

# Phosphat: Elimination und Rückgewinnung aus Abwasser und Rückhaltung in Sedimenten

D. Donnert, ITC

## Einleitung

Phosphorverbindungen stellen für Pflanzen essentielle Nährstoffquellen dar, welche im Wasser bereits in geringen Konzentrationen Sekundärprozesse auslösen, ein Vorgang, der als Eutrophierung bezeichnet wird und sich u.a. in einer unerwünschten Massentwicklung von Algen und Wasserpflanzen äußern kann. Dies führt dann zu Schlammablagerungen und Freisetzung von Faulgasen, wodurch die Qualität des Wasserkörpers beeinträchtigt und auch seine Nutzung zur Trinkwassergewinnung und als Naherholungsgebiet erschwert wird. Die Gefahr einer Eutrophierung betrifft besonders stehende oder langsam fließende Gewässer, wie z.B. Seen, Stauhaltungen und Trinkwassertalsperren [2; 14], wie es in Abb. 1 dargestellt ist.

Deshalb wurde 1980 die Menge an Phosphaten in den Waschmitteln vom Gesetz her [6] begrenzt. Dadurch sank zwar der Gesamteintrag an Phosphat, aber die zur Vermeidung der Eutrophierung nötigen geringen Konzentrationen an Phosphat im Wasser – ab  $10 \mu\text{g/L P}$  können derartige Prozesse auslösen – wurden nicht erreicht, schon deshalb,



Abb. 1: Auftreten von Algenblüten in einem Fließgewässer.

weil nur die Hälfte des Phosphats, das in die Gewässer gelangt, aus Wasch- und Reinigungsmitteln stammt [2]. Jedoch wurde erst nach weiteren dramatischen Ereignissen (z.B. dem auf Eutrophierungsvorgänge zurückgeführten Robbensterben in der Nordsee 1988) auch in Deutschland nach dem Vorbild von Schweden und der Schweiz eine weitergehende Phosphatentfernung der Abwässer eingeführt. Als Folge davon wurde für den Großteil der Kläranlagen in Deutschland ein Ablaufgrenzwert von  $1\text{--}2 \text{ mg/L P}$  [5] je nach deren Größe (ausgedrückt in Einwohnergleichwerten) vorgegeben, damit die o.a. Konzentrationen nach der Verdünnung im Vorfluter eingehalten werden können. Dies erforderte in den meisten Kläranlagen die Installation sogenannter dritter Reinigungsstufen, da die normale biologische Reinigung nur ca. 30 % des Phosphats aus dem Wasser entfernt und die Ablaufkonzentrationen dann ca. 6 bis  $10 \text{ mg/L P}$  betragen. Andere wesentliche Einträge an Phosphat stammen hingegen aus Luft und Landwirtschaft, wobei letztere Quelle sich in letzter Zeit ebenfalls ebenfalls verringert hat.

Die derzeit hauptsächlich angewandte Methode zur Phosphatelimination, die Fällung und Flockung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen [15], weist einige Nachteile auf:

- Restkonzentrationen  $< 0,5 \text{ mg/L P}$  sind nur durch hohe Dosierungen an Chemikalien und zusätzliche Filtration erreichbar.

- Es fällt Schlamm an, der entsorgt werden muss. Eine Rückgewinnung des Phosphats aus diesen Schlämmen ist schwierig, wäre aber wünschenswert, da die Bundesrepublik über keine eigenen Erzvorkommen verfügt.
- Das Wasser wird zusätzlich mit Anionen wie Sulfat oder Chlorid belastet.

Diese Nachteile vermeidet die weitergehende biologische Phosphatelimination, die in vielen Kläranlagen angewandt wird, aber nicht für eine Rückgewinnung ausgelegt ist. Dieser Prozess ist, wenn er befriedigend läuft, was vor allem von der Zusammensetzung des Rohabwassers abhängig ist, auf jeden Fall allen anderen Methoden vorzuziehen [17]. Meistens muss aber zumindest zeitweise noch eine unterstützende Fällung angewandt werden, um die vorgegebenen Ablaufwerte sicher einhalten zu können.

Es stellt sich also weiterhin die Frage nach Verfahren zur Phosphatelimination, die eine unproblematische Rückgewinnung zulassen und dann eingesetzt werden können, wenn die Anwendung von Fällung oder biologischen Verfahren nicht sinnvoll erscheint, z.B. bei großen Wassermengen mit relativ geringen Phosphatkonzentrationen. Im ITC-WGT wurde an der Entwicklung von zwei Verfahrensprinzipien gearbeitet:

- Phosphatentfernung durch Sorption an Aktivtonerde [3; 7].
- Phosphatentfernung durch direkte Abscheidung („Kristallisation“) an Impfkristallen [8; 9].

## Phosphatentfernung mit Aktivtonerde

Bei Aktivtonerde handelt es sich um Modifikationen des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , die durch Aktivieren bei  $\approx 600^\circ\text{C}$  hergestellt werden und BET-Oberflächen bis zu  $300\text{ m}^2/\text{g}$  erreichen. Ihre Oberfläche weist eine starke Präferenz zur Sorption von anorganischem Phosphat auf, wobei sich die verschiedenen Phosphatspecies, wie Di-, Tri- und Polyphosphate, ähnlich verhalten.

Das Verfahrenskonzept, wie es im FZK entwickelt wurde [9], besteht aus drei Schritten:

1. Adsorption des Phosphats an die Aktivtonerde. Diese ist in verschiedenen Korngrößen (grob- und feinkörnig) erhältlich, daher ist sowohl die Anwendung von Filtertechniken als auch von Wirbelbetttechniken möglich. Verfahrenstechnisch gesehen war es aber vorteilhafter, mit konventioneller Filtertechnik und körnigem Material zu arbeiten.
2. Regeneration der beladenen Aktivtonerde durch Ablösen des gebundenen Phosphats mit 0,5 molarer Natronlauge. Anschließend kann die Aktivtonerde nach Entfernung des Restalkali mit Kohlensäure wieder zur Sorption eingesetzt werden.
3. Wiedergewinnung des Phosphats durch Kalkfällung aus der Regeneratlauge. Dadurch werden über 90 % des Phosphats aus der Lauge ausgefällt, wobei ein Produkt mit 10 bis 15 % P entsteht, das verwertet werden kann. Die Natronlauge wird aufkonzentriert

und wieder zur Regeneration eingesetzt.

Bei diesem Verfahrenskonzept wird eine Aufsalzung des Wassers vermieden, es fällt nur eine kleine zusätzliche Schlammmenge an und es kann unabhängig von der Konzentration an Phosphat im Zulauf ein Ablaufwert von ca.  $0,02\text{ mg/L P}$  eingestellt werden.

Auf Grund der vorher beschriebenen Eigenheiten dieses Verfahrens konzentrieren sich die Untersuchungen auf die Behandlung größerer Wassermengen, z.B. im Bereich der Sanierung von Seen in niedrigeren Konzentrationsbereichen von ca.  $0,5\text{ mg/L P}$  mit einem Reinigungsziel von ca.  $0,02\text{ mg/L P}$ . Die Eignung des Verfahrens wurde an zwei größeren Projekten demonstriert:

- Behandlung eines Fischteichablaufs (Reduktion von ca.  $0,5\text{ mg/L P}$  auf  $0,05\text{ mg/L P}$ )
- Entphosphatung des Wassers eines eutrophen Sees von ca.  $0,4\text{ mg/L P}$  auf  $0,02\text{ mg/L P}$ .

Der Versuch zur Behandlung des Fischteichablaufs wurde durchgeführt, um den Phosphateintrag in eine Trinkwassertalsperre zu mi-

nimieren. Die Anlage war für einen Durchsatz von ca.  $500\text{ m}^3/\text{d}$  ausgelegt und bestand aus 33 Festbettfiltern (Durchmesser 1 m, Betthöhe 1 m) mit insgesamt 19,8 Tonnen Aktivtonerde. Es wurde eine Filtergeschwindigkeit von  $1\text{--}2\text{ m/h}$  angewandt. Das Reinigungsziel von  $\leq 0,05\text{ mg/L P}$  im Ablauf konnte über mehr als 2,5 Jahre eingehalten werden, ohne dass das Filtermaterial ergänzt oder ausgetauscht bzw. regeneriert werden musste. Durch die Filtration wurde außerdem der Gehalt an partikulärem Phosphor um 60–80 % sowie der Gehalt an organischem Kohlenstoff um ca. 20 % gesenkt. Auch der Gehalt an Ammonium wurde gleichzeitig durch Nitrifikation um 45–75 % herabgesetzt. Der einzige Wartungsaufwand, der anfiel, war ein gelegentliches Rückspülen, um Filterverblockungen zu lockern.

Auf Grund der oben beschriebenen Ergebnisse und weiterer Versuche im Labor- und im halbbetrieblichen Maßstab wurde eine Anlage zur Sanierung eines Sees (Entfernung des Phosphats aus dem Wasser mit Aktivtonerde über einen Zeitraum von 4 Jahren) konzipiert (Tab. 1). Eine Re-

Daten des Sees	
Gesamtvolumen	116.000 m <sup>3</sup>
Konzentration an Gesamt-Phosphat	160 µg/L P (140-310 µg/L P)
Konzentration an ortho-Phosphat	100 µg/L P (30-250 µg/L P)
Auslegungsdaten für eine Anlage mit Aktivtonerde	
Durchsatz an Wasser	12 m <sup>3</sup> /h = 75.000 m <sup>3</sup> /a
Aufenthaltszeit	40 Minuten
Durchschnittliche Ablaufkonzentration	≤ 30 µg/L Gesamt-P
Gesamtmenge an Aktivtonerde	8 t in zwei Einheiten

**Tab. 1: Planungsdaten für eine Betriebsanlage zur Entphosphatung eines Sees mit Aktivtonerde für eine Behandlungszeit von 4 Jahren**

generation wurde dabei nicht vorgesehen, weil hierfür zusätzliche Einrichtungen erforderlich wären und es vorteilhafter erschien, Aktivtonerde für die gesamte Periode vorzusehen und dann anschließend extern zu regenerieren. Die Baukosten wurden mit 100 TDM inklusive der Aktivtonerde angenommen. Daraus ergeben sich bei Annahme von 6 % Verzinsung und 10 Jahre Abschreibungszeit für die Anlage Kosten von 0,4–0,5 DM/m<sup>3</sup> behandeltes Wasser.

Das Aktivtonerdeverfahren eignet sich, wie die vorgestellten Versuche und Anlagenkonzepte zeigen, vor allem zur Behandlung von größeren Mengen an Wasser mit Ausgangskonzentrationen von  $\leq 2$  mg/L P, vor allem dann, wenn kleine Endkonzentrationen um 10–50  $\mu\text{g/L}$  P angestrebt werden. Seine Handhabung ist sehr einfach, on-line Messungen des Phosphats sind nicht erforderlich, d.h. auch eine länger dauernde Maßnahme kann ohne großen Personalbedarf und mit geringem Steuerungsaufwand durchgeführt werden.

### Phosphatentfernung durch direkte Abscheidung („Kristallisation“) von Calciumphosphat an Calcitimpfkristallen

In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines Prozesses für die direkte Abscheidung von Calciumphosphat (in der Literatur auch als Kristallisation [4] bezeichnet) beschrieben. Die Grun-

didее dieses Kristallisationsprozesses [8] ist folgende:

Häusliche und industrielle Abwässer sind üblicherweise in Bezug auf Calcium und Phosphat stark übersättigt, da die meisten Calciumphosphatverbindungen nur in sehr geringem Maß wasserlöslich sind. Wenn das Wasser mit Hydroxylapatit, dem thermodynamisch stabilsten Mineral aus Calcium und Phosphat, im Gleichgewicht wäre, dürfte die Phosphatkonzentration im Wasser nur  $\approx 2$   $\mu\text{g/L}$  P betragen, d.h. das Phosphatproblem würde gar nicht existieren. In der Realität sind aber, wie schon erwähnt, beispielsweise in den kommunalen Abwässern die Konzentrationen an Phosphat mit 6 – 10 mg/L P wesentlich höher. Deshalb lag voneinander unabhängigen Entwicklungen vor allem in Japan [18] und in den Niederlanden [12] die Idee zu Grunde, diese Abscheidung mit Impfkristallen zu initiieren.

Die erste vom chemischen Standpunkt aus naheliegende Idee war, Calciumphosphat-Verbindungen als Impfmateriale zuzusetzen und einen  $\text{pH} \geq 9,0$  einzustellen, um optimale Bedingungen für eine Kristallisation zu erhalten, weil in diesem Bereich das  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion die dominierende Phosphatspecies darstellt. Es stellte sich aber heraus, dass dieser Prozess sehr stark durch die Anwesenheit von Hydrogencarbonationen, die in jedem natürlichen Wasser vorhanden sind, verlangsamt wird. Deshalb war es erforderlich, diese vorher aus dem Wasser zu entfernen [18]. Dazu wurde das Wasser mit

Schwefelsäure auf  $\text{pH} \approx 4$  eingestellt, das Hydrogencarbonat ausgeblasen und anschließend mit Natronlauge ein  $\text{pH}$ -Wert von ca. 9,0 für die Kristallisation eingestellt. Dadurch erhöhte sich die Sulfatkonzentration im Wasser und die Betriebskosten stiegen entscheidend an, speziell bedingt durch den Verbrauch an Natronlauge. Außerdem zeigten eigene Versuche [7], dass sich die Phosphatelimination bei Mehrfachverwendung von Apatitimpfkristallen verschlechterte.

Die Entwicklungsarbeiten am ITC-WGT waren darauf ausgerichtet, das Kristallisationsverfahren zu modifizieren, um dieses „Carbonatproblem“ [7] zu lösen. Hierzu wurden mehrere technisch gangbar erscheinende Möglichkeiten erprobt. Eine davon war, das Carbonat mit Calcitimpfkristallen bei konstantem  $\text{pH}$ -Wert vor der eigentlichen Phosphatentfernung auszufällen. Die Ergebnisse waren überraschend, da unter den gewählten Versuchsbedingungen (10 g/L Calcit,  $\text{pH} = 9,0$ ,  $c(\text{P})^0 = 8,1$  mg/L) das im Wasser vorhandene Carbonat nur zu ca. 2 % anstatt, wie erwartet, zu mehr als 99 % entfernt wurde. Gleichzeitig waren aber ca. 77 % des Phosphats ausgefallen. Der angestrebte Effekt der Carbonatentfernung war nicht erreicht worden, aber es hatte sich ein neuer, noch interessanterer Aspekt ergeben – die Möglichkeit, die Phosphatabscheidung durch Einsatz von Calcit als Impfmateriale ohne Behinderung durch Kohlensäure und Magnesium im Wasser durchzuführen. Weitere Batchversuche zeigten, dass die End-

konzentration in erster Linie vom pH-Wert im Reaktor abhängig war (Abb. 2).

Die nächsten Versuche befassten sich mit der Mehrfachverwendung des Calcits, denn nach einiger Zeit wird die Partikeloberfläche des Impfmateri- als Calciumphosphat und Calciumcarbonat bedeckt. Die Versuche wurden mit dem Ablauf der biologischen Stufe der Kläranlage des Forschungszentrums durchgeführt. Die Ergebnisse bei pH ~ 9,0 [7] zeigten, dass sich bei mehrfacher Verwendung des Calcits die Phosphatelimination verbesserte (Tab. 2). Wie der gleichen Tabelle entnommen werden kann, wurde zur Einstellung des pH-Werts bei häufigerer Verwendung des Materials weniger Kalkwasser benötigt, da sich zu Beginn sehr viel Calcium als Calcit abschied. Bei mehrfacher Verwendung schied sich immer weniger Calcium aus der Lösung ab. Dies kann aus den  $\Delta Ca_{\text{Calcit}}$ -Werten in der gleichen Tab. 2 abgelesen werden. Diese berechneten sich aus dem gesamten abgeschiedenen Calcium, abzüglich des dem Calciumphosphat entsprechenden Anteils. Hierfür wurde ein stöchiometrisches Verhältnis Ca/P von 2,0 angenommen.

Man kommt also zu der Schlussfolgerung, dass bei mehrfacher Verwendung der Calcitimpfkristalle durch die fortschreitende Belegung der Calcitoberfläche mit Calciumphosphat die Calcitzugunsten der Calciumphosphatabscheidung zurückgedrängt wurde.

Um für die Praxis relevante Ergebnisse zu erhalten, erschien es erforderlich, Durchlaufexperi-

mente mit dem Ablauf einer biologischen Kläranlage durchzuführen, denn eine dreimalige Ver-

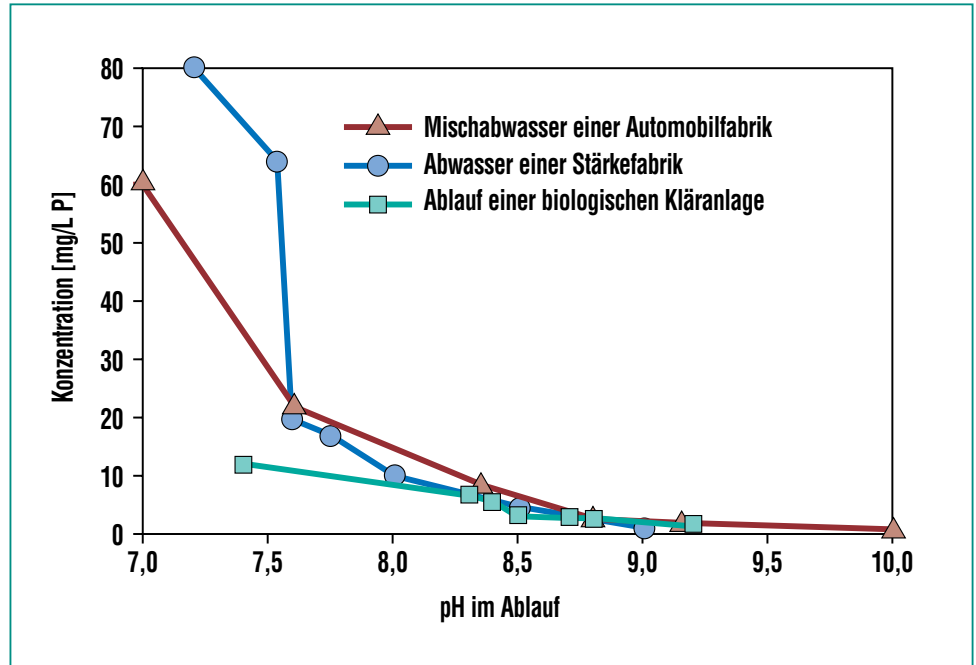


Abb. 2: Einfluss des pH-Werts im Ablauf einer Anlage zur "Kristallisation" an Calcit auf die Phosphatentfernung.

Mehrfachverwendung von Calcit				
Anzahl	0	1	2	3
c(P) <sub>Ende</sub> [mmol/L]	0,09	0,07	0,05	0,05
P-Elimination [%]	66	74	80	80
Ca(OH) <sub>2</sub> Dosierung [mmol/L]	1,5	1,1	0,9	0,8
c(Ca) gesamt [mmol/L]	2,6	2,2	2,0	1,9
c(Ca) Ende [mmol/L]	0,46	0,9	1,2	1,4
$\Delta Ca/\Delta P$	12,8	6,8	3,8	2,4
$\Delta Ca_{\text{Calcit}}^{1)}$	1,8	0,92	0,37	0,09

<sup>1)</sup> berechnet aus der Annahme, dass das abgeschiedene („kristallisierte“) Calciumphosphat ein Ca/P-Verhältnis von 2,0 aufweist

Tab. 2: Ergebnisse mit Mehrfachverwendung von Calcit und HAP (Hydroxylapatit) Impfkristallen. Biologieablauf, c(P) = 0,26 mmol/L (8,1 mg/L), c(Ca) = 1,1 mmol/L (44 mg/L), 10 g/L Calcit als Impfkristall, Aufenthaltszeit 30 Minuten, pH = 9,0 eingestellt mit Kalkwasser (0,15 %),  $\Delta Ca/\Delta P$ : Verhältnis der eliminierten Mengen an Ca bzw. P in mmol/L.

wendung des Calcitmaterials repräsentierte natürlich noch nicht den stationären Fall. Dieser Versuch dauerte 40 Tage und wurde mit 100 g Calcit/L Reaktorvolumen (dieses Material wurde zu Beginn des Versuchs zugegeben und weder ergänzt noch erneuert) und einer Aufenthaltszeit von 30 Minuten gefahren. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Phosphatkonzentration im Ablauf von 8,1 mg/L P (0,26 mmol/L P) auf ca. 0,45 mg/L P (0,015 mmol/L P) in Abhängigkeit vom pH-Wert (9,2 bis 9,6) im Reaktor gesenkt werden konnte, sich die Ergebnisse der Batchversuche also bestätigten hatten.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Phosphatelimination vom pH-Wert des Ablaufs mit Biologieablauf und zwei Industrieabwässern, ebenfalls ohne Vorabentfernung des Carbonats aus dem Wasser. Man kann deutlich erkennen, dass die Zulaufkonzentration des Phosphats keinen wesentlichen Einfluss auf die Ablaufkonzentration hatte. Denn auch das Abwasser einer Automobilfabrik mit einer Konzentration von 60 mg/L P und das Abwasser einer Stärkefabrik mit 120 mg/L P ergaben bei entsprechendem pH-Wert die gleiche Ablaufqualität wie der Ablauf der biologischen Stufe der Kläranlage des Forschungszentrums mit einer Zulaufkonzentration von 10 mg/L P.

Auf Grund der oben beschriebenen Ergebnisse (Abb. 2) konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen vor allem auf die zwei aufgeführten Industrieabwässer mit höheren Phosphatkonzentrationen, mit denen weitere Versu-

che im Dauerbetrieb durchgeführt wurden.

Bei dem Abwasser aus einer Stärkefabrik handelte es sich um anaerob vorbehandeltes Wasser mit einem hohen Schlammgehalt von ~ 650 g Trockenstoffen/m<sup>3</sup>, mit  $\geq 100$  mg/L P und einem hohen Gehalt an organischen Verunreinigungen, ausgedrückt durch den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB)  $\approx 5.500$  mg/L O<sub>2</sub>. Die Experimente wurden mit einem Durchsatz von 300 L/h über drei Monate betrieben. Das Reinigungsziel bestand in einer Senkung der Phosphatkonzentration auf ca. 20-30 mg/L P, der Zulaufkonzentration der übrigen Abwässer dieser Region zu der betreffenden Kläranlage. Dieses Ziel konnte entsprechend den Vorversuchen durch Einstellung des pH-Werts im Kristallisationsreaktor auf ca. 7,8 mit Kalksuspension erreicht werden. Auch der CSB-Gehalt des Wassers wurde um ca. 15 % reduziert.

Andere Dauerversuche wurden mit Mischabwasser einer Automobilfabrik durchgeführt. Das Reinigungsziel war hier, eine Konzentration im Endablauf von  $\leq 2$  mg/L P zu erreichen. Dies ist der Standardwert in Deutschland für Direktleitungen. Dazu musste der pH-Wert des Wassers auf  $\approx 9,2$  angehoben und in der Versuchsanlage ein Neutralisationsschritt mit Aluminiumsulfat auf pH  $\approx 7,5$  mit nachgeschalteter Feststoffabtrennung durch Elektroflotation vorgesehen werden, wie sie auch in der Betriebsanlage angewandt wurde.

Die ersten orientierenden Versuche im Labormaßstab ergaben vielversprechende Ergebnisse. Zusätzlich wurden vor Ort Durchlaufversuche über mehr als 12 Monate in einer Rührreaktoranlage mit Durchsätzen von 0,1 bis 1,1 m<sup>3</sup>/h (Aufenthaltszeiten von 100 bis 30 Minuten) durchgeführt. 100 g gekörnter Calcit/L Reaktorvolumen wurden zu Beginn der Versuche eingesetzt und Kalksuspension zur Einstellung des pH-Werts verwendet. Der Calcit wurde während der gesamten Versuchszeit weder ausgewechselt noch ergänzt.

Wie die Mittelwerte dieser Versuchsphase in Tab. 3 zeigen, wurde normalerweise das Reinigungsziel von  $\leq 2$  mg/L P erreicht, obwohl die Konzentrationen im Zulauf in einigen Fällen bis zu 120 mg/L P anstiegen und das Wasser bis zu 300 g/m<sup>3</sup> Trockensubstanz enthielt. An Werktagen wurde das Wasser auf pH  $\approx 9,1$  eingestellt, an den Wochenenden erwies es sich als erforderlich, das Wasser auf pH  $\approx 9,8$  anzuheben. Dies war vermutlich dadurch bedingt, dass in diesem Zeitraum die Maschinen gereinigt wurden und die angewandten organischen Detergenzien vermutlich als Kristallisationsinhibitoren wirkten. Durch die anschließende Neutralisation sank der Gehalt an Phosphat im Wasser auf  $\leq 1$  mg/L P. Außerdem wurde eine Reduktion des CSB (chemischer Sauerstoffbedarf, siehe vorigen Abschnitt) um ca. 40 % erreicht [10].

Die Ergebnisse, die die Erwartungen voll erfüllten, sind in Abb. 3 dargestellt. Es ist deutlich zu er-

	Konzentrationen im Wasser			Schlammanalyse nach Trocknen bei 100°C		
	Trockenstoffe [mg/L]	pH	P [mg/L]	P [%]	C <sub>org.</sub> [%]	C <sub>anorg.</sub> [%]
<b>Studien in einer Laboranlage mit 0,1 m<sup>3</sup>/h Durchsatz</b>						
Zulauf	–	7,2 ± 0,1	40 ± 18	5,2	16 ± 4	–
Ablauf Kristallisation	–	9,6 ± 0,6	1,4 ± 0,9	10 ± 4	20 ± 5	–
<b>Studien im halbtechnischen Maßstab mit 1 m<sup>3</sup>/h Durchsatz</b>						
Zulauf	320 ± 400	7,3 ± 0,4	25 ± 17	5,0 ± 1,8	15 ± 4	0,8
Ablauf Kristallisation	500 ± 450	9,4 ± 0,5	1,3 ± 1,0	8,5 ± 1,0	15 ± 3	2,0
Ablauf Elektroflotation	≤ 0,5	7,6 ± 0,4	0,8 ± 0,8	≤ 0,5 mg/L Trockenstoffe		
<b>Ergebnisse von Betriebsversuchen über 340 Tage mit 80 m<sup>3</sup>/h Durchsatz</b>						
Zulauf	650 ± 600	8,0 ± 0,6	12,0 ± 5,0	5,0 ± 1,3	24	0,3
Ablauf Kristallisation	1 ± 3	9,0 ± 0,5	1,1 ± 0,8	6,0 ± 0,9	22 ± 4	3,0 ± 0,7
Ablauf Elektroflotation	≤ 0,5	7,0 ± 0,4	0,3 ± 0,5	≤ 0,5 mg/L Trockenstoffe		

Tab. 3: Behandlung des Abwassers einer Automobilfabrik. Ergebnisse der Vorstudien und der Betriebsanlage [10].

kennen, dass die Ablaufkonzentration fast durchwegs unter 2 mg/L P lag, obwohl die Zulaufkonzentration während der Versuche stark schwankte und auch die pH-Einstellung des Wassers nicht ganz stabil blieb. In einem Fall fiel diese, wie in der Abb. zu sehen ist, ganz aus, der pH-Wert des Wassers sank auf ≈ 8,0, deshalb stieg die Ablaufkonzentration auf ca. 3 mg/L P an.

Die vielversprechenden Ergebnisse, die im letzten Abschnitt beschrieben wurden, führten zur Entwicklung einer Betriebsanlage zur Behandlung von 160 m<sup>3</sup>/h Abwasser [10] mit der Konzeption, den vorgeschriebenen Ablaufwert von ≤ 2 mg/L P nur durch Kontrolle des pH-Werts unabhängig von Schlammgehalt und P-Konzentration im Zulauf einzuhalten. Der Großteil der bisher betriebenen

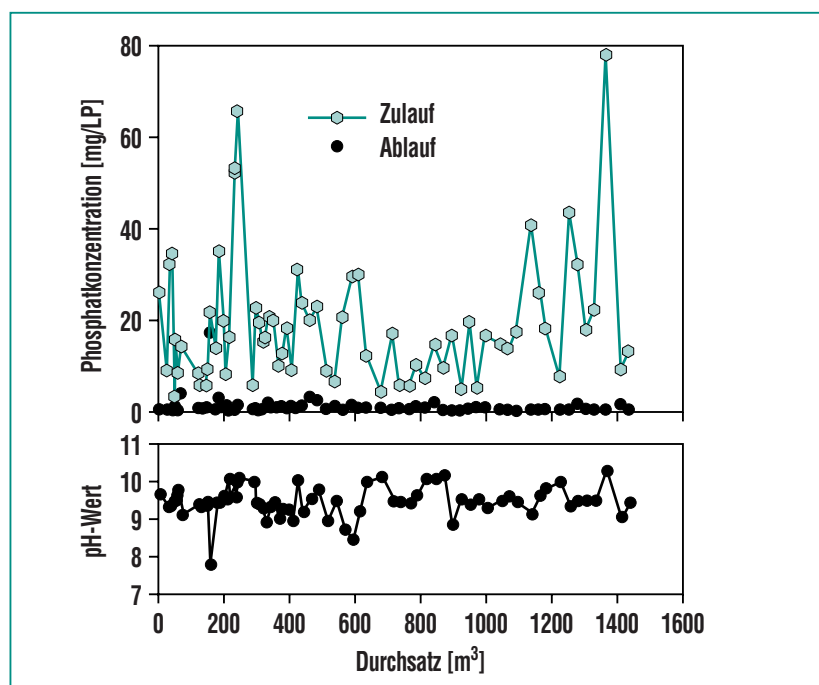


Abb. 3: Ergebnisse von Durchlaufversuchen nach dem „Calcit“-Verfahren mit Abwasser einer Automobilfabrik (100 g/L Calcit, Aufenthaltszeit im Kristallisationsreaktor 20 Minuten, Durchsatz 1m<sup>3</sup>/h).

Anlagegeräte zur Kalkfällung konnte beibehalten werden, wie Abb. 4 in einer schematischen Übersicht zeigt.

Die Phosphatabscheidung wurde im bisherigen Fällungsbehälter mit einer etwas modifizierten Röhreinrichtung durchgeführt (Volumen 18 m<sup>3</sup> entsprechend einer Aufenthaltszeit von 14 Minuten), in dem das Wasser mit Kalksuspension auf pH ≈ 9,2 eingestellt wurde. Dieser Reaktor wurde zu Beginn des Betriebs mit 1,6 Tonnen Calcit (Korngröße 0,35–0,7 mm) beschickt, die im Laufe von zwei Jahren weder ergänzt noch ausgetauscht wurden. Nach der Trennung von

Wasser und Feststoff in einem Parallelplattenabscheider mit einem Volumen von 42 m<sup>3</sup> schloss sich daran ein Neutralisationsschritt mit Aluminiumsulfat und eine Behandlung über Elektroflotation für die abschließende Feinreinigung von Trockenstoffen im Wasser an.

Die großtechnische Anlage ging im Juni 1996 in Betrieb. Die Ergebnisse nach einem Jahr Betriebszeit sind im Vergleich zu verschiedenen Vorversuchen im Labor und im halbertechnischen Maßstab in Tab. 3 aufgelistet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich im Vergleich zu den Vorversuchen die Zusammensetzung

des Abwassers geändert hatte. Der Unterschied zwischen den Arbeitstagen und dem Wochenende war nicht mehr signifikant, die Phosphatkonzentrationen waren wesentlich geringer. Aus diesem Grund war auch die Phosphatkonzentration im Schlamm erheblich kleiner als in den Vorversuchen. Der Ablaufwert von ≤ 2 mg/L P wurde bereits am Ablauf der Kristallisation eingehalten und durch die Neutralisation und Elektroflotation noch weiter gesenkt.

Die Untersuchungen der Röntgendiagramme der einzelnen Feststoffe ergaben keinerlei Hinweis auf kristalline Phosphatver-

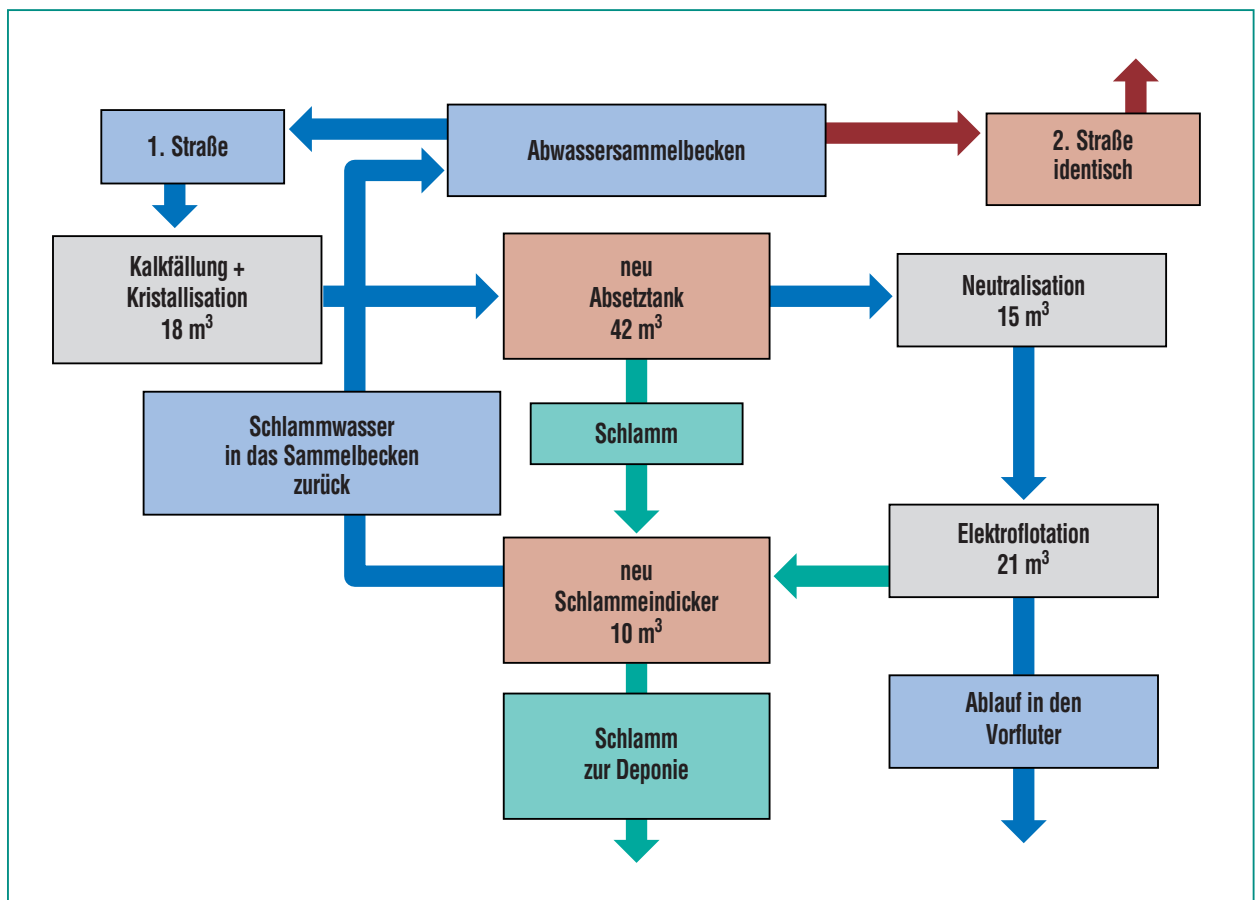


Abb. 4: Schema der Abwasserreinigung einer Automobilfabrik mit einem Durchsatz von 160 m<sup>3</sup>/h.

bindungen. Nur nach Erhitzen auf 600°C war es möglich, Hydroxylapatit –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  und Magnesium-Ammonium-Phosphat –  $\text{NH}_4\text{MgHP}_2\text{O}_7$  zusammen mit kleinen Anteilen an Whitlockit  $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$  zu identifizieren. Dies bestätigt frühere Ergebnisse, nach denen das Phosphat hauptsächlich durch amorphe Fällung eliminiert wird.

Weitere Versuche wurden im Hinblick auf eine Phosphatrückgewinnung durchgeführt, d.h. ein optimales, möglichst phosphatreiches Produkt zu erhalten, ohne darauf zu achten, das Wasser auf einen bestimmten Ablaufwert an Phosphat einzustellen. Als Zulauf wurde auf 80 mg/L P aufgestockter Biologieablauf des FZK verwendet [8].

Die Ergebnisse und die Einzelheiten der Versuchsdurchführung sind in Tab. 4 zusammengestellt. Man erkennt, dass der „Kristallisationsprozess“ mit Calcit wesentlich stabiler verlief und der Verbrauch an Kalksuspension zur Einstellung des pH-Werts wesentlich geringer war als bei der „normalen“ Kalkfällung. Der Einsatz von Kalkwasser bewirkte eine weitere ganz wesentliche Verminderung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauchs, außerdem waren auch Überlauf und Schlammabtrieb geringer. Es wurden Produkte mit einem Gehalt bis 15 % P erhalten (theoretischer Maximalgehalt ca. 20 %).

Wie die Ergebnisse zeigen, ist das vorgestellte Verfahren der Phosphatabscheidung an Calcit bei pH-Einstellung mit Kalksuspension vor allem für Abwässer mit hohen Phosphatkonzentrationen

mit Calcit (0,18 – 0,25 mm)		ohne Calcit
Kalksuspension (0,5 %)	Kalkwasser (0,15 %)	Kalksuspension (2 %)
zur pH-Einstellung auf		
pH = 8,9 ± 0,4	pH = 9,0 ± 0,3	pH = 9,0 ± 0,5
Verbrauch in g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fest		
0,07 ± 0,02	0,07 ± 0,03	0,29 ± 0,08
Überlauf (P-Gehalt in % und mg/L Trockensubstanz)		
43,9 ± 8,8 mg/L	41,7 ± 5,1 mg/L	63,0 ± 18,0 mg/L
13,0 % P	17,0 % P	14 % P
Calcit (P-Gehalt in %)		
9,2 % P	3,2 % P	—
Abgesetzter Schlamm (P-Gehalt in % und mg/L Trockensubstanz)		
0,43 g/L	0,23 g/L	0,31 g/L
14,0 % P	15,0 % P	13,0 % P
<b>Apparatur:</b>	Rührreaktor (2 L), Schlammrückführung 1,2 L/h, Durchsatz 2 L/h	
<b>Calcit:</b>	50 g /L Reaktorvolumen; 0,18-0,25 mm Korngröße	
<b>pH Einstellung:</b>	Kalksuspension (2 %) oder Kalkwasser (0,15 %)	
<b>Aufenthaltszeit:</b>	60 Minuten	
<b>Zulauf:</b>	Ablauf der biologischen Kläranlage des FZK, aufgestockt auf 80 mg/L P	

**Tab. 4: Ergebnisse von Experimenten zur Phosphatrückgewinnung mit dem Calcitprozess.**

nen ( $\geq 100$  mg/L P) geeignet, da es weder durch Carbonat noch durch hohe Gehalte an organischen Stoffen im Wasser behindert wird. Auch gegenüber hohen Schlammkonzentrationen im Wasser ist es unempfindlich. Es ist einfach zu handhaben, da die gewünschte Phosphatablaufkonzentration über den ReaktionspH-Wert eingestellt werden kann. Ein weiterer Vorteil ist, dass ein Produkt mit einer höheren Phosphatkonzentration (10–15 % P) erhalten wird, das sich gut für eine Rückgewinnung eignet.

**Anwendung von Calcit zur Verhinderung der Freisetzung von Phosphat (und Schwermetallen) aus Sedimenten mit der Technik der „aktiven Barrieren“**

Sedimente sind in Gewässern oft Senken für Schwermetalle und Nährstoffe. Dadurch besteht aber immer die Gefahr, dass vor allem bei Umlagerungsmaßnahmen, wie z.B. Ausbaggern, oder bei Hochwasserereignissen derartige Stoffe nach Resuspendierung wieder im Wasser gelöst werden. Auch nach einer Elimination von



gelösten Substanzen aus dem Wasser bei Sanierungsmaßnahmen können diese Stoffe durch Rücklösevorgänge aus dem Sediment wieder dem System zugeführt werden. Das heißt, dass nur

dann ein dauerhafter Erfolg erreicht werden kann, wenn diese neuen Gleichgewichtseinstellungen unterbunden werden. Eine Möglichkeit, Rücklösungen zu verhindern, besteht im Abdecken (Capping) des Sediments entweder mit Sand allein [z.B. 1] oder auch mit einer „aktiven Barriere“ durch Beimengung von chemisch reaktiven Stoffen wie modifiziertem Ton [11] und natürlichem bzw. modifiziertem Zeolith [13], wie es in Abb. 5 schematisch dargestellt ist.

Als eine solche aktive Komponente einer Barriere kann für Phosphat und Schwermetalle auch Calcit Verwendung finden. Die Wirkungsweise bezüglich der Phosphatrückhaltung entspricht dem „Kristallisationsprinzip“, wie es am Beginn des entsprechenden Abschnitts vorgestellt wurde. Dies bedeutet eine Bindung und Fixierung als Calciumphosphat. Schwermetalle werden durch Bildung von gemischten Carbonaten am Calcit fixiert. Diese Befunde haben auch Untersuchungen mit Sedimenten am ITC-WGT, die im nächsten Abschnitt beschrieben sind, gezeigt. Diese Versuche wurden unter möglichst naturnahen Verhältnissen bei definierten Bedingungen (Konstanz von Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt im Wasser) sowohl in Suspension als auch mit ruhenden Sedimenten durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen sind in [16] beschrieben und in Abb. 6 dargestellt. Zur Herstellung der „aktiven Barriere“ wurden Sand und Calcit im gewünschten Verhältnis trocken gemischt und anschließend trocken auf das Sediment aufgebracht.

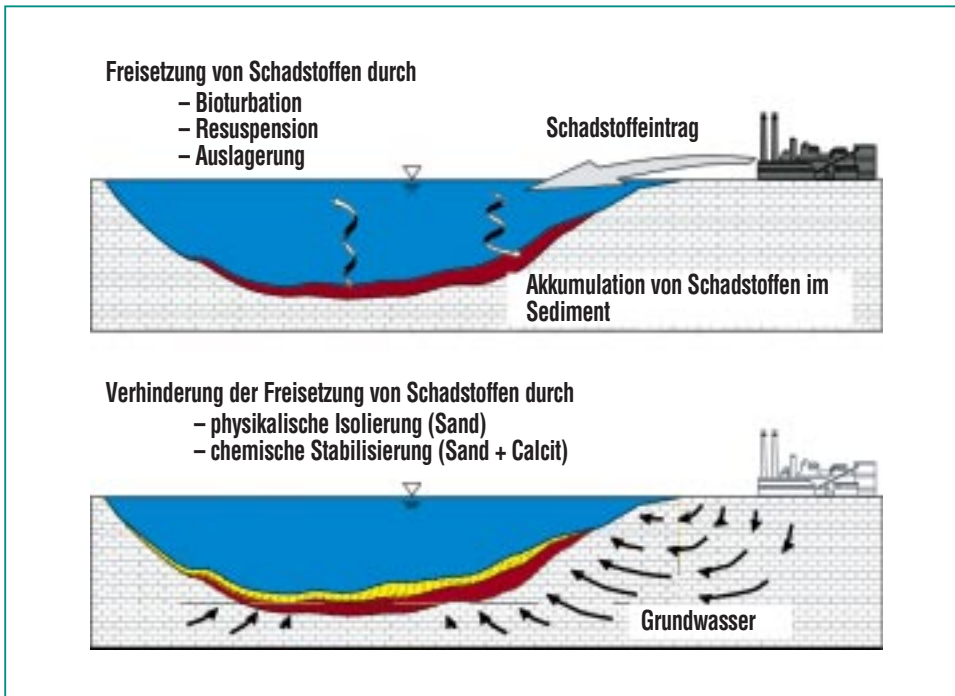


Abb. 5: Schema des Abdeckens von Sedimenten durch aktive und passive Barrieren.

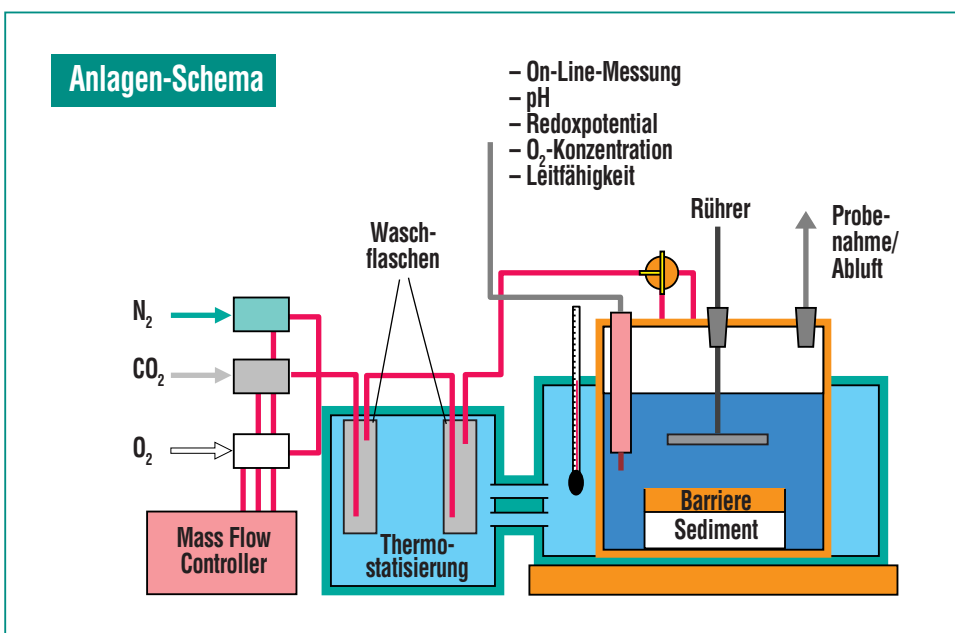


Abb. 6: Versuchsanordnung zur Untersuchung von Freisetzungsvorgängen aus Sedimenten.

Es wurden Versuche mit natürlichen Sedimenten des Muldestausees sowie des Tegeler Sees in Berlin unter oxischen und anoxischen Bedingungen durchgeführt. Von den Schwermetallen wurden Zink, Cadmium und Nickel vollständig zurückgehalten und die Remobilisierung von Eisen und Mangan stark verzögert, aber nicht vollständig gehemmt. Abb. 7 zeigt Ergebnisse unter anoxischen Bedingungen mit Sediment des Tegeler Sees in Berlin, die die phosphatrückhaltende Wirkung von Calcit am zeitlichen Verlauf der Phosphatkonzentration für drei verschiedene Versuche deutlich werden lässt.

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurden mit einer 2 cm hohen Schicht aus Sand ohne aktive Komponente maximal 50  $\mu\text{Mol/L}$  P freigesetzt. Dies entsprach etwa einem Viertel des im Sediment vorhandenen Phosphats. Diese Endkonzentration wurde nach ca. 30 Tagen erreicht, die Beimischung von 2 %

Calcit zu dieser 2 cm starken Sandschicht verminderte die Remobilisierung deutlich. Durch die Erhöhung des Calcitanteils auf 5 % wurde eine weitere Verminderung der Freisetzung des Phosphats aus dem Sediment erreicht, die Phosphatwerte lagen nach einer Versuchsdauer von 120 Tagen noch an der Bestimmungsgrenze von 10  $\mu\text{g/L}$  P. Technisch gesehen muss eine Barriere eine Höhe von mindestens 30 cm aufweisen, um eine mechanische Stabilität zu erreichen und sie überhaupt maschinell aufbringen zu können. Daher kann davon ausgegangen werden, dass 2 % Calcit als Zugabe zu der Sandbarriere über lange Zeiträume eine ausreichende Rückhaltung von Phosphat bewirken sollten.

Der besondere Reiz einer Anwendung von Calcit als Barriermaterial liegt in der Tatsache begründet, dass damit sowohl eine Rückhaltung der Schwermetalle als auch des Phosphats, je nach

dem Redoxzustand des Systems, möglich ist. Als ein wichtiger potentieller Vorteil einer Calcitbarriere ist anzumerken, dass es sich um ein billiges, leicht erhältliches Produkt handelt, das generell immer Akzeptanz finden wird, da es sich um einen natürlichen Bestandteil der Gewässersedimente handelt. Das Verfahrensprinzip wird in nächster Zeit an eutrophierten Baggerseen der näheren Umgebung getestet werden.

## Zusammenfassung

Zur Phosphatelimination aus Wasser wurden im Forschungszentrum Karlsruhe (ITC-WGT) zwei neuere Verfahren entwickelt, die in der Handhabung einfach sind, im Gegensatz zu den üblichen Fällungsverfahren eine Aufsalzung des Wassers vermeiden und eine Rückgewinnung des Phosphors ermöglichen:

1. Sorption des Phosphats an die Aktivtonerde, ein Prozess, der sich besonders für die Behandlung größerer Wassermengen mit niedrigen Phosphatkonzentrationen von  $\leq 1$  mg/L P im Zulauf eignet. Dabei können durch geeignete Wahl der Prozessparameter sehr niedrige Ablaufwerte von ca. 0,02 mg/L P erhalten werden.
2. Direkte Abscheidung ("Kristallisation") von Calciumphosphat mit Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) als Impfmateriale. Die erreichte Endkonzentration an Phosphat hängt in erster Linie vom pH-Wert des Wassers ab, der

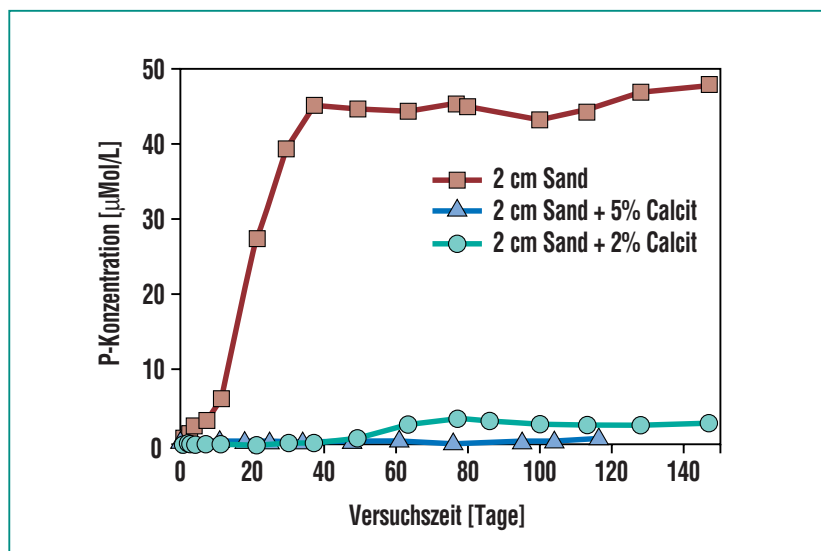


Abb. 7: Versuche mit statischem Sediment des Tegeler Sees (Berlin) unter anoxischen Bedingungen mit und ohne Calcit.

vorzugsweise mit Kalksuspension eingestellt wird, und ist weitgehend unabhängig von der Phosphatkonzentration des Rohwassers. Daher ist es besonders zur Behandlung von Wässern mit höheren Phosphatkonzentrationen ( $\geq 20$  mg/L P) geeignet. Es ist

in der Anwendung sehr einfach, da eine Regelung des pH-Werts für den Dauerbetrieb ausreicht.

Beruhend auf dem oben beschriebenen Kristallisationsprinzip wurde auch ein Verfahrenskonzept entwickelt, um die Frei-

setzung von Phosphat aus Sedimenten in den Wasserkörper zu verhindern. Hierzu ist die Abdecken der Sedimente mit einer Mischung von Sand und einigen Prozenten Calcit geeignet.

## Literatur

- [1] J. M. Azkue, A. J. Zeman, U. Förstner  
*Proceedings of the 3rd International Congress on Environmental Geotechnics, Lisbon, Sep. 7-11, 1998*
- [2] H. Bernhard,  
*Phosphor – Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland, Verlag Chemie Weinheim – New York (1978)*
- [3] H. Bernhardt,  
*Z. W.-Abwasserforschung 14, 180-187 (1981)*
- [4] S. Brett, J. Guy, J. K. Morse, J. N. Lester  
*Selper Publications, (1997) ISBN 0 948411 10 0*
- [5] *Bundesanzeiger: Rahmen-AbwasserVwV vom 31, Juli 1996, 48, 164a (1996)*
- [6] *Bundesgesetzblatt I: vom 4. 6. 1980, 664-666 (1980)*
- [7] D. Donnert,  
*KfK-Bericht, ISSN 0303-4003, 4-31 (1988)*
- [8] D. Donnert, M. Salecker,  
*Env. Techn. 20, 735-742 (1999)*
- [9] D. Donnert, M. Salecker,  
*Wat. Sci. Tech. 40, (4-5), 195-202 (1999)*
- [10] D. Donnert, R. Gensicke, K. Merkel, M. Salecker, S. H. Eberle  
*Korrespondenz Abwasser 45 (1998), 2123-32 (1998)*
- [11] G. B. Douglas, D. N. Coad,  
*CSRIO Australia, Division of Water Resources, Report No. 96-11 (March 1996)*
- [12] E. Eggers,  
*Wat. Sci. Techn. 23, 819-824 (1986)*
- [13] P. Jacobs, U. Förstner,  
*Wat. Res. 33, (9), 2083-1087 (1999)*
- [14] A. Hamm,  
*Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 90, 7-36 (1986)*
- [15] K. Jedele, A. Bunkofer,  
*Korrespondenz Abwasser 38 (H.2), 170-183 (1991)*
- [16] J. Lorenz, D. Donnert, S. H. Eberle, LORENZ,  
*Vom Wasser 92, 103-115 (1999)*
- [17] F. Sarfert, R. Boll, R. Kayser, A. Peter,  
*Gwf-Wasser/Abwasser 130 (H.3), 121-130 (1989)*
- [18] K. Sato, M. Ogoshi,  
*Report of the Public Works Research Institute, ISSN 0836-5878 (Ministry of Construction, Tsukuba Science City, Japan) (1983)*