



Untersuchungen zur Elimination von Phosphonaten und ortho-Phosphat aus Abwasser mithilfe metallhaltiger Filtermaterialien

Die erheblichen Anstrengungen zur Senkung der Nährstoffeinträge in die Oberflächengewässer, die im Rahmen der Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie notwendig werden, werden eine detailliertere Betrachtung der Phosphoremissionen erfordern, da nur so die wassergütewirtschaftlichen Ziele mit größtmöglicher Effizienz erreicht werden können. Mengenmäßig relevant ist die Stoffgruppe der Phosphonate, welche in verschiedenen Branchen wie der Textil- sowie Papierindustrie als Bleichmittelstabilisatoren, bei der Trinkwasseraufbereitung als Antiscalant oder zur Härtestabilisierung von Kühlwasser eingesetzt werden. Phosphonate sind in einem weiten pH-Bereich stabil und sehr persistent gegenüber thermischer und biologischer Zersetzung.

Phosphonate stehen im Verdacht langfristig zur Eutrophierung von Gewässern beizutragen. So besteht durch UV-Strahlung des Sonnenlichts beispielsweise die Möglichkeit des steten Zerfalls zu mikrobiologisch verfügbaren Phosphaten. Das Überangebot von Phosphat ist ein wesentliches Merkmal ökologisch nicht mehr im Gleichgewicht befindlicher Gewässer. Phosphat ist somit eine wichtige Zielsubstanz in Hinsicht auf die nachhaltige Verbesserung des ökologischen Zustands von Gewässern.

Phosphonate können bei Einsatz von Eisensalzen aus Abwasser durch Flockung eliminiert werden. Prinzip ist hierbei die Überführung des Metalls in schwer lösliche Eisenhydroxide. Diese polaren Flocken mit einer relativ großen spezifischen Oberfläche dienen als Adsorbens für die negativ geladenen Phosphonate. Das Flockungsverfahren kann im Wesentlichen zwei Nachteile haben. So können abhängig vom Abwasser Schlammvolumen von bis zu 30 % des Probenvolumens eintreten (eigene Untersuchungen). Dieser Schlamm muss aufwendig in einer weiteren Sedimentations- oder Filterstufe abgetrennt, weiterbehandelt und entsorgt werden. Ferner können speziell bei Abwässern mit niedriger Wasserhärte im Abwasser enthaltene Phosphonate das zugegebene Eisen komplexbinden und somit eine Flockenbildung verhindern. Dieser Effekt kann durch erhöhte Flockungsmitteldosierungen kompensiert werden, dies führt jedoch zu erhöhten β -Werten (molares Verhältnis aus dosiertem Flockungsmittel zum Phosphor im Abwasser). Für phosphonathaltiges Papiermaschinenabwasser wurde in eigenen Versuchen sogar ein Flockungsmittelschwellenwert festgestellt, der so hoch war, dass er nicht auf die Inhibierung durch Komplexbindung des Phosphonats selbst zurückgeführt werden konnte. Letztere Beobachtung zeigt, dass aufgrund der komplexen Abwassermatrix daher nur eine sehr schwierige Kontrolle über die optimale Eisendosierung vorliegen kann.

Eine mögliche Alternative, die die relativ hohe Adsorptionsaffinität von Phosphonaten an metallhaltigen Oberflächen ausnutzt, könnte die Verwendung von metallhaltigen Filtern

sein. Solche Filter können aus reinen Metalloxiden bestehen, welche oft als feines Pulver verfügbar sind. Um die Verwendung solcher Pulver in der Abwasserbehandlung zu vermeiden, wurden verschiedene Methoden entwickelt, um beispielsweise Sand mit Metalloxydoberflächen zu beschichten. Diese Verfahren beruhen im Grunde auf der Suspension von gründlich gewaschenem Sand in einer Fe(III)-Lösung bei eventueller Zugabe von NaOH. Diese Suspension wird mehrere Stunden bei hoher Temperatur erhitzt und im Anschluss daran mehrmals gewaschen. Ferner sind Eisenhydroxid-Filter im Handel erhältlich (z. B. FerroSorp® von HegoBiotec), die in der Aufbereitung von Abwässern und Rohwässern Verwendung finden, sowie bereits Untersuchungen von Nowack und Stone (1999a, 1999b, 2006) zur Elimination von Phosphonaten an Goethit durchgeführt worden.

Dieses Vorhaben hat die Erforschung von bisher eher vernachlässigten Filtermaterialien zur Elimination von umweltrelevanten phosphorhaltigen Verbindungen zum Ziel. Hierzu zählen insbesondere ortho-Phosphat und die mengenmäßig wichtigsten Phosphonate PBTC, HEDP, NTMP, EDTMP und DTPMP. Mit dem vorangegangenen von der Willy-Hager-Stiftung geförderten Vorhaben „Entwicklung von technischen Verfahren zur Elimination von Phosphonaten unter Berücksichtigung der spezifischen Abwassermatrix“ (ebenfalls am ISWA) liegt somit ein nahezu vollständiges Spektrum möglicher Verfahren (Fällung/Flockung, (Photo-)Fenton, UV/Fe(II), Filtration) für die Elimination dieser Verbindungen mit Berücksichtigung der von Branche zu Branche unterschiedlichen Randbedingungen vor.

Die technische Anwendbarkeit von Filtermaterialien hängt neben der Adsorptionskapazität für die umweltrelevanten Phosphorverbindungen sehr stark von deren Abriebfestigkeit, Reaktivier- und Regenerierbarkeit, also ihrer Eigenschaft als langlebiges Sorbens, ab. In den Versuchen wird daher nicht nur anhand von Adsorptionsisothermen getestet, wie viel Beladungskapazität die Filter in Bezug auf die angesprochenen Verbindungen haben. Ebenso werden Langzeittests in Labormaßstabs- und Halbertechnikversuchen mit kontinuierlich und im Kreislauf betriebenen Filtersäulen mit regelmäßigen Rückspülereignissen, angewendet auf reale Abwässer, durchgeführt. Erst diese detaillierte Betrachtung entscheidet über die technische sowie ökonomische Praktikabilität des Verfahrens.

Mittelgeber:
Willy-Hager-Stiftung
Ansprechpartner:
Dipl.-Ing. Ralf Minke, AOR Dr.-Ing. Eduard Rott
Projektlaufzeit
08/2016 – 07/2018