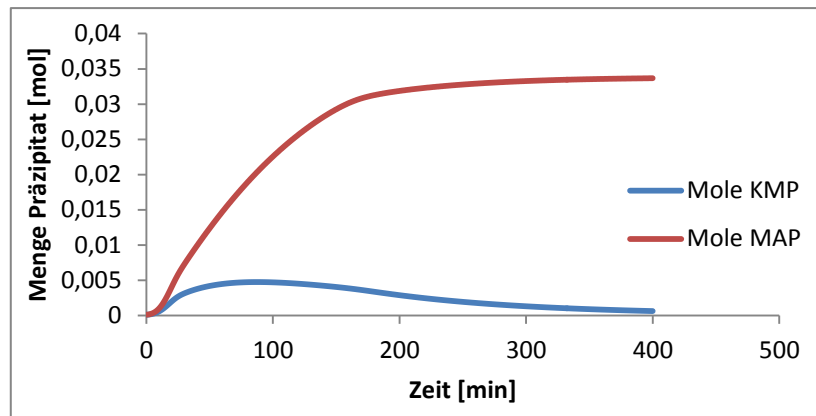


Abbildung 83: KMP und MAP Präzipitat in Abhängigkeit der Zeit am Beispiel von S3, pH 11 und 91,14 min Verweilzeit

Das Modell wurde mit der Untersuchung der Niederschlagszusammensetzung bestätigt (Abbildung 84).

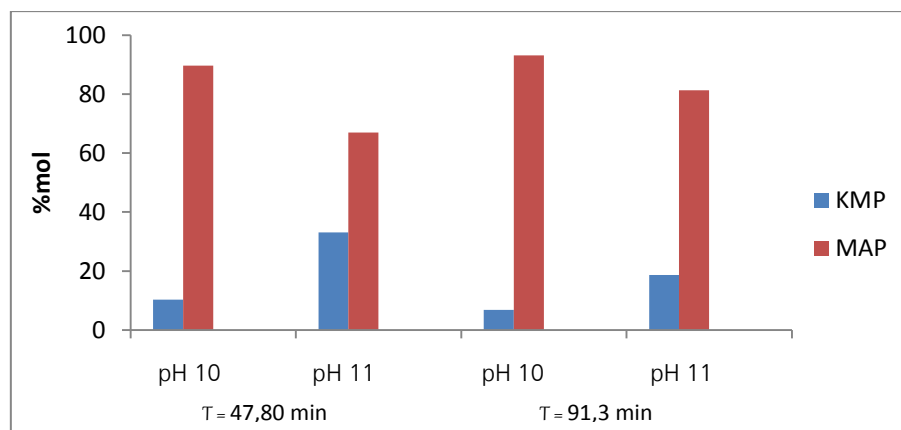


Abbildung 84: KMP und MAP-Anteile im Präzipitat der chemischen Magnesiumdosierung in mol% in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Verweilzeit

Im direkten Vergleich der chemischen mit den elektrochemischen Versuchen fällt auf, dass bei einer chemischen Mg-Dosierung prozentual mehr KMP im Niederschlag vorhanden war als im elektrochemischen Betrieb. (Tabelle 47)

Tabelle 47: Gegenüberstellung der KMP-Anteile der elektrochemischen (links) und chemischen (rechts) Präzipitate

	S2		S3			S2	S3
pH Start	End pH	% KMP	End pH	% KMP	pH-Wert	% KMP	% KMP
8	9,6	5,07	10,14	5,84	10	10,25	6,77
9	9,8	6,28	10,25	13,42	11	33,05	18,69
10	10,9	18,00	11,99	43,60			

Die Verweilzeiten der Medien S2 und S3 waren je Mg-Dosiermethode identisch. Ein pH-Wert von 10 bei S3-Medium führte zu einem hohen KMP-Anteil im Niederschlag, es bildete sich gleichzeitig aber eine stabile Passivierungsschicht aus, die eine hohe P-Reduzierung erschwerte. Für Medium S2 erschien die chemische KMP-Fällung von Vorteil, da die Produkte homogener vorlagen (ausschließlich MAP und KMP), eine hohe Phosphatreduktion erreicht wurde [$c(\text{PO}_4\text{-P}) < 0,5 \text{ mg/l}$] und der KMP-Anteil im Präzipitat höher lag als bei den elektrochemischen Versuchen.

Eine eingehende Überprüfung mit realen Medien erfolgt im Anschluss an diese Arbeit.

6.4. Vorbehandlung von Gülle für die KMP-Fällung

Eine Vorbehandlung von Gülle mit Schwefelsäure machte vor dem Hintergrund einer hohen P-Rückgewinnung Sinn, da dadurch gebundene Phosphate in Lösung überführt wurden und die Konzentration von $\text{PO}_4\text{-P}$ um das 10-fache erhöht wurde. Die starke Schaumbildung, die durch Säurezugabe entstand, kann durch Zerstörung von Carbonatverbindungen erklärt werden, die dabei Kohlenstoffdioxid freisetzen. Durch den Kalk-Kohlensäure-Puffer [15] stieg der pH-Wert nach Zugabe der Säure immer wieder an, bis das CO_2 vollständig entwichen war.

Ebenfalls durch Säurezugabe wurden die Konzentrationen an Calcium und Magnesium in Lösung erhöht. Eine Fällung bei pH 11 hätte eine dominierende HAP-Fällung verursacht und somit ca. 55% $\text{PO}_4\text{-P}$ entfernt, das für eine Kalium-Rückgewinnung nicht zur Verfügung gestanden hätte. Es muss überlegt werden, ob die HAP-Fällung insgesamt betrachtet von Nachteil ist: Calciumphosphat ist ebenso als Düngemittel im Einsatz und aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit ebenfalls langzeitverfügbar [104, 172]. Es könnte gut zusammen mit MAP und KMP als Kombi-Präparat vertrieben werden.

Zitronensäure

Der Einsatz von Zitronensäure zur Fällung von Calcium und Magnesium ist in der Wissenschaft bekannt und wird bereits eingesetzt [158]. Die Menge Zitronensäure wurde im

Überschuss zugegeben, die Umsetzung erfolgte bei pH 6 [173], da bspw. Calciumcitrat seine geringste Löslichkeit bei diesem pH-Wert aufweist. Die Löslichkeit sinkt mit steigender Temperatur, so dass Versuche bei 25°C und 40°C durchgeführt wurden. Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden unterschiedlichen Temperaturen festgestellt werden, so dass weitere Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Die Niederschlagszusammensetzung bei pH 5 und der Reaktionszeit von 6h zeigte einen hohen Calciumanteil, der bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten noch nicht nachgewiesen werden konnte. Dieser Zusammenhang sollte im Anschluss an diese Arbeit untersucht werden, da Calciumcitrate sowohl als wasserlösliche dicitrato-Komplexe vorliegen als auch als Feststoff Calciumcitrat [152].

Der Niederschlag, der nach einer Zitronensäurezugabe abgetrennt wurde, war vor einer Lufttrocknung sehr voluminös und pastös. Er verlor während des Trocknungsvorgangs über 90% seiner Masse. Der gelartige Charakter deutete auf amorphe Strukturen hin, wie z.B. amorphes Calciumphosphat. Da der Phosphatgehalt allerdings gering war, wird von einem organischen Niederschlag ausgegangen, in dem sich Calciumcitrat befand, das aber bislang noch nicht nachgewiesen werden konnte. Geeignete Analysemethoden wären HPLC, H-NMR und C-NMR [174], sind aber im Rahmen dieser Arbeit noch nicht eingesetzt worden.

Die Ergebnisse mit Zitronensäure waren vielsprechend, so dass dies als eine geeignete Methode erscheint, mit der Calcium inhibiert werden kann und somit das Phosphat für eine KMP-Fällung zur Verfügung steht. Weitere Versuche werden im Anschluss an diese Arbeit unternommen. Auf eine Behandlung zur vorherigen Entfernung von Stickstoff, um eine MAP-Fällung zu vermeiden, wird in Abschnitt 6.6 eingegangen.

6.5. Chemische und elektrochemische KMP-Fällung aus Gülle

Die Ermittlung einer molaren Zusammensetzung der möglichen Phasen im Präzipitat war mit den Ergebnissen aus 5.5 nicht eindeutig möglich. Die hohen Abweichungen sind durch das Vorhandensein von organischer Matrix zu erklären, da möglicherweise keine homogene Ionenverteilung im Produkt vorlag. Das abfiltrierte Präzipitat wies eine weißliche Substanz auf, die nicht von einer braunen, voluminöseren Masse abgetrennt werden konnte.

Die Schaumbildung beim Einsatz des elektrochemischen Verfahrens wies darauf hin, dass Elektrolysegase wie Wasserstoff und Ammoniak entwichen, da die Carbonate be-

reits durch Schwefelsäure zu Beginn der Aufbereitung entfernt wurden. Die Tatsache, dass der pH-Wert der behandelten Gülle nicht anstieg, lag im Vorhandensein von Puffersystemen (Umwandlung Ammonium in Ammoniak). Die Elektrode war nach den Experimenten schwarz und wies eine stärkere Passivierung auf als dies Bilbao [35] in ihrer Arbeit mit Filtratwasser zeigte. Im Vergleich zu den bisher in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten war die Magnesiumkonzentration mit 450 mg/l im Filtrat unerwartet hoch. Höhere Magnesiumüberschüsse können eine HAP Fällung zu Gunsten von magnesiumhaltigen Phosphaten (MP, MAP, KMP) verhindern. Es wurde aber mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modellen gezeigt, dass eine anfängliche Mg-Konzentration eine KMP-Fällung reduziert. Für zukünftige Experimente muss betrachtet werden, ob die Summe an anfänglich vorhandenen Calcium- und Magnesiumionen ausreichend ist, um eine vollständige P-Fällung zu erreichen. Der Prozess der Nährstofffällung würde dann nur noch durch Zugabe von Lauge erfolgen und weder eine chemische noch elektrochemische Mg-Dosierung benötigen. Vor dem Hintergrund einer hohen KMP-Rückgewinnung ist eine Calciumfällung mit Zitronensäure immer noch umzusetzen. Die im Produkt nachgewiesenen Metallkonzentrationen (Tabelle 48) lagen alle unterhalb der relevanten Grenzwerte, bzw. unterliegen keiner Kennzeichnung, so dass das gefällte KMP-Mischprodukt ohne weitere Behandlung einer Nutzung zugeführt werden kann.

Tabelle 48: Schwermetallkonzentrationen im gefällten Produkt bei pH 11

[mg/kg]	Al	Fe	Cu	Zn	Tl	As	Pb	Cd	Cr
Messwerte	324,5	1188,5	105,2	1048,2	<0,8	<0,8	<81	<1	9,1
Grenzwerte	-	-	< Kennz.	< Kennz.	1	20	100	1	300

6.6. Entwicklung eines Konzeptes zur Fällung von KMP aus Gülle

Die Experimente in dieser Arbeit sollten dazu dienen, ein Konzept zu entwickeln, mit dem eine KMP-Fällung für reale Medien umgesetzt werden kann. Aufbauend auf den durchgeführten Experimenten im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Prozessschema entwickelt, bei dem die KMP-Fällung ein Teil eines Konzeptes zur vollständigen Aufbereitung von Gülle ist (Abbildung 85).

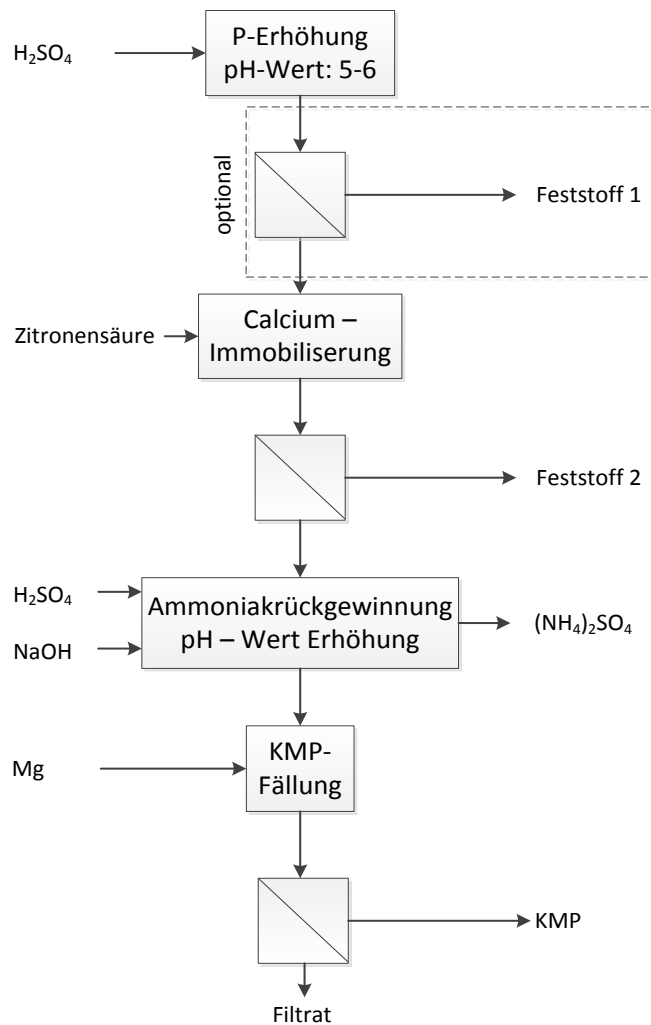


Abbildung 85: Konzept zur KMP-Fällung mit einer möglichen Güllevorbehandlung

Aufbauend auf den Ergebnissen wurde eine abschätzende Massenbilanz mit Gülle angefertigt, die einen groben Überblick über die Stoffströme der KMP-Aufbereitung geben soll (Abbildung 86). Der Feststoff der ersten Fest-Flüssig-Trennung wies einen sehr hohen Feuchteanteil auf und sollte in an diese Arbeit anschließenden Versuchen mit Gülle dahingehend verbessert werden, dass ein Dekanter verwendet wird, der eine bessere Phasentrennung erreicht. Es stellte sich bei der Zentrifuge als schwierig heraus, die Proben eindeutig zu trennen, so dass ein Teil der Flüssigphase mit dem Feststoff 1 abgetrennt wurde. Vor diesem Hintergrund muss überlegt werden, diese erste Fest-Flüssig-Trennung zusammen mit der zweiten zu kombinieren, um zum einen den Energieaufwand zu reduzieren und zum anderen eine bessere Abtrennung der nicht gewollten Citrate und des organischen Restes zu erzielen.

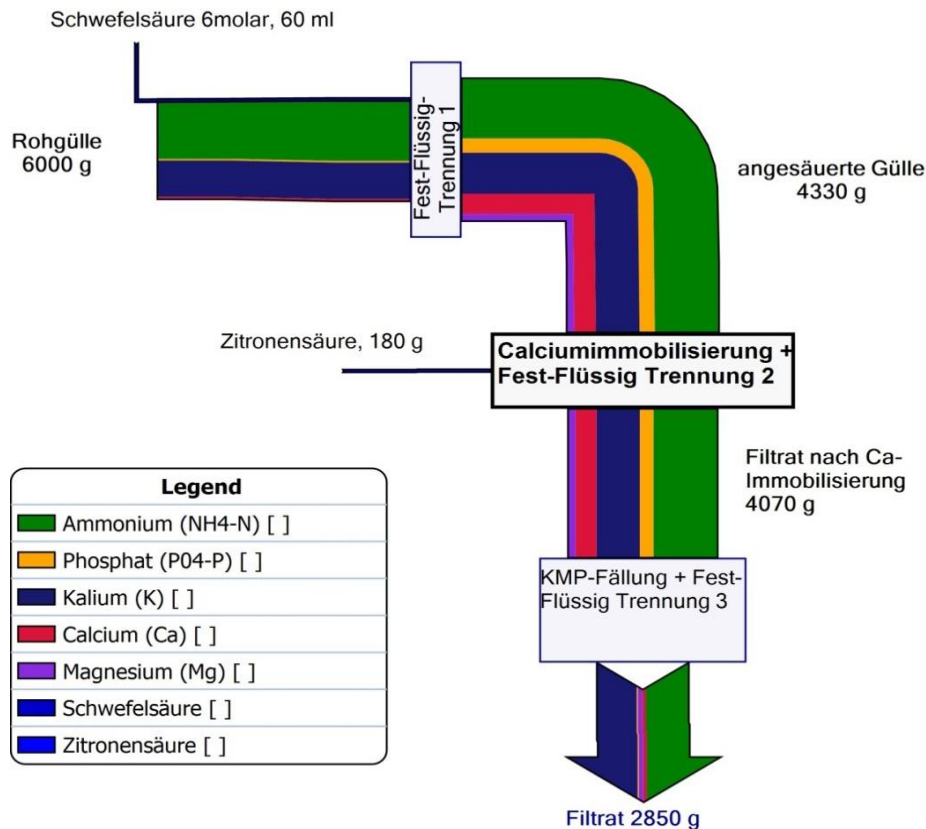


Abbildung 86: Massenbilanz der flüssigen Anteile sowie der Hauptnährstoffe in 6 kg Gülle, aufgenommen bei einem Versuch zur Ca-Immobilisierung

Die bei der Behandlung von Gülle anfallenden Feststoffe sind in Tabelle 49 dargestellt.

Tabelle 49: Übersicht der festen Phasen der KMP-Fällung mit realen Medien, aufbauend auf einer Einsatzmenge von 6 kg Rohgülle (TS = 6,1%)

	Masse [g]	Ts [%]
Feststoff 1	1235,76	22,17
Feststoff 2	45,21	10,34
Produkt	214,08	20,08

Für den Einsatz von Gülle für eine KMP-Fällung wurden des Weiteren die folgenden Erkenntnisse dieser Arbeit berücksichtigt:

- pH-Wert

Das entwickelte thermodynamische Modell zur KMP-Fällung zeigte ein Optimum der KMP-Fällung bei einem pH-Wert von 11. Der Fällungsbereich erstreckt sich über einen Bereich von pH-Wert 10,5 – 11,2 (siehe Abschnitt 6.1). Rohgülle weist einen pH-Bereich zwischen 7 und 8 auf [6], eine mit Säure vorbehandelte Gülle liegt bei pH 5 bis 6. Der für die Fällung geforderte pH-Wert kann mit Lauge oder einer Kombination von Lauge und dem elektrochemischen Verfahren erreicht werden. Für den alleinigen Einsatz des

elektrochemischen Verfahrens – wenn kein Magnesium mehr zugeführt werden muss – sollten ausschließlich Inertelektroden, z.B. aus Platin, verwendet werden, um den pH-Wert durch Wasserspaltung zu erhöhen.

- Mg-Dosierung

Bei einer Ansäuerung der Gülle auf pH 5 bzw. 6 werden auch die Konzentrationen von Calcium und Magnesium erhöht. Magnesium stieg auf Werte von 400-500 mg/l an, Calcium erreichte durch die Säurezugabe Werte von 1000-1200 mg/l. Je eingesetzter Charge muss die Magnesiumkonzentration gemessen werden, um zu entscheiden, ob der Zusatz von weiterem Magnesium notwendig ist, oder ob eine pH-Wert-Erhöhung ausreichend ist, um eine KMP-Fällung einzuleiten. Bei Einsatz der Modellverbindungen stellte sich der Einsatz der chemischen Mg-Dosierung als positiv für eine hohe KMP-Bildung dar: es konnte mehr $\text{PO}_4\text{-P}$ umgesetzt werden und der Anteil an KMP im Präzipitat lag bei gleicher Verweilzeit höher als bei elektrochemischer Mg-Dosierung. Bei realen Medien konnte diesbezüglich kein eindeutiges Verhalten festgestellt werden. Die Niederschläge wichen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung stark voneinander ab, was auf inhomogenes Material hindeutet oder auf einen noch unbekanntem Einfluss des organischen Materials auf die Fällung. Ist das Ziel, lediglich eine hohe P-Reduzierung im Filtrat zu erreichen, so sollte die chemische Mg-Dosierung verwendet werden – sofern überhaupt Mg benötigt wird, da dort insgesamt ein höherer Umsatz erfolgt.

- Vorbehandlung der Gülle

- 1) Ansäuern

Eine Ansäuerung des Mediums mit Säure ist vor dem Hintergrund einer hohen KMP-Fällung essentiell, da sonst kaum $\text{PO}_4\text{-P}$ zur Verfügung steht. Bei einer Konzentration von 3 mmol/l $\text{PO}_4\text{-P}$ könnten maximal 0,7 g KMP je Liter behandelter Gülle gebildet werden. Außerdem wäre ohne Vorbehandlung der größte Teil des $\text{PO}_4\text{-P}$ immer noch irreversibel in der organischen Matrix gebunden und stünde einer Rückgewinnung nicht zur Verfügung. Wie in [150] beschrieben, konnte durch Zugabe von Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 5 ca. 90% des P_{gesamt} gelöst werden. Bei einem pH-Wert von 6 konnten noch ca. 80% P rückgelöst werden. Ein Ansäuern bis pH 6 hat den Vorteil gegenüber pH 5, dass dort auch weniger Calcium rückgelöst wird, was den Einsatz von Zitronensäure reduziert.

2) Calcium-Entfernung

Die Bildung von Hydroxylapatit (HAP) ist gegenüber den anderen Phasen MAP, KMP und MP thermodynamisch begünstigt. Durch Vorbehandlung der Gülle steigt der Calciumgehalt auf Werte bis zu 1300 mg/l. Dadurch können ca. 50-60% des gelösten $\text{PO}_4\text{-P}$ als HAP gefällt werden und es kommt zu einer geringeren KMP-Fällung. Die Immobilisierung von Calcium mit Zitronensäure ist wissenschaftlich belegt [152]. Für eine KMP-Fällung ist es dabei unerheblich, ob das Calcium in Citratokomplexen gebunden wird oder als Citrat gefällt wird. In beiden Fällen steht es einer HAP-Bildung nicht mehr zur Verfügung.

- N-Rückgewinnung

Stickstoff bildet mit $\text{PO}_4\text{-P}$ MAP-Kristalle und produziert somit ein Nebenprodukt der KMP-Fällung. Weiterhin bildet es eine Mischphase der Stöchiometrie $\text{NH}_{4(1-x)}\text{K}_x\text{MgPO}_4$ [168]. Bei einem pH-Wert von 11 liegt das Ammonium zu 95% als Ammoniak vor, das entweder physikalisch gelöst wird oder aber als Gas entweicht. Valarezo zeigte in ihrer Arbeit [175], dass eine Rückgewinnung des Ammoniak-N als Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ über eine gasdurchlässige Membran, durch die Schwefelsäure geleitet wird, möglich ist. Das Einsetzen dieser Technologie hätte den Vorteil, dass zwei Produkte gewonnen werden können und der Nährstoffverlust durch entweichenden Stickstoff minimiert wird. Ein Entweichen des $\text{NH}_4\text{-N}$ kann auch dann vermieden werden, wenn die N-Rückgewinnung parallel zur pH-Wert-Erhöhung stattfindet.

Eine Umsetzung für Gärreste, die eine ähnliche Nährstoffzusammensetzung haben, ist angedacht.

6.7. Mögliche Nutzung anfallender Reststoffe

Bei der KMP-Fällung fallen drei mögliche Reststoffe an, die individuell weiter verwendet werden können.

Feststoff 1

Der abgetrennte Feststoff wies einen Wassergehalt von 20% auf [48]. Durch einen thermischen Trocknungsvorgang könnte daraus ein Bodenverbesserer gewonnen werden, da der Feststoff fast ausschließlich aus organischem Material besteht. Die dafür benötigte Wärmeenergie könnte aus der Abwärme der Biogasanlage genutzt werden. Der getrocknete und pelletierte Bodenverbesserer eignet sich als Kohlenstofflieferant für

humusarme oder leicht sandige Böden. Er kann direkt eingesetzt werden oder durch Nährstoffanreicherung als Kombipräparat auf nährstoff- und humusarmen Böden eingesetzt werden.

Feststoff 2

Wie aus den Versuchen hervorging, bestand dieser Feststoff zu mind. 90% aus Wasser, das bei Lufttrocknung verdunstete. Übrig blieb ein bräunlicher Niederschlag, der neben den Nährstoffen P, K, N, Mg und Ca ebenfalls die Schwermetalle Fe, Cu, Zn und Al enthält. Die Nährstoffkonzentrationen lagen zwischen 2 und 18 mg je Gramm Feststoff, wiesen jedoch Abweichungen von 100% des Messwertes auf, was auf eine inhomogene Verteilung in den vermessenen Proben hindeutete (Tabelle 50).

Tabelle 50: Zusammensetzung Feststoff 2, pH 6 nach Zugabe von Zitronensäure

	Mg	K	Ca	Al	Fe	Cu	P	N
mg/g Präzipitat	2,404	14,184	7,831	0,147	0,808	0,019	4,630	18,880

Da die Inhaltsstoffe sehr schwanken, kann ein Einsatz des Stoffes als Düngemittelzusatz nur dann erfolgen, wenn man dauerhaft geringe Metallkonzentrationen nachweisen kann. Der Feststoff könnte dann als Zuschlagsmaterial für den aus Feststoff 1 gewonnenen organischen Bodenverbesserer verwendet werden. Von daher würde es sich auch anbieten, nur eine Fest-Flüssig-Trennung umzusetzen, so dass beide Feststoffe in einem Schritt gemeinsam abgetrennt werden.

Filtrat

Aufgrund der Zusammensetzung des Eduktes der KMP-Fällung liegt auch bei einem Umsatz von 100% P immer noch ein Gehalt zwischen 2100 und 3000 mg/l Kalium im Filtrat einer KMP-Fällung vor. Für den Fall, dass keine vorgeschaltete N-Rückgewinnung umgesetzt wird, liegen die Stickstoffgehalte ähnlich hoch. Für diese nährstoffreichen aber P-armen Medien wurden mehrere Nutzungsmöglichkeiten recherchiert [176]. Da das Filtrat keinerlei Feststoffe enthält, liegen alle Nährstoffe gelöst vor. Von 1 kg Gülle bleiben ca. 600-700 ml Filtrat je nach notwendiger Chemikaliengabe übrig, der Rest der Flüssigkeit wird mit den Feststoffen ausgetragen. Eine Einsatzmöglichkeit für das Filtrat ist der direkte Einsatz als Bewässerungsmedium in der Landwirtschaft. Aufgrund der hohen K+N-Gaben - falls die wirtschaftliche Umsetzung der N-Rückgewinnung als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht erfolgreich umgesetzt werden kann - müsste dann lediglich ein P-Dünger zur ausreichenden Nährstoffversorgung im Boden eingesetzt werden.

Eine Methode, das KMP-Filtrat weiterzuverwenden, ist der Einsatz in so genannten Hydroponics. Hydroponics sind Anbaumethoden, bei denen die Pflanze ohne den Kontakt zur Bodenmatrix angebaut wird und stattdessen auf inerten Materialien wie gemahlene Ziegeln oder Sand wächst. Dabei werden die Pflanzen entweder mit einer Nährlösung besprüht, oder ihre Wurzeln werden in Intervallen vollständig umspült. Bislang werden Tomaten, Salate und Gurken in den Kulturen angebaut, da sie schnell wachsend sind und so in kurzer Zeit ein return-on-investment (ROI) erreicht ist [176].

Perez [176] erwähnt weitere Methoden zur Verwendung des Filtratwassers, darunter der Einsatz als Nährlösung für Algenkulturen und die Zufuhr zur Bioethanol-Produktion. Für diesen Einsatz sollte allerdings eine Aufkonzentrierung des Mediums durchgeführt werden, da in den herzustellenden Produkten die geforderten Konzentrationen nicht erreicht würden. Eine Gegenüberstellung der Verfahren ergab, dass sich der Einsatz in Hydroponics am ehesten rentiert (Tabelle 51). Die Betriebskosten der Umsetzung sind gering. Eine Eindampfung ist nicht unbedingt nötig, stattdessen sollten weitere Nährstoffe der Lösung zugegeben werden, um den Nährstoffbedarf der jeweiligen Nutzpflanze zu bedienen. Algen haben einen hohen Nährstoffbedarf, so dass eine vorherige Aufkonzentrierung des Filtratwassers notwendig ist. Dies führt zu einem höheren Energiebedarf als bei den anderen Verfahren.

Tabelle 51: Übersicht über die Methoden zum Filtrateinsatz der KMP-Fällung, Aufwand steigt mit Anzahl der Kreuze

Methode zum Filtrateinsatz	Kosten der Umsetzung	Energiebedarf
Bewässerung (state of the art)	+++	++
Hydroponics	++	++
Nährlösung für Algen	++++	++++

Dennoch muss berücksichtigt werden, dass die beiden Alternativen zur Bewässerung noch in der Entwicklung sind und kaum großtechnisch eingesetzt werden. Der tatsächliche Einsatz sollte in weiteren Studien untersucht werden, so dass die Bewässerung momentan als Übergangslösung eingesetzt werden sollte, bis beide Alternativen ausgereift sind.

7. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Beschreibung der Kalium-Magnesium-Phosphat (KMP) Fällung anhand eines Modells und dessen Validierung anhand von Modelllösungen in Labor und Technikum mit chemischer und elektrochemischer Mg-Dosierung. Dieses Ziel wurde erreicht. Die wichtigsten Erkenntnisse sind nachfolgend erläutert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bestätigt, dass eine KMP-Fällung sowohl aus Modelllösungen als auch aus realer Gülle möglich ist. Diese Arbeit sollte dazu dienen, die wissenschaftliche Beschreibung der KMP-Fällung umzusetzen und die Grundlage für eine kombinierte Rückgewinnung von P und K als Element einer ganzheitlichen Nährstoffrückgewinnung bereit zu stellen.

Es wurde erfolgreich ein pH-Wertebereich ermittelt und validiert, in dem die KMP-Fällung verstärkt auftritt. Dieser Bereich lag bei pH-Werten zwischen 10 und 12, was durch Validierung in Labor und Technikum bestätigt wurde. Ein Maximum lag im pH-Bereich 10,5 bis 11,2.

Die in der Literatur beschriebene Kristallstruktur der KMP-Kristalle wurde durch REM-EDX-Aufnahmen bestätigt.

Als Nebenprodukte wurden im System P-K-Mg Magnesiumhydroxid und Magnesiumphosphat detektiert, die außerhalb des KMP-Fällungsbereiches mehrheitlich gebildet wurden. Im System P-K-Mg-Ca-NH₄ nahm die Bildung der beiden Stoffe zugunsten von Magnesium-Ammonium-Phosphat und Hydroxylapatit ab. Schwermetallphosphate werden aufgrund ihrer hohen Löslichkeitsprodukte so lange präferiert gebildet, bis keine freien Metallionen mehr gelöst sind.

Die Fällung von Feststoffen ist vom Löslichkeitsprodukt abhängig. Es konnte in den Modellen gezeigt werden, dass bereits Abweichungen von 1% der Konstanten zu Abweichungen von 100% der gebildeten Masse eines Stoffes (KMP, MAP, HAP, MP und MOH) führen. Ein Modell wurde entwickelt, das die Möglichkeit bietet, eine neue Löslichkeitskonstante für KMP zu definieren. Dabei wurden zur Modellierung sowohl die Werte der festen Phase als auch des Filtrats berücksichtigt, um die Löslichkeitskonstante zu ermitteln.

Das kinetische Modell der KMP-Fällung bot ausreichend Sicherheit, um eine kontinuierliche KMP-Fällung im System P-K-Mg-NH₄ zu beschreiben und im Anschluss betreiben zu können. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass ein schwankender pH-Wert nachteilig ist für eine hohe Rückgewinnungsrate.

Beide Modelle sind so ausgelegt worden, dass sie nicht nur eine KMP-Fällung beschreiben können, sondern darüber hinaus auch hinreichend exakte Vorhersagen für eine MAP- bzw. HAP-Fällung geben können, da sie anhand realer Daten ausgewertet und validiert wurden. Es konnten anhand der Modelle Arbeitsbereiche ermittelt werden, in denen eine Umsetzung der KMP-Fällung mit Schweinegülle realisiert werden kann.

Kontinuierliche Versuche mit Modelllösungen bestätigten die optimalen KMP-Fällungsbedingungen und es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die chemische Mg-Dosierung gegenüber der elektrochemischen Betriebsweise besser geeignet war, hohe KMP-Anteile im Präzipitat zu erhalten.

Aufbauend auf den Versuchen wurde ein Konzept entwickelt, wie die KMP-Fällung mit Schweinegülle umgesetzt werden könnte. Es wird vorgeschlagen, eine Vorbehandlung der Gülle mit Schwefelsäure und Zitronensäure durchzuführen, um in einem ersten Schritt die P-Konzentration zu erhöhen und das freigesetzte Calcium als Calciumcitrat zu binden, um eine HAP-Fällung zu verhindern. Das gebildete Produkt ließ sich in ersten Untersuchungen mit einer Zentrifuge gut abtrennen, so dass für die Realisierung der KMP-Fällung mit Gülle ausschließlich auf Stand-der-Technik-Module zurückgegriffen werden könnte.

Alle nährstoffrelevanten Elemente können als Wertstoffe separiert werden. Neben dem Produkt KMP kann zusätzlich Ammoniumsulfat gewonnen werden. Schweinegülle kann somit ohne Nährstoffverlust vollständig aufbereitet werden.

8. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Konzept anhand von Modellen und Labor- sowie Technikumsversuchen zur KMP-Fällung erarbeitet, das in einem nächsten Schritt anhand von realen Medien umgesetzt werden kann.

Die dazu notwendige Modellierung kann anhand der Versuche mit realen Medien weiter vorangetrieben werden. Korrekturfaktoren, die die organische Matrix in den Modellen berücksichtigen, sind in nachfolgenden Arbeiten zu entwickeln, ebenso die entsprechende Anpassung des Modells.

Die Versuche zur KMP-Fällung zeigten hinsichtlich des KMP-Anteils im Produkt einen Vorteil bei chemischer Mg-Dosierung – die Überprüfung mit Schweinegülle muss in nachfolgenden Arbeiten erfolgen.

Die Vorbehandlung von Gülle mit Schwefelsäure ist bereits untersucht worden. Die Kombination dieser Vorbehandlung mit Zitronensäure hingegen sollte Gegenstand weiterer Arbeiten sein. Dabei muss der Ort der Zugabe und ggfs. das Ersetzen der Schwefelsäure durch Zitronensäure untersucht werden. Auch muss das richtige Dosierverhältnis der Zitronensäure anhand weiterer Versuche genauer ermittelt werden. Ein zu großer Überschuss an Säure kann bereits gebildetes Citrat wieder rücklösen, zu geringe Mengen an Säure keine eindeutige Calciumcitratbildung auslösen.

Eine Kombination von KMP- und Ammoniumsulfat-Rückgewinnung verspricht die Produktion zweier werthaltiger Düngemittel. Erste Ansätze zu einer Kombination der beiden Verfahren sind vorhanden, die Umsetzung in Labor und Technikum steht bislang aus.

Die Fest-Flüssig-Trennung wurde anhand von Zentrifugen erfolgreich umgesetzt. Aufgrund des hohen Energieverbrauchs sollen weitere Methoden der Fest-Flüssig-Trennung untersucht werden. Eine Möglichkeit wäre der Einsatz von Bandfiltern oder Kammerfilterpressen. Schließlich muss die Pflanzenverfügbarkeit des KMP-Präzipitats nachgewiesen werden. Dazu sollten wenigstens zwei verschiedene Pflanzengattungen untersucht werden und die Ergebnisse dann in Feldversuchen bestätigt werden. Nur so kann garantiert werden, dass die theoretisch guten Eigenschaften für ein Pflanzenwachstum gewährleistet werden.

9. Literaturverzeichnis

1. Lind, B.-B., Z. Ban, and S. Bydén, *Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite*. *Bioresource Technology*, 2000. 73(2): p. 169-174.
2. Xu, K., et al., *Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate*. *Chemosphere*, 2011. 84(2): p. 207-12.
3. Xu, K., et al., *Laboratory experiments on simultaneous removal of K and P from synthetic and real urine for nutrient recycle by crystallization of magnesium-potassium-phosphate-hexahydrate in a draft tube and baffle reactor*. *Chemosphere*, 2012. 88(2): p. 219-23.
4. FAO, *Current world fertilizer trends and outlook to 2011/12*, F.A.A.O.O.T.U. NATIONS, Editor. 2008: Rom.
5. Union, E. *Information site of the European commissioner for environment*. 2012 [cited 2013 12.05.2013]; Available from: http://ec.europa.eu/environment/soil/index_en.htm.
6. Institut für Agrarökologie , Ö.L.u.B., *Leitfaden für die Düngung von Acker- und Grünland*. 2012, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL): Freising.
7. Mohaupt, V., *Gewässerschutz mit der Landwirtschaft: Herausforderungen in Deutschland*, Umweltbundesamt, Editor. 2010.
8. Institut für Agrarökologie, Ö.L.u.B., *Biogasgärreste - Einsatz von Gärresten aus der Biogasproduktion als Düngemittel*. 2012, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL): Freising.
9. Baden-Württemberg, U., *Merkblatt Gülle-Festmist-Jauche-Silagesickersaft-Gärreste Gewässerschutz (JGS-Anlagen)*. 2008: Stuttgart.
10. Abwassertechnische Vereinigung, *Wirtschaftsdünger, Abfälle und Abwässer aus landwirtschaftlichen Betrieben*. ATV-Regelwerk Abwasser-Abfall Merkblatt. 1995, St. Augustin: GFA.
11. Loyon, L., C.H., Burton and F. Guiziou, *Intensive livestock farming systems across Europe - A review of the current impact from the IPPC Directive based on data gathered by questionnaire*, in 14. *Ramiran International Conference*. 2010: Lissabon.
12. Knappe, F., et al., *Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle*. UBA-Texte 2007. 04/07.
13. Rosemarin, A., G. de Bruijne, and I. Caldwell, *Peak phosphorus*, in *The Broker*. 2009, IDP: Leiden, The Netherlands.
14. Cordell, D., et al. *Preferred future phosphorus scenarios: A framework for meeting long-term phosphorus needs for global food demand*. in *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*. 2009. Vancouver: IWA Publishing, London, UK.

15. Holleman, A.F., et al., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102., stark umgearb. und verb. Aufl. / ed. 2007, Berlin [u.a.]: de Gruyter. XXXIX, 2149 S.
16. Roberts, T.L., *Inorganic Phosphorus and Potassium Production and Reserves*. Better Crops, 2002. 86(2): p. 6-7.
17. Roberts, T.L., *Global Potassium Reserves and Potassium Fertilizer Use*, in *Symposium –Global Nutrient Cycling, 2008 Joint Annual Meeting*. 2008: Houston, Texas.
18. IFADATA, *Statistics*. 2010, International Fertilizer Industry Association (IFA).
19. AG, K.S. *Informationen zu Kalivorkommen, Abbau und Salzen*. 2013 [cited 2013 12.05.2013]; Available from: <http://www.k-plus-s.com/de/wissen/rohstoffe/>.
20. Bartsch, M., *Alarm am Monte Kali*, in *Der SPIEGEL*. 2009: Hamburg. p. 42-44.
21. Cordell, D., J.O. Drangert, and S. White, *The story of phosphorus: Global food security and food for thought*. Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions, 2009. 19(2): p. 292-305.
22. Löblich, K.R., *Verfahren zru Herstellung von Kaliummagnesiumphosphat*, K.u.S. AG, Editor. 1982.
23. Salutsky, M.L., *Method of recovering potassium from brines*. 1965.
24. Battistoni, P., et al., *Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization*. Water Research, 2001. 35(9): p. 2167-2178.
25. Battistoni, P., et al., *P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling*. Water Research, 2002. 36(8): p. 1927-1938.
26. Battistoni, P., et al., *Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results*. Water Research, 1997. 31(11): p. 2925-2929.
27. Battistoni, P., et al., *Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants*. Water Research, 2000. 34(11): p. 3033-3041.
28. Britton, A., et al., *Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant*. Journal of Environmental Engineering & Science, 2005. Vol. 4 (Issue 4): p. p265-277.
29. Britton, A., et al., *Pilot testing and economic evaluation of struvite recovery from dewatering centrate at HRSD's Nansemond WWTP*, in *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*, K. Ashley, D. Mavinic, and F. Koch, Editors. 2009, IWA Publishing: London. p. 193-202.
30. Adnan, A., *Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization*, in *Department of Civil Engineering*. 2002: Vancouver, Canada.
31. Bhuiyan, M.I.H., D.S. Mavinic, and R.D. Beckie, *Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor*. Journal of Crystal Growth, 2008. 310(6): p. 1187-1194.

32. Iqbal, M., H. Bhuiyan, D.S. Mavinic and R.D. Beckie, *Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor*. Journal of Crystal Growth, 2007.
33. Mavinic, D.S., et al., *Phosphorus recovery from anaerobic digester supernatants using a pilot-scale struvite crystallization process*. Journal of Environmental Engineering and Science, 2007. 6(5): p. 561-571.
34. Giesen, A., *Crystallisation Process Enables Environmental Friendly Phosphate Removal at Low Costs*. Environmental Technology, 1999. 20(7): p. 769-775.
35. Bilbao, J., *Phosphorus Recovery from Wastewater through a Novel Electrochemical Struvite Precipitation Process*, in Fakultät Naturwissenschaften. 2013, Universität Hohenheim: Stuttgart. p. 145.
36. Campos Cuéllar, A.A., *Study of the Electrolytic Precipitation Behavior of Magnesium-Ammonium-Phosphate for Generation of a high Quality Fertilizer from Wastewater*, in Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik und Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB). 2009, Universität Stuttgart: Stuttgart.
37. Leitz, D., *Nährstoffrückgewinnung aus Abwasser: Parametrisierung eines kontinuierlichen Kristallisationsreaktors zur Gewinnung von Struvit als Düngemittel*, in Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik. 2010, Stuttgart.
38. Ranghieri, J., *Bestimmung von Einflussgrößen auf die Magnesium- und Phosphatkonzentration bei kontinuierlicher Kristallisation von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)*, Diplomarbeit, 2010, Universität Stuttgart.
39. Sartorius, C., J. von Horn, and F. Tettenborn, *Phosphorus recovery from wastewater-expert survey on present use and future potential*. Water Environ Res, 2012. 84(4): p. 313-22.
40. Wilsenach, J.A., C.A. Schuurbijs, and M.C. van Loosdrecht, *Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation*. Water Res, 2007. 41(2): p. 458-66.
41. Burton, C.H. and C. Turner, *Manure management : treatment strategies for sustainable agriculture*. 2. ed. 2003, Silsoe: Silsoe Research Inst. xxvii, 451 p.
42. NYSERDA, *Struvite recovery from digested dairy manure and regional manure anaerobic digestion study*. 2006.
43. Kaltschmitt, M.H., Hans; Hofbauer, Hermann *Energie aus Biomasse*. Vol. 2. 2009: Springer Verlag.
44. Württemberg, U.B., *Merkblatt Gülle-Festmist-Jauche-Silagesickersaft-Gärreste Gewässerschutz*. 2008: Stuttgart.
45. Kaltschmitt, M., H. Hartmann, and H. HOFBAUER, *Energie aus Biomasse*. 2001: Springer.
46. Landwirtschaft, B.L.f., *Basisdaten 2013*. 2013.
47. Polprasert, C., *Organic Waste Recycling: Technology and Management*. 2007: IWA Pub.

48. Edelen, A., *Characterization and separation pre-treatment: feasibility of an integrated process of nutrient recovery from livestock manure*, in Fraunhofer IGB. 2013, Umwelt Campus Birkenfeld – Fachhochschule Trier: Stuttgart.
49. Karle, T. *Process for sustainable phosphorus recovery from agricultural residues by enzymatic process to enable a service business for the benefit of European farm community*. 2010.
50. Peretzki, F. and L. Heigl *organischen Düngemitteln: Nährstoffgehalte, Nährstoffwirkung, Mengenanfall, Ausbringung*. 2004
51. Landwirtschaft, B.L.f., *Biogasgärreste - Einsatz von Gärresten aus der Biogasproduktion als Düngemittel*. 2012. 3.
52. (FNR), F.N.R.e.V. *Massebezogener Substrateinsatz in Biogasanlagen*. 2012 [cited 2013 07.04.2013]; Available from: <http://www.nachwachsenderohstoffe.de/>.
53. Götz, N.S., *Effiziente und ökologische Verwertung von Gärrückstände*. 2009, Landwirtschaftliches Technologiezentrum (LTZ) Augustenberg: Forchheim.
54. Kurt Möller, R.S.u.T.M., *Mit Gärresten richtig Düngen - Informationen für Berater*. 2009, Universität Hohenheim, Institut für Pflanzenernährung: Hohenheim.
55. Hans-Jörg Brauckmann, G.B., Bernard Schomaker, Bernd Stania, Sylvia Warnecke, *Nährstoffstromanalyse einer Biogasanlage mit Gärrestaufbereitung im Landkreis Vechta*. Mitteilungen, 2007. Heft 65.
56. Schäfer, M., *Entwicklung einer Strategie zur Fest-Flüssig-Separation von Prozesswasser einer Biogasanlage*, in Fraunhofer IGB. 2013, Bachelorarbeit, Hochschule Furtwangen: Stuttgart.
57. Snoeyink, V.L. and D. Jenkins, *Water chemistry*. [Nachdr.] ed. 2010, New York [u.a.]: Wiley. XIII, 463 S.
58. Mortimer, C.E., *Das Basiswissen der Chemie*. 2004, Stuttgart: Thieme Verlag.
59. Ali, M.I., P.A. Schneider, and N. Hudson, *Thermodynamics and solution chemistry of struvite*. Journal of the Indian Institute of Science, 2005. 85: p. 141-149.
60. Ohlinger, K.N., T.M. Young, and E.D. Schroeder, *Predicting struvite formation in digestion*. Water Research, 1998. 32(12): p. 3607-3614.
61. Galbraith, S.C., *A study of struvite nucleation, crystal growth and aggregation in School of Engineering and Physical Science*. 2012, James Cook University: Townsville.
62. Mullin, J.W., *Crystallization*. 2001: Elsevier Science.
63. Mersmann, A., *Crystallization technology handbook*. 2. ed. 2001, New York, NY [u.a.]: Dekker. XIV, 832 S.
64. Alfons, M. and K. Matthias, *Auslegungsgrundlagen von Kristallisatoren*. Chemie Ingenieur Technik, 1985. 57(3): p. 190-200.
65. Horton, H.R., *Principles of Biochemistry*. Vol. 4. edition. 2005: Pearson. 896.
66. Sellner, B.R., *Zum Einfluß von Temperatur, pH und Substrat auf die N-Oxidationsaktivität und das Wachstum von Nitrosomonas europaea unter*

- besonderer Berücksichtigung des Ammoniak-Dissoziationsgleichgewichtes, Diplomarbeit, 1992, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.*
67. Hobiger, G., *Ammoniak in Abwasser - Ableitung einer Formel zur Berechnung von Ammoniak in wäßrigen Lösungen.* 1996, Umweltbundesamt Österreich: Wien.
 68. Logan, S.R., *Grundlagen der chemischen Kinetik.* 1997, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
 69. Atkins, P.W., et al., *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie.* 2008: Wiley VCH Verlag GmbH.
 70. Kotter, M., *Chemische Reaktionstechnik* 2002, FH Aachen: Jülich.
 71. Lauth, G., *Physikalische Chemie I+II.* 2003, FH Aachen: Jülich.
 72. Stefov, V., et al., *Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate.* Journal of Molecular Structure, 2004. 689(1–2): p. 1-10.
 73. Salutsky, M.L. and R.P. Steiger, *Properties of Fertilizer Materials, Metal Potassium Phosphates.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1964. 12(6): p. 486-491.
 74. Luff, B.B. and R.B. Reed, *Thermodynamic properties of magnesium potassium orthophosphate hexahydrate.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1980. 25(4): p. 310-312.
 75. Taylor, A.W., A.W. Frazier, and E.L. Gurney, *Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates.* Transactions of the Faraday Society, 1963. 59(0): p. 1580-1584.
 76. Yi, W., *Phosphate recovery from greenhouse wastewater through crystallization.* 2003, University of British Columbia.
 77. Schulz, B., *Dauerbetrieb einer Pilotanlage zur kontinuierlichen Nährstoffrückgewinnung aus Abwasser.* 2013, Hochschule Mannheim, Bachelorarbeit. p. 78.
 78. Deepa, S., et al., *Single crystal EPR study of VO(II) in magnesium potassium phosphate hexahydrate: a case of two substitutional vanadyl ions.* Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2005. 61(11-12): p. 2482-2487.
 79. Jovanovski, G., S. Pocev, and B. Kaitner, *Crystal Structure of Magnesium Potassium Phosphate Monohydrate (MgKPO₄·H₂O).* Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, 1997. 16: p. 59–63.
 80. Garden, J.s. *MagAmp - a slow release fertilizer.* 2012 [cited 2013 24.04.2013]; Available from: http://www.jpr.net.au/pdf/magamp_easy_feeder_june07.pdf.
 81. Johnston, A.E. and I.R. Richards, *Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants.* Soil Use and Management, 2003. 19(1): p. 45-49.

82. Orioli Júnior, V. and E.L.M. Coutinho, *Effectiveness of fused magnesium potassium phosphate for marandu grass*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 33: p. 1855-1862.
83. Kumar, R., et al., *Phase assemblage study and cytocompatibility property of heat treated potassium magnesium phosphate-silicate ceramics*. J Mater Sci Mater Med, 2009. 20(8): p. 1689-95.
84. Duarte, A.K. and P.R.G. Brandao, *Ceramic encapsulation of refractory and mineral residues based on potassium and magnesium phosphate*. Minerals Engineering, 2008. 21(4): p. 302-309.
85. Buj, I., et al., *Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements*. J Hazard Mater, 2009. 170(1): p. 345-350.
86. Singh, D., et al., *Magnesium potassium phosphate ceramic for 99Tc immobilization*. Journal of Nuclear Materials, 2006. 348(3): p. 272-282.
87. Söhnel, O. and J. Garside, *Precipitation: basic principles and industrial applications*. 1992: Butterworth-Heinemann.
88. Parkhurst, D.L., *User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigations Report 99-4259. 1999, Denver, Colorado: U.S. Geological Survey, Denver.
89. Popp, M., *Wird die Wirkung einer Kalidüngung durch Beidüngung von Magnesiumphosphat beeinflusst?* Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 1932. 11(16-18): p. 241-249.
90. Doyle, J.D.P., S.A., *Struvite formation, control and recovery*. Water Research, 2002. 36: p. 3925-3940.
91. Rivadeneyra, M.A., I. Pérez-García, and A. Ramos-Cormenzana, *The effect of incubation temperature on struvite formation by bacteria*. Folia Microbiologica, 1993. 38(1): p. 5-9.
92. Adnan, A., et al., *Preliminary investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench scale*. Journal of Environmental Engineering and Science, 2004. 3: p. 195-202.
93. Miles, A.a.E., T.G., *Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes*. Water Science and Technology 2001. 43(11): p. pp 259-266.
94. Doyle, J.D. and S.A. Parsons, *Struvite formation, control and recovery*. Water Research, 2002. 36(16): p. 3925-3940.
95. Wang, C.C., et al., *Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition*. Chemical Engineering Journal, 2010. 159(1-3): p. 280-283.
96. Booker, N.A., A.J. Priestley, and I.H. Fraser, *Struvite Formation in Wastewater Treatment Plants: Opportunities for Nutrient Recovery*. Environmental Technology, 1999. 20(7): p. 777-782.
97. Baur, R., P. Prasad, and A. Britton, *Struvite harvesting to reduce ammonia and phosphorus recycle*, in *International Conference on Nutrient Recovery from*

- Wastewater Streams*, K. Ashley, D. Mavinic, and F. Koch, Editors. 2009, IWA Publishing: London. p. 351-359.
98. Pannell, E.V., *Magnesium, its production and use*. 1943, London: Pitman. IX, 137 S.
 99. Dorozhkin, S.V., *Amorphous calcium (ortho)phosphates*. *Acta Biomaterialia*, 2010. 6(12): p. 4457-4475.
 100. Le Corre, K.S., et al., *Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity*. *Journal of Crystal Growth*, 2005. 283(3-4): p. 514-522.
 101. Montastruc, L., et al., *A General Framework for Pellet Reactor Modelling: Application to P-Recovery*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2003. 81(9): p. 1271-1278.
 102. Schubert, V., *Einflussnahme von Calcium- und Ammoniumionen auf die Kalium-Magnesium-Phosphat Fällung*, in *Verfahrens- & Umwelttechnik*. 2012, Hochschule Heilbronn. p. 89.
 103. Wang, J., et al., *Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-Ion Molar Ratios and pH*. *Journal of Environmental Engineering*, 2005. 131(10): p. 1433-1440.
 104. Wang, L.N., G. H. , *Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution*. *Chem.Rev.*, 2008. 108: p. 4628-4669.
 105. Chang, R.O., J., *General Chemistry: The Essential Concepts*. 2010: McGraw-Hill.
 106. Hamman, C.H., A.; Vielstich, W., *Electrochemistry*. 2007, Weinheim: Wiley-VCH.
 107. Pahari, A.K.C., B.S., *Engineering Chemistry*. 2006: Laxmi Publications.
 108. Green, J., *Chemistry. The Central Science. 5. Auflage. Von T. L. Brown, H. E. LeMay Jr. und B. E. Bursten. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (USA), 1991. XXX, 1045 S., geb. ca. DM 120 — ISBN 0-13-126210-6. Angewandte Chemie*, 1993. 105(7): p. 1156-1156.
 109. Bommer, H., *Kathodischer Korrosionsschutz von Magnesium-Werkstoffen durch neue Magnesium-Legierungen*. 1998: Herbert Utz Verlag.
 110. Emley, E.F., *Principles of magnesium technology*. 1966, Oxford; New York: Pergamon Press.
 111. Makar, G.L. and J. Kruger, *Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990. 137(2): p. 414-421.
 112. Koch, R. *Einfluss von Korrosion und Temperatur auf das Ermüdungsverhalten der Magnesium-Druckgusslegierung AZ91 hp*. 2002; Available from: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:tuda-tuprints-2270>.
 113. Gupta, M. and N.M.L. Sharon, *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*. 2011: Wiley.
 114. Reichel, K.N., et al., *Controlling the Salt Water Corrosion Performance of Magnesium AZ91 Alloy*. 1985: Society of Automotive Engineers.
 115. Kainer, K.U., *Special issue: Magnesium alloys and their applications*. *Advanced engineering materials*. 2007, Weinheim: Wiley-VHC. S. 723 - 821.

116. Kainer, K.U., *Magnesium Alloys and Technologies*. 2006: Wiley.
117. Foged, H.L., *Best available technologies for manure treatment - for intensive rearing of pigs in baltic sea region EU member states*. 2010.
118. Gans, O., *Antibiotika in Biogasanlagen: Abbauverhalten und Einfluss auf die Biogasproduktion*. 2010, Umweltbundesamt Österreich: Wien. p. 48.
119. Yap, C.e.a., *Mitigating the Compliance Cost of a Phosphorus-Based Swine Manure Management Policy*. *Journal of Agricultural and Applied Economics*, 2004.
120. Deutschland, B., *Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien*, B. BMU, BmWi, Editor. 2000, Bundesanzeiger: Berlin.
121. Fuchs, W.D., Bernhard, *Technologiebewertung von Gärrestbehandlungs- und Verwertungskonzepten*. 2010, Tulln: Universität für Bodenkultur Wien. 216.
122. Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., *The future of anaerobic digestion and biogas utilization*. *Bioresource Technology*, 2009. 100: p. 5478 - 5484.
123. BMELV, *Verordnung über das Inverkehrbringen und Befördern von Wirtschaftsdünger*, in *Drucksache 305/10*. 2010, Bundesrat.
124. Barnett, G.M., *Phosphorus forms in animal manure*. *Bioresource Technology*, 1994. 49: p. 139-147.
125. Maurer, C.e.a. *Drying characteristics and nitrogen loss of biogas digestate during drying process*. in *Proceedings of the XVIIth World Congress of the International Commission of Agricultural Engineering (CIGR)*. 2010. Quebec, Kanada.
126. Liao, P.H., A. Chen, et al. , *Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping*. *Bioresource Technology*, 1995. 54(1): p. 17-20.
127. CEEP, *Scope Newsletter* 2013. 91.
128. *the PHRED - process*. 2012 [cited 22.01.2013]
<http://www.kemallc.com/Home/products>.
129. Szögi, A.A., *Phosphorus recovery from poultry litter*. *Transactions of the ASABE*, 2007. 51(5): p. 1727 - 1734.
130. Pinnekamp, J., *Kurzbericht zum Forschungsvorhaben: "Phosphorrecycling-Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm"*, I.f.S.d.R. Aachen, Editor. 2007, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: Aachen.
131. Frank, D., *Vergleich der chemischen und elektrochemischen Kristallisation von Kalium - Magnesium - Phosphat (KMP) im diskontinuierlichen Betrieb*, in *IGVT*. 2011, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, Stuttgart.
132. Bilbao, J., Frank,D.; *Phosphorrückgewinnung aus Abwasser durch elektrochemische Struvitfällung*, in *Industrietage Wassertechnik*. 2011, dechema: Frankfurt a.M.

133. Kujawa-Roeleveld, K. and G. Zeeman, *Anaerobic treatment in decentralised and source-separation-based sanitation concepts*. Re-views in Environmental Science & Bio-technology, 2006. 5(1): p. 115-139.
134. Pan, X.L., et al., *Chemical composition and microstructure of uroliths associated with the feeding of high-level cottonseed meal diet to sheep*. Res Vet Sci, 2011. 91(3): p. 405-11.
135. Sun, W.D., et al., *Study on precipitation of struvite and struvite-K crystal in goats during onset of urolithiasis*. Res Vet Sci, 2010. 88(3): p. 461-466.
136. Xu, K., *Nutrient recovery from source-separated urine via the crystallization of magnesium potassium phosphate hexahydrate*, in *Nutrient Removal and Recovery 2012: Trends in NRR*. 2012: Harbin, China.
137. Fernández Lozano, J. and L. Sanvicente, *Multinutrient phosphate-based fertilizers from seawater bitterns*. Interciencia, 2002. 27: p. 496-499.
138. Fernández-Lozano, J., A. Colmenares, and D. Rosas, *A novel process for the production of multinutrient phosphatic base fertilizers from seawater bittern and phosphoric acid*. Interciencia, 1999. 24: p. 317-320.
139. Mathew, M. and L.W. Schroeder, *Crystal structure of a struvite analogue, MgKPO₄·6H₂O*. 1979, International Union of Crystallography.
140. Wilsenach, J., *DESAR: Options for Separate Treatment of Urine*. 2005: STOWA.
141. Landels, S.P., *Global Update on Slow-Release Fertilizers*, in *The 53rd Annual Meeting of The Fertilizer Industry Round Table*. 2003: Winston-Salem, North Carolina.
142. Siebertz, K., D.v. Bebbber, and T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung : Design of Experiments (DoE)*. VDI-Buch. 2010, Heidelberg [u.a.]: Springer. XV, 326 S.
143. Ronteltap, M., M. Maurer, and W. Gujer, *Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine*. Water Research, 2007. 41(5): p. 977-984.
144. Bhuiyan, M.I.H., *A solubility and thermodynamic study of struvite*. Environmental Technology, 2007. 28: p. 1015-1026.
145. Munch, E.V. and K. Barr, *Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams*. Water Research, 2001. 35(1): p. 151-159.
146. Pastor, L., et al., *A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process*. Bioresource Technology, 2008. 99(14): p. 6285-6291.
147. Pastor, L., et al., *Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant*. Bioresource Technology, 2010. 101(1): p. 118-125.
148. Bouropoulos, N.C. and P.G. Koutsoukos, *Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions*. Journal of Crystal Growth, 2000. 213(3-4): p. 381-388.
149. von Baeckmann, W. and W. Schwenk, *Handbuch des Kathodischen Korrosionsschutzes*. 2009: Wiley.

150. Campos Cuéllar, A.A., *Development of a Process for the Enhanced Phosphorus Recovery from the Organic Matrix of Agricultural Residues*, in *Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie 2013*, Universität Stuttgart, Dissertation, unveröffentlicht, Stuttgart.
151. Karle, T., *Informationsaustausch zu Tierhaltungsbedingungen im Mastbetrieb Fießbach*, D. Frank, Editor. 2013.
152. Rosmaninho, R.a.L.F.M., *The effect of citrate on calcium phosphate deposition from simulated milk ultrafiltrate (SMUF) solution*. *Journal of Food Engineering*, 2006. 73(4): p. 379-387.
153. Merck, *Bedienungsanleitung Phosphat Küvettentest, Typ 1.00673.0001*. 2011.
154. Merck, *Bedienungsanleitung: Ammonium Küvettentest, Typ 1.14752.0002*. 2011.
155. Lange, H., *Bedienungsanleitung Küvettentest Magnesium, Typ LCK 326*. 2011.
156. Müller-Erlwein, E., *Chemische Reaktionstechnik*. *Chemie in der Praxis*. Vol. 2. 2007, Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag.
157. Boskey, A.L. and A.S. Posner, *Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH-dependent, solution-mediated, solid-solid conversion*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973. 77(19): p. 2313-2317.
158. Maier, W., *Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus ausgefaultem Nassschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)*. 2006, iat-Ingenieurberatung GmbH Osnabrück.
159. Graeser, S., et al., *Struvite-(K), $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral*. *European Journal of Mineralogy*, 2008. 20(4): p. 629-633.
160. Stefov, V. and B. Soptrajanov, *Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate* *Journal of Molecular Structure* 2004. 689: p. 1-10.
161. Ali, M.I. and P.A. Schneider, *A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation*. *Chemical Engineering Science*, 2006. 61(12): p. 3951-3961.
162. Koralewska, J., et al., *Kinetics of Reaction-Crystallization of Struvite in the Continuous Draft Tube Magma Type Crystallizers-Influence of Different Internal Hydrodynamics*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009. 17(2): p. 330-339.
163. Golubev, S.V., O.S. Pokrovsky, and V.S. Savenko, *Homogeneous precipitation of magnesium phosphates from seawater solutions*. *Journal of Crystal Growth*, 2001. 223(4): p. 550-556.
164. Valsami-Jones, E., *Calcium phosphate precipitation*. *Scope Newsletter*, 2001. 41.
165. Frazier, A.W., et al., *The system $NH_3-K_2O-H_3PO_4-H_4P_2O_7-H_2O$ at 25 degrees*. *J Agr Food Chem*, 1973. 21(4): p. 700-704.

166. Friedrich, H.E. and B.L. Mordike, *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Automotive Applications*. 2006: Springer Verlag.
167. Schneider, P., *About the kinetic behaviour of precipitation reactions regarding the dosage of certain ions*, personal communication, 2013.
168. Banks, E.C., R., *Crystal chemistry of struvite analogs of the type $MgMPO_4 \cdot 6H_2O$ ($M = K, Rb, Ca, Tl, NH_4$)*. *Inorganic Chemistry*, 1974. 14(7): p. 1634-1639.
169. Li, Y.F., et al., *The influence of pH to the P-recovery from human urine via struvite formation*. *Proceedings of 2009 Beijing International Environmental Technology Conference*, 2009: p. 664-675.
170. Nelson, N.O., R.L. Mikkelsen, and D.L. Hesterberg, *Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant*. *Bioresour Technol*, 2003. 89(3): p. 229-36.
171. Koralewska, J., et al., *Effect of reactive crystallization parameters on the quality of struvite crystals produced in a continuous draft tube magma crystallizer with a jet pump fed with recirculated mother solution*. *Przemysl Chemiczny*, 2009. 88(5): p. 472-476.
172. Wang, C.-c. and X.-d. Hao. *Small-Scale Formation of Struvite by Electrochemical Deposition and Its Characterization*. in *Bioinformatics and Biomedical Engineering , 2009. ICBBE 2009. 3rd International Conference on*. 2009.
173. Römpp, H., M. Regitz, and E. Amelingmeierk, *Römpp Chemie-Lexikon*. 1996: Thieme.
174. Hahn, T., *Über die Nachweismöglichkeiten von Citraten in Citrato-Komplexen und im Feststoff*, personal communication, 2013.
175. Valarezo García, N.A., *Development of a Process for the Ammonium Recovery from ammonium-Rich-Effluents through Gas-Permeable Membrane in Fraunhofer IGB*. 2012, University Stuttgart: Stuttgart.
176. Perez, J., *Analysis of Technologies for the reutilization of potassium rich liquid effluents after K-struvite precipitation for agricultural purposes*. 2013, Fraunhofer IGB: Stuttgart. p. 43.

10. Anhang

Anhang 1

Versuchsplan zur Ermittlung des pH-Fällungsbereichs (Teil A)

Versuchsnummer	pH-Wert	c(P) [mmol/l]	Zeit [min]	Kaliumumsatz [%]	Phosphatumsatz [%]
1	7	12,7	120	1,67	4,13
2	9	7,325	120	15,28	74,29
3	11	7,325	70	20,73	98,84
4	9	7,325	70	15,28	75,81
5	7	7,325	70	1,67	18,14
6	9	1,95	70	11,68	21,44
7	11	1,95	120	13,68	95,54
8	9	7,325	20	20,7	74,91
9	7	1,95	120	1,67	9,33
10	9	7,325	70	17,08	75,89
11	9	7,325	70	15,28	69,71
12	11	12,7	120	17,22	99,35
13	9	7,325	70	15,28	70,73
14	9	7,325	70	9,88	66,78
15	11	1,95	20	11,93	95,64
16	9	7,325	70	9,88	69,46
17	7	1,95	20	1,67	9,03
18	7	12,7	20	1,67	7,03
19	11	12,7	20	18,97	99,12
20	9	12,7	70	24,3	80,87
21	11	12,7	120	22,5	99,39
22	9	7,325	20	15,28	73,06
23	11	1,95	120	15,45	94,87
24	7	1,95	20	1,67	17,23
25	9	7,325	120	17,08	71,88
26	9	7,325	70	13,48	71,14
27	11	7,325	70	22,5	99,04
28	9	12,7	70	22,5	81,48
29	7	1,95	120	1,67	6,97
30	7	12,7	120	1,67	9,21
31	9	7,325	70	13,48	74,78
32	9	7,325	70	17,08	67,4
33	11	12,7	20	15,45	98,95
34	11	1,95	20	15,45	94
35	9	1,95	70	11,68	24,51
36	7	7,325	70	1,67	22,35
37	9	7,325	70	13,48	71,8
38	9	7,325	70	15,28	66,99
39	7	12,7	20	1,67	18,65
40	9	7,325	70	11,68	72,82

Versuchsplan zur Ermittlung des pH-Fällungsbereichs (Teil B)

Versuchsnummer	pH-Wert	c(P) [mmol/l]	Zeit [min]	Kaliumumsatz [%]	Phosphatumsatz [%]
41	12	1,95	20	3,71	-1,55
42	12	12,7	20	13,76	80,78
43	12	7,32	120	3,71	35,23
44	12	12,7	120	18,94	78,26
45	12	12,7	20	13,76	72,79
46	12	7,32	120	5,25	67,82
47	12	1,95	20	1,89	35,35
48	12	7,32	120	3,71	74,96
49	12	7,32	20	1,89	45,98
50	12	7,32	120	3,71	75,89
51	12	12,7	120	24,11	71,19
52	10	1,95	20	15,52	64,21
53	10	1,95	20	15,78	65,31
54	10	1,95	20	14,43	68,62
55	10	1,95	20	14,32	68,31
56	10	1,95	120	21,12	68,46
57	10	1,95	120	21,16	69,57
58	10	1,95	120	21,39	71,46
59	10	1,95	120	21,28	70,51
60	10	12,7	20	24,52	93,22
61	10	12,7	20	24,74	97,89
62	10	12,7	20	24,03	92,57
63	10	12,7	20	23,20	92,57
64	10	12,7	120	13,71	93,75
65	10	12,7	120	13,99	92,93
66	10	12,7	120	16,24	94,63
67	10	12,7	120	16,24	94,33

Anhang 2

Thermodynamisches Modell, erstellt mit engineering equation solver (EES)

Bedingungen im Reaktor mit t=0

n_K2SO4_init = 0,05 "Mole im Reaktor"
n_MgCl2_init = 0,00739
n_NaH2PO4_init = 0,0060
n_CaCl2_init = 0,01598
n_NH4Cl_init = 0,0749
n_NaOH_init = 0,00000000001
n_Al_init = 0,000489
n_Fe_init = 0,000358
n_Zn_init = 0,000121
n_Cu_init = 0,000022

V_init = 1,0 "Volumen des Reaktors"

" _____ "

Gesamtionenkonzentrationen in der Flüssigkeit

C_T_K = (2*n_K2SO4_init/V_init)
C_T_Mg = (n_MgCl2_init/V_init)
C_T_S = (n_K2SO4_init/V_init)
C_T_Cl = ((2*n_MgCl2_init + n_NH4Cl_init + 2*n_CaCl2_init)/V_init)
C_T_P = (n_NaH2PO4_init/V_init)
C_T_Na = ((n_NaH2PO4_init + n_NaOH_init)/V_init)
C_T_N = (n_NH4Cl_init/V_init)
C_T_Ca = (n_CaCl2_init/V_init)
C_T_Al = (n_Al_init/V_init)
C_T_Fe = (n_Fe_init/V_init)
C_T_Zn = (n_Zn_init/V_init)
C_T_Cu = (n_Cu_init/V_init)

" _____ "

Übersicht aller berücksichtigten Zustandsformen

C_T_K = C_K + C_KSO4 + C_KHPO4 + (n_KMP/V_init)
C_T_Mg = C_Mg + C_MgOH + C_MgSO4 + C_MgPO4 + C_MgHPO4 + C_MgH2PO4 +
(n_KMP/V_init) + (n_MOH/V_init) + (n_MAP/V_init) + (3*n_MP/V_init) + (n_MHP/V_init)
C_T_S = C_SO4 + C_MgSO4 + C_KSO4 + C_HSO4 + C_NaSO4 + C_NH4SO4 + C_CaSO4
C_T_Cl = C_Cl

$$C_T_P = C_MgPO4 + C_HPO4 + C_MgHPO4 + C_PO4 + C_NaHPO4 + C_KHPO4 + C_H2PO4 + C_MgH2PO4 + C_H3PO4 + C_CaPO4 + C_CaHPO4 + C_CaH2PO4 + (n_KMP/V_init) + (n_MAP/V_init) + (2*n_MP/V_init) + (n_MHP/V_init) + (n_AIP/V_init) + (3*n_HAP/V_init) + ((2*n_FeP + n_FeP2)/V_init) + (2*n_ZnP/V_init) + (2*n_CuP/V_init)$$

$$C_T_Na = C_Na + C_NaSO4 + C_NaHPO4$$

$$C_T_N = C_NH3 + C_NH4 + C_NH4SO4 + C_CaNH3 + C_CaNH3_2 + (n_MAP/V_init)$$

$$C_T_Ca = C_CaPO4 + C_Ca + C_CaSO4 + C_CaHPO4 + C_CaNH3 + C_CaOH + C_CaNH3_2 + C_CaH2PO4 + (5*n_HAP/V_init)$$

$$C_T_Al = C_Al + (n_AIP/V_init)$$

$$C_T_Fe = C_Fe + ((n_FeP + n_FeP2)/V_init)$$

$$C_T_Zn = C_Zn + (n_ZnP/V_init)$$

$$C_T_Cu = C_Cu + (n_CuP/V_init)$$

" _____ "

Definition der Konzentrationen aller Zustandsformen

$$C_H = 10^{(\log_C_H)}$$

$$C_OH = 10^{(\log_C_OH)}$$

$$C_Mg = 10^{(\log_C_Mg)}$$

$$C_MgOH = 10^{(\log_C_MgOH)}$$

$$C_MgSO4 = 10^{(\log_C_MgSO4)}$$

$$C_SO4 = 10^{(\log_C_SO4)}$$

$$C_K = 10^{(\log_C_K)}$$

$$C_KSO4 = 10^{(\log_C_KSO4)}$$

$$C_HSO4 = 10^{(\log_C_HSO4)}$$

$$C_MgPO4 = 10^{(\log_C_MgPO4)}$$

$$C_HPO4 = 10^{(\log_C_HPO4)}$$

$$C_MgHPO4 = 10^{(\log_C_MgHPO4)}$$

$$C_PO4 = 10^{(\log_C_PO4)}$$

$$C_NaHPO4 = 10^{(\log_C_NaHPO4)}$$

$$C_KHPO4 = 10^{(\log_C_KHPO4)}$$

$$C_H2PO4 = 10^{(\log_C_H2PO4)}$$

$$C_MgH2PO4 = 10^{(\log_C_MgH2PO4)}$$

$$C_Na = 10^{(\log_C_Na)}$$

$$C_NaSO4 = 10^{(\log_C_NaSO4)}$$

$$C_H3PO4 = 10^{(\log_C_H3PO4)}$$

$$C_NH3 = 10^{(\log_C_NH3)}$$

$$C_NH4 = 10^{(\log_C_NH4)}$$

$$C_NH4SO4 = 10^{(\log_C_NH4SO4)}$$

$$C_CaPO4 = 10^{(\log_C_CaPO4)}$$

$$C_Ca = 10^{(\log_C_Ca)}$$

$$C_{CaSO4} = 10^{(\log_C_CaSO4)}$$

$$C_{CaHPO4} = 10^{(\log_C_CaHPO4)}$$

$$C_{CaNH3} = 10^{(\log_C_CaNH3)}$$

$$C_{CaOH} = 10^{(\log_C_CaOH)}$$

$$C_{CaNH3_2} = 10^{(\log_C_CaNH3_2)}$$

$$C_{CaH2PO4} = 10^{(\log_C_CaH2PO4)}$$

$$C_{Al} = 10^{(\log_C_Al)}$$

$$C_{Fe} = 10^{(\log_C_Fe)}$$

$$C_{Zn} = 10^{(\log_C_Zn)}$$

$$C_{Cu} = 10^{(\log_C_Cu)}$$

"

Ladungsbilanz

$$Z_0 = 0$$

$$Z_1 = 1$$

$$Z_2 = 2$$

$$Z_3 = 3$$

$$CB = 0$$

$$CB = (C_{H^+Z_1} + C_{K^+Z_1} + C_{Mg^{2+}Z_2} + C_{MgOH^+Z_1} + C_{Na^+Z_1} + C_{MgH2PO4^+Z_1} + C_{NH4^+Z_1} + C_{Ca^{2+}Z_2} + C_{CaNH3^+Z_2} + C_{CaNH3^{2+}Z_2} + C_{CaOH^+Z_1} + C_{CaH2PO4^+Z_1} + C_{Al^{3+}Z_3} + C_{Fe^{3+}Z_3} + C_{Fe^{2+}Z_2} + C_{Zn^{2+}Z_2} + C_{Cu^{2+}Z_2}) - (C_{OH^-Z_1} + C_{KSO4^-Z_1} + C_{SO4^{2-}Z_2} + C_{Cl^-Z_1} + C_{HSO4^-Z_1} + C_{NaSO4^-Z_1} + C_{NaHPO4^-Z_1} + C_{MgPO4^-Z_1} + C_{HPO4^{2-}Z_2} + C_{PO4^{3-}Z_3} + C_{KHPO4^-Z_1} + C_{H2PO4^-Z_1} + C_{NH4SO4^-Z_1} + C_{CaPO4^-Z_1})$$

"

"Ionenstärke und Aktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung der Daviesgleichung"

$$I = 0,5 \cdot (C_{H^+Z_1} + C_{OH^-Z_1} + C_{SO4^{2-}Z_2} + C_{K^+Z_1} + C_{KSO4^-Z_1} + C_{Mg^{2+}Z_2} + C_{MgOH^+Z_1} + C_{Cl^-Z_1} + C_{HSO4^-Z_1} + C_{Na^+Z_1} + C_{MgH2PO4^+Z_1} + C_{NaSO4^-Z_1} + C_{NaHPO4^-Z_1} + C_{MgPO4^-Z_1} + C_{HPO4^{2-}Z_2} + C_{PO4^{3-}Z_3} + C_{KHPO4^-Z_1} + C_{H2PO4^-Z_1} + C_{NH4^+Z_1} + C_{NH4SO4^-Z_1} + C_{Ca^{2+}Z_2} + C_{CaNH3^+Z_2} + C_{CaNH3^{2+}Z_2} + C_{CaOH^+Z_1} + C_{CaH2PO4^+Z_1} + C_{CaPO4^-Z_1} + C_{Al^{3+}Z_3} + C_{Fe^{3+}Z_3} + C_{Fe^{2+}Z_2} + C_{Zn^{2+}Z_2} + C_{Cu^{2+}Z_2})$$

$$A = 0,509$$

$$\gamma_0 = 1$$

$$-\log_{10}(\gamma_1) = (A \cdot Z_1^2) \cdot (I^{0,5} / (1 + (I^{0,5}))) - 0,3 \cdot I$$

$$-\log_{10}(\gamma_2) = (A \cdot Z_2^2) \cdot (I^{0,5} / (1 + (I^{0,5}))) - 0,3 \cdot I$$

$$-\log_{10}(\gamma_3) = (A \cdot Z_3^2) \cdot (I^{0,5} / (1 + (I^{0,5}))) - 0,3 \cdot I$$

"

"Bestimmung der Aktivitäten aus den Konzentration"

$$\log_{act_H} = \log_{10}(\gamma_1) + \log_{C_H}$$

$$\log_{act_OH} = \log_{10}(\gamma_1) + \log_{C_OH}$$

$$\log_{act_Mg} = \log_{10}(\gamma_2) + \log_{C_Mg}$$

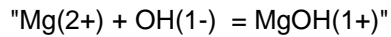
$\log_{\text{act_MgOH}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_MgOH}}$
 $\log_{\text{act_MgSO4}} = \log_{10}(\text{gamma_0}) + \log_{\text{C_MgSO4}}$
 $\log_{\text{act_SO4}} = \log_{10}(\text{gamma_2}) + \log_{\text{C_SO4}}$
 $\log_{\text{act_K}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_K}}$
 $\log_{\text{act_KSO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_KSO4}}$
 $\log_{\text{act_HSO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_HSO4}}$
 $\log_{\text{act_MgPO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_MgPO4}}$
 $\log_{\text{act_HPO4}} = \log_{10}(\text{gamma_2}) + \log_{\text{C_HPO4}}$
 $\log_{\text{act_MgHPO4}} = \log_{10}(\text{gamma_0}) + \log_{\text{C_MgHPO4}}$
 $\log_{\text{act_PO4}} = \log_{10}(\text{gamma_3}) + \log_{\text{C_PO4}}$
 $\log_{\text{act_NaHPO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_NaHPO4}}$
 $\log_{\text{act_KHPO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_KHPO4}}$
 $\log_{\text{act_H2PO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_H2PO4}}$
 $\log_{\text{act_MgH2PO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{MgH2PO4}}$
 $\log_{\text{act_Na}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_Na}}$
 $\log_{\text{act_NaSO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_NaSO4}}$
 $\log_{\text{act_H3PO4}} = \log_{10}(\text{gamma_0}) + \log_{\text{C_H3PO4}}$
 $\log_{\text{act_NH3}} = \log_{10}(\text{gamma_0}) + \log_{\text{C_NH3}}$
 $\log_{\text{act_NH4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_NH4}}$
 $\log_{\text{act_NH4SO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_NH4SO4}}$
 $\log_{\text{act_CaPO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_CaPO4}}$
 $\log_{\text{act_Ca}} = \log_{10}(\text{gamma_2}) + \log_{\text{C_Ca}}$
 $\log_{\text{act_CaSO4}} = \log_{10}(\text{gamma_0}) + \log_{\text{C_CaSO4}}$
 $\log_{\text{act_CaHPO4}} = \log_{10}(\text{gamma_0}) + \log_{\text{C_CaHPO4}}$
 $\log_{\text{act_CaNH3}} = \log_{10}(\text{gamma_2}) + \log_{\text{C_CaNH3}}$
 $\log_{\text{act_CaOH}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_CaOH}}$
 $\log_{\text{act_CaNH3_2}} = \log_{10}(\text{gamma_2}) + \log_{\text{C_CaNH3_2}}$
 $\log_{\text{act_CaH2PO4}} = \log_{10}(\text{gamma_1}) + \log_{\text{C_CaH2PO4}}$
 $\log_{\text{act_Al}} = \log_{10}(\text{gamma_3}) + \log_{\text{C_Al}}$
 $\log_{\text{act_Fe}} = \log_{10}(\text{gamma_3}) + \log_{10}(\text{gamma_2}) + \log_{\text{C_Fe}}$
 $\log_{\text{act_Zn}} = \log_{10}(\text{gamma_2}) + \log_{\text{C_Zn}}$
 $\log_{\text{act_Cu}} = \log_{10}(\text{gamma_2}) + \log_{\text{C_Cu}}$

" _____ "

$-\text{pH} = \log_{\text{act_H}}$
 $\log_{\text{K_w}} = \log_{\text{act_H}} + \log_{\text{act_OH}}$
 $\log_{\text{K_w}} = -13,997$
 $\text{pH} = 11$

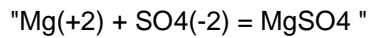
" _____ "

"Gleichgewichtsreaktionen der wässrigen Komplexe"



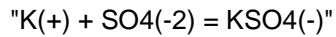
$$\log_K_MgOH = 2,603$$

$$\log_K_MgOH = \log_act_MgOH - (\log_act_Mg + \log_act_OH)$$



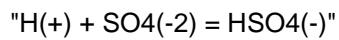
$$\log_K_MgSO4 = 2,26$$

$$\log_K_MgSO4 = \log_act_MgSO4 - (\log_act_Mg + \log_act_SO4)$$



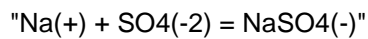
$$\log_K_KSO4 = 0,85$$

$$\log_K_KSO4 = \log_act_KSO4 - (\log_act_K + \log_act_SO4)$$



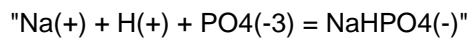
$$\log_K_HSO4 = 1,99$$

$$\log_K_HSO4 = \log_act_HSO4 - (\log_act_H + \log_act_SO4)$$



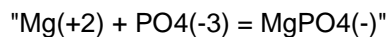
$$\log_K_NaSO4 = 0,73$$

$$\log_K_NaSO4 = \log_act_NaSO4 - (\log_act_Na + \log_act_SO4)$$



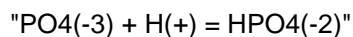
$$\log_K_NaHPO4 = 13,445$$

$$\log_K_NaHPO4 = \log_act_NaHPO4 - (\log_act_Na + \log_act_H + \log_act_PO4)$$



$$\log_K_MgPO4 = 4,654$$

$$\log_K_MgPO4 = \log_act_MgPO4 - (\log_act_Mg + \log_act_PO4)$$



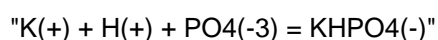
$$\log_K_HPO4 = 12,375$$

$$\log_K_HPO4 = \log_act_HPO4 - (\log_act_PO4 + \log_act_H)$$



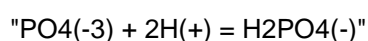
$$\log_K_MgHPO4 = 15,175$$

$$\log_K_MgHPO4 = \log_act_MgHPO4 - (\log_act_Mg + \log_act_H + \log_act_PO4)$$



$$\log_K_KHPO4 = 13,255$$

$$\log_K_KHPO4 = \log_act_KHPO4 - (\log_act_K + \log_act_H + \log_act_PO4)$$



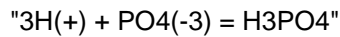
$$\log_K_H_2PO_4 = 19,573$$

$$\log_K_H_2PO_4 = \log_act_H_2PO_4 - (\log_act_PO_4 + 2*\log_act_H)$$



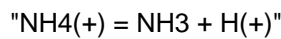
$$\log_K_MgH_2PO_4 = 21,2561$$

$$\log_K_MgH_2PO_4 = \log_act_MgH_2PO_4 - (\log_act_Mg + 2*\log_act_H + \log_act_PO_4)$$



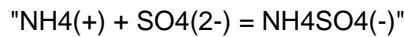
$$\log_K_H_3PO_4 = 21,721$$

$$\log_K_H_3PO_4 = \log_act_H_3PO_4 - (3*\log_act_H + \log_act_PO_4)$$



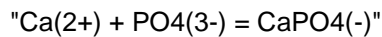
$$\log_K_NH_4 = -9,244$$

$$\log_K_NH_4 = \log_act_NH_3 + \log_act_H - \log_act_NH_4$$



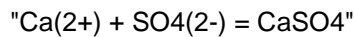
$$\log_K_NH_4SO_4 = 1,03$$

$$\log_K_NH_4SO_4 = \log_act_NH_4SO_4 - (\log_act_NH_4 + \log_act_SO_4)$$



$$\log_K_CaPO_4 = 6,46$$

$$\log_K_CaPO_4 = \log_act_CaPO_4 - (\log_act_Ca + \log_act_PO_4)$$



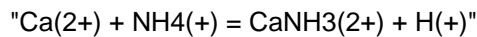
$$\log_K_CaSO_4 = 2,36$$

$$\log_K_CaSO_4 = \log_act_CaSO_4 - (\log_act_Ca + \log_act_SO_4)$$



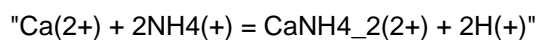
$$\log_K_CaHPO_4 = 15,035$$

$$\log_K_CaHPO_4 = \log_act_CaHPO_4 - (\log_act_Ca + \log_act_H + \log_act_PO_4)$$



$$\log_K_CaNH_3 = -9,144$$

$$\log_K_CaNH_3 = (\log_act_CaNH_3 + \log_act_H) - (\log_act_Ca + \log_act_NH_4)$$



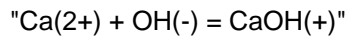
$$\log_K_CaNH_3_2 = -18,788$$

$$\log_K_CaNH_3_2 = (\log_act_CaNH_3_2 + 2*\log_act_H) - (\log_act_Ca + 2*\log_act_NH_4)$$



$$\log_K_CaH_2PO_4 = 20,923$$

$$\log_K_CaH_2PO_4 = \log_act_CaH_2PO_4 - (\log_act_Ca + 2*\log_act_H + \log_act_PO_4)$$



$$\log_K_CaOH = 1,303$$

$$\log_K_CaOH = \log_act_CaOH - (\log_act_Ca + \log_act_OH)$$

" _____ "

Gleichgewichtsreaktionen der möglichen Feststoffe



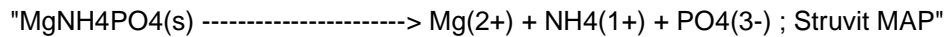
$$\log_Ksp_MOH = -11,15$$

$$\log_IAP_MOH = \log_act_Mg + 2*\log_act_OH$$

$$SI_MOH = \log_IAP_MOH - \log_Ksp_MOH$$

$$"SI_MOH = 0"$$

$$"n_MOH = 0"$$



$$\log_Ksp_MAP = -13,26$$

$$\log_IAP_MAP = \log_act_Mg + \log_act_NH_4 + \log_act_PO_4$$

$$SI_MAP = \log_IAP_MAP - \log_Ksp_MAP$$

$$"SI_MAP = 0"$$

$$"n_MAP = 0"$$



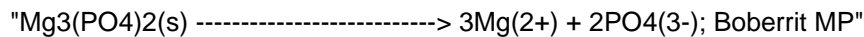
$$\log_Ksp_KMP = -10,62$$

$$\log_IAP_KMP = \log_act_Mg + \log_act_K + \log_act_PO_4$$

$$SI_KMP = \log_IAP_KMP - \log_Ksp_KMP$$

$$"SI_KMP = 0"$$

$$"n_KMP = 0"$$



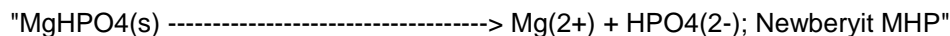
$$\log_Ksp_MP = -23,28$$

$$\log_IAP_MP = 3*\log_act_Mg + 2*\log_act_PO_4$$

$$SI_MP = \log_IAP_MP - \log_Ksp_MP$$

$$"SI_MP = 0"$$

$$"n_MP = 0"$$



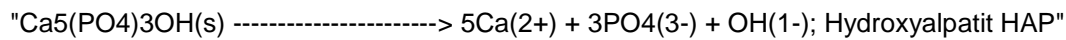
$$\log_Ksp_MHP = -5,8$$

$$\log_IAP_MHP = \log_act_Mg + \log_act_HPO_4$$

$$\text{SI_MHP} = \log_IAP_MHP - \log_Ksp_MHP$$

$$\text{"SI_MHP} = 0\text{"}$$

$$n_MHP = 0$$



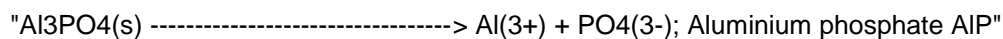
$$\log_Ksp_HAP = -58,33$$

$$\log_IAP_HAP = 5*\log_act_Ca + 3*\log_act_PO4 + \log_act_OH$$

$$\text{SI_HAP} = \log_IAP_HAP - \log_Ksp_HAP$$

$$\text{SI_HAP} = 0$$

$$n_HAP = 0$$



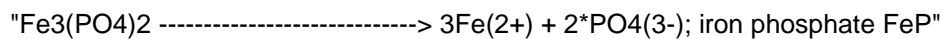
$$\log_Ksp_AIP = -18,24$$

$$\log_IAP_AIP = \log_act_Al + \log_act_PO4$$

$$\text{SI_AIP} = \log_IAP_AIP - \log_Ksp_AIP$$

$$\text{"SI_AIP} = 0\text{"}$$

$$n_AIP = 0$$



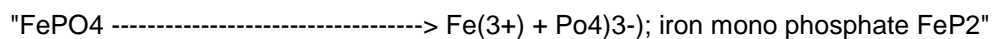
$$\log_KsP_FeP = - 36$$

$$\log_IAP_FeP = 3*\log_act_Fe + 2*\log_act_PO4$$

$$\text{SI_FeP} = \log_IAP_FeP - \log_KsP_FeP$$

$$\text{"SI_FeP} = 0\text{"}$$

$$n_FeP = 0$$



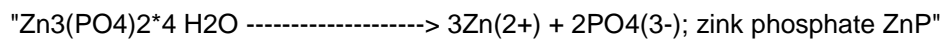
$$\log_KsP_FeP2 = -26,4$$

$$\log_IAP_FeP2 = \log_act_Fe + \log_act_PO4$$

$$\text{SI_FeP2} = \log_IAP_FeP2 - \log_KsP_FeP2$$

$$\text{"SI_FeP2} = 0\text{"}$$

$$n_FeP2 = 0$$



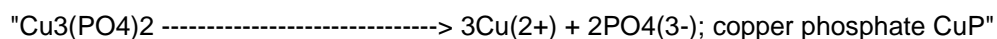
$$\log_KsP_ZnP = - 35,301$$

$$\log_IAP_ZnP = 3*\log_act_Zn + 2*\log_act_PO4$$

$$\text{SI_ZnP} = \log_IAP_ZnP - \log_KsP_ZnP$$

$$\text{"SI_ZnP} = 0\text{"}$$

$$n_ZnP = 0$$



$$\log_KsP_CuP = - 36,854$$

$$\log_IAP_CuP = 3*\log_act_Cu + 2*\log_act_PO4$$

$$SI_CuP = \log_IAP_CuP - \log_KsP_CuP$$

$$"SI_CuP = 0"$$

$$n_CuP = 0$$

Anhang 3

Versuchsplan zu den Ioneneinflüssen von Calcium und Ammonium auf die KMP-Fällung

Teil A: Calcium, mit $c(K) = 90 \text{ mmol/l}$ und $c(Mg)=1,2 \cdot c(P)$

Versuchsnummer	c(P) [mmol/l]	c(Ca) [mmol/l]	Molanteile im Präzipitat [%]			
			P	K	Ca	Mg
1	35,34	1,27	7,78	3,12	1,59	6,64
2	35,34	11,05	8,83	2,34	3,53	8,42
3	18,505	11,05	8,15	1,57	5,51	9,67
4	1,67	1,27	10,22	3,07	6,03	8,16
5	1,67	11,05	7,57	0,10	10,53	6,88
6	18,505	1,27	7,53	5,22	2,38	7,30
7	35,34	6,16	8,54	2,68	2,80	8,87
8	18,505	6,16	8,26	3,20	3,36	8,29
9	18,505	6,16	8,01	3,51	4,28	8,02
10	18,505	6,16	8,80	3,55	3,69	9,17
11	1,67	6,16	9,56	0,06	12,21	3,50
12	18,505	6,16	8,26	3,28	3,84	8,52
13	18,505	6,16	8,18	3,31	4,09	8,26

Teil B. Ammonium, mit $c(K) = 90 \text{ mmol/l}$ und $c(Mg)=1,2 \cdot c(P)$

Versuchsnummer	c(P) [mmol/l]	c(NH4-N) [mmol/l]	Molanteile im Präzipitat [%]			
			P	K	NH4-N	Mg
2	18,505	93,17	7,03	0,64	6,13	6,56
3	18,505	7,74	7,19	5,10	0,55	7,47
4	18,505	93,17	7,39	0,63	6,73	6,09
5	18,505	93,17	7,13	0,59	6,13	6,77
6	35,34	178,6	7,05	0,27	6,24	6,76
7	1,67	7,74	7,89	6,29	1,47	6,22
8	1,67	178,6	7,91	0,51	7,51	6,62
9	18,505	178,6	7,23	0,27	6,56	7,23
10	35,34	7,74	7,47	5,33	0,46	7,78
11	1,67	93,17	7,89	1,31	6,89	6,50
12	18,505	93,17	7,27	0,58	6,61	7,32
13	35,34	93,17	7,25	0,52	6,19	6,86

Teil C: kombinierte Einflüsse von Calcium und Ammonium

Versuchsnummer	c(P) [mmol/l]	c(Ca) [mmol/l]	c(NH4-N) [mmol/l]	Molanteile im Präzipitat [%]				
				P	K	Ca	NH4-N	Mg
1	18,505	6,16	93,155	7,02	0,68	1,10	4,75	7,26
2	18,505	6,16	93,155	5,86	0,89	1,16	3,60	5,13
3	18,505	6,16	93,155	6,91	0,73	1,08	4,81	6,48
4	18,505	6,16	93,155	7,18	0,70	1,18	4,63	6,55
5	18,505	6,16	93,155	6,69	0,78	1,20	4,21	6,08
6	1,67	1,27	178,57	7,48	1,18	0,65	6,36	6,25
7	35,34	11,05	7,74	6,89	2,84	1,33	0,27	6,92
8	1,67	1,27	7,74	8,06	1,98	2,06	0,49	4,93
9	35,34	1,27	178,57	6,89	0,31	0,03	6,44	7,34
10	18,505	6,16	93,155	7,53	0,94	1,06	5,13	7,07
11	1,67	11,05	7,74	9,63	0,05	13,43	0,00	1,68
12	18,505	11,05	93,155	7,30	0,65	2,17	3,36	6,41
13	1,67	6,16	93,155	9,57	0,10	11,95	0,00	3,38
14	18,505	1,27	93,155	6,14	0,73	0,04	5,19	5,68
15	35,34	11,05	178,57	7,33	0,63	1,05	5,08	7,57
16	1,67	11,05	178,57	9,63	0,03	13,56	0,00	1,85
17	18,505	6,16	7,74	6,01	3,09	1,21	0,39	7,21
18	35,34	1,27	7,74	6,33	4,27	0,16	0,40	8,30
19	35,34	6,16	93,155	5,11	0,52	0,65	4,62	7,55
20	18,505	6,16	178,57	7,01	0,25	0,81	6,07	7,09

Anhang 4

Versuchsplan zu den Ioneneinflüssen von Natrium, Ammonium, Kalium und Calcium auf die Mg-Freisetzung der Mg-Opferanode

Teil A. Natrium

Versuchsnummer	c(Na) [mmol/l]	pH-Wert	Strom [A]	Freisetzung Mg [g/m ²]
1	93,155	9,5	1	17,82
2	93,155	9,5	0,53	8,58
3	93,155	9,5	0,05	2,58
4	178,57	8	1	22,6
5	93,155	11	0,53	8,48
6	178,57	8	0,05	2,985
7	93,155	8	0,53	8,21
8	7,74	11	0,05	1,303
9	7,74	11	0,05	1,11
10	7,74	8	0,05	1,87
11	93,155	9,5	0,53	14,26
12	178,57	11	0,05	1,776
13	7,74	11	1	4,53
14	7,74	11	1	2,995
15	178,57	8	0,05	3,67
16	178,57	11	1	4,78
17	7,74	9,5	0,53	12,85
18	7,74	9,5	0,53	9,86
19	93,155	9,5	0,53	9,943
20	93,155	9,5	1	33,29
21	178,57	9,5	0,53	15,24
22	93,155	11	0,53	8
23	93,155	9,5	0,53	9,3
24	7,74	8	0,05	2,046
25	93,155	9,5	0,05	2,66
26	93,155	9,5	0,53	15,59
27	93,155	9,5	0,53	9,23
28	178,57	8	1	30,1
29	7,74	8	1	28
30	93,155	8	0,53	9,34
31	178,57	11	1	8,44
32	178,57	11	0,05	1,783
33	7,74	8	1	30,7
34	178,57	9,5	0,53	12,69

Teil B: Ammonium

Versuchsnummer	c(NH ₄ -N) [mmol/l]	pH-Wert	Strom [A]	Freisetzung Mg [g/m ²]
1	7,74	9,5	0,53	11,89
2	178,57	11	1	6,721
3	93,155	9,5	0,05	23,89
4	7,74	9,5	0,53	11,13
5	93,155	9,5	0,53	42,7
6	93,155	9,5	1	16,7
7	7,74	11	1	4,256
8	93,155	8	0,53	64,4
9	93,155	11	0,53	5,831
10	93,155	8	0,53	58,4
11	93,155	9,5	0,53	38,65
12	178,57	9,5	0,53	87,56
13	7,74	8	0,05	8,13
14	7,74	11	1	12,4
15	178,57	9,5	0,53	84,14
16	7,74	11	0,05	1,47
17	178,57	8	1	73,97
18	178,57	11	1	9,99
19	93,155	9,5	0,53	41,69
20	7,74	8	0,05	6,94
21	93,155	11	0,53	6,61
22	93,155	9,5	0,53	37,96
23	178,57	11	0,05	3,53
24	93,155	9,5	0,53	41,8
25	178,57	8	1	84,04
26	7,74	8	1	37,785
27	93,155	9,5	0,53	41,5
28	7,74	11	0,05	1,58
29	93,155	9,5	1	32,44
30	7,74	8	1	40
31	178,57	11	0,05	2,63
32	93,155	9,5	0,05	34,8
33	178,57	8	0,05	83,55
34	178,57	8	0,05	54,2

Teil C: Kalium

Versuchsnummer	c(K) [mmol/l]	pH-Wert	Strom [A]	Freisetzung Mg [g/m ²]
1	178,57	9,5	0,53	5,947
2	7,74	8	1	10,72
3	7,74	8	0,05	1,428
0,53	7,74	9,5	0,53	5,295
5	7,74	11	0,05	0,524
6	178,57	11	0,05	0,975
7	178,57	9,5	0,53	9,091
8	93,155	9,5	0,53	9,297
9	93,155	9,5	1	23,78
10	7,74	11	0,05	0,634
11	93,155	9,5	0,53	7,064
12	178,57	8	0,05	1,989
13	93,155	9,5	0,53	5,908
14	93,155	9,5	0,05	1,56
15	178,57	11	1	6,312
16	178,57	8	0,05	2,486
17	7,74	9,5	0,53	6,284
18	93,155	9,5	0,53	6,991
19	93,155	8	0,53	6,593
20	7,74	11	1	3,486
21	93,155	9,5	0,05	2,147
22	93,155	9,5	0,53	5,174
23	178,57	8	1	8,523
24	93,155	9,5	1	12,771
25	93,155	9,5	0,53	6,119
26	93,155	11	0,53	5,037
27	178,57	8	1	13,27
28	7,74	8	1	12,092
29	178,57	11	0,05	1,411
30	178,57	11	1	26,826
31	7,74	11	1	18,202
32	93,155	11	0,53	11,889
33	7,74	8	0,05	2,624
34	93,155	8	0,53	9,688

Teil D: Calcium

Versuchsnummer	c(Ca) [mmol/l]	pH-Wert	Strom [A]	Freisetzung Mg [g/m ²]
1	3,87	8	0,05	0,65
2	3,87	11,01	0,05	0,42
3	3,87	8	0,53	5,85
4	3,87	8	0,53	4,40
5	3,87	11	0,53	0,35
6	3,87	11	0,53	0,91
7	3,87	8	1	0,66
8	3,87	11	1	0,97
9	13,44	8	0,05	4,38
10	13,44	9,5	0,05	3,33
11	13,44	9,5	0,05	3,69
12	13,44	9,5	0,05	4,05
13	13,44	9,5	0,05	0,72
14	13,44	9,5	0,05	0,86
15	13,44	9,5	0,53	7,62
16	13,44	9,5	0,53	4,12
17	13,44	9,5	0,53	3,46
18	13,44	9,5	1	0,92
19	13,44	9,5	1	3,77
20	13,44	9,5	1	2,25
21	13,44	11	1	0,63
22	23	8	0,05	7,03
23	23	8	0,53	9,90
24	23	8	0,53	13,78
25	23	9,5	0,53	5,57
26	23	11	0,53	2,26
27	23	11	0,53	5,43
28	23	8	1	7,03
29	23	9,5	1	5,54
30	23	11	1	3,34

Anhang 5.

Kinetisches Modell der KMP-Fällung

PROCEDURE RATE(V;n; sigma; k; m : dn_dt)

If (sigma>=0) then dn_dt := k*(sigma^m)*n^(2/3) else dn_dt := -k*(ABS(sigma)^m)*n^(2/3)

End

\$IntegralAutoStep Vary = 1 Min = 500 Max = 10000 Reduce = 1e-7 Increase = 1e-9

Bedingungen im Reaktor mit t=0

n_K2SO4_init = C_K2SO4_in*V_init

n_MgCl2_init = C_MgCl2_in*V_init

n_NaH2PO4_init = C_NaH2PO4_in*V_init

n_NH4Cl_init = C_NH4Cl_in*V_init

n_NaOH_init = 0,155

pH = 10,25

CB = 0

V_init = 0,83

"

inflow=0,01

Konzentrationsflüsse der Ionen

C_K2SO4_in = 0,045

F_K2SO4_in = inflow

C_MgCl2_in = 1e-7

F_MgCl2_in = inflow

Far_Mg_release = 0,0004858

C_NaH2PO4_in = 0,03534

F_NaH2PO4_in = inflow

C_NH4Cl_in = 0,17857

F_NH4Cl_in = inflow

C_NaOH_in = 1e-9

F_NaOH_in = inflow

F_in = inflow

F_out = F_in

Tau = V/F_out

"

"Reactor volume"

$$dV_{dt} = F_{in} - F_{out}$$

$$V = V_{init} + \text{integral}(dV_{dt}; t; 0; t_{sim}; t_{int})$$

"

"Bilanz der Mole – aktiv an den Reaktionen beteiligt"

$$C_{T_K} \cdot dV_{dt} + V \cdot dC_{T_K_dt} = (2 \cdot C_{K2SO4_in} \cdot F_{K2SO4_in}) - (C_{T_K} \cdot F_{out}) - (dn_{KMP_dt}) \cdot V$$

$$C_{T_Mg} \cdot dV_{dt} + V \cdot dC_{T_Mg_dt} = \text{Far}_{Mg_release} + (C_{MgCl2_in} \cdot F_{MgCl2_in}) - (C_{T_Mg} \cdot F_{out}) - (dn_{KMP_dt} + dn_{MAP_dt} + 3 \cdot dn_{MP_dt} + dn_{MOH_dt} + dn_{MHP_dt}) \cdot V$$

$$C_{T_P} \cdot dV_{dt} + V \cdot dC_{T_P_dt} = (C_{NaH2PO4_in} \cdot F_{NaH2PO4_in}) - (C_{T_P} \cdot F_{out}) - (dn_{KMP_dt} + dn_{MAP_dt} + 2 \cdot dn_{MP_dt} + dn_{MHP_dt}) \cdot V$$

$$C_{T_N} \cdot dV_{dt} + V \cdot dC_{T_N_dt} = (C_{NH4Cl_in} \cdot F_{NH4Cl_in}) - (C_{T_N} \cdot F_{out}) - (dn_{MAP_dt}) \cdot V$$

"Bilanz der Mole – nicht aktiv an den Reaktionen beteiligt"

$$C_{T_S} \cdot dV_{dt} + V \cdot dC_{T_S_dt} = (C_{K2SO4_in} \cdot F_{K2SO4_in}) - (C_{T_S} \cdot F_{out})$$

$$C_{T_Cl} \cdot dV_{dt} + V \cdot dC_{T_Cl_dt} = (2 \cdot C_{MgCl2_in} \cdot F_{MgCl2_in}) + (C_{NH4Cl_in} \cdot F_{NH4Cl_in}) - (C_{T_Cl} \cdot F_{out})$$

$$C_{T_Na} \cdot dV_{dt} + V \cdot dC_{T_Na_dt} = (C_{NaH2PO4_in} \cdot F_{NaH2PO4_in}) + (C_{NaOH_in} \cdot F_{NaOH_in}) - (C_{T_Na} \cdot F_{out})$$

"

Integrierte Bilanz der Mole

$$C_{T_K} = (2 \cdot n_{K2SO4_init} / V_{init}) + \text{integral}(dC_{T_K_dt}; t; 0; t_{sim}; t_{int})$$

$$C_{T_Mg} = (n_{MgCl2_init} / V_{init}) + \text{integral}(dC_{T_Mg_dt}; t; 0; t_{sim}; t_{int})$$

$$C_{T_P} = (n_{NaH2PO4_init} / V_{init}) + \text{integral}(dC_{T_P_dt}; t; 0; t_{sim}; t_{int})$$

$$C_{T_N} = (n_{NH4Cl_init} / V_{init}) + \text{integral}(dC_{T_N_dt}; t; 0; t_{sim}; t_{int})$$

$$C_{T_S} = (n_{K2SO4_init} / V_{init}) + \text{integral}(dC_{T_S_dt}; t; 0; t_{sim}; t_{int})$$

$$C_{T_Cl} = (2 \cdot n_{MgCl2_init} / V_{init}) + (n_{NH4Cl_init} / V_{init}) + \text{integral}(dC_{T_Cl_dt}; t; 0; t_{sim}; t_{int})$$

$$C_{T_Na} = (n_{NaH2PO4_init} / V_{init}) + (n_{NaOH_init} / V_{init}) + \text{integral}(dC_{T_Na_dt}; t; 0; t_{sim}; t_{int})$$

"

$$k_{factor} = 1e1$$

Kinetik der Niederschlagsbildung

"MgKPO4 formation"

$$k_{KMP} = k_{factor} \cdot 0,0005 \text{ "moles/min/litre"}$$

$$m_{KMP} = 1$$

$$\text{Call RATE}(V; S_{KMP}; \text{sigma}_{KMP}; k_{KMP}; m_{KMP} : dn_{KMP_dt})$$

"MgNH4PO4 formation"

$$k_{MAP} = k_{factor} \cdot 0,0002 \text{ "moles/min/litre"}$$

$$m_{MAP} = 1$$

$$\text{Call RATE}(V; S_{MAP}; \text{sigma}_{MAP}; k_{MAP}; m_{MAP} : dn_{MAP_dt})$$

"Mg₃(PO₄)₂ formation"

k_MP = k_factor*0,0001 "moles/min/litre"

m_MP = 1

Call RATE(V;S_MP; sigma_MP; k_MP; m_MP:dn_MP_dt)

"Mg(OH)₂ formation"

k_MOH = k_factor*0,00005 "moles/min/litre"

m_MOH = 1

Call RATE(V;S_MOH; sigma_MOH; k_MOH; m_MOH:dn_MOH_dt)

Call RATE(V,C_MHP,SI_MHP, k_MHP, m_MHP:dn_MHP_dt)

S_KMP*dV_dt + V*dS_KMP_dt = -(S_KMP*F_out) + dn_KMP_dt*V

S_MAP*dV_dt + V*dS_MAP_dt = -(S_MAP*F_out) + dn_MAP_dt*V

S_MP*dV_dt + V*dS_MP_dt = -(S_MP*F_out) + dn_MP_dt*V

S_MOH*dV_dt + V*dS_MOH_dt = -(S_MOH*F_out) + dn_MOH_dt*V

C_MHP*dV_dt + V*dS_KMP_dt = -(S_KMP*F_out) + dn_KMP_dt*V

"Summe der gebildeten Mole"

S_KMP = 1e-4 + integral(dS_KMP_dt; t; 0; t_sim; t_int)

S_MAP = 1e-4 + integral(dS_MAP_dt; t; 0; t_sim; t_int)

S_MP = 1e-4 + integral(dS_MP_dt; t; 0; t_sim; t_int)

S_MOH = 1e-4 + integral(dS_MOH_dt; t; 0; t_sim; t_int)

C_MHP = integral(dC_MHP_dt, t, 0, t_sim, t_int)

" _____ "

Das Modell wird hier verkürzt dargestellt. An dieser Stelle wurden ausgelassen:

- Übersicht aller berücksichtigten Zustandsformen
- Definition der Konzentrationen aller Zustandsformen
- Ladungsbilanz
- Ionenstärke und Aktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung der Davies Gleichung
- Bestimmung der Aktivitäten aus den Konzentration
- Gleichgewichtsreaktionen der wässrigen Komplexe
- Gleichgewichtsreaktionen der möglichen Feststoffe

Diese Teile sind identisch mit dem thermodynamischen Modell der KMP-Fällung und können vollständig übernommen werden.

" _____ "

"Reaktorlaufzeit"

t_sim = 364.92 "min"

t_int = 0 "min; Interval der numerischen Simulation"

\$integraltable t;.5; pH; S_KMP; dS_KMP_dt;S_MAP; S_MP; S_MOH; SI_KMP; SI_MAP; SI_MP;
SI_MOH; dn_KMP_dt; C_T_K; C_T_Mg; C_T_S; C_T_Cl; C_T_P; C_T_Na;C_T_N; V; n_NaOH_init