

Dr.-Ing. Tobias David Reinhardt

Adsorptive Entfernung von Phosphonaten aus Membrankonzentraten

Phosphonate werden u. a. in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Sie gelangen über den Abwasserstrom in Gewässer, was z. B. deren Eutrophierung fördern kann. Es hat sich gezeigt, dass granuliertes Eisenhydroxid ein geeignetes Adsorbens zur Phosphonat- und ortho-Phosphatelimination aus Membrankonzentrat ist.

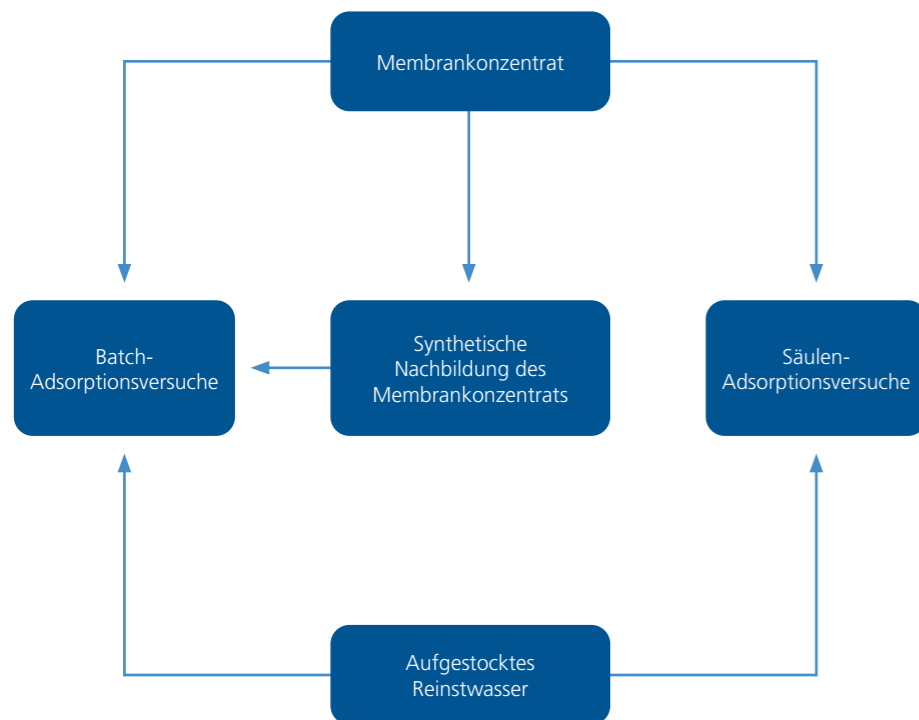


Bild 1 Überblick über den Versuchsablauf und die verwendeten Lösungen
Quelle: Reinhardt

Phosphonate werden als Komplexbildner in diversen Industriezweigen, in Kühlwassersystemen und in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt und verhindern oder verzögern die Bildung von Ausfällungen. Der Verbrauch dieser Additive hat in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen und sie werden in der Regel über den Abwasserstrom entsorgt. Dies kann zur Eutrophierung von Gewässern beitragen, da sie langfristig in der aquatischen Umwelt zu ortho-Phosphat abgebaut werden können. Außerdem haben sie eine hohe Adsorptionsaffinität, was zu einer starken Akkumulation in Gewässersedimenten führt. Das Erreichen der Adsorptionskapazität der Sedimente könnte zukünftig zu einem deutlichen Anstieg der Phosphonatkonzentrationen in Gewässern führen.

Verfahren zur Behandlung von phosphonathaltigem Membrankonzentrat

Die Adsorption an geeignete Filtermaterialien wie Eisen(hydr)oxid ist eine Möglichkeit zur Behandlung von phosphonathaltigem Membrankonzentrat aus der Trinkwasseraufbereitung. In publizierten Studien zur Adsorption von Phosphonaten an granuliertem Eisenhydroxid (GEH) fehlen jedoch Untersuchungen zur Materialstabilität, Regenerierbarkeit und Anwendung auf reale Abwässer in Festbetsäulen. Außerdem können die in der (Abwasser-)Matrix vorhandenen Ionen einen großen Einfluss auf die Adsorption von Phosphorverbindungen haben. Ziel dieser Arbeit war es, die Adsorption von or-

tho-Phosphat und insbesondere Phosphonaten an GEH zu untersuchen, um den Adsorptionsprozess zu verstehen und auf die Behandlung von Phosphonaten im Membrankonzentrat anzuwenden, mit dem übergeordneten Ziel, den Phosphor-Eintrag in Gewässer zu vermindern. Dazu wurden zunächst Batchversuche mit phosphonat-aufgestocktem Reinstwasser durchgeführt und dadurch weitergehende Experimente in Festbetsäulen mit dem Membrankonzentrat einer Trinkwasseraufbereitungsanlage vorbereitet.

In dieser Arbeit wurden zunächst vier verschiedene GEH in Batchversuchen untersucht, um deren Adsorptionskapazitäten miteinander zu vergleichen. Es zeigte sich, dass die maximale Beladung bei einer Ausgangskonzentration von 1 mg/L NTMP-P und bei einer Temperatur von 5 °C im Vergleich zur Beladung bei 20 °C um > 40 % auf lediglich ~7 mg P/g abfiel. Niedrige Abwassertemperaturen sollten daher bei einem Einsatz von GEH zur Phosphonat-Adsorption vermieden werden. Die Adsorptionskapazität des GEH nahm bei allen sechs untersuchten Phosphonaten mit steigendem pH-Wert ab (z. B. 80 % NTMP-Elimination bei pH 4 und 25 % bei pH 12). Mit steigender Molekülgröße und Anzahl an Phosphonatgruppen



Warum habe ich mich um den Nachwuchspreis beworben?

„Wissenschaftliche Ergebnisse müssen verbreitet werden. Durch die Vorstellung meiner Dissertation im Rahmen des Nachwuchspreises Deutsche Wasserwirtschaft kann ich ein großes Fachpublikum auf die Möglichkeiten der Entfernung von Phosphonaten aufmerksam machen.“

sank die Adsorptionskapazität des GEH. In fünf Adsorptions-/Desorptionszyklen konnte nachgewiesen werden, dass eine Regeneration des GEH mit 1 M Natronlauge (NaOH) möglich ist.

Umfangreiche experimentelle Arbeiten

In weiteren Batchversuchen wurde der Einfluss von zusätzlich anwesenden Ionen auf die Elimination von Phosphonaten und ortho-Phosphat untersucht. Besonderer Fokus lag dabei auf dem Einfluss von Ca^{II} und es wurde festgestellt, dass dieses eine wesentliche Rolle im Adsorptionsprozess spielt und bei bestimmten Calcium-Phosphonat-Verhältnissen Ausfällungen verursachen kann. Weitere Untersuchungen mit DTPMP-haltigem Membrankonzentrat zeigten, dass der Einfluss von Nitrat- und Sulfationen auf die Adsorptionsvorgänge vernachlässigbar war, (Hydrogen-)Carbonationen jedoch in Konkurrenz zur Adsorption von Phosphonaten und ortho-Phosphat standen. Unter Anwesenheit von Ca^{II} bei pH > 8 und Mg^{II} bei pH > 10 wurde die Fällung zum relevanten Eliminationsprozess. Eine softwaregestützte Modellierung zur Berechnung von Speziation und Lösungsgleichgewichten zeigte, dass es sich dabei neben Calcium-DTPMP-Komplexen auch um anorganische Ausfällungen von Calcium, Magnesium und Phosphat handeln kann. Bei zusätzlicher Anwesenheit von (Hydrogen-)Carbonat kann es zu Ausfällungen von Calciumcarbonat und/oder Dolomit (CaMg(CO₃)₂) kommen. All diese Ausfällungen können die Phosphonat- sowie ortho-Phosphatkonzentrationen entweder durch direkte Fällung oder durch deren Adsorption an den Ausfällungen vermindern. Es ist davon auszugehen, dass sich das Membrankonzentrat aus Trinkwasseraufbereitungsanlagen durch seinen hohen Gehalt an Ca^{II} und Mg^{II} für die Adsorption an GEH anbietet, sofern potenzielle Ausfällungen den Adsorptions-/Desorptionsprozess nicht stören.

In Experimenten mit Festbetsäulen wurde anschließend die Anwendbarkeit von GEH zur Behandlung von Membrankonzentrat aus der Trinkwasseraufbereitung über bis zu 24 Zyklen hinweg untersucht. Untersuchungen mit phosphonataufgestocktem Reinstwasser und Membrankonzentrat

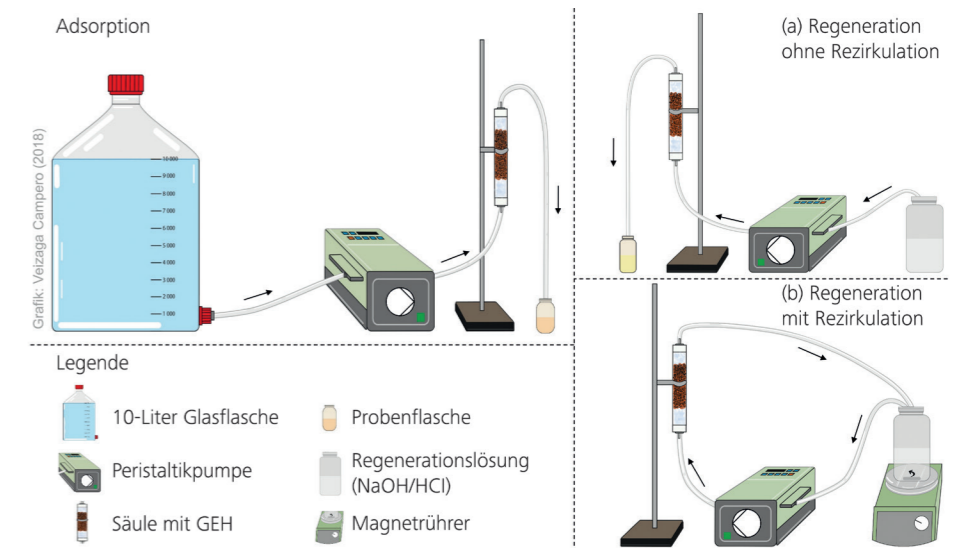


Bild 2 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus
Quelle: Reinhardt

wurden durchgeführt, um den Einfluss des pH-Wertes und verschiedener Regenerationsmethoden zu untersuchen. Experimente mit einer synthetischen Lösung zeigten, dass das GEH mit 1 M NaOH erfolgreich nahezu vollständig regeneriert werden konnte. Bei Untersuchungen mit Membrankonzentrat mit seinem Ausgangs-pH-Wert (pH ≈ 8) sank die Adsorptionseffizienz von ≥ 92 % in den ersten beiden Adsorptions-/Desorptionszyklen auf 29 % im achten Zyklus deutlich ab. Dies ist auf Ausfällungen von Calciumverbindungen an der Oberfläche des GEH zurückzuführen, die die Adsorptions-/Desorptionsprozesse stören. Ein zusätzlicher saurer Regenerationsschritt, um die störenden Ausfällungen wieder zu entfernen, ermöglichte eine kumulative Adsorptionseffizienz von > 95 % über 20 Adsorptions-/Desorptionszyklen. Die verwendete Salzsäure konnte dabei über den gesamten Zeitraum wiederverwendet werden, wenn deren pH-Wert durch eine Regelung stabil bei pH 2,5 gehalten wurde. Die Natronlauge des alkalischen Regenerationsschrittes konnte ebenfalls über alle Zyklen hinweg verwendet werden. Ein Austausch der Natronlauge konnte die Desorptionseffizienz jedoch erhöhen, die elektrische Leitfähigkeit konnte als Parameter für den Zeitpunkt ihres Austausches dienen. Ca^{II} wurde nur durch die saure Regeneration entfernt, während DTPMP und ortho-Phosphat nahezu aus-

schließlich in der alkalischen Regenerationslösung gefunden wurden. Die Rücklösung von Eisen aus dem Filtermaterial war vernachlässigbar.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass GEH ein geeignetes Adsorbens zur Elimination von Phosphonaten und ortho-Phosphat aus Membrankonzentrat aus der Trinkwasseraufbereitung ist. Durch die gezielte Behandlung von Membrankonzentrat kann der Phosphonateintrag in die Gewässer reduziert werden, womit sich ein Beitrag zum Umweltschutz und zum Erreichen der Ziele der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie leisten lässt. Ein überschlägiger Kostenvergleich zeigt, dass die Adsorption an GEH in Bezug auf die Kosten mit Fällungs-/Flockungsprozessen konkurrenzfähig ist, obwohl beim Adsorptionsprozess eine bessere Eliminationsseffizienz erreicht werden kann.

■ Dr.-Ing. Tobias David Reinhardt
DWA-Landesverband Baden-Württemberg
tobias_reinhardt@yahoo.de

Betreuer der Dissertation

PD Dr.-Ing. habil. Harald Schönberger (Universität Stuttgart)
Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz (RPTU Kaiserslautern-Landau)