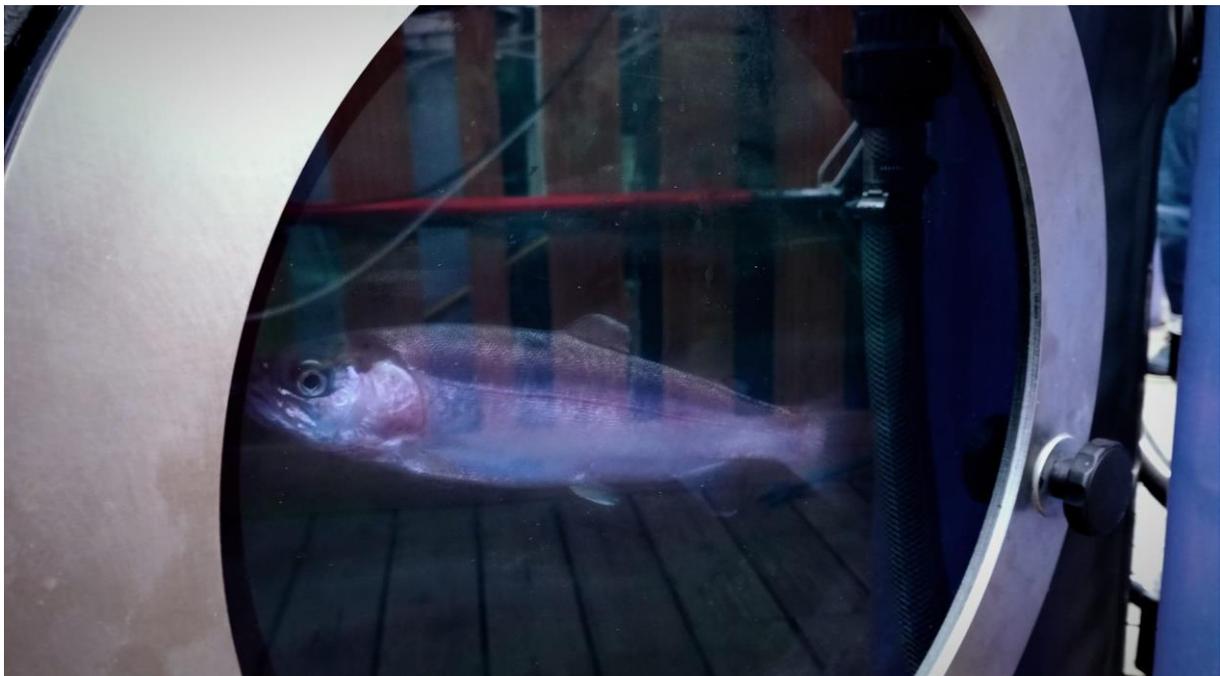


Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften Departement Life Sciences und Facility Management
Aquakultursysteme

Machbarkeitsabschätzung zum Phosphorrecycling in Fischzucht- Kreislaufanlagen

Bachelorarbeit



von

Johanna Fink

Bachelorstudiengang

Umweltingenieurwesen

Studienrichtung Naturmanagement

Abgabedatum: 11. Januar 2023

Korrektor 1:

Luca Regazzoni

ZHAW Life Sciences und Facility Management

Grüentalstrasse 14, 8820 Wädenswil

Korrektor 2:

Fridolin Tschudi

ZHAW Life Sciences und Facility Management

Grüentalstrasse 14, 8820 Wädenswil

Impressum

Titelbild

Quelle: eigene Fotografie

Keywords

Aquakultur, Phosphor, Interner Phosphorfällreaktor, Phosphatfällung, Calciumhydroxid

Zitiervorschlag

Fink, J. (2023). *Machbarkeitsabschätzung zum Phosphorrecycling in Fischzucht-Kreislaufanlagen, Bachelorarbeit (unveröffentlicht)*. Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW), Wädenswil

Institut

Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW), Institut für Umwelt und Ressourcen

Abkürzungsverzeichnis

IC: Ionenchromatograph (Metrohm, 930 Compact IC Flex)

IPR: interner-Phosphorfäll-Reaktor

NA: not available

RvF: Reaktor vor Filtration

RnF: Reaktor nach Filtration

RAS: Recirculating Aquaculture System (geschlossenes Aquakultursystem)

P: Phosphor

PO_4^{3-} : Phosphat

Ca^{2+} : Calcium

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: Calciumhydroxid

KH_2PO_4 : Kaliumdihydrogenphosphat

K_2HPO_4 : Dikaliumhydrogenphosphat

Na_2CO_3 : Natriumcarbonat

NaOH : Natriumhydroxid

Abstract

Phosphorus enters aquaculture facilities through fish food and thus enters wastewater in considerable quantities. An excess of phosphorus in water bodies leads to eutrophication, while the limited availability from non-renewable sources makes phosphorus an increasingly scarce resource. Measures such as the use of the internal phosphorus precipitation reactor (IPR) at the ZHAW aim to minimise phosphorus emissions. The IPR combines phosphorus precipitation and pH regulation processes by adding calcium hydroxide. The resulting alkaline water is used to regulate the pH value.

The aim of this work was to find out how much phosphorus could be removed from the fish farming system by the IPR, how much phosphorus ultimately ended up in the wastewater and how much ended up in the sludge of the system.

First, a preliminary test was carried out in the laboratory to investigate the precipitation behaviour of phosphorus after the addition of calcium hydroxide. This involved preparing 25 different concentrations by mixing phosphorus and calcium hydroxide solutions of different concentrations. The analysis was carried out using R Studio, whereby questions relating to phosphorus precipitation, the phosphorus-calcium ratio and the remaining calcium ions were analysed. The evaluation showed that a calcium hydroxide concentration of 160 mg/L enabled 100% phosphorus precipitation at phosphorus concentrations of 2, 10 and 20 mg/L. However, an average amount of 44.8 mg/L calcium remained after the reaction. This should be avoided as an excess of undissolved calcium hydroxide can cause uncontrolled pH changes and unwanted phosphate precipitation.

In the main trial, samples were taken over a period of two weeks. Samples of the system water and sludge were taken from the fish farm recirculation system. The ion chromatograph was used to measure the dissolved phosphorus. The total phosphorus amount was measured using cuvette tests. Statistical analyses were carried out in Microsoft Excel. An average precipitation efficiency of almost 100% was found. The high efficiency value of the dissolved phosphorus indicated that practically no phosphorus load was removed from the system by the wastewater. By comparing the reactor values before and after filtration, it was possible to calculate the recovery efficiency, which was only 24.8 %. An average phosphorus load of 8.29 g per kg of fish feed ended up in the sludge of the system.

Zusammenfassung

Phosphor gelangt durch Fischfutter in Aquakulturanlagen und dadurch in beträchtlichen Mengen ins Abwasser. Ein Überschuss an Phosphor in Gewässern führt zu Eutrophierung, während die begrenzte Verfügbarkeit aus nicht erneuerbaren Quellen Phosphor zu einer zunehmend knappen Ressource macht. Massnahmen wie der Einsatz des internen Phosphorfällreaktors (IPR) an der ZHAW zielen darauf ab, Phosphor-Emissionen zu minimieren. Der IPR kombiniert Phosphorfällungs- und pH-Regulierungsprozesse durch Zugabe von Calciumhydroxid, wobei das entstehende basische Wasser zur pH-Regulierung dient.

Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden welche Menge an Phosphor durch den IPR aus der FischzuchtKreislaufanlage entfernt werden konnte, wieviel Phosphor schlussendlich im Abwasser und wie viel im Schlamm der Anlage landete.

Zuerst wurde ein Vorversuch im Labor durchgeführt, um das Ausfällungsverhalten von Phosphor nach Zugabe von Calciumhydroxid zu untersuchen. Dabei wurden 25 verschiedenen Konzentrationen durch die Mischung von unterschiedlich konzentrierten Phosphor- und Calciumhydroxidlösungen hergestellt. Die Auswertung erfolgte mit R Studio, wobei Fragestellungen zur Phosphorausfällung, dem Phosphor-Calcium-Verhältnis und den übriggebliebenen Calcium-Ionen untersucht wurden. Die Auswertung zeigte, dass eine Calciumhydroxidkonzentration von 160mg/L eine 100-prozentige Phosphorausfällung bei Phosphor-Konzentrationen von 2, 10 und 20 mg/L ermöglichte. Jedoch blieb eine durchschnittliche Menge von 44.8 mg/L Calcium nach der Reaktion zurück. Dies sollte vermieden werden, da ein Überschuss an nicht gelöstem Calciumhydroxid unkontrollierte pH-Änderungen und unerwünschte Phosphatfällungen verursachen kann.

Im Hauptversuch erstreckte sich die Probenentnahme über zwei Wochen. Dabei wurden aus der FischzuchtKreislaufanlage Proben des Systemwasser und des Schlammes entnommen. Mithilfe des Ionenchromatographen wurden Messungen für den gelösten Phosphor durchgeführt. Der Gesamtphosphor wurde mit Kuvettentests gemessen. Die statistische Auswertung erfolgte in Microsoft Excel. Es zeigte sich eine durchschnittliche Ausfällungs-Effizienz von beinahe 100%. Der hohe Effizienz-Wert des gelösten Phosphors deutete darauf hin, dass praktisch keine Phosphor-Fracht durch das Abwasser aus dem System ausgetragen wurde. Durch den Vergleich der Reaktorwerte vor und nach der Filtration konnte die Rückgewinnungs-Effizienz ausgerechnet werden, welche lediglich 24.8 % betrug. Im Schlamm der Anlage landete durchschnittlich eine Phosphor-Fracht von 8.29 g pro kg Fischfutter.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Zielsetzung.....	2
1.2	Forschungsfragen.....	2
2.	Material und Methoden.....	3
2.1	Versuchsaufbau.....	3
2.2	Vorversuch: Wechselwirkung zwischen unterschiedlich konzentrierten Phosphor- und Calciumhydroxidlösungen.....	4
2.2.1	Durchführung im Labor.....	4
2.2.2	Statistische Auswertung.....	5
2.3	Hauptversuch: Phosphatfällung während des Betriebes.....	6
2.3.1	Durchführung im Labor.....	6
2.3.2	Statistische Auswertung.....	7
2.4	Systemmodellierung.....	9
3.	Resultate.....	11
3.1	Auswertung Vorversuch.....	11
3.1.1	Ergebnisse der Ionenchromatographie-Messungen.....	11
3.1.2	Ermittlung des prozentualen Anteils des ausgefallenen Phosphors.....	13
3.1.3	Analyse des Phosphor-Calcium-Verhältnisses und der daraus resultierenden Phosphorausfällung.....	14
3.1.4	Das Verhältnis von Calcium zu Phosphor in mol.....	15
3.1.5	Untersuchung der übriggebliebenen Calcium-Ionen nach der Reaktion mit Phosphor.....	16
3.2	Auswertung Hauptversuch.....	17
3.2.1	Phosphat-Konzentration im Systemwasser.....	17
3.2.2	Phosphat-Konzentration im Reaktor und Effizienz.....	18
3.2.4	Vergleich der Reaktorwerte vor und nach der Filtration.....	19
3.2.3	Phosphor-Fracht.....	20
3.2.5	Schlamm.....	22
4.	Diskussion.....	23
4.1	Vorversuch.....	23
4.1.1	Fehler deionisiertes Wasser.....	23
4.1.2	IC-Messung.....	23
4.1.3	Heatmaps.....	24
4.2	Hauptversuch.....	25
4.2.1	Systemwasser.....	25
4.2.2	Ausfälleneffizienz des Reaktors.....	26
4.2.3	Vergleich der Reaktorwerte vor und nach der Filtration.....	26

4.2.4 Phosphor-Fracht im Abwasser	26
4.2.5 Schlamm	27
5. Schlussfolgerung und Ausblick	28
Quellenverzeichnis	29
Abbildungsverzeichnis.....	32
Tabellenverzeichnis	33
Formelverzeichnis	33
Anhang	

1. Einleitung

Phosphor ist ein zentraler Faktor in Aquakulturanlagen, da er für das Wachstum der Fische erforderlich ist (Verdegem, 2013). Der Nährstoff ist im Fischfutter enthalten und gerät dadurch in beträchtlichen Mengen ins Abwasser. Phosphor ist der am stärksten limitierende Faktor für Algenwachstum (Corell, 1999). Überschüssiger Phosphor kann deshalb zu Eutrophierung in den Gewässern führen. Neben Fischzuchtanlagen ist die Landwirtschaft eine wichtige Eintragsquelle von Phosphor in die Umwelt (Sharpley et al., 2001). Aufgrund des wachsenden Verbrauchs von Phosphor und da dieser oft aus nicht erneuerbaren geologischen P-Lagerstätten stammt, stellt Phosphor eine zunehmend begrenzte Ressource dar (Bouwman et al., 2009).

Schätzungen der Food and Agriculture Organisation of the United Nations (FAO) zufolge werden bis 2030 etwa 59 % der aquatischen Nahrungsmittel aus kontrollierten Aquakulturen stammen (FAO, 2022). Der steigende Bedarf an aquatischen Lebensmitteln aufgrund der wachsenden Bevölkerung erhöht den Druck auf die Ökosystem (Tidwell & Allan, 2012). Fischzuchtkreislaufanlagen (RAS) stellen, im Vergleich zu Nicht-Kreislaufanlagen, eine Möglichkeit dar, den weltweiten Pro-Kopf-Bedarf in den kommenden Jahrzehnten auf umweltfreundliche Weise zu decken. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine solche Kreislaufanlage untersucht. Der wichtigste Forschungsbereich, um die ökologische Nachhaltigkeit von Kreislaufanlagen zu verbessern, ist die Effizienz der Abfallbeseitigung (Feststoffe, Stickstoff, Phosphor) im System (Martins et al., 2010). Um Phosphoremissionen in Fischzuchtanlagen zu minimieren, ist es entscheidend, von Beginn an so wenig Phosphor wie möglich in das System einzubringen (Tschudi & Regazzoni, 2022). Eine Methode, welche bereits angewendet wird, ist der Einsatz von phosphorarmem Fischfutter (Rümmler, 2015). In Durchlaufanlagen (Nicht-Kreislaufanlagen) kann Phosphor nur in partikulärer Form entfernt werden, da der übrige gelöste Phosphor aufgrund des hohen Wasseraustauschs in diesen Systemen in zu niedriger Konzentration vorliegt, um effizient ausgefällt zu werden (Tschudi & Regazzoni, 2022). In Kreislaufanlagen hingegen besteht ein geringer Wasseraustausch, was eine höhere Menge an Phosphor im System mit sich bringt. Bei Kreislaufanlagen mit tiefem Wasserverbrauch pro kg Fischfutter kann der Phosphor mittels Aluminium- oder Eisensalz ausgefällt und aus dem Abwasser entfernt werden. Zusätzlich ist es in geschlossenen Kreislaufanlagen notwendig, den regelmässig sinkenden pH-Wert, der durch die Nitrifikation des Biofilters verursacht wird, durch Zugabe von Basen auf ein für die Fische überlebensfähiges Niveau zu bringen (Timmons & Ebeling, 2010).

An der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW) wurden die beiden Prozesse zur Phosphor-Elimination und der pH-Regulierung in ein neues Verfahren, den internen Phosphorfällreaktor (IPR), zusammengeführt (Regazzoni, 2017). Im IPR wird durch Zugabe des Metallsalzes Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das Phosphat ausgefällt und anschliessend mit einem Filter abgetrennt. Das während dieses Prozesses entstehende stark basische Wasser kann, bei Bedarf, in die Anlage zurückgelei-

tet werden, um den pH- Wert der Anlage anzuheben. Dieser Ansatz ermöglicht nicht nur die Reduzierung der Phosphoremissionen und die Sammlung des Phosphors in einer Kreislaufanlage welcher später rezykliert werden kann, sondern ermöglicht auch eine kostengünstige Kontrolle des pH-Wertes. Ausserdem wird für den IPR wenig Technik benötigt, was die Implementierung in bestehende Anlagen, im Vergleich zu anderen Anlagenkompartimenten, einfacher macht (Regazzoni & Tschudi, 2022).

1.1 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel eine Modellierung des Phosphors innerhalb der Fischzuchtkreislaufanlage, inklusive internem Phosphor Reaktor, zu erstellen. Es werden Proben sowohl mit als auch ohne IPR genommen, um sämtliche Phosphor-In- und Outputs der Kreislaufanlage zu erfassen. Ziel ist die Quantifizierung der Prozesse und der Effizienz des internen Phosphorfällreaktors. Dazu gehören auch die Phosphoreinträge in das Abwasser und den Schlamm der Anlage. Nach Abschluss der Datenerhebung werden die erhobenen Werte mit dem anfangs erstellten Modell verglichen und festgestellt, ob und wie stark sich die Phosphor-Werte von Modell und Wirklichkeit unterscheiden. Die Ergebnisse der Arbeit sollen dazu beitragen, die ökologische Nachhaltigkeit von Kreislaufanlagen zu verbessern, insbesondere durch die neu gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Phosphor-Entfernungsprozesses durch den internen Phosphorfällreaktor.

1.2 Forschungsfragen

Durch die Erstellung einer Phosphor-Massenbilanz der Kreislaufanlage sollen folgende Fragestellungen in dieser Arbeit beantwortet werden:

- Wie viel Phosphat (Fracht in g/kg Fischfutter) kann mit dem internen Phosphorfällreaktor (IPR) aus der Fischzuchtkreislaufanlage entfernt werden?
- Wie viel Phosphor landet im Abwasser der Anlage (Fracht in g/d oder g/kg Fischfutter) und was bedeutet dies für einen Fischzuchtstandort in Bezug auf die Einleitung in den Vorfluter (Modulstufenkonzept)?
- Wie viel Phosphor landet im Schlamm der Anlage (Fracht in g/kg Fischfutter)

2. Material und Methoden

2.1 Versuchsaufbau

Der Versuch wurde in der Fischzuchtkreislaufanlage am Campus der ZHAW in Wädenswil durchgeführt. Die Anlage ermöglicht es, Fische innerhalb eines geschlossenen Kreislaufsystems aufzuziehen. Als Versuchstiere wurden 1'750 Forellen genutzt und in zwei Fischtanks aufgeteilt. Die Anlage, wie in der vereinfachten Abbildung 1 zu erkennen ist, besteht aus mehreren Komponenten. Im Zentrum stehen die Fischtanks, in denen die Forellen einmal pro Tag gefüttert wurden. Das Futter wurde jeden Tag auf das Fressverhalten der Fische abgestimmt, damit kein Futterüberschuss entstehen konnte. Das im Fischbecken verbleibende Futter würde sonst zu einem zusätzlichen Nährstoffeintrag führen und Algenwachstum verursachen, was das System ins Ungleichgewicht bringen würde (Lekang, 2013). Normalerweise wird der Trommelfilter mit Rückspülwasser gespült, doch hier wurde Frischwasser genutzt, da dadurch zweimal so viel Wasser eingespart werden konnte. Ein Teil des Wassers wird nach dem Trommelfilter in den internen Phosphorfällreaktor geleitet, in dem durch die Zugabe von Calciumhydroxid Phosphat ausgefällt und in einer zweiten Stufe mit einem Filter abgetrennt wird.

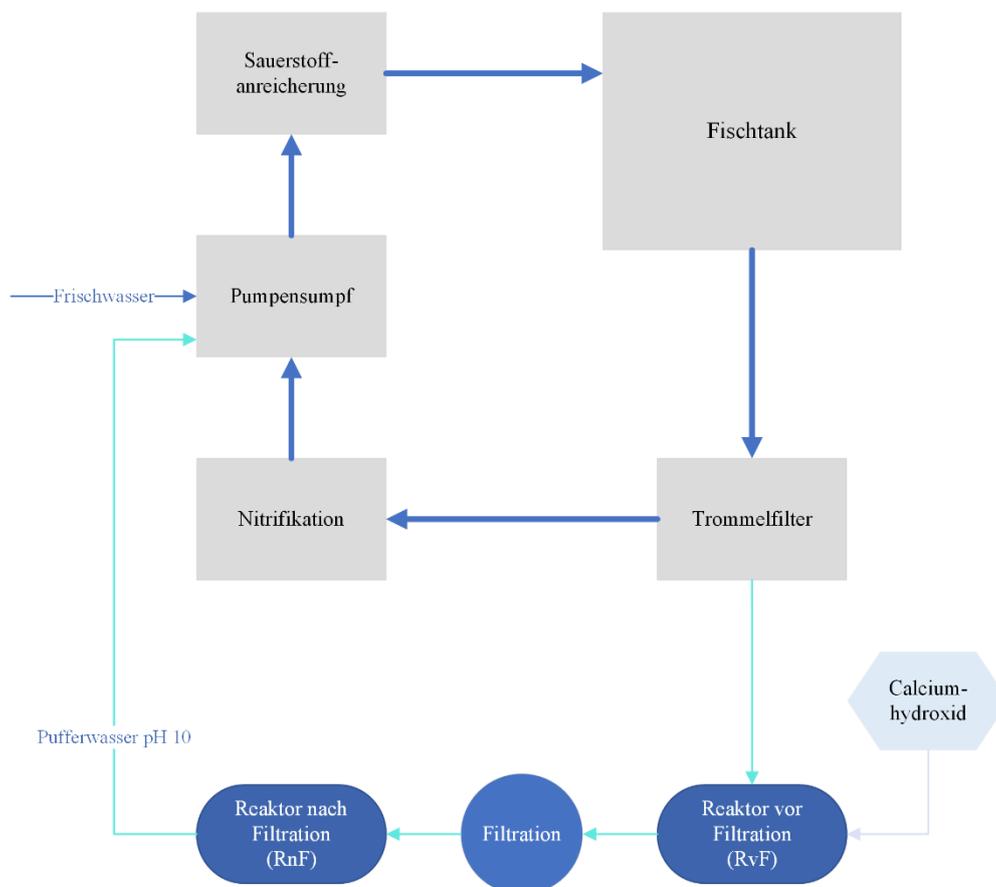


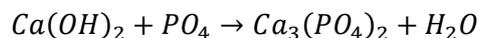
Abbildung 1: Vereinfachtes Prozessflussdiagramm der Fischzuchtkreislaufanlage an der ZHAW, inklusive des internen Phosphorfällreaktors

2.2 Vorversuch: Wechselwirkung zwischen unterschiedlich konzentrierten Phosphor- und Calciumhydroxidlösungen

Am 8.3.2023 wurde ein erster Vorversuch im Labor durchgeführt. Dieser Versuch ermöglicht es, mit Hilfe einer statistischen Auswertung zu bestimmen, wie viel Phosphor nach einer bestimmten zugegebenen Menge Kalziumhydroxid ausgefällt wurde und wieviel Phosphor oder Kalziumhydroxid nach dem Ausfällungsprozess noch vorhanden ist. Mit diesem Wissen kann die Kalziumhydroxid-Menge möglichst exakt angepasst werden, um so einen Überschuss des Stoffes in der Anlage zu verhindern. Dies ist von grosser Wichtigkeit, da ungelöstes Calciumhydroxid unkontrollierte pH-Änderungen hervorrufen kann (Regazzoni, 2017). Ausserdem kann dieser Vorversuch dazu dienen, eine Kontrollgruppe von Laborproben zu schaffen. Die im Labor hergestellten Kontrollgruppen dienen als Ausgangspunkt. Sie repräsentieren Wasserproben, ohne Einflüsse aus der Fischzuchtanlage. Dadurch kann durch den Vergleich mit den Proben der Fischzuchtanlage festgestellt werden, ob und wie sich die Konzentrationen von Phosphor und Calcium unter Bedingungen der Fischzucht verändern.

Während des Experimentes findet eine chemische Reaktion statt, bei der das Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und Phosphat (PO_4^{3-}) miteinander reagieren, wodurch Kalziumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) entsteht und ausfällt:

Formel 1: Reaktion zur Bildung von Calciumphosphat



Das Verhältnis für das Endprodukt, das in Form von Phosphat und Calcium vorliegt, beträgt 3 Ca zu 2 P. Der restliche Teil, der nicht reagiert bleibt als Phosphat-Ionen (PO_4^{3-}) oder Calcium-Ionen (Ca^{2+}) in der Lösung vorhanden und wird mittels Ionenchromatographie gemessen.

2.2.1 Durchführung im Labor

Für den gesamten Versuch wurde ausschliesslich Reinstwasser verwendet. In einem ersten Schritt wurde 1 Liter einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung hergestellt, indem 1.7g Calciumhydroxid in einem Liter Reinstwasser aufgelöst wurde. Die Sättigung der Lösung ist wichtig, damit das Ergebnis nicht aufgrund späterer Aufnahme von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verfälscht werden kann. Zeitgleich wurde 1 Liter einer Phosphor-Standardlösung mit 1'000 mg Phosphor hergestellt, indem 0.5625 g Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4) und 0.4394 g Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) auf 100ml mit Reinstwasser aufgefüllt wurde. Das Mischverhältnis war so festgelegt, dass ein neutraler pH-Wert von 7 vorliegen sollte. Diese Phosphor-Lösung wurde wiederum in 4 verschiedene Kolben pipettiert und auf 1 Liter Wasser verdünnt, um die verschiedenen Konzentrationen von 1, 5, 10 und 25 mg/L zu erreichen.

Diese verschieden konzentrierten Phosphor-Lösungen wurden wiederum mit verschiedenen konzentrierten Anteilen der gesättigten Calciumhydroxid-Lösung gemischt, sodass schlussendlich 25 verschiedene Konzentrationen entstanden sind (siehe Tabelle 1). Zusätzlich zu den genannten Konzentrationsmi-

schungen wurden auch Proben mit Konzentrationswerten von 0 mg/L Phosphor oder Calciumhydroxid in den Versuch integriert. Jede dieser 25 Lösungen wurde auf jeweils zwei 15 ml FalconTubes zu ca. 10 ml aufgefüllt. Es wurden 2 FalconTubes von den gleichen Lösungen gebraucht, da der Ionenchromatograph (Metrohm, 930 Compact IC Flex) jeweils an einem Gerät Kationen und an einem anderen Anionen misst. Der Messbereich des Ionenchromatographen liegt zwischen 0.01 mg/L und 100 mg/L. Als Anioneneluent wurde eine 2 Liter Lösung mit 3.2 mmol Natriumcarbonat (Na₂CO₃) und 2 mmol NaOH₃ hergestellt. Das Kationeneluent wurde dahingehend mit einer 65-prozentigen Salpetersäure hergestellt (7mmol/L) und ebenfalls auf 2 Liter ergänzt.

Zusätzlich zu den 25 verschiedenen konzentrierten Proben wurden Peakfindungsproben hergestellt, welche für die Anionen-Messung aus NO₃, Cl + PO₄, NO₂ + SO₄ entstand und für die Kationen-Messung aus Mg, NH₄ +Ca, Na + K. Ausserdem wurden verschieden konzentrierte Proben aus den Anionenstandards (Cl, NO₂, NO₃, SO₄, PO₄) und den Kationenstandards (Ca, NH₄, Mg, K, Na) gemischt, um später eine Kalibrationsgerade anlegen zu können. Für diese Messung wurden die Konzentrationen 1, 10, 20, 50 und 100 mg/L erstellt.

Tabelle 1: 25 Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen, jeweils gemischt mit einer Phosphor- und Calciumhydroxid-Lösung

P-Lösung [mg/L]	Ca(OH) ₂ [mg/L]				
	0	20	40	80	160
0	[1] 0ml/0ml	[6] 0ml/11.76ml	[11] 0ml/23.53ml	[16] 0ml/47.06ml	[21] 0ml/94.11ml
1	[2] 1ml/0ml	[7] 1ml/11.76ml	[12] 1ml/23.53ml	[17] 1ml/47.06ml	[22] 1ml/94.11ml
5	[3] 5ml/0ml	[8] 5ml/11.76ml	[13] 5ml/23.53ml	[18] 5ml/47.06ml	[23] 5ml/94.11ml
10	[4] 10ml/0ml	[9] 10ml/11.76ml	[14] 10ml/23.53ml	[19] 10ml/47.06ml	[24] 10ml/94.11ml
25	[5] 25ml/0ml	[10] 25ml/11.67ml	[15] 25ml/23.53ml	[20] 25ml/47.06ml	[25] 25ml/94.11ml

2.2.2 Statistische Auswertung

Die mit dem IC gemessenen Proben wurden in Microsoft Excel Version 2311 Build 16.0.17029.20028 aufbereitet. Die Daten lagen zunächst in einer Flächeneinheit vor in (mg/L). Als erster Schritt wurde eine lineare Regressionslinie unter Verwendung der zuvor genannten Standards für sämtliche Anionen und Kationen erstellt, indem Trendlinien in Excel verwendet wurden. Dabei wurde sichergestellt, dass der Korrelationskoeffizient R nicht unter 0.9 liegt. Mit Hilfe der Geraden-Gleichungen konnten die jeweiligen Konzentrationen aller Ionen berechnet werden. Entstandene Minuswerte wurden als «nq» (not quantified) eingetragen. In allen Einträgen, welche als NA (not available) vorlagen, konnten keine Phosphat-Ionen nachgewiesen werden, weshalb diese neu als 0 definiert wurden.

Die Konzentrationswerte wurden als nächster Schritt mit dem Programm R Studio 2023.06.1 Build 524 ausgewertet und visualisiert. Während der Auswertung der Daten wurde ersichtlich, dass die P-

Lösung (mit K_2HPO_4 und KH_2PO_4) in einer doppelt so hohen Konzentration hergestellt wurde als ursprünglich gedacht. Dies wurde korrigiert, indem während der Auswertung im Programm von R Studio die P-Lösung (po4-conc) mal zwei gerechnet wurde.

Für die visuelle Darstellung in R Studio wurden folgende Fragestellungen definiert:

- Wieviel Prozent (%) des Phosphors wurden ausgefällt?
- Wie ist das Verhältnis von Phosphor und Calcium und wie viel P fällt aus?
- Konzentration in Mol: Wieviel Calcium (in Mol) werden für Phosphor (in Mol) im Endprodukt benötigt? Wobei für die Reaktion von Calcium und Phosphor ein Verhältnis von $3Ca$ zu $2P$ erforderlich ist.
- Wieviel Calcium-Ionen sind übriggeblieben?

2.3 Hauptversuch: Phosphatfällung während des Betriebes

Vor Beginn des Experiments wurden Forellen aus externen Zuchten in das Fischbecken der ZHAW transportiert. Während einer Ruhepause von einer Woche akklimatisierten sich die Fische. Der Hauptversuch begann am 19.10.2023 mit der Entnahme von Proben aus der Kreislaufanlage an der ZHAW. Über einen Zeitraum von 2 Wochen wurden regelmässig Proben des Systemwassers und des Schlammes entnommen. In den ersten 8 Tagen entnahmen zwei Autosampler jeweils täglich 4 Proben, wobei jede Stunde eine Einzelprobe entnommen und zu einer Probe zusammengeleert wurden. Nach diesen 8 Tagen wurden jeweils 2 Proben pro Tag entnommen. In den darauffolgenden 2 Wochen wurde der IPR in Betrieb gesetzt. Neben den Proben des Systemwassers und des Schlammes wurden einmal täglich jeweils 2 Proben vom IPR vor und nach der Filtration entnommen. Während des gesamten Experimentes wurde der Wasserstand überprüft und bei Bedarf wurde Wasser abgepumpt, bis der Wasserspiegel eine bestimmte Markierung erreicht hatte, um so eine Überflutung des Systems zu verhindern.

2.3.1 Durchführung im Labor

Nachdem alle Proben entnommen wurden, konnten sie im Labor, für die spätere Messung mit dem IC aufbereitet werden. Um den Überblick zu behalten, wird eine Probentabelle erstellt mit einer dazugehörigen Proben-ID. Für jede Probe gibt es jeweils eine Beschriftung für die Anionen- und Kationenmessung. Für eine erste Messung wurden die ersten 60 Proben des Systemwassers aufbereitet, indem sie mit einem Spritzenfilter der Grösse $0.2\ \mu m$ gefiltert und 1:5 mit deionisiertem Wasser verdünnt wurden. Die verdünnten Proben wurden in jeweils zwei 15 ml FalconTubes gegeben. Neben den Systemwasserproben wurden 32 Proben des Schlammes aufbereitet. Diese wurden mit einem Spritzenfilter der Grösse $0.45\ \mu m$ filtriert und danach 1:10 mit Reinstwasser verdünnt. Auch diese Proben wurden in 15 ml FalconTubes gegeben. Erst zu einem späteren Zeitpunkt wurden noch weitere Proben des Systemwassers und des Schlammes aufbereitet. Alle Proben vom 6.11.2023 an wurden 1:2 verdünnt und aufbereitet, dies beinhaltet Systemwasserproben und die Proben des Reaktors, welche jeweils vor

und nach der Filtration genommen wurden. Insgesamt wurden Proben vom 19.10.2023 bis und mit dem 28.11.2023 aufbereitet und gemessen.

Um die aufbereiteten Proben zu messen, wurde erneut der Ionenchromatograph genutzt. Wie beim Vorversuch wurden Peakfindungsproben für die Anionen- und die Kationen-Messung hergestellt. Ausserdem wurden wieder verschieden konzentrierte Proben aus den Anionen- und Kationen-Standards erstellt. Bei dieser Messung entschied man sich für die Konzentrationen 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 und 100 mg/L. In dieser Messung wurden mehr Konzentrationen im unteren Messbereich gewählt.

Da die Proben vor der IC-Messung zuvor gefiltert wurden, lässt sich schliessen, dass ausschliesslich der gelöste Phosphoranteil in diesen Proben gemessen wurde. Um Informationen darüber zu erhalten, wie viel Phosphor als partikulärer Anteil im System vorhanden war, wurden Gesamtphosphor-Messungen mithilfe von Kuvettentests durchgeführt. Zur Bestimmung des Gesamtphosphor $\text{PO}_4\text{-P}$ in einigen Schlamm- und Reaktorproben, wurden die LCK350 2.0- 20.0 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ Kuvettentests von Hach verwendet. Die Analyse der Proben erfolgte mit dem DR3900 Labor- Spektralphotometer durchgeführt. Es wurden vereinzelte Proben zwischen dem 20.10. 2023 und dem 24.11.2023 gemessen.

2.3.2 Statistische Auswertung

Für die Auswertung der erhaltenen IC-Messungen wurden diese, wie auch schon im Vorversuch, in Microsoft Excel Version 2311 Build 16.0.17029.20028 eingelesen und dort weiterbearbeitet. Insgesamt sind 41 Werte des Systemwassers, 32 Werte des Schlammes und 23 Werte des Reaktors, jeweils vor und nach der Filtration enthalten. Die Mengen des Fischfutters pro Tag wurde aus den Daten des «AWACS Trainingssystem Trout Batch» entnommen. Der Durchfluss Q konnte durch die Daten der Abwasserpumpe ausgerechnet werden. Es wurde der Mittelwert der täglich abgepumpten Wassermengen gerechnet.

Die IC-Werte liegen in einer Flächeneinheit vor, weswegen diese in Excel in Konzentrationswerte umgewandelt werden müssen. Um dies zu tun, wurden die Werte zuerst mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert. Durch die verschiedenen Konzentrationen der Anionen- und Kationen-Standards konnte eine Korrelationsgerade erstellt werden. Die Trendlinie wurde linear mit Schnittpunkt 0 festgelegt. Alle Korrelationskoeffizienten wiesen eine Genauigkeit von mindestens 0.9 auf. Durch die Formel der Trendlinie konnten die Werte aus dem IC von der Flächeneinheit zur Konzentrationseinheit umgerechnet werden.

Die Konzentrationswerte des Ionenchromatographen lagen als PO_4^{3-} (mg/L) vor. Um den Phosphoranteil zu berechnen, und damit den Gesamtphosphor zu ermitteln, wurden die aufbereiteten Werte mit dem Verhältnis des Molekulargewichts von PO_4^{3-} zu P multipliziert. Dies entspricht einem Wert von 0.3261. So können die Werte nun für die umfassende Berechnung der Phosphor-Massenbilanz mitein-

bezogen werden. Einige Werte des Reaktors vor (RvF) und nach der Filtration (RnF) lagen als «NA» vor. Diese Werte lagen unter dem Messbereich und wurden deshalb in Excel als 0 angegeben.

Um die Werte mit Konzentrationseinheiten mg/L in die Einheit der Fracht g/kg Fischfutter umzurechnen wurde zuerst die Konzentration von mg/L in g/L umgerechnet. Dann mit dem Durchfluss multipliziert, um die Fracht in Gramm zu erhalten. Schlussendlich wurde die erhaltene Zahl durch die Menge Fischfutter des jeweiligen Tages dividiert.

Um den Anteil des ausgefallenen Phosphors zu bestimmen, wurden die Ergebnisse der Ionenchromatographie (IC) von Proben des Systemwasser sowie des Reaktors vor der Filtration herangezogen. Zur Berechnung der Ausfällungs-Effizienz in Prozent wurde Formel 2 verwendet:

Formel 2: Berechnung der Ausfällungs-Effizienz in Prozent

$$\text{Ausfällungs-Effizienz (\%)} = \left(1 - \frac{RvF}{SW_{P_{\text{gesamt}}}}\right) \times 100$$

Wobei:

$SW_{P_{\text{gesamt}}}$ Gesamtphosphor-Konzentration des Systemwassers

RvF Gesamtphosphor-Konzentration des Reaktors vor Filtration

Die Resultate der Kuvettentests der Proben vor und nach der Filtration des Reaktors konnten direkt als partikulärer Anteil interpretiert werden, da die Werte für gelösten Phosphor bei 0 mg/L lagen. Mithilfe dieser Werte konnte die Rückgewinnungs-Effizienz nach Formel 3 berechnet werden. Diese Berechnung ermöglicht die Bestimmung der Menge an Phosphor die aus dem System entfernt werden konnte.

Formel 3: Berechnung der Rückgewinnungs-Effizienz in Prozent

$$\text{Rückgewinnungs-Effizienz(\%)} = \left(\frac{RvF - RnF}{RvF}\right) \times 100$$

Wobei:

RvF Phosphor-Konzentration im Reaktor vor der Filtration

RnF Phosphor-Konzentration im Reaktor nach der Filtration

Zur Darstellung der vollständig ausgewerteten Daten wurde erneut auf das Programm «R Studio 2023.06.1 Build 524» zurückgegriffen. Die Anwendung von «R Studio» ermöglichte die Erstellung von Grafiken, um Muster oder Trends zu identifizieren.

2.4 Systemmodellierung

Das System der Fischzuchtkreislaufanlage wurde in einem weiteren Schritt modelliert. Dies dient der Verringerung der Komplexität, was wiederum Prognosen zu potenziellen Szenarien ermöglicht (Imboden et al., 2008). Eben solche Prognosen können als Grundlage für das weitere Vorgehen dienen.

Innerhalb der Systemgrenze befindet sich der Fischtank und der damit verbundene IPR (siehe Abbildung 2). Die Masse eines Stoffes (hier Phosphor), die sich im System befindet, verändert sich durch den Zufluss (Input) und den Abfluss (Output) und auch durch einen Verbrauch im System selbst (Gujer, 2007). In diesem Fall werden nur diejenigen In- und Outputs aufgeführt, die einen Einfluss auf den Fluss des Phosphors haben. Der Durchfluss Q wird als In- und Output angezeigt. Die Einbeziehung des Durchflusses ist wichtig, da er den Fluss von Wasser durch das ganze System repräsentiert und beeinflusst, wieviel Phosphor in das und aus dem System gelangt. Die Masse des Phosphors im Futter wird im Systemmodell als m_{feed} angegeben. $c_p inflow$ steht für die Konzentrationsmenge von Phosphor, der durch den Zufluss ins System gelangt. Das Gegenstück wäre $c_p out$, welches die Konzentrationsmenge von Phosphor aus dem System bedeutet. Innerhalb des Fischtanks wird das Futter von den Fischen aufgenommen und ein Teil des Phosphors wird von den Fischen assimiliert ($q_{p assim}$). An den Fischtank angehängt befindet sich der IPR, welcher einen separaten Durchfluss $Q_{Reaktor}$ besitzt. Um die Differentialgleichungen richtig zu formulieren, müssen alle Terme durch das Systemvolumen V_{sys} geteilt werden, damit die Einheiten korrekt und die Änderung der Phosphor-Konzentration pro Zeiteinheit beschrieben werden.

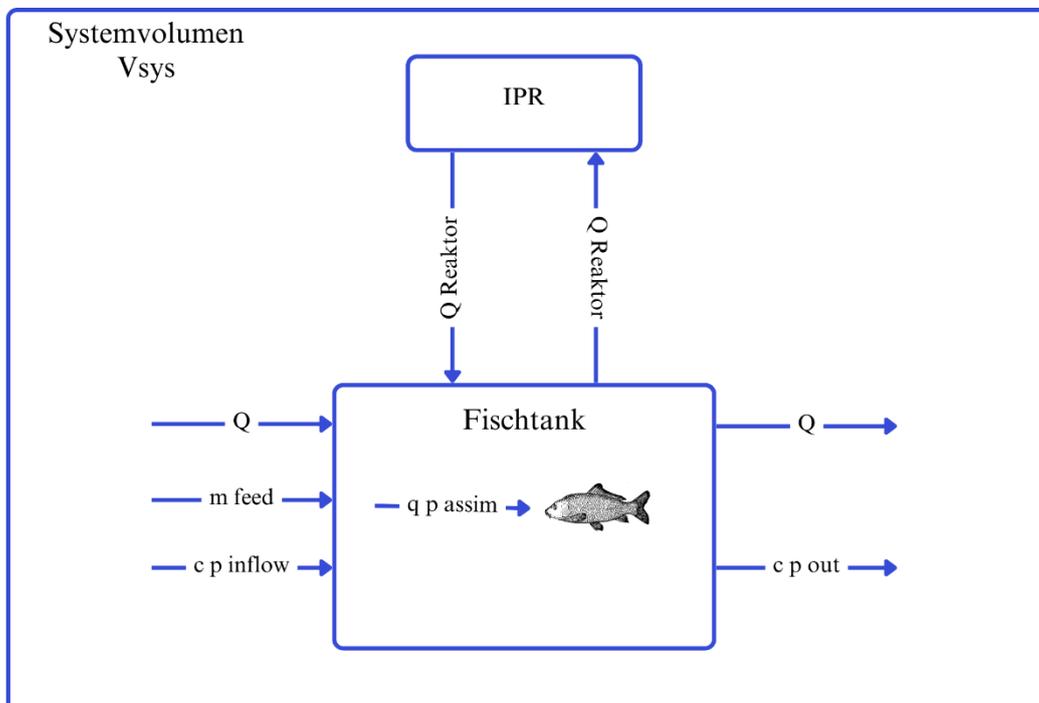


Abbildung 2: Prozessflussdiagramm eines möglichen Phosphor-Systemmodells einer Fischzuchtkreislaufanlage mit implementiertem Phosphorfallreaktor

Für das vereinfachte System in Abbildung 2 ergeben sich für die Massenbilanz des Phosphors folgende Differentialgleichungen:

Formel 4: Differentialgleichung zur Beschreibung eines Fischzuchtkreislauf-Systems ohne IPR

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{m_{feed} \cdot (1 - q_{p \text{ assim.}})}{V_{sys}} + \frac{c_{p \text{ inflow}} \cdot Q}{V_{sys}} - \frac{c_{out} \cdot Q}{V_{sys}}$$

Formel 5: Differentialgleichung zur Beschreibung eines Fischzuchtkreislauf-Systems mit IPR

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{m_{feed} \cdot (1 - q_{p \text{ assim.}})}{V_{sys}} + \frac{c_{p \text{ inflow}} \cdot Q}{V_{sys}} - \frac{c_{out} \cdot Q}{V_{sys}} - \frac{c_{out} \cdot Q_{Reaktor} \cdot E}{V_{sys}}$$

Dabei gelten folgende Definitionen:

$\frac{dc_p}{dt}$	Änderung der Phosphor-Konzentration pro Zeiteinheit [mg/L pro t]
$Q_{Reaktor}$	Durchfluss durch den IPR- Reaktor [m ³ · t ⁻¹]
Q	Durchfluss im System [m ³ · t ⁻¹]
E	Effizienz des IPR (Phosphor Entfernung) in Prozent [%]
V_{sys}	Volumen des Systems [L]
m_{feed}	Masse des Phosphors in Fischfutter [mg]
$q_{p \text{ assim}}$	Anteil des assimilierten Phosphors im Fischfutter [keine Einheit]
$c_{p \text{ inflow}}$	Konzentration des Phosphors im Frischwasser [mg/L]
c_{out}	Konzentration des Phosphors das aus dem System herausfließt [mg/L]

Bei der Anwendung des Modells auf das Experiment ist es wichtig auf die Limitationen des Modells zu achten. Da das Modell stark vereinfacht ist, berücksichtigt es nicht alle möglichen Einflüsse und Interaktionen. Es verwendet statische Parameter und geht davon aus, dass das System homogen ist. In Realität können die Parameter jedoch variieren und es können auch räumliche Unterschiede im System vorkommen, was von der homogenen Annahme des Modells abweichen würde.

3. Resultate

Im vorherigen Kapitel wurde ausführlich auf die angewandte Methodik von Vorversuch, Hauptversuch und Systemmodell eingegangen. Dieses Kapitel präsentiert nun die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen sowohl im Labor als auch in der Fischzuchtanlage. Dabei wird ein Einblick in die gesammelten Daten sowie die daraus gewonnenen Erkenntnisse vermittelt.

3.1 Auswertung Vorversuch

Im Methodenteil wurden vier Fragestellungen für den Vorversuch definiert. Diese Fragestellungen bildeten die Grundlage für die anschliessende Auswertung der Daten mithilfe des «R Studio Programms». Im folgenden Abschnitt werden die in R Studio generierten Grafiken erläutert.

3.1.1 Ergebnisse der Ionenchromatographie-Messungen

Die Tabelle 2 präsentiert die Messergebnisse der Ionenchromatographie, wobei die beiden rechten Spalten die Konzentrationen von Phosphor und Calciumhydroxid der jeweiligen Lösungen darstellen. In den beiden linken Spalten sind die mittels Ionenchromatographie gemessenen Phosphat-Ionen (PO_4^{3-}) oder Calcium-Ionen (Ca^{2+}) aufgeführt. Jede Zeile in der Tabelle repräsentiert somit eine individuelle Probe. Die Werte des Phosphates in den Proben variiert von 0 bis 154.31 mg/L, wobei die Calcium-Werte von 1.1 bis 49.2 mg/L reichen. Es fällt auf, dass einige Werte von dem erwarteten Muster abweichen. Beispielsweise gibt es in den Calcium-Werten einen Sprung in den Proben von 3 bis 4. Dort gehen die Werte von 1.26 mg/L zu 6.5 mg/L und dann wieder auf 1.36 mg/L runter. In den Proben von 16 bis 19 sind die Werte zunächst hoch und haben Werte zwischen 20 mg/L und 34.55 mg/L und haben in der Probe 19 wieder einen niedrigen Wert von 4.86 mg/L.

Alle Rohdaten der Ionenchromatographie-Messung sind im Anhang 1 (Kationen) und im Anhang 2 (Anionen) zu finden.

Tabelle 2: Die Konzentrationswerte der Calcium- und Phosphat-Ionen in den 25 Proben, die mit unterschiedlich konzentrierten Mengen von PO₄ und CaOH₂ gemischt wurden

Probe	Phosphat [mg/L]	Calcium [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	CaOH ₂ [mg/L]
1	0	1.78	0	0
2	5.43	1.1	2	0
3	28.86	1.26	10	0
4	59.35	6.5	20	0
5	151.6	1.36	50	0
6	0	6.32	0	20
7	2.33	8.87	2	20
8	21.76	5.8	10	20
9	58.25	9.62	20	20
10	154.31	11.06	50	20
11	0	7.40	0	40
12	0.48	17.18	2	40
13	4.76	5.01	10	40
14	4.52	4.92	20	40
15	141.38	6.97	50	40
16	0	22.11	0	80
17	0.29	34.55	2	80
18	0.34	20.14	10	80
19	2.23	4.86	20	80
20	85.4	0.47	50	80
21	0	47.33	0	160
22	0	46.54	2	160
23	0	49.2	10	160
24	0	38.83	20	160
25	15.58	0.47	50	160

3.1.2 Ermittlung des prozentualen Anteils des ausgefallenen Phosphors

Um die erste Fragestellung, wieviel Prozent des Phosphors jeweils in den einzelnen Lösungen ausgefällt wurde, zu beantworten wurde eine sogenannte «heatmap» erstellt. In Abbildung 3 ist zu sehen, wie sich die Ausfällungsraten unter den verschiedenen Phosphor- und Calciumhydroxid-Konzentrationen verteilen. Auf der rechten Seite der Grafik ist eine Beschriftung erkennbar, die die Präzipitations-Effizienz angibt. In den dunklen Bereichen zeigt sich eine hohe Ausfällereffizienz, während die hellen Bereiche eine niedrige Effizienz aufweisen. Es ist zu erkennen, dass im oberen Bereich der «heatmap» bis zu 100-prozentige Ausfällungen von Phosphor stattgefunden haben. Die linke Spalte besteht ausschliesslich aus Nullen, dies sind die «NA» (not available) Einträge, welche in den Daten in 0 umgewandelt wurden. In diesen Bereichen konnten keine Phosphat-Ionen nachgewiesen werden und somit auch kein Phosphat ausgefällt werden.

Die gesamten R-Plots des Vorversuches sind im Anhang 3 einzusehen.

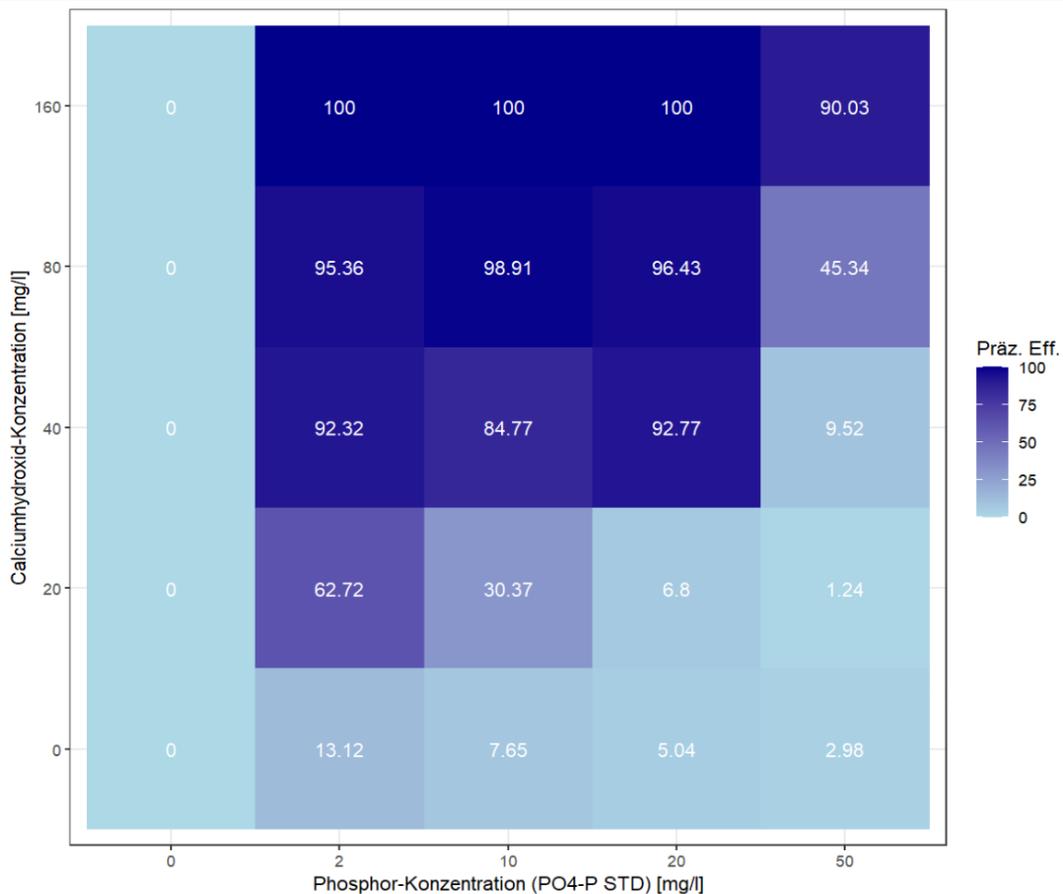


Abbildung 3: Darstellung des prozentualen Anteils des ausgefallenen Phosphors in Abhängigkeit von der Phosphor-Konzentration auf der x-Achse und der Calciumhydroxid-Konzentration auf der y-Achse

3.1.3 Analyse des Phosphor-Calcium-Verhältnisses und der daraus resultierenden Phosphorausfällung

In Abbildung 4 ist eine «heatmap» zu sehen, welche das Verhältnis von Phosphat-Ionen zu Calcium-Ionen angibt. Die X-Achse repräsentiert die verschiedenen Phosphor-Konzentrationen, während die Y-Achse die verschiedenen Stufen der Calciumhydroxid-Konzentrationen darstellt. Die verschieden farbigen Felder zeigen die unterschiedlich hohen Verhältnisse von Phosphat zu Calcium. Ein hohes Verhältnis wird durch dunkle Felder dargestellt, während ein niedriges Verhältnis durch hellere Farbtöne repräsentiert wird. Um eine quantitative Information zu haben, wurden die Zellen mit den gerundeten Werten des dargestellten Verhältnisses versehen. Die Felder, welche als Null angezeigt werden, sind diejenigen welche in der Datenaufbereitung von «NA» durch Null ersetzt wurden.

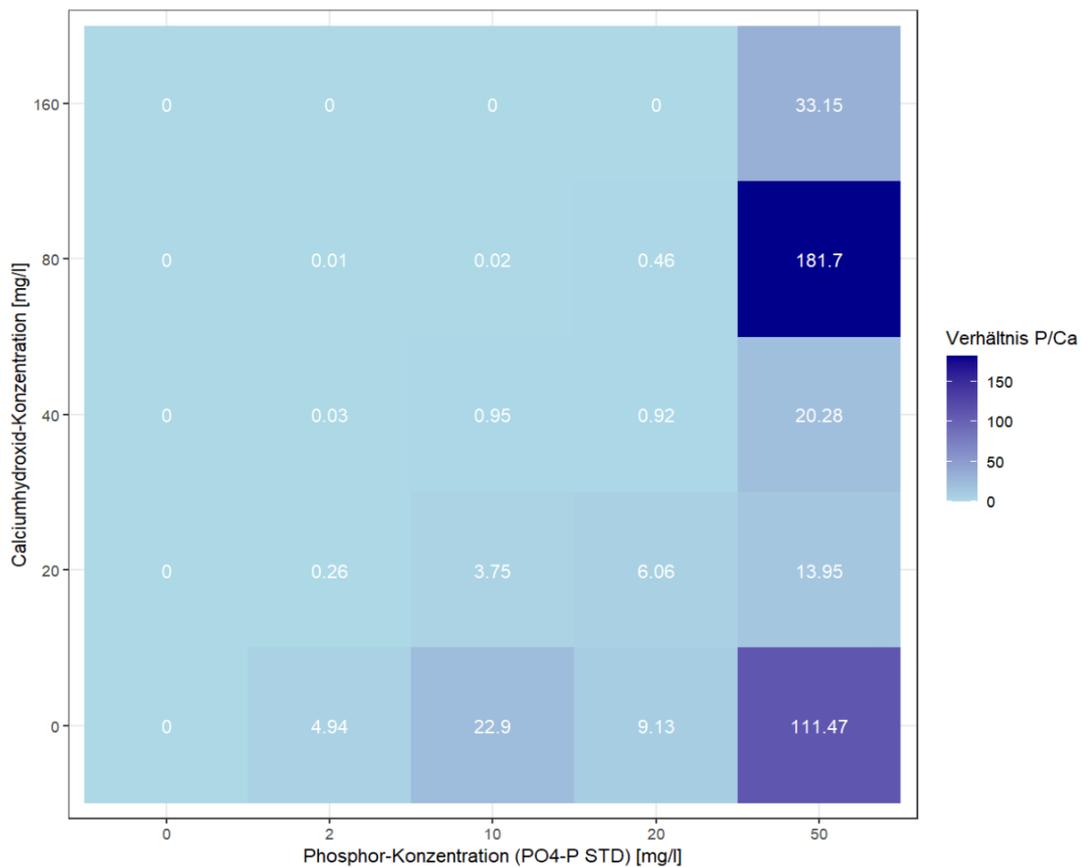


Abbildung 4: Das Verhältnis von Calcium zu Phosphat in Abhängigkeit von der Phosphor-Konzentration auf der x-Achse und der Calciumhydroxid-Konzentration auf der y-Achse

3.1.4 Das Verhältnis von Calcium zu Phosphor in mol

Die «heatmap» in Abbildung 5 visualisiert das Verhältnis von Calcium zu Phosphor in molaren Einheiten. Das Verhältnis für das Endprodukt beträgt 3 Ca zu 2 P. Die Phosphor-Konzentration ist auf der X-Achse und die Calciumhydroxid-Konzentration auf der Y-Achse abgebildet. Höhere molare Verhältnisse sind durch eine dunkle Farbcodierung angegeben, wohingegen niedrige Verhältnisse in helleren Farben abgebildet sind. Die exakten Werte der Verhältnisse sind jeweils als Zahlen angegeben. Nicht verfügbare Werte (NA) werden als graue Zellen dargestellt. Dort konnte kein Verhältnis generiert werden, da durch 0 dividiert wurde.

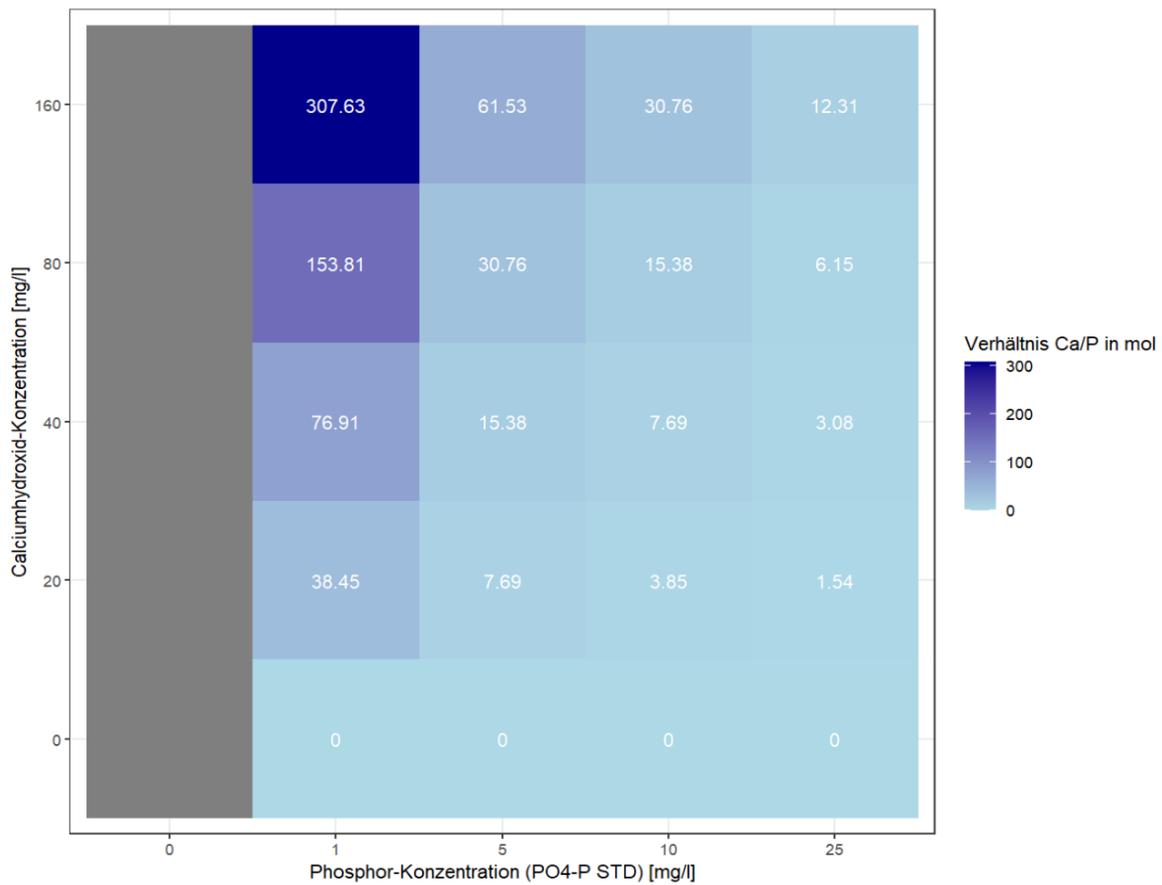


Abbildung 5: Verhältnis von Calcium zu Phosphor in mol in Abhängigkeit von der Phosphor-Konzentration auf der x-Achse und der Calciumhydroxid-Konzentration auf der y-Achse

3.1.5 Untersuchung der übriggebliebenen Calcium-Ionen nach der Reaktion mit Phosphor

In der Abbildung 6 sind die Resultate der letzten Frage in einer «heatmap» dargestellt. Es sind die übriggebliebenen Konzentrationswerte der Calcium-Ionen nach der Reaktion zwischen PO₄ und Calciumhydroxid dargestellt. Ein hohe übriggeblieben Calcium-Konzentration wird als dunkel eingefärbte Zelle dargestellt. Wenn wenig Calcium übriggeblieben war, wurde die Zelle heller eingefärbt.

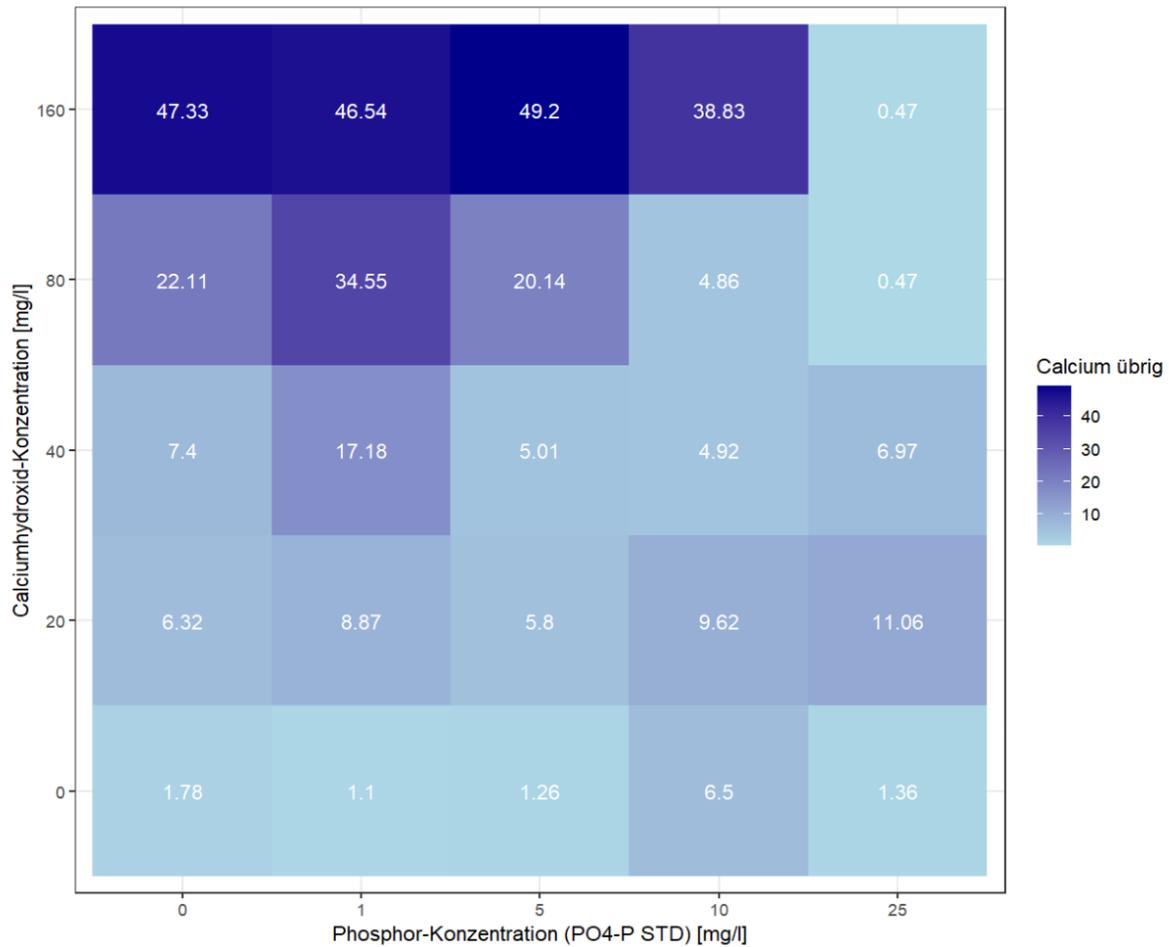


Abbildung 6: verbliebene Calcium-Ionen nach der Reaktion von Phosphor und Calciumhydroxid zu Calciumphosphat

3.2 Auswertung Hauptversuch

Die Untersuchungen im Hauptversuch boten einen umfassenden Einblick in verschiedene Wasser-Parameter des Systems. Die ausgewerteten Daten erstreckten sich über einen Zeitraum von 19.10.2023 bis 28.11.2023 und umfasste die Messung des Systemwassers, des Schlammes und des Reaktors. Dabei ist anzumerken, dass die IC-Messergebnisse in Form von PO_4^{3-} vorlagen und in Gesamtphosphor umgerechnet wurden. Die Ergebnisse der durchgeführten Kuvettentests lagen bereits in Form von Gesamtphosphor $\text{PO}_4\text{-P}$ vor.

3.2.1 Phosphat-Konzentration im Systemwasser

Die Phosphat-Konzentration des Systemwassers wurde über den Zeitraum vom 19.10.2023 bis und mit 28.11.2023 gemessen. Die Werte von PO_4 reichen von 0.754 mg/L bis 9.333 mg/L. Die Werte des Gesamtphosphors $\text{PO}_4\text{-P}$ von 0.194 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ bis 2.982 mg/L. Aus den hervorgehenden Werten kann eine erste qualitative Aussage getroffen werden, nämlich dass eine allgemeine Zunahme der Gesamtphosphor-Konzentration im Verlaufe der Zeit erkennbar ist. Diese Zunahme ist in der Abbildung 7 als rote Linie abgebildet. Die gesamten Daten des Hauptversuches sind im Anhang 5 als Rohdaten einzusehen.

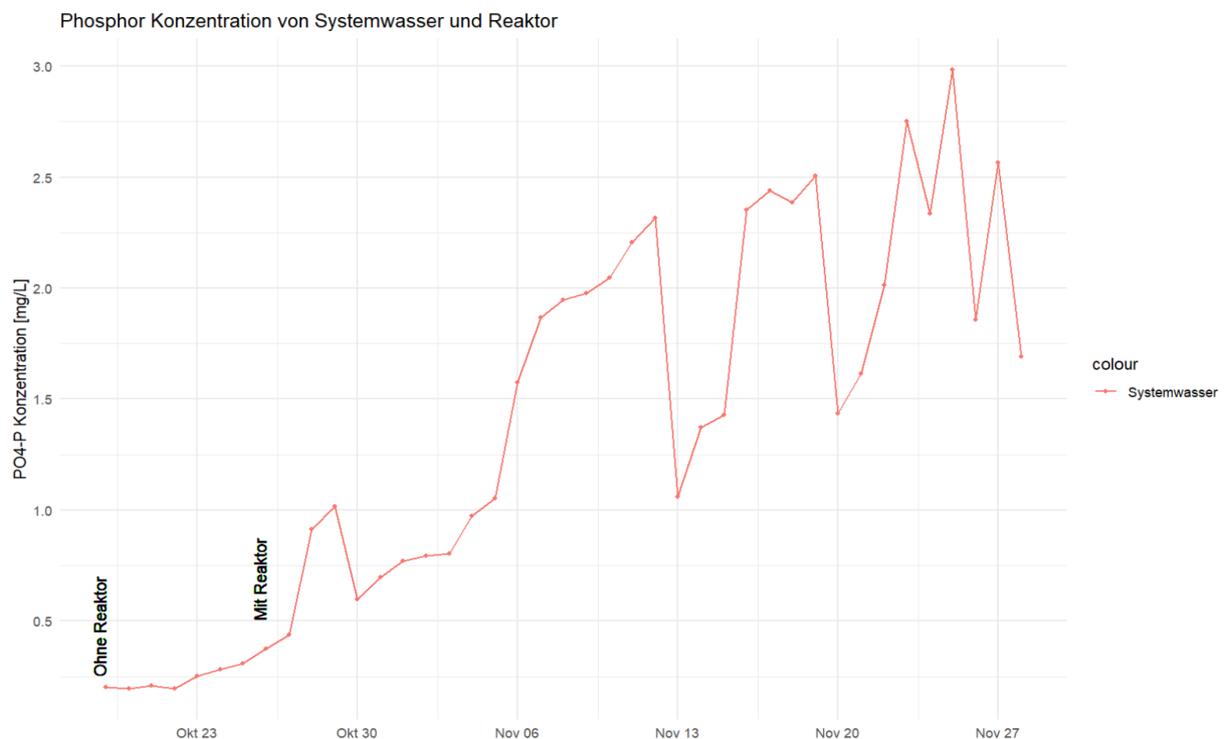


Abbildung 7: zeitlicher Verlauf der Phosphorkonzentration (mg/L) im Systemwasser der FischzuchtKreislaufanlage

3.2.2 Phosphat-Konzentration im Reaktor und Effizienz

Die Messungen des IC zeigen die Werte des Reaktors vor (RvF) und nach der Filtration (RnF) an. Es wurden die Proben vom 6.11.2023 bis zum 28.11.2023 gemessen. Die PO_4^{3-} -Werte des Reaktors vor der Filtration reichen von 0 mg/L bis 3.72 mg/L. Die PO_4^{3-} -Werte des Reaktors nach der Filtration reichen von 0 mg/L bis 7.35 mg/L. Es fällt auf, dass die meisten Werte vor und nach der Filtration 0 mg/L betragen, mit Ausnahme von ein bis zwei Ausreissern.

Aus den PO_4^{3-} -Werten des IC wurden die Gesamtphosphor-Mengen $\text{PO}_4\text{-P}$ ausgerechnet. Ein Ausschnitt dieser Werte ist in Tabelle 3 zu sehen. Die berechneten Werte des Gesamtphosphors der Reaktor-Werte vor (RvF) und nach der Filtration (RnF) bleiben alle bei 0 mg/L. Der Ausreisser in den Werten vor der Filtration hingegen ist von 3.73 mg/L PO_4^{3-} zu einem 1.21 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ umgerechnet worden. Die beiden Ausreisser in den Werten nach der Filtration betragen 2.21 und 2.39 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$.

Die Effizienz des Reaktors wurde anhand der gelösten Phosphoranteile berechnet. Detaillierte Erläuterungen zu den genauen Berechnungen finden sich in Kapitel 2.3.2 des Methodenteils. Aus den Gesamtphosphor-Werten des gelösten Phosphors wurde in allen Fällen eine Effizienz von 100% berechnet. Es gibt jedoch einen Ausreisser, welcher eine Effizienz von 47.5% aufweist (siehe Tabelle 3). Insgesamt ergibt sich eine durchschnittliche Effizienz von 97.6%

Tabelle 3: Gesamtphosphorkonzentrationen des gelösten Phosphors im Reaktor vor der Filtration (RvF) und nach der Filtration (RnF) und die dazu ausgerechnete Reaktoreffizienz

Datum	RnF Gesamtphosphor [mg/L]	RvF Gesamtphosphor [mg/L]	Reaktoreffizienz [%]
04.11.2023	0	0	100
08.11.2023	0	0	100
11.11.2023	2.21	0	100
12.11.2023	2.39	1.21	47.5
18.11.2023	0	0	100
24.11.2023	0	0	100
Mittlere Effizienz			97.6

Neben den IC-Messungen wurden Kuvettentests gemacht, welche den Gesamtphosphor in den Proben des Reaktors gemessen haben. Diese geben Auskunft über den partikulären und den gelösten Phosphor. Insgesamt wurden dabei 10 Proben des Reaktors vor und nach der Filtration gemessen. Für die Reaktor-Werte ergaben sich Werte von 0.657 mg/L bis 2.05 mg/L (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Gesamtphosphoranteil des Reaktors vor Filtration (RvF) und nach Filtration (RnF) in der Fischzuchtkreislaufanlage

Datum	RvF Gesamtphosphor [mg/L]	RnF Gesamtphosphor [mg/L]
04.11.2023	0.875	0.657
08.11.2023	0.866	0.668
12.11.2023	2.05	2.03
18.22.2023	1.38	0.852
24.11.2023	2.04	1.28

3.2.4 Vergleich der Reaktorwerte vor und nach der Filtration

Die Konzentrationen des gelösten Phosphors zeigten keine erkennbaren Unterschiede vor und nach der Filtration. In den meisten Fällen hatten die Proben einen Wert von 0 mg/L.

Für die Abbildung 8 wurden die Messergebnisse der Gesamtphosphor-Messung mithilfe der Kuvetten-tests verwendet. Es werden die Mittelwerte der Phosphor-Messungen der Proben des Reaktors vor und nach der Filtration verglichen. Die abgebildeten Werte widerspiegeln den partikulären Phosphor im System, da durch die Ergebnisse der IC-Messungen bekannt ist, dass kein gelöster Phosphor mehr im Reaktor vorhanden ist. In der Grafik sind zwei Balken dargestellt, die die durchschnittlichen Phosphor-Konzentration vor und nach der Filtration im Reaktor repräsentieren. Die durchschnittliche Phosphor-Konzentration im Reaktor vor der Filtration beträgt 1.44 mg/L. Die Phosphor-Konzentration nimmt im Schnitt um 0.34 mg/L nach der Filtration ab. Nach der Filtration verbleibt durchschnittlich eine Konzentration von 1.09 mg/L partikulärer Phosphor im System.

Aus den RvF und RnF -Werten wurde anhand der Formel 3 im Methodenteil die Rückgewinnungseffizienz ausgerechnet. Die Berechnung ergab eine durchschnittliche Effizienz von 24.8 %.

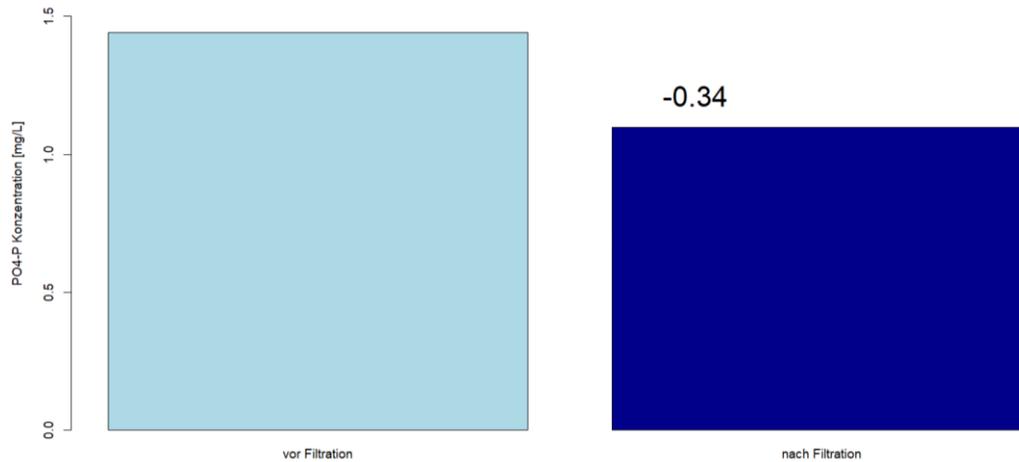


Abbildung 8: Gesamtposphor-Konzentration vor der Filtration im Vergleich zu nach der Filtration mit dem ausgerechneten Unterschiedswert

3.2.3 Phosphor-Fracht

Im Abschnitt der Methoden wurde bereits erläutert, wie die Berechnung der Fracht durchgeführt wurde. Die Abbildung 9 zeigt die zeitliche Entwicklung der Phosphor-Fracht im Abwasser. Es werden die Daten vom 6.11.2023 bis zum 28.11.2023 abgebildet. Die blaue Linie repräsentiert die Phosphor-Fracht in g/kg Fischfutter, ohne dass schon eine Ausfällung stattgefunden hat. Es ist eine gewisse Variation in der Phosphor-Fracht im Laufe der Zeit zu erkennen. Die durchschnittliche Phosphor-Fracht beträgt 0.84 g/kg Fischfutter. Ausserdem gibt es zwei Datenpunkte, die einen Wert von Null aufweisen. Diese zwei Punkte konnten nicht in g/kg Fischfutter ausgerechnet werden, da an diesen beiden Tagen kein Fischfutter verfüttert wurde. Die rote Linie zeigt die Reaktoreffizienz des gelösten Phosphors. Deutlich erkennbar ist die 100-prozentige Effizienz des Reaktors, abgesehen von dem einen Ausnahmewert.

Alle Rohdaten zu den Berechnungen der Frachten sind im Anhang 6 einzusehen.

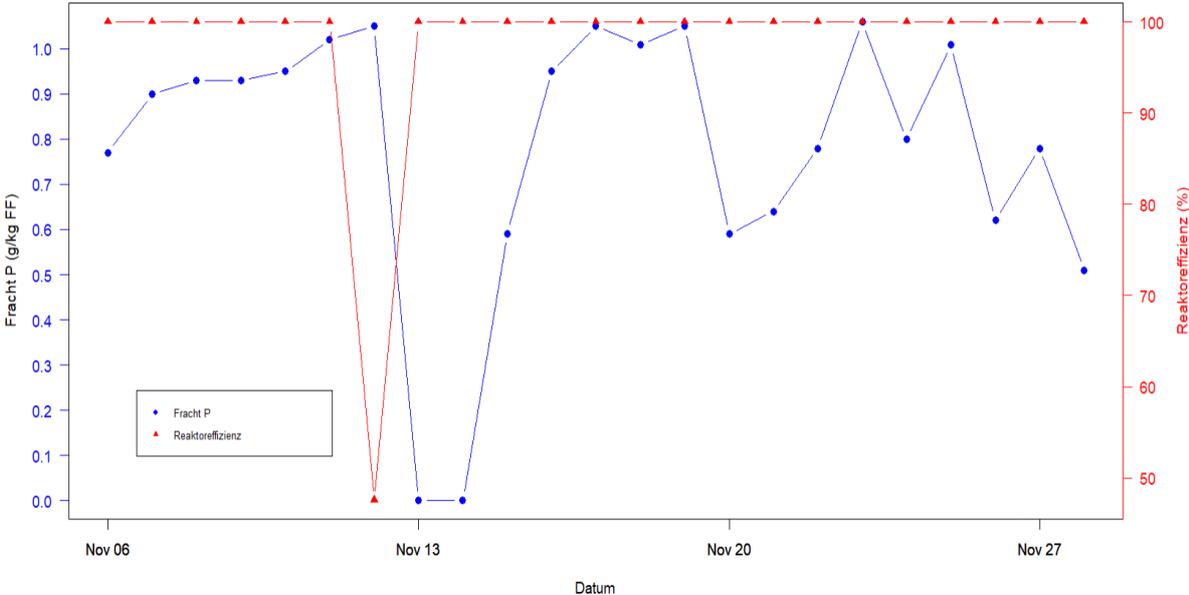


Abbildung 9: Phosphor-Fracht (g/kg Fischfutter) des gelösten Phosphors in blau und die Reaktoreffizienz (%) in Rot

3.2.5 Schlamm

Insgesamt wurden 22 Proben des Schlammes auf den Gesamtphosphor-Gehalt gemessen. Der erstellte Plot in der Abbildung 10 visualisiert die Phosphor-Fracht im Schlamm der Fischzuchtanlage über eine Zeitspanne von 20.10.2023 bis 24.11.2024. Die blauen Balken repräsentieren die Phosphor-Fracht im Schlamm pro Kilogramm Fischfutter pro Tag. An einigen Tagen wurde 2.64 mg/L PO₄-P gemessen und an anderen Tagen, wie beispielsweise am 12.11.2023, 23.2 mg/L. Bei der Berechnung der Fracht des Schlammes in g/kg Fischfutter entstanden Werte welche von 1.5 g/kg Fischfutter bis zu 13.39 g/kg Fischfutter variierten. Die gestrichelte rote Linie repräsentiert den Mittelwert der Phosphor-Fracht im Schlamm über alle Zeitpunkte. Der Mittelwert beträgt 8.29 g pro kg Fischfutter.

Alle Rohdaten des Gesamtphosphors im Schlamm sind im Anhang 4 einzusehen, sowie alle R-plots des Hauptversuches in Anhang 7.

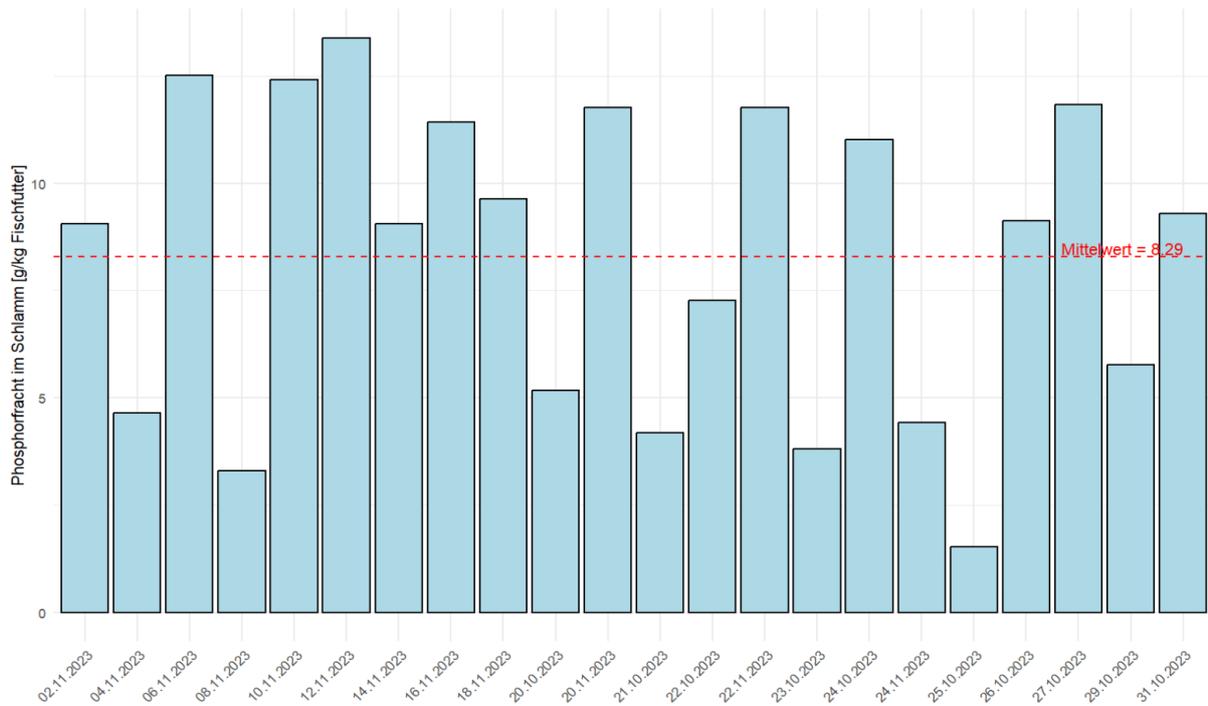


Abbildung 10: Phosphor-Fracht (g/kg Fischfutter) im Schlamm der Fischzuchtanlage inklusive der durchschnittlichen Phosphor-Fracht über alle Tage

4. Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es einen Gesamtüberblick über den Phosphor-Kreislauf und den neu implementierten Phosphorreaktor der Fischzuchtanlage an der ZHAW zu erhalten. Mit diesen Informationen sollte eine Massenbilanz des Phosphors erstellt werden. Durch die Messungen und Laborversuche sollten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, wie viel Phosphat mithilfe des internen Phosphorfällreaktors aus der Fischzucht entfernt werden kann und wieviel Phosphor dabei im Abwasser und im Schlamm landet.

4.1 Vorversuch

4.1.1 Fehler deionisiertes Wasser

Bei der Probenaufbereitung im Vorversuch wurde deionisiertes Wasser statt Reinstwasser verwendet. Obwohl deionisiertes Wasser keine Ionen enthalten sollte, wurden in der Vergangenheit Ionen darin festgestellt. Dieser Fehler sollte in einem späteren Zeitpunkt korrigiert werden, indem die im deionisierten Wasser enthaltenen Phosphat-Ionen von den IC-Messergebnissen subtrahiert werden. Das deionisierte Wasser wies jedoch in den IC-Messungen keine Phosphat-Ionen auf, was darauf schließen lässt, dass keine bis wenige Ionen enthalten waren und es bei den Phosphor-Messungen nicht berücksichtigt, werden musste.

4.1.2 IC-Messung

In den Ergebnissen der Ionenchromatographie des Vorversuches wurden, wie bereits in den Resultaten erwähnt, Abweichungen von erwarteten Mustern festgestellt. Es wurden Calcium-Ionen in den Proben nachgewiesen, obwohl zu Beginn der Versuchsreihe keine Zugabe von Calciumhydroxid in der Lösung erfolgte. Die detektierten Calcium-Ionen könnten auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Eine mögliche Erklärung liegt möglicherweise in der Verwendung von kontaminierten Geräten, die Rückstände von Calcium enthielten. Es ist bekannt, dass Glaswaren im Labor Calcium enthalten können (Schott AG, 1999). Daher ist eine sorgfältige Überprüfung der Laborgeräte und eine gründliche Reinigung vor jedem Experiment entscheidend. Eine alternative Möglichkeit besteht darin, dass Calcium aus anderen Quellen stammt, die nicht berücksichtigt wurden. Daher ist es von Bedeutung vorher zu prüfen, ob die eingesetzten Reagenzien oder das verwendete Wasser Calcium enthalten könnten.

Zudem wurden Diskontinuitäten in den gemessenen Calcium-Ionen-Werten festgestellt. Diese Unregelmäßigkeiten sind ebenfalls ungewöhnlich, da man erwarten würde, dass die Calcium-Ionen bei konstanter Konzentration von Calciumhydroxid und zunehmender Phosphor-Konzentration kontinuierlich abnehmen. Die Erwartung beruht darauf, dass bei steigender Phosphor-Konzentration mehr Calcium für die Bildung von Calciumphosphat verbraucht wird. Somit wäre zu erwarten, dass bei höherer Phosphor-Konzentration weniger übrig gebliebene Calcium-Ionen in der Lösung nachgewie-

sen werden. Weitere Forschung und möglicherweise wiederholte Messungen sind erforderlich, um die Gründe für die Abweichungen zu klären.

Betrachtet man die Phosphat-Werte (Tabelle 2) genauer, fällt zudem auf, dass die Phosphatfällung teilweise nicht vollständig erfolgt ist. In der Probe 10 (Tabelle 2) bestehen zum Beispiel hohe Werte von Phosphat-Ionen und Calcium-Ionen. Das lässt darauf schliessen, dass die beiden Stoffe nicht miteinander reagiert haben und noch in gelöster Form in der Lösung vorhanden sind. Der pH-Wert hat einen Einfluss auf die Ausfällung von Calciumphosphat (Seckler et al., 1996). Ein basischer pH-Wert gewährleistet, dass Phosphat in deprotonierter Form vorliegt und somit leichter eine Verbindung mit freien Calcium-Ionen eingehen kann. Eine zu saure Umgebung kann zwar auch zur Phosphatfällung führen, jedoch besteht die Gefahr, dass sich das Phosphat schnell wieder zurück löst, was somit zu ungenauen Ergebnissen führen kann. Der pH-Wert wurde bei der Probenherstellung nicht gemessen und sollte aus dem oben genannten Grund in zukünftigen Experimenten berücksichtigt werden.

4.1.3 Heatmaps

Durch die Auswertung des Vorversuchs konnten mithilfe von «R Studio» verschiedene «heatmaps» erstellt werden, welche Aufschluss über die Beziehung von Phosphor und Calciumhydroxid geben.

Die «heatmap» (abbildung 3), welche sich mit der Frage der Phosphorausfällung in Prozent beschäftigt, zeigt dass für die Phosphor-Konzentrationen von 2, 10 und 20 mg/L eine Calciumhydroxidkonzentration von 160mg/L ausreicht um eine 100-prozentige Ausfällung zu erzeugen. Bei einer Phosphorkonzentration von 50 mg/L reichte die Calciumhydroxidkonzentration von 160 mg/L jedoch nur für eine 90-prozentige Ausfällung aus. Unter Verwendung einer Calciumhydroxidkonzentration von 20mg/L und einer Phosphor-Konzentration von 2 mg/L wurde beobachtet, dass mehr Phosphor ausgefällt wurde als bei einer gleichbleibenden Konzentration an Calciumhydroxid und einer höheren Phosphor-Konzentration von 50 mg/L. Das steht im Widerspruch zur Erwartung, dass bei einer erhöhten Konzentration von Calciumhydroxid und Phosphor auch eine erhöhte Ausfällung stattfindet. Diese Abweichungen könnten mit dem bereits oben genannten Grund in Zusammenhang stehen, dass der pH-Wert für eine Ausfällung nicht optimal vorlag.

Die genannte «heatmap» gibt Auskunft über die prozentuale Ausfällung. Jedoch bleibt unklar wieviel Calcium nach der Reaktion noch in der Lösung übrigbleibt. Das ist wichtig zu wissen, da ein Überschuss an nicht gelöstem Calciumhydroxid, das in die Anlage zurückgeführt werden kann, unkontrollierte pH-Änderungen und unerwünschte Phosphatfällungen verursachen kann (Regazzoni, 2017). Zum Beispiel ermöglichte eine Calciumhydroxidkonzentration von 160mg/L eine 100-prozentige Phosphorausfällung bei Phosphor-Konzentrationen von 2,10 und 20 mg/L. Es blieb jedoch eine durchschnittliche Menge von 44.8 mg/L Calcium nach der Reaktion übrig. Solch eine hohe Konzentration sollte bei der Anwendung in Fischzuchtanlagen vermieden werden.

Die Abbildung 4 des Phosphor-zu-Calcium-Verhältnisses gibt weitere Informationen darüber, wieviel Phosphor im Verhältnis zu Calcium in der Lösung übriggeblieben ist. Zum Beispiel wird in der anderen Grafik (Abbildung 3), in der die Ausfällung 100% beträgt, nun ein Wert von 0 angezeigt. Das bedeutet, dass 100% ausgefällt wurden und somit kein Phosphat mehr in der Lösung vorhanden ist. Besonders auffällig ist das hohe Verhältnis bei 80 mg/L Calciumhydroxid und 50mg/L Phosphor, welches mit 181.7 den höchsten Wert der gesamten Grafik anzeigt. In diesem Fall wurde wenig Phosphor ausgefällt und es verbleiben viele Phosphat-Ionen in der Lösung. Ein Vergleich mit den IC-Werten in der Tabelle zeigt, dass die übriggebliebenen Calcium-Ionen einen Wert von nahezu 0 mg/L aufweisen. Das deutet darauf hin, dass die Menge an Calciumhydroxid möglicherweise nicht ausreichend war. Diese Begründung lässt sich auch auf die anderen hohen Werte in dieser Grafik anwenden.

Die Abbildung 5 welches das molare Verhältnis zwischen Calcium und Phosphor angibt ist wichtig, um direkt das Verhältnis der beteiligten Moleküle zu verstehen. Ein ungewöhnlich hohes molares Verhältnis gibt es in der Abbildung 5 mit 307.63. Das bedeutet, dass mehr Calcium-Ionen vorhanden sind, als für die Reaktion mit der vorhandenen Menge an Phosphor notwendig ist.

Die Ergebnisse aus den verschiedenen «heatmaps» bieten einen umfassenden Einblick in die Wechselwirkungen zwischen Calciumhydroxid und Phosphor. Diese Erkenntnisse lassen sich auf die Ausfällungsprozesse in einer Fischzucht übertragen. Durch die Anwendung dieser Ergebnisse besteht die Möglichkeit, die Menge an Calciumhydroxid präziser an die vorhandene Phosphormenge anzupassen. Dadurch können möglicherweise wirtschaftliche Vorteile erzielt werden. Insbesondere lässt sich auf diese Weise ein Überschuss an Calciumhydroxid vermeiden, der wiederum den pH-Wert so beeinflussen kann, dass ungewünschte Reaktionen ausgelöst werden.

4.2 Hauptversuch

Im folgenden Kapitel zur Diskussion werden die anfänglich definierten Fragen dieser Arbeit eingehend betrachtet. Der Fokus liegt auf der Wirksamkeit des internen Phosphorfällreaktors, die Phosphoreinträge ins Abwasser und die Phosphor-Akkumulation im Schlamm. Des Weiteren sollen aus den gewonnenen Ergebnissen Empfehlungen für zukünftige Forschung und nachhaltige Fischzucht abgeleitet werden.

4.2.1 Systemwasser

In den Resultaten war eine kontinuierliche Zunahme der Phosphor-Konzentration im Systemwasser im Verlauf der Zeit ersichtlich. Das scheint zunächst inkorrekt, da mit dem Einsatz des IPR eine Verringerung des Phosphors erwartet wird. Die Zunahme lässt sich jedoch darauf zurückführen, dass während des gesamten Zeitraums kein Austausch von Wasser in und aus dem System stattgefunden hat.

4.2.2 Ausfällereffizienz des Reaktors

Die Ergebnisse der Untersuchungen für den Hauptversuch bieten wichtige Einblicke in die Leistungsfähigkeit des internen Phosphorfällreaktors. Durch die Auswertung der Ionenchromatographie-Messungen konnte eine 100-prozentige-Effizienz des Reaktors festgestellt werden. Es gab ein Ausreisser am 12.11.2023 mit einem Wert von 47.5 %. Doch es ist sehr wahrscheinlich, dass zu diesem Zeitpunkt vergessen wurde Calciumhydroxid nachzufüllen. Ohne Berücksichtigung dieses einen Ausreissers lässt sich demnach feststellen, dass die IC-Werte darauf hinweisen, dass eine vollständige Ausfällung des gelösten Phosphors stattgefunden hat. Demnach konnten alle Anteile des gelösten Phosphors im Systemwasser in eine partikuläre Form überführt werden, um leichter aus dem System entfernt zu werden. Nach dem Leitfaden «Aquakulturanlagen, Teil 2» (Tschudi & Regazzoni, 2022) lässt sich die Phosphat-Konzentration durch Zugabe von Calciumhydroxid um 80% bis 90% reduzieren. Durch das erhaltene Ergebnis der 100-prozentigen Ausfäll-Effizienz, kann sogar eine höhere Reduktion des gelösten Phosphors im Systemwasser verzeichnet werden.

4.2.3 Vergleich der Reaktorwerte vor und nach der Filtration

Eine Abschätzung darüber, wie viel Phosphor durch Filtration entfernt wurde, lässt sich durch die Differenzen zwischen RvF und RnF- Werten gewinnen. In den Resultaten wurde festgestellt, dass der gelöste Phosphoranteil zu 100% aus dem System entfernt werden konnte. Bezüglich des partikulären Anteils betrug die Rückgewinnungs-Effizienz nur 24.85%.

Eine Publikation, die sich mit der Phosphatfällung unter Verwendung von Calcium befasst (Deng & Dhar, 2023), gibt im Durchschnitt eine Rückgewinnungseffizienz von 80 bis 95% an. Diese Angabe gilt unter der Voraussetzung, dass die Prozessparameter vollständig optimiert sind. Diese Literaturangabe steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen dieses Versuchs, da die Rückgewinnungs-Effizienz lediglich bei 24.85% liegt. Diese niedrige Effizienz lässt sich durch verschiedene Faktoren erklären. Nach Søvik und Kløve (2005) ist es wichtig, dass der Filter regelmässig gereinigt wird, um eine optimale Filterung zu gewährleisten. Verunreinigungen oder Verstopfungen können ebenfalls einen Einfluss auf die Effektivität des Filters haben. Ebenso die Geschwindigkeit des Wasserdurchflusses. Diese Faktoren könnten möglicherweise die niedrige Effizienz erklären. Darüber hinaus wurden lediglich je 5 Proben des Reaktors vor und nach der Filtration auf Gesamtphosphor analysiert. Aufgrund der begrenzten Anzahl könnten diese Proben nur einen Teilbereich repräsentieren. Daher sind weitere und umfangreichere Messungen erforderlich, um präzisere Schlussfolgerungen zu ziehen.

4.2.4 Phosphor-Fracht im Abwasser

In der Abbildung 9 des Kapitels der Resultate war ersichtlich, dass bis zu 1.3 Gramm gelöster Phosphor pro Tag potenziell in den Vorfluter eingeleitet worden wäre. Die errechnete Effizienz des Reaktors von 100% bezüglich des gelösten Phosphors lässt darauf schliessen, dass nahezu kein Phosphor aus der Anlage ausgetragen wurde.

Für einen Fischzuchtstandort bedeutet dies, dass die Einleitung von gelöstem Phosphor in den Vorfluter dank des effizienten Phosphorfällreaktors minimiert wurde. Das trägt zu einer umweltfreundlichen Betriebsweise bei und reduziert negative Auswirkungen auf die Wasserqualität des Vorfluters.

4.2.5 Schlamm

Die Berechnung der Schlammfracht in g/kg Fischfutter ergab eine Spannbreite von 1.5 bis 13.39 g/kg Fischfutter und einen Mittelwert von 8.29 g/kg Fischfutter. Der Mittelwert über alle gemessenen 22 Tage zeigt, dass durchschnittlich 8.29 g/kg Fischfutter Phosphor pro Tag im Schlamm der Anlage gelandet sind. Zur Einordnung dieses Wertes im Vergleich zu anderen Anlagen werden zusätzliche Studien hinzugezogen. Gemäss der Untersuchung von Monsees et al. (2017) betrug die durchschnittliche Phosphor-Fracht in einer RAS-Anlage, die Tilapia (Süsswasserfisch) produziert, 59.4 g pro Woche. Um einen Vergleich mit den Werten der ZHAW-Fischzucht anzustellen, wird die mittlere Phosphor-Fracht von 21.7g auf eine wöchentliche Basis hochgerechnet, was den Wert von 150.94 g/Woche ergibt. Dieser Wert liegt deutlich über dem in der Literatur angegebenen Wert. Der Versuch von Monsees et al. (2017) dauerte 1 Jahr und beinhaltete 400 Fische im System. Im Gegensatz dazu wurden in dieser Arbeit lediglich 22 Tage lang Gesamtphosphor im Schlamm gemessen, und es waren anfangs 1'750 Fische im System. Um die beiden Werte vergleichbar zu machen, werden die Phosphor-Frachten pro Fisch betrachtet. In der ZHAW-Anlage beträgt die Phosphor-Fracht pro Fisch 0.08g, während der Wert im Versuch von Monsees et al. (2017) 0.14g beträgt. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die Phosphor-Frachten nicht mehr signifikant unterscheiden und die durchschnittliche Phosphor-Fracht in der ZHAW-Anlage sogar leicht tiefer liegt, obwohl diese mehr Fische enthielten. Um einen exakteren Vergleich machen zu können, müssten jedoch mehr Informationen zu dem Fressverhalten der verschiedenen Fischarten einbezogen werden.

Bei einer ganzheitlichen Betrachtung der Konzentrationswerte des Gesamtphosphors im Schlamm zeigt sich von Tag zu Tag eine deutliche Variation. Einige Tage weisen deutlich höhere Werte auf als andere. Nach Zhang et al. (2013) können die Konzentrationen von Phosphor im Schlamm erheblich variieren. In der Publikation wurden Werte von 0.2% bis 12% Phosphor der Trockenmasse detektiert. Die Schwankungen sind eng mit den Betriebsbedingungen der RAS-Systeme verbunden, wie den Fischarten und der Methoden zur Feststofftrennung. Um ein besseres Verständnis für die Schwankungen zu bekommen, sollten weitere Massenbilanzstudien durchgeführt werden.

Am 12.11.2023 wurde der höchste Phosphor-Wert von 23.2 mg/L gemessen. Am selben Tag trat der Ausreisser von 2.05 mg/L in den Reaktor-Werten auf. Diese Beobachtung legt nahe, dass eine mögliche Korrelation zwischen diesen beiden Werten besteht. Aufgrund der Annahme, dass an diesem Tag mit grosser Wahrscheinlichkeit vergessen wurde Calciumhydroxid nachzufüllen, ist der Phosphoranteil im Schlamm gestiegen. Oder er blieb zumindest gleich, da keine effektive Fällung von Phosphor stattfinden konnte.

5. Schlussfolgerung und Ausblick

Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen lässt sich feststellen, dass die Ausfällung des gelösten Phosphors nahezu vollständig funktioniert. Demnach gelangte kein oder nur wenig gelöster Phosphor ins Abwasser und aus der Anlage. Für den partikulären Phosphor zeigt die Auswertung lediglich eine Rückgewinnungs-Effizienz von 24.85%. Diese Komponente erfordert weitere Untersuchungen, um die Genauigkeit dieses Ergebnisses zu verifizieren und potenzielle Gründe für die niedrige Effizienz zu finden. Sollte sich die niedrige Rückgewinnungs-Effizienz bestätigen, wäre es empfehlenswert mögliche Optimierungsschritte zu unternehmen. Das Ziel wäre dabei, einen effizienteren Phosphor-Entzug des partikulären Phosphors aus der Anlage zu ermöglichen, um somit die nachhaltige Bewirtschaftung des Phosphors in Fischzuchtkreislaufanlagen noch weiter zu verbessern.

Generell sollte bei dieser Arbeit berücksichtigt werden, dass der durchgeführte Versuch lediglich einen Zeitraum von zwei Monaten umfasst. Dadurch ist es nicht möglich langfristige Trends zu identifizieren. Die gewonnenen Ergebnisse könnten sich über einen längeren Beobachtungszeitraum anders gestalten. Um Saisonale oder zeitliche Schwankungen identifizieren zu können sollten weitere Untersuchungen über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden.

In dieser Arbeit liegt der Fokus allein auf dem Nährstoff Phosphor und wie damit auf nachhaltige Weise umgegangen werden kann. Um eine ganzheitliche Betrachtung der Nachhaltigkeit zu gewährleisten, könnten weitere Aspekte wie Energieverbrauch, wirtschaftliche Faktoren und potenzielle Auswirkungen auf mögliche andere Umweltaspekte einbezogen werden.

Quellenverzeichnis

- Bouwman, A. F., Beusen, A. H. W., & Billen, G. (2009). Human alteration of the global nitrogen and phosphorus soil balances for the period 1970–2050. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(4), 2009GB003576. <https://doi.org/10.1029/2009GB003576>
- Corell, D. L. (1999). *Phosphorus: A Rate Limiting Nutrient in Surface Waters*. Smithsonian Environmental Research Center.
- Deng, L. & Dhar, B. R. (2023). Phosphorus recovery from wastewater via calcium phosphate precipitation: A critical review of methods, progress, and insights. *Chemosphere*, 330, 138685. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138685>
- FAO (Hrsg.). (2022). *Towards blue transformation*. FAO. <https://doi.org/10.4060/cc0461en>
- Gujer, W. (2007). *Siedlungswasserwirtschaft* (3., bearb. Aufl). Springer.
- Imboden, D. M., Koch, S., & Stürchler, N. (2008). *Systemanalyse: Einführung in die mathematische Modellierung natürlicher Systeme; mit ... 8 Tabellen* (1. Aufl., 3., korrigierter Nachdr). Springer.
- Lekang, O.-I. (2013). *Aquaculture engineering*. Wiley-Blackwell.
- Martins, C. I. M., Eding, E. H., Verdegem, M. C. J., Heinsbroek, L. T. N., Schneider, O., Blancheton, J. P., d'Orbcastel, E. R., & Verreth, J. A. J. (2010). New developments in recirculating aquaculture systems in Europe: A perspective on environmental sustainability. *Aquacultural Engineering*, 43(3), 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2010.09.002>
- Monsees, H., Keitel, J., Paul, M., Kloas, W., & Wuertz, S. (2017). Potential of aquacultural sludge treatment for aquaponics: Evaluation of nutrient mobilization under aerobic and anaerobic conditions. *Aquaculture Environment Interactions*, 9, 9–18. <https://doi.org/10.3354/aei00205>
- Regazzoni, L. (2017). *Phosphatausfällung mit Calciumhydroxid in Fischzuchtabwasser*. Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften (ZHAW).

- Regazzoni, L. & Tschudi, F. (2022). *Umwelttechnologieförderung—Beitragsgesuch, Machbarkeitsstudie: Interne Phosphorfällung in Fischzucht-Kreislaufanlagen* [Gesuch]. Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften, Bundesamt für Umwelt (BAFU).
- Rümmler, F. (2015). *Förderinitiative Nachhaltige Aquakultur: Untersuchungen zur aufbereitung des Ablauf- bzw. Reinigungswassers geschlossener Warmwasser- Kreislaufanlagen zur Aufzucht verschiedener Fischarten*. Institut für Binnenfischerei e.V Potsdam-Sacrow.
<https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-30233.pdf>
- Schott AG. (1999). *Schott technische Gläser, physikalische und chemische Eigenschaften*. Shott AG.
http://www.jb-electronics.de/downloads/elektronik/nixies/eigenbau/schott_technical_glasses.pdf
- Seckler, M., Bruinsma, O. S. L., & Van Rosmalen, G. M. (1996). *Phosphate removal in a fluidized bed- Identification of physical processes* (Water Research 30.7, S. 1585– 1588). Delft University of Technology.
- Sharpley, A. N., McDowell, R. W., & Kleinman, P. J. A. (2001). Phosphorus loss from land to water: Integrating agricultural and environmental management. *Plant and Soil*, 237(2), 287–307.
<https://doi.org/10.1023/A:1013335814593>
- Søvik, A. K., & Kløve, B. (2005). Phosphorus retention processes in shell sand filter systems treating municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 25(2), 168–182.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.04.007>
- Tidwell, J. H., & Allan, G. (2012). The Role of Aquaculture. In J. H. Tidwell (Hrsg.), *Aquaculture Production Systems* (1. Aufl., S. 3–14). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118250105.ch1>
- Timmons, M. B. & Ebeling, J. M. (2010). *Recirculating aquaculture* (2. ed). Cayuga Aqua Ventures.
- Tschudi, F. & Regazzoni, L. (2022). *LEITFADEN AQUAKULTURANLAGEN TEIL 2: STAND DER TECHNIK ZUR REDUKTION VON EMISSIONEN* (S. 96). Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute.

Verdegem, M. C. J. (2013). Nutrient discharge from aquaculture operations in function of system design and production environment. *Reviews in Aquaculture*, 5(3), 158–171.

<https://doi.org/10.1111/raq.12011>

Zhang, X., Spanjers, H., & Van Lier, J. B. (2013). Potentials and limitations of biomethane and phosphorus recovery from sludges of brackish/marine aquaculture recirculation systems: A review. *Journal of Environmental Management*, 131, 44–54.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.016>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vereinfachtes Prozessflussdiagramm der Fischzuchtkreislaufanlage an der ZHAW, inklusive des internen Phosphorfällreaktors	3
Abbildung 2: Prozessflussdiagramm eines möglichen Phosphor-Systemmodells einer Fischzuchtkreislaufanlage mit implementiertem Phosphorfäll-Reaktor	9
Abbildung 3: Darstellung des prozentualen Anteils des ausgefallenen Phosphors in Abhängigkeit von der Phosphor-Konzentration auf der x-Achse und der Calciumhydroxid-Konzentration auf der y-Achse	13
Abbildung 4: Das Verhältnis von Calcium zu Phosphat in Abhängigkeit von der Phosphor-Konzentration auf der x-Achse und der Calciumhydroxid-Konzentration auf der y-Achse	14
Abbildung 5: Verhältnis von Calcium zu Phosphor in mol in Abhängigkeit von der Phosphor-Konzentration auf der x-Achse und der Calciumhydroxid-Konzentration auf der y-Achse	15
Abbildung 6: verbliebene Calcium-Ionen nach der Reaktion von Phosphor und Calciumhydroxid zu Calciumphosphat.....	16
Abbildung 7: zeitlicher Verlauf der Phosphorkonzentration (mg/L) im Systemwasser der Fischzuchtkreislaufanlage	17
Abbildung 8: Phosphor-Fracht (g/kg Fischfutter) des gelösten Phosphors in blau und die Reaktoreffizienz (%) in rot	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 9: Gesamtphosphor-Konzentration vor der Filtration im Vergleich zu nach der Filtration mit dem ausgerechneten Unterschiedswert	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 10: Phosphor-Fracht (g/kg Fischfutter) im Schlamm der Fischzuchtanlage inklusive der durchschnittlichen Phosphor-Fracht über alle Tage	22

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: 25 Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen, jeweils gemischt mit einer Phosphor- und Calciumhydroxid-Lösung	5
Tabelle 2: Die Konzentrationswerte der Calcium- und Phosphat-Ionen in den 25 Proben, die mit unterschiedlich konzentrierten Mengen von PO ₄ und CaOH ₂ gemischt wurden	12
Tabelle 3: Gesamtphosphorkonzentrationen des gelösten Phosphors im Reaktor vor der Filtration (RvF) und nach der Filtration (RnF) und die dazu ausgerechnete Reaktoreffizienz	18
Tabelle 4: partikulärer Phosphoranteil in der Fischzuchtkreislaufanlage und die dazu ausgerechnete Ausfällereffizienz	19

Formelverzeichnis

Formel 1: Reaktion zur Bildung von Calciumphosphat	4
Formel 2: Berechnung der Ausfällungs-Effizienz in Prozent	8
Formel 3: Berechnung der Rückgewinnungs-Effizienz in Prozent	8
Formel 4: Differentialgleichung zur Beschreibung eines Fischzuchtkreislauf-Systems ohne IPR	10
Formel 5: Differentialgleichung zur Beschreibung eines Fischzuchtkreislauf-Systems mit IPR.....	10

Anhang

Anhang 1: Vorversuch Rohdaten Kationen

Anhang 2: Vorversuch Rohdaten Anionen

Anhang 3: R plots Vorversuch

Anhang 4: Gesamtphosphor Proben-tabelle Schlamm, RvF und RnF

Anhang 5: Auswertung Hauptversuch

Anhang 6: Berechnung Fracht

Anhang 7: R plots Hauptversuch

Anhang 1: Vorversuch Rohdaten Kationen

Probe	Sodium	Calcium	Potassium	Magnesium	Ammonium	Sodium	Calcium	Potassium	Magnesium	Ammonium
Einheit	Area	Area	Area	Area	Area	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Fink_1	0.248093	0.391686	NA	NA	NA	1.39882566	1.78195955	nt	nt	nt
Fink_2	0.310897	0.239954	0.121227	NA	NA	1.72372995	1.10001798	1.91684669	nt	nt
Fink_3	0.244841	0.276151	1.641767	NA	NA	1.38200207	1.26270112	28.4070906	nt	nt
Fink_4	0.297567	1.441738	3.19211	NA	NA	1.65476979	6.50129438	55.4165505	nt	nt
Fink_5	0.278972	0.297609	7.929114	NA	NA	1.55857217	1.35914157	137.942753	nt	nt
Fink_6	0.237222	1.402123	NA	0.075182	NA	1.34258665	6.32324944	nt	0.06398517	nt
Fink_7	0.249065	1.968877	0.119519	NA	NA	1.40385411	8.87045843	1.88709059	nt	nt
Fink_8	0.245286	1.285917	2.060376	NA	NA	1.38430419	5.80097528	35.6999303	nt	nt
Fink_9	0.286364	2.136352	3.535016	NA	NA	1.59681324	9.62315506	61.3905227	nt	nt
Fink_10	0.289093	2.457258	8.929374	NA	NA	1.6109312	11.0654292	155.368885	nt	nt
Fink_11	0.286052	1.642747	0.00575	0.06363	NA	1.59519917	7.40470562	nq	0.03542645	nt
Fink_12	0.251717	3.818594	0.173414	0.204912	NA	1.41757372	17.1837933	2.82602788	0.3847021	nt
Fink_13	0.284495	1.109472	1.759691	NA	NA	1.58714434	5.00796405	30.4615157	nt	nt
Fink_14	0.259516	1.091149	1.877796	NA	NA	1.45792033	4.92561348	32.5190941	nt	nt
Fink_15	0.268128	1.546082	9.154061	NA	NA	1.50247284	6.97025618	159.283293	nt	nt
Fink_16	0.251199	4.915581	0.012048	0.080515	NA	1.41489395	22.1140719	0.01477352	0.07716935	nt
Fink_17	0.257719	7.683289	0.204445	0.202526	NA	1.4486239	34.553209	3.36663763	0.37880346	nt
Fink_18	0.261906	4.478135	1.728064	NA	NA	1.47028453	20.1480225	29.9105227	nt	nt
Fink_19	0.270095	1.076957	3.605649	NA	NA	1.51264873	4.86182921	62.6210627	nt	nt
Fink_20	0.274866	0.099819	8.525148	NA	NA	1.53733057	0.47019775	148.32662	nt	nt
Fink_21	0.254208	10.525798	0.018091	0.067224	NA	1.43046042	47.3285303	0.12005227	0.0443115	nt
Fink_22	0.25621	10.351346	0.114349	0.146149	NA	1.44081738	46.5444764	1.79702091	0.23942893	nt
Fink_23	0.262797	10.942848	0.590649	NA	NA	1.47489395	49.2029124	10.0949303	nt	nt
Fink_24	0.263598	8.634232	3.421297	NA	NA	1.47903777	38.8271101	59.4093554	nt	nt
Fink_25	0.278795	0.099136	8.89609	NA	NA	1.55765649	0.46712809	154.789024	nt	nt

Anhang 2: Vorversuch Rohdaten Anionen

Probe	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Phosphat	Nitrit	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Phosphat	Nitrit
Area	Area	Area	Area	Area	Area	Concentration	Concentration	Concentration	Concentration	Concentration
NO3	0.337	25.453	0.012	NA	NA	nq	30.94904459	nq	nt	nt
Cl + PO4	49.969	0.009	0.035	13.577	NA	22.04996734	nq	nq	20.39934776	nt
NO2 + SO4	0.028	0.005	37.898	NA	32.405	nq	nq	21.543347	nt	25.81161955
0.1 mg/l	0.174	0.083	0.116	0.06	0.11	nq	nq	0.02249943	0.362288764	nq
1 mg/l	2.048	1.047	1.455	0.459	1.515	nq	nq	0.78520164	0.953750371	nq
10 mg/l	22.814	12.742	17.447	5.912	16.422	9.38084352	10.18961293	9.894338118	9.037058998	10.28359079
20 mg/l	50.57	23.725	36.526	13.444	32.026	22.33036297	28.12689858	20.7618478	20.20219389	25.44340814
50 mg/l	115.308	53.914	87.065	34.209	70.053	52.53377811	77.4311612	49.54915698	50.98339757	62.38793355
100 mg/l	213.491	58.398	175.782	66.987	101.297	98.34090697	84.75436877	100.0828776	99.57219093	92.74254348
Fink_1	0.873	1.333	0.164	NA	NA	nq	nq	0.04984051	nt	nt
Fink_2	0.88	1.187	0.17	3.479	NA	nq	nq	0.053258145	5.43047732	nt
Fink_3	0.874	1.212	0.232	19.283	NA	nq	nq	0.088573707	28.85769345	nt
Fink_4	0.971	1.2	0.117	39.853	NA	nq	nq	0.023069036	59.34983694	nt
Fink_5	0.931	0.577	0.082	102.083	NA	nq	nq	0.003132832	151.5970946	nt
Fink_6	0.87	1.339	0.161	NA	NA	nq	nq	0.048131693	nt	nt
Fink_7	0.948	1.409	0.161	1.386	0.005	nq	nq	0.048131693	2.327898014	nq
Fink_8	1.025	1.41	0.244	14.494	0.005	nq	nq	0.095408977	21.75867181	nq
Fink_9	0.998	1.385	0.131	39.112	0.004	nq	nq	0.031043518	58.25140824	nq
Fink_10	1.209	0.69	0.672	103.913	0.02	nq	nq	0.339200273	154.3098132	nq
Fink_11	1.023	1.401	0.355	NA	0.019	nq	nq	0.158635224	nt	nq
Fink_12	0.957	1.404	0.18	0.141	0.004	nq	nq	0.058954204	0.482359917	nq
Fink_13	0.975	1.56	0.193	3.027	0.005	nq	nq	0.06635908	4.760450637	nq
Fink_14	1.031	1.379	0.4	2.864	0.02	nq	nq	0.184267487	4.518825971	nq
Fink_15	0.93	1.347	0.098	95.191	0.005	nq	nq	0.012246525	141.38067	nq
Fink_16	1.024	1.489	0.368	NA	0.016	nq	nq	0.1660401	nt	nq
Fink_17	0.939	1.503	0.178	0.01	0.013	nq	nq	0.057814992	0.288170768	nq
Fink_18	0.981	1.397	0.372	0.049	0.007	nq	nq	0.168318524	0.345982805	nq
Fink_19	0.981	1.554	0.189	1.319	0.014	nq	nq	0.064080656	2.228579899	nq
Fink_20	1.018	1.359	0.327	57.425	0.021	nq	nq	0.142686261	85.3978654	nq
Fink_21	1.016	1.497	0.385	NA	NA	nq	nq	0.175723399	nt	nt
Fink_22	1.022	1.416	0.405	NA	0.012	nq	nq	0.187115516	nt	nq

ZHAW LSFM, Bachelorarbeit, Johanna Fink

Fink_23	1.068	1.492	0.448	NA	NA	nq	nq	0.211608567	nt	nt
Fink_24	1.017	1.401	0.423	NA	0.008	nq	nq	0.197368421	nt	nq
Fink_25	1.141	1.405	0.586	10.327	0.015	nq	nq	0.290214172	15.58167803	nq
Refardt_1	26.585	0.013	8.845	2.825	NA	11.14019782	nq	4.994588745	4.461013934	nt
Refardt_2	31.942	0.083	0.439	3.079	NA	13.63949799	nq	0.206482114	4.837533353	nt
Refardt_3	253.017	38.011	5.999	NA	5.457	116.781702	51.45859873	3.373490545	nt	nq
Refardt_4	2.412	NA	0.724	0.179	NA	nq	nt	0.368819777	0.538689594	nt
Refardt_5	2.937	0.008	0.076	0.208	NA	0.107259494	nq	nq	0.581678031	nt
Refardt_6	25.384	3.398	0.493	NA	0.425	10.5798731	nq	0.237240829	nt	nq
Refardt_7	0.192	NA	0.085	0.009	NA	nq	nt	0.00484165	0.286688408	nt
Refardt_8	0.248	0.006	0.04	0.01	NA	nq	nq	nq	0.288170768	nt
Refardt_9	2.291	0.265	0.069	NA	0.033	nq	nq	nq	nt	nq

Anhang 3: R plotsVorversuch

Calcium übrig

```
data <- read.delim("Phosphor_Calcium_original.csv", sep=";", dec=".", head=TRUE)

ggplot(data, aes(x = factor(po4_conc), y = factor(caoh2_conc), fill = data$calcium)) +
  geom_tile() +
  geom_text(aes(label = round(data$calcium, 2)), color = "white") +
  labs(fill = "Calcium übrig", x = "Phosphor-Konzentration (PO4-P STD) [mg/l]", y = "Calciumhydroxid-Konzentration [mg/l]") +
  scale_fill_gradient(low = "lightblue", high = "darkblue") +
  coord_fixed()+
  theme_bw()
```

Mol Verhältnis

```
data <- read.delim("mol_richtig_richtig.csv", sep=";", dec=".", head=TRUE)

data

data$ratio_mol<- ifelse(data$ratio_mol== "nicht verfügbar", NA, as.numeric(data$ratio_mol))

str(data)

ggplot(data, aes(x = factor(po4_conc), y = factor(caoh2_conc), fill = data$ratio_mol)) +
```

```
geom_tile() +  
geom_text(aes(label = round(data$ratio_mol, 2)), color = "white") +  
labs(fill = "Verhältnis Ca/P in mol", x = "Phosphor-Konzentration (PO4-P STD) [mg/l]", y = "Calciumhydroxid-Konzentration [mg/l]") +  
scale_fill_gradient(low = "lightblue", high = "darkblue") +  
coord_fixed()+  
theme_bw()
```

Phosphor-Calcium-Verhältnis

```
data <- read.delim("Phosphor_Calcium_original.csv", sep=";", dec=".", head=TRUE)
```

```
data
```

```
#Wert! in NA umwandeln
```

```
data$ph_ca_ratio <- data$phosphate / data$calcium
```

```
data[data == "#WERT!"] <- NA
```

```
data$po4_conc <- data$po4_conc * 2
```

```
# Heatmap
```

```
ggplot(data, aes(x = factor(po4_conc), y = factor(caoh2_conc), fill = ph_ca_ratio)) +
```

```
geom_tile() +
```

```
geom_text(aes(label=round(ph_ca_ratio,2)),color = "white")+  
labs(fill = "Verhältnis P/Ca", x = "Phosphor-Konzentration (PO4-P STD) [mg/l]", y = "Calciumhydroxid-Konzentration [mg/l]") +  
scale_fill_gradient(low = "lightblue", high = "darkblue")+ coord_fixed()+  
theme_bw()
```

Prozentuale Phosphorausfällung

```
data <- read.delim("Phosphor_Calcium_original.csv", sep=";", dec=".", head=TRUE)
```

```
po4 <- P + 4 * O # g/mol
```

```
P/po4 # 32% p in po4
```

```
data$pkonz <- data$phosphate * 0.32
```

```
data$po4_conc <- data$po4_conc * 2
```

```
data$phosphate[is.na(data$phosphate)] <- 0
```

```
data$pkonz[is.na(data$pkonz)] <- 0
```

```
heatmap <- data %>%
```

```
  mutate(p_eff = (1 - (pkonz / po4_conc))*100,
```

```
         po4_conc_cat = as.factor(po4_conc),
```

```
         caoh2_conc_cat = as.factor(caoh2_conc)) %>%
```

```
mutate(p_eff = replace(p_eff, is.nan(p_eff), 0)) %>%  
ggplot(aes(po4_conc_cat, caoh2_conc_cat, fill = p_eff, label = round(p_eff,2))) +  
geom_tile() +  
geom_text(color = "white") +  
labs(fill = "Präz. Eff.",  
      x = "Phosphor-Konzentration (PO4-P STD) [mg/l]",  
      y = "Calciumhydroxid-Konzentration [mg/l]") +  
theme_bw() +  
scale_fill_gradient(low = "lightblue", high = "darkblue")+ coord_fixed()  
print(heatmap)
```

Anhang 4: Gesamtphosphor Probentabelle Schlamm, RvF und RnF

Datum	ID	PO4-P messung mg/l
SL_20.10.23_4	1	8.95
SL_21.10.23_4	2	7.24
SL_22.10.23_4	3	12.6
SL_23.10.23_4	4	6.61
SL_24.10.23_4	5	19.1
SL_25.10.23_4	6	2.64
SL_26.10.23_4	7	15.8
SL_27.10.23_2	8	20.5
SL_29.10.23_2	9	10
SL_31.10.23_2	10	16.1
SL_02.11.23_2	11	15.7
SL_04.11.23_2	12	8.05
SL_06.11.23_2	13	21.7
SL_08.11.23_2	14	5.7
SL_10.11.23_2	15	21.5
SL_12.11.23_2	16	23.2
SL_14.11.23_2	17	15.7
SL_16.11.23_2	18	19.8
SL_18.11.23_2	19	16.7
SL_20.11.23_2	20	20.4
SL_22.11.23_2	21	20.4
SL_24.11.23_2	22	7.67

RnF_04.11.23	24	0.657
RvF_04.11.23	23	0.875
RnF_08.11.23	25	0.668
RvF_08.11.23	26	0.866
RnF_12.11.23	27	2.03
RvF_12.11.23	28	2.05
RnF_18.11.23	29	0.852
RvF_18.11.23	30	1.38
RnF_24.11.23	31	1.28
RvF_24.11.23	32	2.04

Anhang 5: Auswertung Hauptversuch

Datum	futetr t1	futter t2	total futter	SW_phosphat_po4	nullpunkt_korr_SW	SW_phosphat_gesamt	SL_IC_phosphat-Gesamt	RnF_phosph	RnF_gesamtphosphor	RvF_Phosp	RvF_gesamt
19.10.2023	183	1470	1653	0.7803	0.6227	0.2031	0.0441				
20.10.2023	0	1859	1859	0.7544	0.5967	0.1946	0.0577				
21.10.2023	0	1885	1885	0.7992	0.6418	0.2093	0.0441				
22.10.2023	0	1911	1911	0.7548	0.5971	0.1947	0.0000				
23.10.2023	681	1938	2619	0.9283	0.7714	0.2516	0.0000				
24.10.2023	684	1965	2649	1.0245	0.8681	0.2831	0.2240				
25.10.2023	687	1993	2680	1.1031	0.9470	0.3088	0.3088				
26.10.2023	921	2020	2941	1.3024	1.1474	0.3742	0.3903				
27.10.2023	463	2049	2512	1.4940	1.3399	0.4369	0.3665				
28.10.2023	464	2077	2542	2.8001	2.8001	0.9131	0.2172				
29.10.2023	466	2106	2572	3.1142	3.1142	1.0155	0.2511				
30.10.2023	467	2136	2603	1.9860	1.8342	0.5981	0.3020				
31.10.2023	469	2166	2635	2.2890	2.1386	0.6974	0.3801				
01.11.2023	470	2196	2666	2.5142	2.3650	0.7712	0.3699				
02.11.2023	707	2227	2934	2.5816	2.4326	0.7933	0.2986				
03.11.2023	710	2258	2968	2.6152	2.4664	0.8043	0.3156				
04.11.2023	714	2290	3003	3.1305	2.9842	0.9731	0.3699				
05.11.2023	717	2322	3039	3.3791	3.2339	1.0546	0.3903				
06.11.2023	720	2354	3074	5.0473	4.8284	1.5745	0.4038	0	0	0	0
07.11.2023	723	2387	3111	5.9393	5.7271	1.8676	0.4717	0	0	0	0
08.11.2023	727	2421	3147	6.1767	5.9663	1.9456	0.4378	0	0	0	0
09.11.2023	730	2455	3184	6.2697	6.0599	1.9761	0.3190	0	0	0	0
10.11.2023	733	2489	3222	6.4885	6.2804	2.0480	0.4276	0	0	0	0
11.11.2023	736	2524	3260	6.9717	6.7672	2.2068	0.4989	6.7776	2.2102	0	0
12.11.2023	740	2559	3299	7.3000	7.0980	2.3147	0.6787	7.3518	2.3974	3.7237	1.2143
13.11.2023	0	0	0	3.4759	3.2453	1.0583	0.7263	0	0	0	0
14.11.2023	0	0	0	4.4299	4.2064	1.3717	0.7873	0	0	0	0

ZHAW LSFM, Bachelorarbeit, Johanna Fink

15.11.2023	135	3520	3655	4.5992	4.3770	1.4273	0.8688	0	0	0	0
16.11.2023	135	3569	3704	7.4115	7.2103	2.3513	0.9910	0	0	0	0
17.11.2023	135	3360	3496	7.6800	7.4808	2.4395	1.2557	0	0	0	0
18.11.2023	135	3404	3540	7.5189	7.3185	2.3866	1.2115	0	0	0	0
19.11.2023	136	3448	3584	7.8782	7.6805	2.5046	0.3054	0	0	0	0
20.11.2023	136	3493	3629	4.6240	4.4019	1.4355		0	0	0	0
21.11.2023	272	3539	3811	5.1691	4.9511	1.6146		0	0	0	0
22.11.2023	273	3585	3857	6.3791	6.1702	2.0121		0	0	0	0
23.11.2023	273	3631	3905	8.6339	8.4419	2.7529		0	0	0	0
24.11.2023	686	3678	4364	7.3640	7.1625	2.3357		0	0	0	0
25.11.2023	690	3726	4417	9.3339	9.1471	2.9829		0	0	0	0
26.11.2023	695	3775	4470	5.9125	5.7000	1.8588		0	0	0	0
27.11.2023	1120	3824	4944	8.0578	7.8615	2.5636		0	0	0	0
28.11.2023	1133	3874	5006	5.4066	5.1903	1.6926		0	0	0	0

Anhang 6: Berechnung Fracht

SW_phosphat_gesamt (mg/L)	g/L	Abfluss L/d	Fracht g/d	fischfutter kg/d	Fracht in g/kg FF
0.203055989	0.00020306	902	0.1831565	1.653	0.110769312
0.194571756	0.00019457	656	0.12763907	1.859	0.068670943
0.20927776	0.00020928	1230	0.25741165	1.885	0.136577642
0.19471316	0.00019471	820	0.15966479	1.911	0.083545415
0.251557524	0.00025156	164	0.04125543	2.619	0.015751714
0.283090592	0.00028309	984	0.27856114	2.649	0.105145055
0.308826101	0.00030883	164	0.05064748	2.680	0.01889907
0.374154699	0.00037415	328	0.12272274	2.941	0.04172767
0.436938027	0.00043694	164	0.07165784	2.512	0.028528823
0.913107135	0.00091311	246	0.22462436	2.542	0.088370744
1.015543374	0.00101554	164	0.16654911	2.572	0.064746721
0.598138464	0.00059814	246	0.14714206	2.603	0.056523419
0.697403996	0.0006974	246	0.17156138	2.635	0.065120787
0.771216828	0.00077122	246	0.18971934	2.666	0.071156186
0.793275835	0.00079328	246	0.19514586	2.934	0.066508851
0.804305339	0.00080431	164	0.13190608	2.968	0.044435368
0.973141586	0.00097314	246	0.23939283	3.003	0.079709848
1.054590228	0.00105459	164	0.1729528	3.039	0.05691914
1.574533181	0.00157453	246	0.38733516	3.074	0.125991318
1.867595798	0.0018676	164	0.30628571	3.111	0.09846831
1.945610152	0.00194561	246	0.4786201	3.147	0.152079216
1.976137508	0.00197614	410	0.81021638	3.184	0.254438196
2.048046391	0.00204805	328	0.67175922	3.222	0.208492521
2.206788642	0.00220679	246	0.54287001	3.260	0.166518116
2.314651966	0.00231465	246	0.56940438	3.299	0.172611018

g/L Sschlamm	Fracht g/d
0.00895	8.0729
0.00724	4.74944
0.0126	15.498
0.00661	5.4202
0.0191	3.1324
0.00264	2.59776
0.0158	2.5912
0.0205	6.724
0.01	1.64
0.0161	3.9606
0.0157	2.5748
0.00805	1.9803
0.0217	5.3382
0.0057	1.4022
0.0215	5.289
0.0232	3.8048
0.0157	3.8622
0.0198	3.2472
0.0167	4.1082
0.0204	3.3456
0.0204	5.0184
0.00767	3.1447

ZHAW LSFM, Bachelorarbeit, Johanna Fink

1.058281673	0.00105828	246	0.26033729	0.000	#DIV/0!
1.37169586	0.0013717	328	0.44991624	0.000	#DIV/0!
1.427323487	0.00142732	246	0.35112158	3.655	0.096077661
2.351284793	0.00235128	328	0.77122141	3.704	0.208211713
2.439474932	0.00243947	246	0.60011083	3.496	0.171672052
2.386560849	0.00238656	246	0.58709397	3.540	0.165866503
2.504599958	0.0025046	328	0.82150879	3.584	0.229215563
1.435464115	0.00143546	328	0.47083223	3.629	0.129740866
1.614557936	0.00161456	410	0.66196875	3.811	0.173718677
2.012091949	0.00201209	492	0.98994924	3.857	0.256640184
2.75288912	0.00275289	492	1.35442145	3.905	0.346868883
2.335681922	0.00233568	492	1.14915551	4.364	0.263327129
2.982861868	0.00298286	246	0.73378402	4.417	0.166142164
1.858776784	0.00185878	492	0.91451818	4.470	0.204595816
2.563619513	0.00256362	328	0.8408672	4.944	0.170084582
1.69257229	0.00169257	328	0.55516371	5.006	0.110898079

Anhang 7: R plots Hauptversuch

Systemwasser:

```
# Daten aus CSV-Datei lesen
```

```
daten <- read.delim("Auswertung_R.csv", sep=";", dec=".", head=TRUE)
```

```
library(ggplot2)
```

```
library(dplyr)
```

```
str(daten)
```

```
# Daten vorbereiten
```

```
daten$Datum <- as.Date(daten$Datum, format = "%d.%m.%Y") # Stellen Sie sicher, dass das Datum als Datum erkannt wird
```

```
daten$Systemwasser <- as.numeric(daten$Systemwasser) # Stellen Sie sicher, dass die Spalte numerisch ist
```

```
daten$Reaktor_vor_Filter <- as.numeric(daten$Reaktor_vor_Filter) # Stellen Sie sicher, dass die Spalte numerisch ist
```

```
# Effizienz berechnen
```

```
daten$Effizienz <- (1 - daten$RvF / daten$SW) * 100
```

```
ggplot(daten, aes(x = Datum)) +
```

```
  geom_point(aes(y = SW, color = "Systemwasser"), size = 1) +
```

```
  geom_point(aes(y = RvF, color = "IPR vor Filtration"), size = 1) +
```

```
  geom_line(aes(y = SW, color = "Systemwasser"), linetype = "solid", size = 0.5) +
```

```
geom_line(aes(y = RvF, color = "IPR vor Filtration"), linetype = "solid", size = 0.5) +  
geom_text(aes(x = as.Date("2023-10-19"), y = 0.25, label = "Ohne Reaktor"),  
          hjust = 0, vjust = 0, angle = 90) +  
geom_text(aes(x = as.Date("2023-11-06"), y = 0.1, label = "Mit Reaktor"),  
          hjust = 0, vjust = 0, angle = 90) +  
labs(title = "Phosphor Konzentration von Systemwasser und Reaktor",  
      y = "PO4-P Konzentration [mg/L]") +  
theme_minimal() +  
theme(axis.text.x = element_text(angle = 45, hjust = 1))
```

#nur Systemwasser

```
ggplot(daten, aes(x = Datum)) +  
geom_line(aes(y = SW, color = "Systemwasser"), linetype = "solid", size = 0.5) +  
geom_text(aes(x = as.Date("2023-10-19"), y = 0.25, label = "Ohne Reaktor"),  
          hjust = 0, vjust = 0, angle = 90) +  
geom_text(aes(x = as.Date("2023-11-06"), y = 2, label = "Mit Reaktor"),  
          hjust = 0, vjust = 0, angle = 90) +  
labs(title = "Phosphor-Konzentration des Systemwassers",  
      y = "PO4-P Konzentration [mg/L]") +  
theme_minimal()
```

```
ggplot(daten, aes(x = Datum)) +  
  geom_line(aes(y = SW, color = "Systemwasser"), linetype = "solid", size = 0.5) +  
  geom_point(aes(y = SW, color = "Systemwasser"), size = 1) +  
  geom_text(aes(x = as.Date("2023-10-19"), y = 0.25, label = "Ohne Reaktor"),  
    hjust = 0, vjust = 0, angle = 90) +  
  geom_text(aes(x = as.Date("2023-10-26"), y = 0.5, label = "Mit Reaktor"),  
    hjust = 0, vjust = 0, angle = 90) +  
  labs(title = "Phosphor Konzentration von Systemwasser und Reaktor",  
    y = "PO4-P Konzentration [mg/L]") +  
  scale_y_continuous(breaks = seq(0, 3, by = 0.5)) +  
  theme_minimal()
```

Schlamm:

```
daten <- read.delim("Phosphorfracht_Schlamm.csv", sep=";", dec=".", head=TRUE)
```

```
data
```

```
mittelwert <- 8.29
```

```
data$Datum <- as.Date("2023-01-01") + data$Messung - 1
```

```
library(lubridate)
```

```
# Annahme: Die Spalte "Datum" in deinem Datensatz ist im Format "22.10.2023".
```

```
daten$Datum <- dmy(daten$Datum)
```

```
str(data)
```

```
data
```

```
# Plot erstellen
```

```
library(ggplot2)
```

```
ggplot(daten, aes(x = Datum, y = Fracht)) +
```

```
  geom_bar(stat = "identity", fill = "lightblue", color = "black") +
```

```
  geom_hline(yintercept = mittelwert, linetype = "dashed", color = "red") + # Linie für den Mittelwert
```

```
annotate("text", x = max(daten$Datum), y = mittelwert + 0.2, label = paste("Mittelwert =", mittelwert), color = "red", hjust = 1) +  
labs(title = "Phosphorfracht im Schlamm der Anlage",  
      x = "Datum",  
      y = "Phosphorfracht im Schlamm [g/kg Fischfutter]") +  
theme_minimal() +  
theme(axis.text.x = element_text(angle = 45, hjust = 1))
```

Vergleich RvF und RnF

```
# Daten
```

```
daten <- read.delim("RnF_RvF_gesamtphosphor.csv", sep=";", dec=".", head=TRUE)
```

```
# Daten
```

```
daten <- data.frame(Prozess = c("vor Filtration", "nach Filtration"), Wert = c(1.4422, 1.0974))
```

```
# Barplot
```

```
barplot(daten$Wert, names.arg = daten$Prozess, col = c("lightblue", "darkblue"),
```

```
      main = "Phosphorkonzentration im Reaktor vor und nach der Filtration", ylab = "PO4-P Konzentration [mg/L]", ylim = c(0, max(daten$Wert) + 0.2))
```

```
# Unterschiedswert
```

```
diff_value <- daten$Wert[2] - daten$Wert[1]
```

```
text(x = 1.6, y = daten$Wert[2] + 0.05, labels = sprintf("%.2f", diff_value), pos = 3, col = "black", cex = 2.2)
```

Reaktoreffizienz:

```
data$Datum <- as.Date(data$Datum, format = "%d.%m.%Y")
```

```
# Plot
```

```
par(mar = c(5, 4, 4, 4)) # Rand anpassen
```

```
plot(data$Datum, data$Fracht, type = "b", pch = 16, col = "blue", xlab = "Datum", ylab = "Fracht P (g/kg FF)", main = "Fracht P und Reaktoreffizienz", yaxt = "n")
```

```
axis(2, at = seq(0, 1, by = 0.1), col = "blue", col.axis = "blue", las = 1)
```

```
# Zweite Y-Achse
```

```
par(new = TRUE)
```

```
plot(data$Datum, data$Reaktoreffizienz, type = "b", pch = 17, col = "red", xlab = "", ylab = "", yaxt="n")
```

```
axis(4, at = pretty(data$Reaktoreffizienz), col = "red", col.axis = "red", las = 2)
```

```
mtext("Reaktoreffizienz (%)", side = 4, line = 3, col = "red")
```

```
# Legende
```

```
legend("topright", legend = c("Fracht P", "Reaktoreffizienz "), col = c("blue", "red"), pch = c(16, 17), cex = 0.7, inset = 0.75)
```

```
#Streudiagramm
```

```
# Daten laden und bereinigen
```

```
fracht_P <- c(0.768751901, 0.901225203, 0.927930504, 0.931492031, 0.954107543, 1.016031268, 1.053207876, NA, NA, 0.586229957, 0.952822503, 1.047478661, 1.012055371, 1.048940731, 0.593722684, 0.635979839, 0.782961212, 1.058232099, 0.803361832, 1.013737353, 0.624183576, 0.778344384, 0.507493951)
```

```
reaktoreffizienz <- c(100, 100, 100, 100, 100, 100, 47.53810082, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100)
```

```
# Daten zusammenführen
```

```
data <- data.frame(Fracht_P = fracht_P, Reaktoreffizienz = reaktoreffizienz)
```

```
# Streudiagramm erstellen
```

```
plot(data$Reaktoreffizienz, data$Fracht_P, pch = 16, col = "blue", xlab = "Reaktoreffizienz (%)", ylab = "Fracht P (g/kg FF)", main = "Ausfalleffizienz vs. Fracht P")
```

```
# Durchschnittliche Fracht P für 100% Effizienz hinzufügen
```

```
durchschnitt <- mean(data$Fracht_P[data$Reaktoreffizienz == 100], na.rm = TRUE)
```

```
abline(h = durchschnitt, col = "red", lty = 2)
```

```
text(100, durchschnitt + 0.02, paste("Durchschnittliche Fracht P bei 100% Effizienz:", round(durchschnitt, 4)), col = "red", pos = 2)
```