



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **239 589 A1**4(51) C 05 F 7/00  
C 05 F 7/04  
C 02 F 1/28**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 05 F / 278 843 5	(22)	22.07.85	(44)	01.10.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72)	Paudert, Romann, Dr. rer. nat.; Harenz, Heinz, Dr. rer. nat.; Thiessen, Karsten, Dr. rer. nat., DD

---

(54) **Verfahren zur Herstellung von P/Mg-Düngemitteln**

---

(57) Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen in der Nutzbarmachung des P-Gehaltes von kommunalen oder industriellen Abwässern sowie des Magnesiums aus industriell anfallenden Magnesiumsalzlösungen für Dünge Zwecke. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß Kalziumhydroxid und/oder Kalziumoxid bzw. diese Verbindungen enthaltende Stoffe separat oder in Kombination mit Magnesiumsalzlösungen umgesetzt oder mit Hilfe dieser Salzlösungen granuliert werden. Die entstehenden Produkte werden als Fällmittel bzw. die in Wasser stabilen Granulate als reaktives Adsorbens zur Eliminierung von Phosphaten aus Abwässern eingesetzt. Die resultierenden Kalzium- und Magnesiumphosphate lassen sich direkt oder nach Aufbereitung des anfallenden Schlammes für Dünge Zwecke nutzen.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von P/Mg-Düngemitteln auf der Basis von Phosphaten aus kommunalen und/oder industriellen Abwässern und Magnesiumsalzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß Kalziumhydroxid und/oder Kalziumoxid bzw. diese Verbindungen enthaltende Stoffe separat oder in Kombination mit Magnesiumsalzlösungen umgesetzt oder direkt mit Hilfe dieser Salzlösungen granuliert werden, so daß die Gewichtsverhältnisse zwischen Kalzium und Magnesium zwischen 4:1 und 12:1 liegen und die entstehenden festen Produkte entweder als Fällmittel oder die im Wasser stabilen Granulate als reaktives Adsorbens zur Eliminierung von Phosphaten aus Abwässern im pH-Bereich zwischen 7,5 bis 10 eingesetzt und nach Abtrennung direkt bzw. in aufgemahlener Form als Düngemittel verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als basische Kalziumverbindungen beispielsweise Branntkalk, Löschkalk, Mischkalk, Karbidkalkhydrat oder auch  $\text{Ca(OH)}_2$  und/oder CaO enthaltende Sekundärrohstoffe, wie z. B. Braunkohlenfilterasche, Verwendung finden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Magnesiumsalzlösungen Ablaugen der Kaliindustrie eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Granulatspektrum zwischen 1 und 4 mm Durchmesser liegt und die Granulattrocknung in  $\text{CO}_2$ -reicher Atmosphäre bzw. unter Luft vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Einsatz des Granulats in Reaktoren mit fixierter fester Phase zweckmäßigerweise nach der mechanischen und/oder nach der biologischen Abwasserreinigung erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Einsatz des Produkts als Fällmittel sowohl bei der Vor- und Nachfällung als auch bei der Simultanfällung im pH-Bereich zwischen 7,5 und 8,5 erfolgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von P/Mg-Düngemitteln auf der Basis von Abwasserphosphat und Magnesiumsalzen und ist zweckmäßig anwendbar bei der Reinigung von kommunalen bzw. industriellen Abwässern.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Zur Verhinderung der Eutrophierung der Gewässer wird eine P-Eliminierung aus kommunalen Abwässern (im Durchschnitt etwa 10 mg P und 15 mg  $\text{M}^{++}/\text{l}$ ) durch Fällung mit Fe-, Al- und Ca-Verbindungen zu unlöslichen Phosphaten vorgenommen.

Die Darstellung der bekannten technischen Lösungen erfolgt insbesondere unter dem Aspekt der Wiederverwendung des Abwasserphosphates als Pflanzennährstoff (Kreislaufführung/P-Recycling).

Die bisher in den Kläranlagen zur Phosphat-Fällung eingesetzten Fe- und/oder Al-Salze haben den Nachteil, daß sie relativ teuer und die anfallenden Produkte für Düngezwecke nur bedingt geeignet sind.

Bei der Fällung mit Kalk resultieren infolge des notwendigen hohen stöchiometrischen Überschusses P-haltige Produkte mit hohem Kalkanteil (Kalziumkarbonat, Kalziumhydrogenphosphat, Apatit, Kalziumhydroxid, Magnesiumhydroxid usw.), die zu Düngezwecken geeignet sind. Durch den bei der Kalkfällung erforderlichen stark basischen pH-Bereich ( $\geq 10$ ) tritt jedoch eine erhebliche Beeinträchtigung der Wasserqualität ein, die eine Neutralisation und Recarbonisierung als weitere Verfahrensstufe notwendig macht. Die Kalkfällung führt im Vergleich zur Fe- und/oder Al-Fällung zu höherem Schlammanfall sowie zu größerem Wartungsaufwand (Betriebsschwierigkeiten bei der Kalkdosierung, notwendige Steuereinrichtungen sowie die anschließende Neutralisation und Recarbonisierung und damit höheren Betriebskosten).

Auch der Einsatz von  $\text{MgCl}_2$  — Ablauge aus der Kaliindustrie als Fällmittel zur Beseitigung von Abwasserphosphat ist bekannt (G. Schuster, Fortschritte der Wasserchemie und ihrer Grenzgebiete, Heft 8, Akademie — Verlag, Berlin, 1968, S. 188/203). Infolge des notwendigen hohen pH-Wertes  $\geq 10$  und der dadurch bedingten zusätzlichen Neutralisation des Abwassers, ist auch dieses Verfahren ökonomisch erheblich belastet.

Betrachtet man die Vor- und Nachteile der einzelnen Fällverfahren, so ergibt sich, daß als Sofortmaßnahme in den Klärwerken zur unmittelbaren Verringerung ohne zusätzliche bauliche Aufwendungen die Anwendung der Simultanfällung möglich ist. Das heißt, das Fällmittel wird bei diesem Verfahren direkt in das Belebungsbecken eingebracht, sodaß während des biologischen Reinigungsprozesses gleichzeitig auch Phosphat ausgefällt und mit dem Schlamm aus dem System entfernt wird.

Bei der Simultanfällung verteuern sich die Abwasserreinigungskosten lediglich durch die Aufwendung für das Fällmittel (da keine aufwendigen Steuereinrichtungen notwendig sind) und durch den höheren Schlammanfall. Die Vorfällung bzw. Nachfällung erfordern demgegenüber wesentlich höhere Kosten.

Dennoch hat die Simultanfällung unter dem Aspekt des P-Recycling den Nachteil, daß in der biologischen Stufe keine zusätzliche Kalkfällung infolge des notwendigen hohen pH-Wertes und der damit eintretenden Störung der Biozönose im Belebtschlamm vorgenommen werden kann. Eine drastische Reduzierung der eingesetzten Kalkmenge und die dadurch eintretende geringere pH-Wert-Anhebung auf Werte von 8,2 bis 8,4 in der Stufe der Simultanfällung, führt zur Erhöhung der P-Eliminationsrate im Vergleich zur reinen biologischen Reinigungsstufe von 22 auf lediglich 41 % (Peschen, N. Wasserwirtschaft 71, 175, 1981).

Deshalb wird bei der Simultanfällung als Fällmittel praktisch ausschließlich  $\text{FeCl}_3$  verwendet. Die Reinigungsleistung bezüglich des Phosphats beträgt 80 bis 90%, da Überdosierungen, die ebenfalls zur Hemmung der biologischen Prozesse führen, weitgehend zu vermeiden sind. Deshalb liegt der Phosphatgehalt des Ablaufs unabhängig von der Zulaufkonzentration noch bei 0,5 bis 2,0 mg P/l (Helmer, R., Sekoulov, I., Weitestgehende Abwasserreinigung, Mainz 1977).

Die bekannten technischen Verfahren haben unter dem Aspekt eines P-Recyclings den Nachteil, daß die Kalkfällung die Stufen der Vor- bzw. Nachfällung infolge des Kapitalaufwandes und der schweren Abtrennbarkeit und Beseitigung des anfallenden Schlammes sehr belastet und in der Stufe der Simultanfällung unter der Zielstellung des Erreichens einer weitgehenden P-Eliminierung nicht anwendbar ist.

Dies gilt auch für die Verwendung von Magnesiumablauge aus der Kaliindustrie als Fällmittel. Das heißt eine direkte Fällung mit Magnesiumsalzen unter dem Aspekt einer gleichzeitigen Nutzung des Magnesiums als Pflanzennährstoff ist bisher nicht durchführbar.

Vorgeschlagen wurde demgegenüber bereits ein Verfahren zur P-Eliminierung (WP C 05 F/262669/0 vom 4. 5. 1984) auf der Basis von  $MgCl_2$ -Ablauge durch vorherige Überführung derselben in eine Suspension, bestehend aus  $Mg(OH)_2$  und Magnesiumhydroxychloriden. Mit diesem Verfahren lassen sich jedoch nur Ablaugen mit einer Konzentration von > 12% verwenden. Außerdem treten hier Probleme bei Transport und Lagerung infolge Korrosion auf.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Nutzung des Magnesiums aus industriell anfallenden Magnesiumsalzlösungen durch die Bindung an Abwasserphosphat zu einem pflanzenverfügbaren P/Mg-Düngemittel.

### Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die flüssigen Magnesiumsalzlösungen in feste Verbindungen zu überführen und die Bindung des Magnesiums an das Abwasserphosphat so vorzunehmen, daß ein Düngemittel resultiert. Dies soll insbesondere auch in der Stufe der biologischen Reinigung durch Simultanfällung bzw. durch den Einsatz des Mg-haltigen reaktiven Adsorbens in Granulatform vorgenommen werden, wodurch die üblichen Schlammabtrennungs- und Behandlungsverfahren entfallen.

### Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß Kalziumhydroxid und/oder Kalziumoxid bzw. diese Verbindungen enthaltenden Stoffe separat oder in Kombination mit Magnesiumsalzlösungen umgesetzt oder mit Hilfe dieser Salzlösungen granuliert werden, sodaß die Gewichtsverhältnisse zwischen Kalzium und Magnesium zwischen 4:1 und 12:1 liegen. Diese Produkte werden als Fällmittel bzw. die in Wasser stabilen Granulate als reaktives Adsorbens zur Eliminierung von Phosphaten aus Abwässern im pH-Bereich zwischen 7,5 bis 10 eingesetzt und nach Erreichen der P-Aufnahmekapazität und nach Abtrennung und Trocknung direkt bzw. in aufgemahlener Form als Düngemittel verwendet.

Als basische Kalziumverbindungen finden für das erfindungsgemäße Verfahren z. B. Branntkalk, Löschkalk, Mischkalk, Karbidkalkhydrat oder  $Ca(OH)_2$  und/oder CaO enthaltende Sekundärrohstoffe, wie z. B. Braunkohlenfilterasche, Verwendung. Als Magnesiumsalzlösungen werden vorzugsweise Ablaugen der Kaliindustrie, die neben Magnesiumchlorid auch Magnesiumsulfatanteile enthalten können, eingesetzt.

Das Granulatspektrum umfaßt zweckmäßigerweise den Bereich von 1 bis 4 mm. Die Trocknung und Verfestigung der Granulate erfolgt vorzugsweise in  $CO_2$ -reicher Atmosphäre oder unter Luft. Der Einsatz des Granulats erfolgt in Reaktoren mit fixierter fester Phase und die Verwendung des erfindungsgemäßen Produkts als Fällmittel in bekannter Weise.

Dabei läßt sich das Granulat nach der mechanischen, aber auch nach der biologischen Abwasserreinigung einsetzen. Als Fällmittel kann das Produkt sowohl zur Vor- als auch zur Nachfällung verwendet werden. Der besondere Vorteil beim Einsatz als Fällmittel ist darin zu sehen, daß es auch in der biologischen Reinigungsstufe, d. h. in der Stufe der Simultanfällung im pH-Bereich von 7,5 bis 8,5 zur Anwendung kommen kann.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die löslichen Magnesiumsalze unabhängig von der anfallenden Konzentration als  $Mg(OH)_2$  fixiert und das Abwasserphosphat chemisch zu Magnesiumhydroxyphosphaten, Magnesiumphosphaten und/oder Kalziumphosphaten bzw. auch chemisorptiv, abhängig von pH-Wert und dem Kationenangebot, gebunden.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß neben einer Verringerung des Fällungsmittelaufwandes und damit einer Reduzierung der Salzfracht im Vergleich zu anderen Kalkfällverfahren auch die sonst notwendige pH-Anhebung, mit den Folgeschritten Neutralisation und Recarbonisierung, entfällt.

Die P-Eliminierung erfolgt im pH-Bereich von 7,5 bis 10, bei der Simultanfällung speziell zwischen 7,5 und 8,5.

Bei der Verwendung des Granulats zur P-Entfernung aus dem Abwasser resultiert nach dem Erreichen der P-Aufnahmekapazität und Abtrennung sowie Trocknung ein direkt bzw. in aufgemahlener Form einsetzbarer Pflanzennährstoff mit weitestgehender Löslichkeit des Phosphatanteils in den zur Bewertung von Düngemitteln üblichen Lösungsmitteln.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß bei gleichzeitiger Nutzung des Magnesiums aus industriell anfallenden Magnesiumsalzlösungen sowie des Phosphats aus kommunalen und/oder industriellen Abwässern ein Düngemittel mit hoher Pflanzenverfügbarkeit der P- und Mg-Komponente resultiert.

Das Verfahren stellt einen Beitrag zum P-Recycling und durch die Verminderung der Eutrophierungsgefahr, zum Umweltschutz dar.

### Ausführungsbeispiel

#### Beispiel 1

5 kg kalkreiche Braunkohlenfiltertasche (CaO 31,4%; MgO 4,1%) werden auf einem Granulierteller durch Aufdüsen von 1,8 l  $MgCl_2$ -Ablauge (360 g  $MgCl_2$ /l) granuliert. Das nach der Trocknung resultierende Granulat hat einen CaO-Gehalt von 27,8% und einen MgO-Gehalt von 8,9%.

Von dem Granulat werden 5 kg in einen Festbettreaktor eingebracht, der von mechanisch gereinigtem Abwasser durchflossen wird. Der pH-Wert des Zulaufs lag im Mittel bei 7,5 und der des Ablaufs (abhängig von der Durchflußgeschwindigkeit) maximal bei 7,9. Nach dem Erreichen der maximalen P-Aufnahmekapazität ergibt sich ein Produkt mit einem P-Gehalt von 7,2%, der zu 79,3% in alkalischer Ammonzitratlösung, zu 92,8% in 2%iger Zitronensäure und zu 93,2% in 2%iger Ameisensäure löslich ist. Pflanzenphysiologische Testungen dieses Produktes hinsichtlich der P-Wirkung mit Weidelgras als Versuchspflanze ergaben auf verschiedenen Bodenstandorten Ertragswerte und P-Aufnahmen, die sich zwischen Alkalisinterphosphat und Superphosphat einordnen lassen.

### Beispiel 2

1,2 kg Kalkhydrat mit einer Feuchte von 12% und einem CaO-Gehalt von 54% werden auf einem Granulierteller mit 4,8 kg Braunkohlenfilterasche (Ca-Gehalt 31,4%; MgO-Gehalt 4,1%) unter gleichzeitiger Zugabe von 3 l  $MgCl_2$ -Ablauge (230 g  $MgCl_2/l$ ) granuliert und getrocknet. Das Produkt besitzt einen Gehalt von 32% CaO sowie 7,2% MgO und wurde entsprechend Beispiel 2 in der Granuliengröße von 1 bis 4 mm  $\varnothing$  in einem Festbettreaktor eingesetzt.

Durch den Reaktor wird Abwasser nach der mechanisch-biologischen Reinigung mit einem P-Gehalt von etwa 7 mg P/l geleitet. Nach dem Erreichen der maximalen P-Aufnahmekapazität ergibt sich ein Produkt mit einem P-Gehalt von 8,1%, dessen Bewertung sowohl hinsichtlich Löslichkeit als auch Pflanzenverfügbarkeit dem Produkt im Beispiel 1 entspricht.

### Beispiel 3

Kalkhydrat mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 8% und einem CaO-Gehalt von 69% wird mit einer solchen Menge  $MgCl_2$ -Ablauge (abhängig von der  $MgCl_2$ -Konzentration) versetzt und homogenisiert, daß nach dem Trocknen ein Produkt mit einem Gehalt von etwa 8% MgO resultiert. Dieses Produkt wird zur P-Eliminierung in der Stufe der biologischen Reinigung (Simultanfällung) verwendet.

In einer Belebtschlammanlage wird in bekannter Weise Rohwasser mit einem P-Anteil von 12 mg/l ( $BSB_5 \triangleq 350$  mg/l, suspendierte Feststoffe  $\triangleq 300$  mg/l) behandelt. Dabei werden etwa 25% des ursprünglich vorhandenen Phosphats abgeschieden. Dosierte man das erfindungsgemäße Fällprodukt in einer Menge von 250 mg/l Abwasser zum Zulauf des Belebungsbeckens, erfolgt eine Erhöhung des pH-Wertes von 2,1 mg P/l zurück. Es resultiert ein Ca, Mg und P-haltiger Schlamm, dessen Phosphatanteil weitgehend in 2%iger Zitronensäure bzw. Ameisensäure löslich ist und sich mit Erfolg für Düngezwecke verwenden läßt.