



Dr.-Ing. Eduard Rott

Elimination von Phosphor aus Industrieabwässern

Bis zu 14.000 Tonnen europäischer phosphonathaltiger Industrieabwässer gelangen pro Jahr in die Vorfluter. Technologische Verfahren können den Eintrag mindern, aber wie ist deren Wirksamkeit?

Im Rahmen der Dissertation wurden Untersuchungen möglicher Verfahren (u. a. Fe^{III} , Al^{III} , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, UV/ Fe^{II} , $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/ $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$) zur Elimination von Phosphor aus phosphonathaltigen Industrieabwässern in Laborversuchen mit Reinstwasser sowie Abwässern durchgeführt. Untersucht wurden die mengenmäßig wichtigsten und in der Industrie eingesetzten komplexbildenden Phosphonate PBTC, HEDP, NTMP, EDTMP und DTPMP.

Charakteristik der Phosphonate

Phosphonate sind biologisch kaum abbaubar, unterliegen in Gewässern aber trotz ihrer Stabilität abiotischen Abbaumechanismen, sodass ein Beitrag an der Eutrophierung von Gewässern nicht ausgeschlossen werden kann. Phosphonate werden mit dem Eintrag der aus ökotoxikologischer Sicht bedenklichen Abbauprodukte Glyphosat und AMPA

Weshalb haben Sie sich um den Nachwuchspreis beworben?

„Ich habe eine Vision: In naher Zukunft soll es keine Einträge anthropogener Phosphorverbindungen mehr in Gewässer geben. Ein wichtiger Baustein dafür war meine Dissertation. Die Erlangung des Preises wäre eine bedeutende Stütze zur Verwirklichung dieser Vision.“



Ferner können sie die Phosphatfällung auf Kläranlagen durch Komplexbildung negativ beeinflussen /9/. Phosphonate werden der nicht hydrolysier- und fällbaren Phosphorfraktion zugeordnet, die seit Beginn der 1980er Jahre, also zeitgleich mit dem Beginn der industriellen Verwendung von Phosphonaten, vermehrt in Abläufen deutscher Kläranlagen nachgewiesen wird /10/. Phosphorhaltige Abwasserinhaltsstoffe, deren Elimination von Kläranlagenbetreibern nur unzureichend gesteuert werden kann oder die den Kläranlagenbetrieb sowie die Einhaltung von P-Grenzwerten negativ beeinflussen, müssen folglich dezentral am Anfallort noch vor der Indirekteinleitung in die öffentliche Kanalisation eliminiert werden. Eine solche Stoffgruppe stellen Phosphonate dar.

Beschreibung phosphonathaltiger Abwässer

Phosphonathaltige Industrieabwässer können vereinfacht in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen sind das meist klare, organisch nur gering belastete Konzentrate mit einer in der Regel hohen Wasserhärte. Zum anderen gibt es organisch belastete Abwässer, beispielsweise aus industriellen Spülprozessen oder der Papier- und Textilindustrie.

Für die Versuche wurden Membrankonzentrat, Kühlwasser eines Kühlturms, Papiermaschinenabwasser, Bleichflottenabwasser eines Textilveredlers und Phosphonatproduktionsabwasser bezogen.

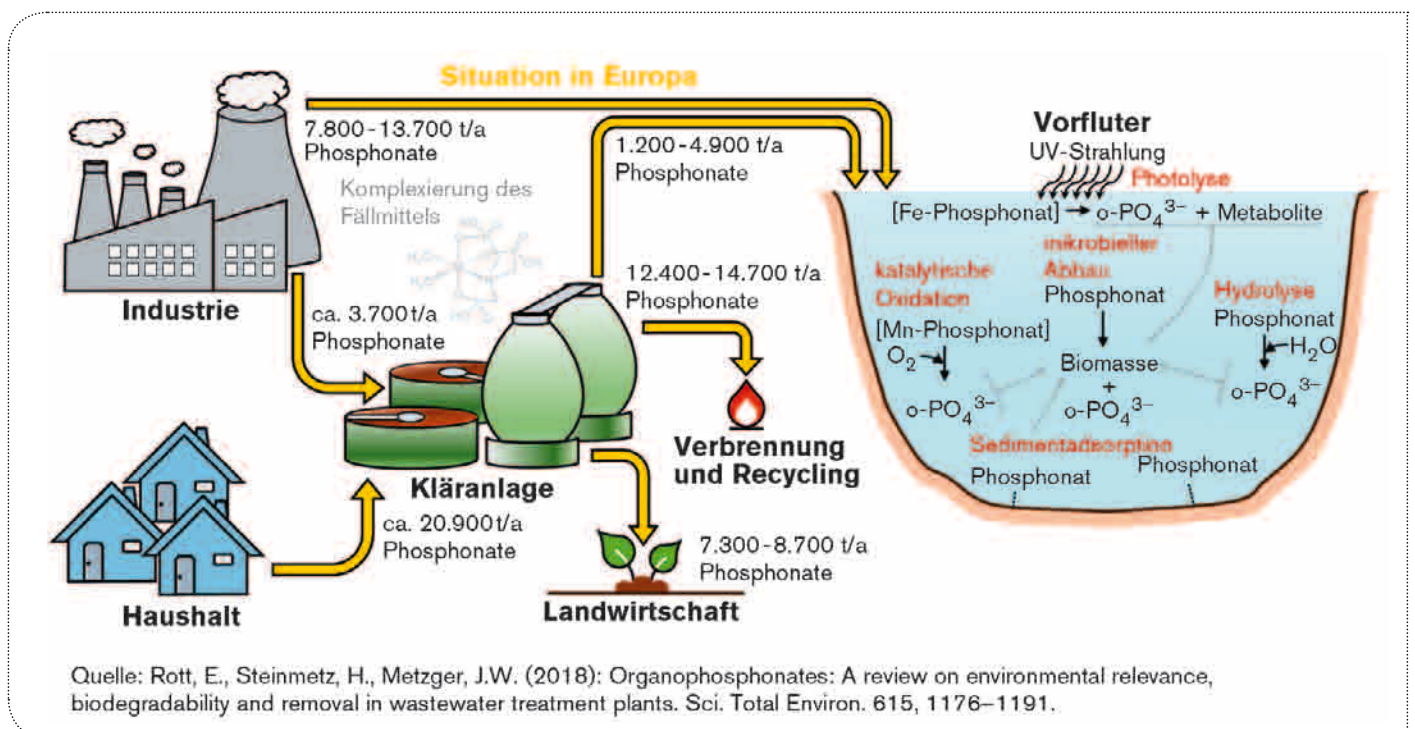


Bild 1 Phosphonatfrachten von Direkt- und Indirekteinleitern sowie kommunalen Kläranlagen in Europa basierend auf Daten aus den Jahren 2012 und 2013 sowie Vorliegen, Abbau- und Adsorptionswege von Phosphonaten in natürlichen Gewässern.

Durchgeführte Untersuchungen und Ergebnisse

In Versuchen zur Elimination von Phosphonaten mittels Fällung/Flockung konnte aufgezeigt werden, dass im Vergleich zu in mit Phosphonaten aufgestocktem Reinstwasser in Konzentraten eine 80-prozentige Gesamt-P-Elimination bei ähnlichen bis wesentlich niedrigeren Flockungsmittelkonzentrationen bevorzugt bei pH 5,5–7,0 erfolgte ($\beta = 4-8$); ($\beta =$ molares Verhältnis von der dosierten Metallkonzentration zur Konzentration des Gesamtphosphors in der Rohprobe). Diese verbesserte Elimination ist auf die zusätzliche Adsorption von Ca^{II} an der Metallhydroxidoberfläche zurückzuführen, wodurch sich die Oberflächenladung mehr in die positive Richtung verschiebt und dadurch die Adsorption der negativ geladenen Phosphonate in Form von ternären Ca^{II} -Phosphonat-Oberflächen-Komplexen /11/ erleichtert wird. Bei organisch belasteten Industrieabwässern erfolgten die Flockenbildung und die damit einhergehende Gesamt-P-Elimination (>90 %) aufgrund von Komplexbildung erst oberhalb einer bestimmten Flockungsmittelkonzentration, die je nach Abwasser sehr stark variierte ($\beta = 0,6-86$). Zur Entgegenwirkung dieses störenden Einflusses der Komplexbildung stellten sich bei organisch belasteten Abwässern pH-Werte < 5,5 als geeignet heraus. Bei vier von fünf untersuchten Abwässern ähnelten sich die für eine mindestens 80-prozentige Gesamt-P-Elimination erforderlichen β -Werte sowohl für Fe^{III} als auch für Al^{III} sehr. Die Tatsache, dass $\text{Al}(\text{OH})_3$ erst bei weitaus höheren pH-Werten (pH 4,3–4,8) ausfällt als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH 1,8–2,5), stellte sich allerdings als erheblicher Nachteil für das Flockungsmittel Al^{III} heraus. Ferner erwies sich die Fällung mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ für Konzentrate als ein probates Mittel zur Gesamt-P-Elimination und gleichzeitigen Enthärtung.

Nahezu vollständige Gesamt-P-Elimination

Es wurde gezeigt, dass die Abbaubarkeit von insbesondere stickstofffreien Phosphonaten (PBTC, HEDP) durch UV/ Fe^{II} (Phosphonate werden in Form von Fe-Komplexen durch UV-Licht abgebaut) bei einem spezifischen Energieverbrauch von 6 kWh/m³ maßgeblich vom pH-Wert abhängt. Für die Oxidation von Aminophosphonaten (NTMP, EDTMP, DTPMP) sind UV-Strahler mit wesentlich größeren Leistungen erforderlich. So empfiehlt sich das UV/ Fe^{II} -Verfahren insbesondere für die Behandlung von Kühlabwässern, die stickstofffreie Phosphonate, wenig Trübstoffe, keine neben den Phosphonaten parallel vorliegenden Komplexbildner und eine möglichst niedrige CSB-Konzentration aufweisen. Hohe Phosphonatkonzentrationen stellen keinen erheblichen Nachteil dar, da das Eisen im UV/ Fe^{II} -Verfahren ka-

Tab. 1 Anwendermatrix zur Elimination von Phosphor aus phosphonathaltigen Industrieabwässern

	Fällung/Flockung		Fe-Photolyse	Fenton	Photo-Fenton
	$\text{Fe}^{III}, \text{Al}^{III}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{NaOH}$	UV/ Fe^{II}	$\text{Fe}^{II}/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ $\text{Fe}^{II}/\text{H}_2\text{O}_2$
CSB	–	–	–	+	+
Trübung	0	0	–	0	–
Gesamthärte	++	+++	–	+	+
Carbonathärte	- oder +	+++	0	–	–
Phosphonat-Konz.	–	–	+++	+	+
PBTC, HEDP	0	0	+++	++	+++
Aminophosphonate	–	–	0	+	++

Skala: ---, --, -, 0, +, ++, +++, (von links nach rechts zunehmender Vorteil für das jeweilige Verfahren) Quelle: Eduard Rott

talytisch wirkt und somit unterstöchiometrisch zum Phosphonat dosiert werden kann. Der effizienteste Abbau in Reinstwasser erfolgte allerdings in der Regel durch UV/ $\text{Fe}^{II}/\text{H}_2\text{O}_2$. In organisch belasteten Abwässern wurden in einer einstündigen Reaktionsphase maximal 40 % des organisch gebundenen Phosphors mittels (Photo-)Fenton-Reagenz (3 kWh/m³) zu o-PO_4^{3-} umgesetzt. Zudem hatte UV-Strahlung bei einem spezifischen Energieverbrauch von 3 kWh/m³ keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamt-P-Elimination in diesen Abwässern. Trotz der unvollständigen Umsetzung des organisch gebundenen Phosphors zu o-PO_4^{3-} trat oberhalb einer bestimmten Fe^{II} - und H_2O_2 -Dosierkonzentration (Fe^{II} - H_2O_2 -Massenverhältnis > 0,09; 25–50 % der gemäß CSB stöchiometrisch erforderlichen H_2O_2 -Konzentration) bei allen organisch belasteten Abwässern letztendlich eine nahezu vollständige Gesamt-P-Elimination ein. Die effizientesten Gesamt-P-Eliminationsgrade wurden gemäß folgender Durchführung erzielt: Reaktion (pH 2,5) → Sedimentation (sauer) → Neutralisation des Überstands → Sedimentation (neutral). Für H_2O_2 -haltige Teilstromabwässer aus Bleichprozessen der Textilindustrie erwies sich ferner die Dosierung von Fe^{II} zur Aktivierung des H_2O_2 als probates Mittel zur Gesamt-P-Elimination. Für organisch belastete Abwässer empfehlen sich im Prinzip nur das Fällungs-/Flockungsverfahren mittels Fe^{III} und das Fenton-Verfahren. Der größere Aufwand des Fenton-Verfahrens ist allerdings nur dann zu betreiben, wenn der Aufschluss des Phosphonats und nicht lediglich die Elimination des Gesamt-P angestrebt wird.

Anwendermatrix und Leitfaden entwickelt

Auf Basis von Versuchsergebnissen und Erkenntnissen aus der Literatur wurde für die Industrie eine Anwendermatrix entwickelt, die maßgebliche Entscheidungskriterien für die Wahl eines an die jeweilige Abwassersituation (Wasserhärte, organische Belastung, Art des Phosphonats usw.) angepassten Abwasserreinigungsverfahrens zusammenfasst und bewertet.

Ferner sind in einem Leitfaden Vorschläge zur verfahrenstechnischen Umsetzung der untersuchten Verfahren wiedergegeben (Reihenfolge der Prozessschritte, Art und Konzentration der einzusetzenden Chemikalien, pH-Wert usw.).

LITERATUR

- /1/ H. Bachus, Textilveredlung, Melliand Textilberichte 2003, 3, 202–204.
- /2/ J. Steber, P. Wierich, Chemosphere 1986, 15, 929–945.
- /3/ B. Nowack, A.T. Stone, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 4759–4765.
- /4/ E. Matthijs, N.T. de Oude, M. Bolte, J. Lemaire, Water Res. 1989, 23, 845–851.
- /5/ D. Schowanek, W. Verstraete, Appl. Environ. Microbiol. 1990, 56, 895–903.
- /6/ H. Studnik, S. Liebsch, G. Forlani, D. Wiecek, P. Kafarski, J. Lipok, N. Biotechnol. 2015, 32, 1–6.
- /7/ J. Klinger, F. Sacher, H.J. Brauch, Vom Wasser 2000, 94, 149–159.
- /8/ F. Bordas, A.C.M. Bourg, Aquat. Geochem. 1998, 4, 201–214.
- /9/ H. Wenger-Oehn, S. Salzmann, J. Gugg-Salzmann, KA – Abwasser, Abfall 2005, 52, 1252–1257.
- /10/ A. Grohmann, B. Horstmann, UBA-Forschungsbericht 102 063 22 UFA-FB 89-018 1989.
- /11/ B. Nowack, A.T. Stone, Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 3627–3633.

BETREUER DER ARBEIT

- Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz (Technische Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung)
 Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Rosenwinkel (Leibniz Universität Hannover, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik)
 Prof. Dr. rer. nat. habil. Jörg Metzger (Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft)

KONTAKT

Dr.-Ing. Eduard Rott
 Universität Stuttgart
 Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
 Bandtäle 2 · 70569 Stuttgart
 E-Mail: eduard.rott@isw.uni-stuttgart.de