

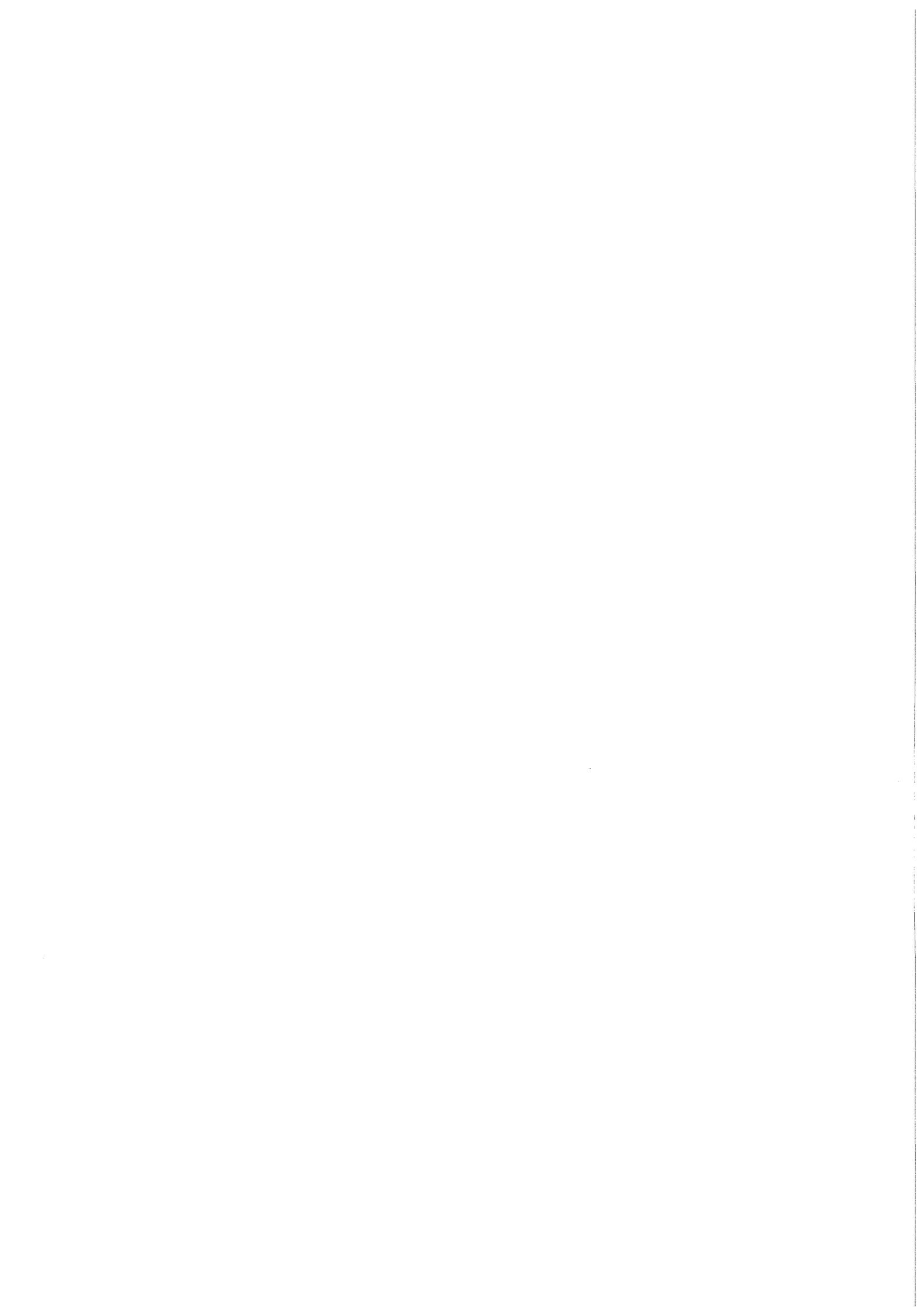
KfK 3960

Juli 1985

**Untersuchungen über die
Elimination von gelösten
organischen
Wasserinhaltsstoffen
durch Fällung/Flockung**

**H. J. Metzger
Institut für Radiochemie**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3960

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ELIMINATION
VON GELÖSTEN ORGANISCHEN WASSERINHALTSSTOFFEN
DURCH FÄLLUNG/FLOCKUNG

HANS JOACHIM METZGER

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Die mit künstlichem Abwasser in Standversuchen durchgeführten Flockungsversuche mit ca. vierzig organischen Stoffen verschiedener Verbindungsklassen ergaben für die Flockungsmittel FeCl_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das gleiche Wirkungsspektrum, mit überwiegend besseren Eliminationsergebnissen für FeCl_3 . In größerem Maße eliminierbar erwiesen sich Verbindungen folgender Substanzklassen:

- Verbindungen, die mit den Flockungsmittelkationen schwerlösliche Innerkomplexe bilden (z.B. 8-Hydroxychinolin)
- Verbindungen, die stabile wasserlösliche Chelatkomplexe bilden (z.B. NTA, EDTA, DTPA)
- Aliphatische Verbindungen mit mehreren COOH - und/oder OH -Gruppen (z.B. Gluconsäure)
- Aromatische Verbindungen mit mehreren COOH - und/oder OH -Gruppen am Aromatenring (z.B. Pyromellitsäure, Mellitsäure, Gallussäure, Pyrogallol)
- Hochmolekulare Verbindungen mit sauren funktionellen Gruppen (z.B. Polyacrylsäure, Ligninsulfonsäure, Huminsäure)

Bei der Flockung von natürlichen Abwässern (Biologieablauf, Müllsickerwasser) mit FeCl_3 wurden unter optimierten Bedingungen etwa 45 % der organischen Inhaltsstoffe entfernt. Die eliminierten Stoffe wurden durch Ultrafiltration als hochmolekularer Anteil des Gesamt-DOC identifiziert; niedermolekulare Stoffe wurden nicht eliminiert.

Eine einheitliche Beschreibung der Elimination organischer Wasserinhaltsstoffe durch Flockung gelingt nicht. In bezug auf die Eliminationscharakteristik bei der Flockung mit FeCl_3 lassen sich aus den näher untersuchten Verbindungen drei Typen ableiten:

- Die Elimination der hochmolekularen Gewässersäuren hat den Charakter einer stöchiometrischen Fällungsreaktion; der Flockungsmittelbedarf ist direkt proportional zur Konzentration der dissoziierten Säuregruppen. Mit zunehmender molarer Masse nimmt die Basenkapazität (Äquivalente je Gramm) der untersuchten Humin- und Ligninsulfonsäure-Präparate ab und der Eliminationsgrad bei gleichbleibender Eisendosis zu.
- Die Elimination der starken Komplexbildner NTA und DTPA kann mathematisch durch eine von der Langmuir-Adsorptions-Isotherme abge-

leitete Gleichung beschrieben werden. Der Gleichung liegt die Modellvorstellung zugrunde, daß diese Verbindungen im Moment der Niederschlagsbildung quasi-irreversibel an Eisenhydroxid adsorbiert werden.

- Mellitsäure und Pyrogallol zeigen eine starke Abhängigkeit der Eliminationscharakteristik vom Erdalkaligehalt des Flockungsmediums. In erdalkalifreiem Wasser zeigt Pyrogallol ein den hochmolekularen Gewässersäuren ähnliches Verhalten; Mellitsäure verhindert die Hydroxidbildung vollständig und bleibt kolloidal gelöst. Aus Wasser mit einer Erdalkalikonzentration von 1.9 mmol/l werden beide Verbindungen nahezu quantitativ entfernt. Dieser Effekt wird der entstabilisierenden Wirkung der Erdalkalitionen zugeschrieben.

Der optimale pH-Wert für die Flockung organischer Wasserinhaltsstoffe mit FeCl_3 liegt im Bereich $\text{pH} = 4 - 5$, was auch der günstigste Wert für die Phosphatflockung ist. Organische Wasserinhaltsstoffe und Phosphat konkurrieren um das Flockungsmittel und vermindern gegenseitig ihre Elimination.

Versuche über die Auswirkung des Waschmittelphosphatsubstituts Nitritotriessigsäure auf die Phosphatflockung ergaben mit künstlichem und natürlichem Abwasser sowohl in Standversuchen als auch in kontinuierlichen Durchlaufversuchen vergleichbare Ergebnisse. Im untersuchten Konzentrationsbereich verminderte H_3NTA die Phosphatelimination durch FeCl_3 entsprechend der empirischen Beziehung

$$E = a_0 - 1 \times 10^{-3} \text{ lmg}^{-1} c(\text{H}_3\text{NTA}) - 8 \times 10^{-6} \text{ l}^2 \text{mg}^{-2} c(\text{H}_3\text{NTA})^2$$
, worin die Konzentration der Nitritotriessigsäure in mg/l einzusetzen ist.

Experimente mit partiellem Ersatz des Phosphats durch H_3NTA (1 mol H_3NTA für 3 mol Na_2HPO_4) ergaben bei konstantgehaltener Flockungsmittelmenge eine substantielle Erhöhung des P-Eliminationsgrades und niedrigere P-Ablaufkonzentrationen. Dieser Effekt konnte anhand eines Phosphatflockungsmodells erklärt werden.

Die Anwendung der im Abwasser zu erwartenden Konzentrationen des Komplexbildners hatte eine Erhöhung des Resteisengehaltes um den Faktor 10 zur Folge. Erkundungsexperimente mit Al-Sulfat ergaben ähnliche Ergebnisse wie mit Eisensalzen. H_3NTA verminderte die Phosphatelimination durch Kalkhydrat unter den Bedingungen des low-lime-Prozesses aber nicht bei höherer Kalkdosierung.

Investigations on the Elimination of Dissolved Organic Compounds in Water by Flocculation

Summary

Flocculation jar tests with FeCl_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as coagulants showed the same spectrum of removal effectiveness with an artificial waste water and with organics of different substance classes. FeCl_3 was superior to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in most cases. The following substance classes could be eliminated to a reasonable degree:

- Substances forming slightly soluble complexes with Fe^{3+} and Ca^{2+} (e.g. 8-hydroxyquinoline).
- Substances forming strong water-soluble chelates (e.g. NTA, EDTA, DTPA).
- Aliphatic Substances containing multiple carboxylic and/or hydroxylic functional groups (e.g. gluconic acid).
- Aromatic substances containing several carboxylic and/or hydroxylic groups on the aromatic ring system (e.g. pyromellitic acid, gallic acid, mellitic acid, pyrogallol).
- Organic compounds of high molecular weight containing acidic groups (e.g. polyacrylic acid, lignosulfonic acid, humic acid).

The flocculation of original secondary effluent and a leachate from a waste disposal site with FeCl_3 as coagulant yielded about 45 % elimination of the organics under optimized conditions. The removed organic substances were identified by ultrafiltration as the high molecular part of the DOC whereas the low molecular part of the DOC was not eliminated.

From the investigated organics one may discern the following types concerning the elimination by flocculation with FeCl_3 :

- High molecular weight organic compounds show a stoichiometric relationship between the concentration of the dissociated acid groups and the flocculant demand. With increasing molecular weight of the investigated humic acids and lignosulfonic acids the base capacity (equivalents per gramme) lowers and thus the degree of elimination with the same coagulant dose improves.

- The elimination of NTA and DTPA may be described by a mathematical equation derived from the Langmuir adsorption isotherm. The equation bases on a model concept of a quasi-irreversible adsorption of the organic matter just in the moment when ferric hydroxide is formed.
- The elimination behaviour of mellitic acid and pyrogallol depends on the concentration of alkaline earth ions in the water. Without Ca^{2+} and Mg^{2+} pyrogallol showed an elimination behaviour similar to the high molecular weight acids. Mellitic acid on the other hand prevented the formation of ferric hydroxide. Both compounds were removed almost quantitatively when 1.9 mmole/l of alkaline earth ions have been present in the water. This behaviour may be explained by a destabilization effect of the alkaline earths.

The optimum pH for the flocculation of phosphates as well as organic compounds with FeCl_3 is $\text{pH} = 4 - 5$. Thus organics and phosphate are competing for the flocculant and are reducing the elimination of each other.

The effect of nitrilotriacetic acid (H_3NTA) on the elimination of phosphorus from secondary effluent and an artificial waste water was investigated in jar tests and in a flow through system of laboratory size. In both types of waste water the phosphorus elimination E is lowered by the presence of H_3NTA . Within the range of the experimental conditions the following relationship was found to apply if the H_3NTA -concentration is expressed in mg/l:

$$E = a_0 - 1 \times 10^{-3} \text{ l mg}^{-1} c(\text{H}_3\text{NTA}) - 8 \times 10^{-6} \text{ l}^2 \text{ mg}^{-2} c(\text{H}_3\text{NTA})^2$$

Experiments with a partial substitution of the phosphate by H_3NTA (ratio: 1 mole H_3NTA per 3 moles Na_2HPO_4) and a constant iron dose resulted in a substantial increase of the phosphorus removal and correspondingly a decrease of the final effluent concentration. This effect may be explained by a phosphorus removal model.

An increase of the iron concentration in the effluent by a factor up to 10 was detected with realistic concentrations of the complexant. Preliminary experiments with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gave similar results as with FeCl_3 . H_3NTA decreased the phosphorus removal by lime under conditions conforming with the low lime process but not with higher lime dosages.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung/Summary	I
Abkürzungen und Formelzeichen	IX
1. EINLEITUNG	1
1.1 Aufgabenstellung	3
2. THEORIE DER FÄLLUNG/FLOCKUNG	4
2.1 Begriffsbestimmung	4
2.2 Flockungskemikalien	7
2.2.1 Hydrolysierende Flockungsmittel	7
2.2.2 Kalkhydrat	10
2.3 Flockungsmechanismen	12
2.3.1 Dispersitätsgrad von Wasserinhaltsstoffen	12
2.3.2 Entstabilisierung durch hydrolysierende Flockungsmittel	15
2.3.3 Entstabilisierung durch Kalkhydrat	17
3. BISHERIGER KENNTNISSTAND ÜBER DIE ELIMINIERBARKEIT ORGANISCHER WASSERINHALTSSTOFFE DURCH FLOCKUNG	18
3.1 Konzentration und Natur organischer Stoffe in Wasser	18
3.2 Literaturübersicht über die Eliminierbarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen durch Flockung	19
4. ÜBERSICHTSVERSUCHE ZUR ELIMINIERBARKEIT ORGANISCHER STOFFE DURCH FLOCKUNG MIT EISEN(III) BZW. KALK	23
4.1 Untersuchte organische Substanzen	23
4.1.1 Flockungsbedingungen	23
4.2 Versuchsergebnisse	24
4.2.1 Gut bis mäßig eliminierbare Verbindungen	25
4.2.2 Schlecht bzw. nicht eliminierbare Verbindungen	27
4.3 Diskussion der Ergebnisse	29

5.	UNTERSUCHUNG DER ELIMINATION DES DOC VON ABWÄSSERN DURCH FLOCKUNG	38
5.1	Flockungsversuche mit dem Ablauf einer biologischen Klärstufe	38
5.1.1	pH-Abhängigkeit der Flockung von Biologieablauf mit Fe(III)	40
5.1.2	Identifizierung des aus Biologieablauf eliminierten DOC als hochmolekulare Wasserinhaltsstoffe	41
5.2	Flockungsversuche zur Reinigung von biologisch vorbehandeltem Müllsickerwasser	42
5.2.1	Flockung mit Eisen(III)-Chlorid	43
5.2.2	Adsorption an Aktivkohle	44
5.2.3	Kombination von Eisenflockung und Aktivkohleadsorption	45
6.	UNTERSUCHUNG DES FLOCKUNGSVERHALTENS VON AUSGEWÄHLTEN ORGANISCHEN WASSERINHALTSSTOFFEN	48
6.1	Optimaler Flockungs-pH-Wert	49
6.2	Flockungsverhalten der hochmolekularen Gewässersäuren	52
6.2.1	Einfluß der molaren Masse auf die Eliminierbarkeit	57
6.3	Flockungsverhalten von flockbaren niedermolekularen organischen Substanzen	58
6.3.1	Nitrilotriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure	58
6.3.2	Mellitsäure und Pyrogallol	62
6.4	Diskussion der Ergebnisse	65
7.	WECHSELWIRKUNGEN VON NITRILOTRIESSIGSÄURE UND PHOSPHAT- BEI DER PHOSPHATELIMINATION DURCH FLOCKUNG	68
7.1	Zur Problematik des Phosphatersatzes durch NTA	68
7.2	Standversuche mit Eisen(III)-Chlorid	70
7.2.1	Einfluß der Nitrilotriessigsäure-Konzentration auf den Wirkungsgrad der Phosphatelimination	70
7.2.2	Einfluß der Nitrilotriessigsäure auf die Restkonzentration des Eisens	72
7.2.3	Auswirkung einer Substitution von Phosphat durch Nitrilotriessigsäure	74
7.2.4	Vergleich von Eisen(III) und Aluminium(III) als Flockungsmittel	77
7.3	Standversuche mit Kalkhydrat	78

7.4	Durchlaufversuche mit Eisen(III)-Chlorid	79
7.4.1	Einfluß der Nitrilotriessigsäure-Konzentration auf den Wirkungsgrad der Phosphatelimination	81
7.4.2	Vergleich von filtrierten und unfiltrierten Analysenproben	82
7.4.3	Elimination der Nitrilotriessigsäure und des DOC	84
7.5	Diskussion der Ergebnisse	85
8.	EIGENSCHAFTEN, STRUKTUR UND CHARAKTERISIERUNG DER HOCH-MOLEKULAREN GEWÄSSERSÄUREN	89
8.1	Bedeutung von Huminsäure und Ligninsulfonsäure in der Wasserchemie	89
8.2	Herkunft und Struktur von Huminsäure und Ligninsulfonsäure	91
8.2.1	Huminsäure	91
8.2.2	Ligninsulfonsäure	94
8.3	Charakterisierung der isolierten Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate	96
8.3	Charakterisierung der isolierten und in den Flockungsversuchen eingesetzten Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate	96
8.3.1	Prozentuale Verteilung der Molmassenfraktionen	96
8.3.2	Aussehen der Präparate	98
8.3.3	Elementaranalysen	98
8.3.4	pK-Wert-Spektren	100
9.	EXPERIMENTELLER TEIL	104
9.1	Durchführung der Flockungsversuche	104
9.1.1	Flockungsmedien	104
9.1.2	Flockungsmittel	106
9.1.3	Versuchsdurchführung	107
9.2	Analytische Methoden	109
9.2.1	Bestimmung des DOC	109
9.2.2	Bestimmung des COD	110
9.2.3	Phosphatbestimmung	112
9.2.4	Eisenbestimmung	113
9.2.5	pH-Messung	114
9.2.6	Trübungsmessung	114

9.3	Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate	115
9.3.1	Herstellung der Huminsäure- und Ligninsulfonsäure- Präparate	115
9.3.2	Titration der Huminsäure- und Ligninsulfonsäure- Präparate und Auswertung der Titrationsdaten	118
10.	TABELLENANHANG	119
11.	LITERATURVERZEICHNIS	147

Abkürzungen und Formelzeichen

Chemische Begriffe:

AK	Aktivkohle
ALAMIN	technisches Trioctylamin der Firma GENERAL HILLS
BIO	Biologieablauf
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EDTA	Ethylendiamintriessigsäure
HSH	aus Hohlohseewasser isolierte Huminsäure
KAW	künstliches Abwasser
LSR	Ligninsulfonsäure der Firma ROTH
NTA, H ₃ NTA	Nitrilotriessigsäure
THM	Trihalomethan

Analytik:

BOD ₅	Biochemical Oxygen Demand biochemischer Sauerstoffbedarf in mg/l O ₂
COD	Chemical Oxygen Demand chemischer Sauerstoffbedarf in mg/l O ₂
c(X), C(X)	Konzentration des Elements oder der Verbindung X in mg/l bzw. mmol/l
DOC	Dissolved Organic Carbon gelöster organischer Kohlenstoff in mg/l C
TE/F	Formazin-Trübungseinheit
TOC	Total Organic Carbon gesamter organisch gebundener Kohlenstoff in mg/l C
Index 0	bezeichnet in Verbindung mit den oben genannten Symbolen die entsprechenden Anfangskonzentrationen

Allgemeine Symbole:

K _n , β _n	sukzessive bzw. kumulative Reaktionskonstanten
K _w	Ionenprodukt des Wassers
L(X)	Löslichkeitsprodukt der Verbindung X
M	molare Masse in g/mol
r ²	Bestimmtheitsmaß
s	Sulfonierungsgrad von Ligninsulfonsäure
T	Temperatur in °C
z*	Äquivalentzahl
α _L , α _{Fe}	Koeffizienten
μ	Ionenstärke in mol/l

Symbole der Eliminationsgleichungen:

a_0	Eliminationsgrad bei $c(\text{H}_3\text{NTA}) = 0$
a_1, a_2, b	Konstanten
E	dimensionsloser Eliminationsgrad
β	relative Flockungsmittelmenge in mol Me/mol P

1. EINLEITUNG

Das physikalisch-chemische Verfahren der Fällung/Flockung findet in der Wassertechnologie sowohl in der Trinkwasseraufbereitung als auch in der Abwasserbehandlung Anwendung. Sein Prinzip besteht darin, daß dem Wasser Aluminium- bzw. Eisensalze oder Kalk zugesetzt werden. Die Flockungsmittel bzw. ihre Hydrolyseprodukte reagieren mit den anorganischen und organischen Verunreinigungen des Wassers, die in gelöstem, kolloidalem oder feinst suspendiertem Zustand vorliegen. Dabei werden die Wasserinhaltsstoffe in makroskopischen Flocken "fixiert" und können mit diesen durch Sedimentation, Filtration oder Flotation aus dem Wasser abgetrennt werden.

In der Trinkwasseraufbereitungstechnik dient der Verfahrensschritt der Fällung/Flockung hauptsächlich der Trübstoffentfernung. Seitdem bekannt ist, daß bei der Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor aus Huminstoffen Trihalomethane (THM) und andere halogenierte Nebenprodukte mit potentiellen chronischen Gesundheitsrisiken entstehen [1-3], gilt das Interesse zunehmend der verstärkten Entfernung dieser Stoffe. Da manche organische Halogenverbindungen, vor allem leichtflüchtige THM, nur begrenzt in Aktivkohlefiltern oder bei der Bodenpassage zurückgehalten werden, bietet es sich an, deren "Precursoren" durch Flockung des Rohwassers vor der Chlorungsstufe zu entfernen. Bei der Flockung werden diejenigen Huminstoffanteile gut eliminiert, die hauptsächlich für die THM-Bildung verantwortlich sind [4].

Die chemische Abwasserbehandlung durch Fällung/Flockung ist bereits seit Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt [5], verlor aber nach dem zweiten Weltkrieg mit dem systematischen Bau von mechanisch-biologischen Kläranlagen an Beachtung. Erst mit dem Auftreten des Eutrophierungsproblems in stehenden und langsam fließenden Gewässern, gewann die Fällung/Flockung als Ergänzung zu den mechanisch-biologischen Verfahren wieder an Bedeutung. Das primäre Ziel ist hierbei die Entfernung des eutrophierungsfördernden Phosphats aus dem Abwasser. Angestrebt wird im allgemeinen der Grenzwert von 1 mg/l P, je nach Fällmitteleinsatz sind aber durchaus Restphosphatkonzentrationen von 0.2 mg/l P im Kläranlagenablauf erreichbar [6,7].

Darüber hinaus beobachtet man eine Elimination der biologisch schwer abbaubaren organischen Stoffe, der Schwermetalle und der Trübstoffe. Diese Nebeneffekte können solche Größenordnungen erreichen, daß durch die Einsparungen an Abwasserabgaben neben ökologischen auch wirtschaftliche Vorteile möglich sind [8-10].

In der Bundesrepublik Deutschland werden zur Zeit rund 30 % des gesamten Trinkwassers durch Aufbereitung von Oberflächenwasser gewonnen [11]. Zur Deckung des ständig ansteigenden Bedarfs muß in zunehmendem Maße auf Oberflächenwasser zurückgegriffen werden, so daß es sinnvoll erscheint, schon bei der Abwasserbehandlung auf eine möglichst weitgehende Elimination störender Wasserinhaltsstoffe zu achten, um die Gewässerqualität den höheren Nutzungsansprüchen anzupassen.

Auch bei der Vorbehandlung von speziellen Industrieabwässern, vor deren Zuführung in eine biologische Reinigungsstufe, ist der Einsatz von Flockungsmitteln eine der wichtigsten Methoden [12].

Eine andere Maßnahme zur Senkung der Phosphatkonzentration in den Gewässern ist die stufenweise Verringerung der Phosphatgehalte in Wasch- und Reinigungsmitteln auf etwa die Hälfte durch die Phosphathöchstmengenverordnung vom 4. Juni 1980 [13]. Phosphate, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, sind in Waschmitteln als Härte-Komplexbildner enthalten, d.h. sie bilden mit den Calcium- und Magnesiumionen wasserlösliche Verbindungen und verhindern damit Inkrustationen auf dem Waschgut und in Waschmaschinen [14]. Ab Januar 1984 dürfen nur noch Waschmittel mit maximal 20 % Pentanatriumtriphosphat vertrieben werden. Dadurch werden in der Bundesrepublik Deutschland im Vergleich zum Zeitraum vor Inkrafttreten der Phosphathöchstmengenverordnung jährlich rund 25000 t Phosphor dem Abwasser ferngehalten, und der Anteil der Waschmittelphosphate am gesamten Phosphoreintrag in die Gewässer sinkt von 40 % auf 25 % [15]. Zur Zeit wird der Ersatz der Waschmittelphosphate durch den organischen Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA) und die damit möglicherweise verbundenen Folgen für die Umwelt diskutiert [16]. In diesem Zusammenhang ist auch die Auswirkung von NTA auf den Phosphatfällungsprozeß bei der Abwasserbehandlung von Interesse.

1.1 Aufgabenstellung

Dem bei der Phosphatelimination durch Fällung/Flockung zusätzlich auftretenden Effekt der Elimination organischer Wasserinhaltsstoffe, wurde bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Insbesondere ist nur wenig bekannt über die Art der eliminierten organischen Stoffe sowie die Gesetzmäßigkeiten der Elimination.

Die vorliegende Arbeit sollte Aufschluß geben über

- das Wirkungsspektrum der Flockungsmittel Eisen(III)-Chlorid und Kalkhydrat
- Zusammenhänge zwischen der C-Elimination und Flockungsmittelkonzentration sowie anderen chemischen Parametern
- den Einfluß des Phosphatersatzstoffes Nitrilotriessigsäure auf die Phosphatelimination bei der Flockung.

2. THEORIE DER FÄLLUNG/FLOCKUNG

2.1 Begriffsbestimmung

Die Vorgänge bei Fällungs-/Flockungsreaktionen werden in der wasserchemischen Literatur durch eine Vielzahl von oft verwirrend gebrauchten Fachausdrücken beschrieben.

Der nachfolgenden Ordnung und Erklärung der Begriffe liegen größtenteils die Übersichtsartikel zu diesem Thema von SONTHEIMER [17,18], STUMM und HAHN [19] und des DVGW-Arbeitskreises "Flockung" [20] zugrunde.

Schwierigkeiten treten bereits bei der korrekten Bezeichnung des Gesamtvorganges auf, der manchmal Fällung und manchmal Flockung genannt wird.

Unter Fällung versteht man im allgemeinen die Überführung von gelösten Stoffen in einen festen Niederschlag durch Überschreitung des Löslichkeitsprodukts der betreffenden Verbindung. Beispiele hierfür sind die Entcarbonisierung von Wasser durch Ausfällen von CaCO_3 , oder die Phosphatfällung mit Kalk.

Als Flockung bezeichnet man die Bildung größerer abscheidbarer Aggregate aus schon vorhandenen Teilchen, beispielsweise in Suspensionen mineralischer Partikel durch Zugabe von Fe(III)- oder Al(III)-Salzen oder synthetischer Polyelektrolyte.

Diesen Definitionen zufolge können die Vorgänge bei der Hydrolyse von Fe(III)-Salzen als Fällung von Eisenhydroxid, die dabei stattfindende Zusammenballung der Fällungsprodukte als Flockung bezeichnet werden. Eine klare Trennung der beiden Begriffe ist hier also nicht möglich. Im allgemeinen Sprachgebrauch ist es üblich, Vorgänge bei denen makroskopisch sichtbare Flocken auftreten als Flockung zu bezeichnen, ohne Rücksicht darauf, welcher Mechanismus im einzelnen dafür verantwortlich ist. In diesem Sinne wird auch in dieser Arbeit der Begriff Flockung verwendet. Entsprechend können Chemikalien, die solche Reaktionen auslösen, mit dem Oberbegriff Flockungsmittel bezeichnet werden.

In jedem Falle korrekt, jedoch etwas umständlich, wäre die Verwendung der Begriffskombination Fällung/Flockung.

Die Unterteilung des Gesamtvorgangs einer Flockungsreaktion in eine Phase der Mikroflockenbildung und eine Phase der Makroflockenbildung ist nach verschiedenen Gesichtspunkten möglich, wobei Mikro- und Makro-Flockenbildung jeweils mit anderen Ausdrücken umschrieben werden. Diese sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Unterteilungsmöglichkeiten für Flockungsreaktionen

F L O C K U N G S R E A K T I O N		
Unterteilung der Gesamtreaktion nach	Bildung von	
	Mikroflocken	Makroflocken
zeitlichem Ablauf	Entstabilisierung (chem. Vorgang)	Transportvorgang (physik. Vorgang)
Reaktionsmechanismus	Koagulation	Flocculation
Reaktionskinetik	perikinet. Phase	orthokinet. Phase

Aufgrund der verschiedenen Betrachtungsstandpunkte sind die Begriffe Entstabilisierung, Koagulation, perikinetische Phase einerseits und Transportvorgang, Flocculation, orthokinetische Phase andererseits, einander **nicht äquivalent**. Vielmehr gibt es, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, in deren Bedeutung mehrfach Überschneidungen, selbst von Begriffen die in Tabelle 1 nicht in derselben Spalte stehen. So schließen z.B. die beiden Begriffe Entstabilisierung (Tabelle 2, 1.Längsspalte) und Koagulation (Tabelle 2, 1.Querspalte) jeweils Vorgänge ein, die unter anderen Gesichtspunkten der Makroflockenbildung zugeordnet werden. Der Begriff Transportvorgang (Tabelle 2, 2.Längsspalte) umfaßt mit der perikinetischen und der orthokinetischen Phase ebenfalls Vorgänge der Mikro- und Makroflockenbildung. Koagulation und Flocculation sind Oberbegriffe für je zwei unterschiedliche Entstabilisierungsmechanismen, die wiederum zum Teil mehrere Bezeichnungen haben. Das Wort Koagulation wird auch oft ausschließlich im Sinne der Entstabilisierung durch Doppelschichtkompression verwendet, ebenso Flocculation als Synonym für den Brückenbildungsmechanismus.

Die Entstabilisierung durch Mitfällung unterscheidet sich grundlegend von den anderen Flockungsmechanismen. Elektrostatische und chemische Wechselwirkungen spielen hier nur eine untergeordnete Rolle. Wird das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung überschritten, dann fungieren die Kolloid-Partikel als Nuklei für die Ausbildung der Fällungsprodukte, so daß ein mechanischer Einschluß erfolgt. Da unter praktischen Flockungsbedingungen die eingesetzten Konzentrationen an Aluminium- oder Eisen(III)-Flockungsmitteln wesentlich über den Löslichkeitsprodukten der Hydroxide liegen, laufen Flockung und Mitfällung in der Regel parallel ab.

Nach Beendigung der eigentlichen Flockungsreaktion können in der Flockenabtrennungsstufe unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeiten der Flocken zu Kollisionen und damit zu weiterer Aggregation führen.

Tabelle 2: Vorgänge bei Flockungsreaktionen

		ZEITLICHER REAKTIONSABLAUF	
		ENTSTABILISIERUNG	TRANSPORTVORGANG
REAKTIONSMECHANISMUS	KOAGULATION	Kompression der elektrischen Doppelschicht durch nicht hydrolysiertbare Gegenionen - unspezifische Koagulation - Elektrolytkoagulation Reduktion des Oberflächenpotentials durch Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen - spezifische Koagulation - Adsorptionskoagulation - Ladungsneutralisationskoag.	PERIKINETISCHE PHASE Diffusionskontrollierter Transport durch Brown'sche Molekularbewegung Partikelgröße < 1 µm Reaktionskinetik 2. Ordnung
	FLOCCULATION	Adsorption organischer Makromoleküle an der Partikeloberfläche a) Brückenbildungsmechanismus Ausbildung molekularer Brücken zwischen den Partikeln b) Ladungs mosaikmechanismus Elektrostatische Wechselwirkung	ORTHOKINETISCHE PHASE Transport durch Geschwindigkeitsgradient Partikelgröße > 1 µm Reaktionskinetik 1. Ordnung
		MITFÄLLUNG Mechanischer Einschluß kolloidaler Teilchen in voluminöse Niederschläge des Flockungsmittels	Differentielle Sedimentation Partikelaggregation durch unterschiedliche Sinkgeschwindigkeit der gebildeten Flocken

2.2 Flockungschemikalien

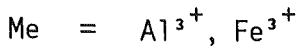
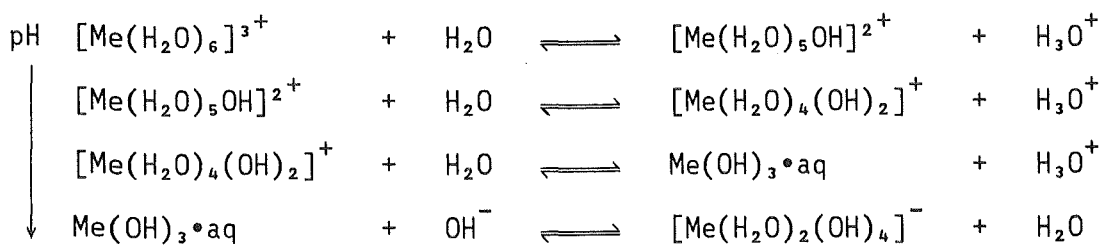
In der Wasserbehandlungspraxis werden verschiedene Typen von Flockungschemikalien verwendet:

- Hydrolysierende Flockungsmittel (Fe(III)- und Al(III)-Salze)
- Kalkhydrat
- Flockungshilfsmittel (synthetische hochmolekulare Polymere)
- Sonstige (z.B. Säuren und Basen zur pH-Regulierung)

Hier wird nur auf die beiden erstgenannten, in den durchgeführten Flockungsversuchen verwendeten Flockungsmittel näher eingegangen.

2.2.1 Hydrolysierende Flockungsmittel

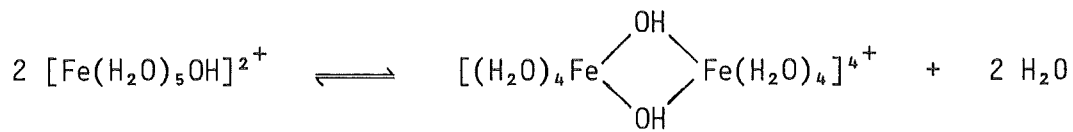
Beim Auflösen von Aluminium- und Eisen(III)-salzen in Wasser bilden sich durch Dissoziation und Hydratation zunächst Hexaquoionen, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, die nur in stärker saurem Medium (etwa $\text{pH} < 3$) beständig sind. Mit steigendem pH-Wert geben die hydratisierten Metallionen stufenweise Protonen ab, d.h. sie reagieren als Säure. Nachstehende Reaktionsgleichungen beschreiben die Vorgänge, die beim Einmischen konzentrierter Flockungsmittellösungen in Wasser ablaufen und zwar unter der Annahme, daß das Zentralkation in der Lösung stets eine sechsfache Koordination aufweist.



Die hydrolysierten Metallionen neigen zur Polymerisation und Polykondensation.

Aluminium bildet hauptsächlich 6 - 8-kernige Komplexionen, zum Beispiel $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$ und $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ [21].

Eisen bildet ein ganzes Spektrum von kationischen polynuklearen Hydroxokomplexen. Die einleitende Reaktion zu deren Bildung ist die Dimerisierung des Monohydroxokomplexes, wobei die Fe^{3+} -Ionen über zwei Hydroxo-Brücken gebunden sind:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion wird mit $K = 30$ [22], $K = 29$ ($\mu = 0$, 25°C) bzw. $K = 1.5 \times 10^3$ ($\mu = 3$, 25°C) [23] angegeben. Die Größenordnung der Gleichgewichtskonstante zeigt, daß der Dimerkomplex stabil genug ist, um in größeren Konzentrationen existieren zu können. WENDT [24] berichtet, daß in 0.1 m Fe(III)-Salzlösungen durch vorsichtige Hydrolyse mehr als 50 % der Fe^{3+} -Kationen in diesen Komplex überführt werden können. Weitere Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des Dimerkomplexes führen zu den zahlreichen kationischen Eisen-Hydroxokomplexen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von MURPHY et al. [25] zeigten, daß diese Polykationen kugelförmige Gestalt haben, mit Durchmessern von 1.5 - 3 nm.

Die Hydrolysereaktionen verlaufen sehr schnell, HAHN [26] bestimmte folgende Bildungsgeschwindigkeiten:

- Monohydroxokomplexe $\approx 10^{-10}$ s
- polynukleare Metall-Hydroxokomplexe $\approx 10^{-2} - 1$ s

Da die Entstabilisierung kolloidaler Wasserinhaltsstoffe in derselben Zeitspanne stattfindet [21,27], ergibt sich daraus die Notwendigkeit, das Flockungsmittel in möglichst kurzer Zeit vollständig mit dem zu behandelnden Wasser zu durchmischen.

Die Bildung von Metall-Hydroxidniederschlägen ist langsamer und erfolgt im Bereich von 1 bis 7 Sekunden [21].

Die Rest-Konzentration von Eisen und Aluminium im geflockten Wasser wird durch die sehr geringe Löslichkeit ihrer Hydroxide bestimmt, so daß die Metallionen weitgehend aus dem Wasser entfernt werden. Die Literaturangaben über die Löslichkeitsprodukte von Aluminium- und Eisen-Hydroxid differieren jedoch um mehrere Zehnerpotenzen:

- L(Al-Hydroxid): 2.34×10^{-32} [21], 10^{-32} [28], 5.0×10^{-35} [29]
- L(Fe-Hydroxid): 10^{-36} [22], 6.31×10^{-37} [30], 1.58×10^{-39} [31],
 10^{-38} bis 7.94×10^{-40} für amorphes Hydroxid verschiedener Alterungsstufen [32]
 3.16×10^{-42} für α -FeOOH [31]

Diese Löslichkeitsunterschiede lassen sich dadurch erklären, daß bei den Bestimmungen verschiedene Hydroxid- bzw. Oxidhydrat-Modifikatio-

nen als Bodenkörper vorlagen. Frisch gefällte Hydroxide haben immer eine höhere Löslichkeit als gealterte Hydroxide [30]. Meistens sind bei den in der Literatur angegebenen Löslichkeitsprodukten die Art des Bodenkörpers und die Versuchsbedingungen nicht näher spezifiziert. Die Zusammensetzung von Eisenhydroxidniederschlägen ist jedoch stark von Fällungsbedingungen wie Konzentration der Lösung, pH-Wert, Fällungsgeschwindigkeit, Temperatur und den Veränderungen durch Alterung abhängig. Bei Hydroxid-Fällungen wird zunächst aktives amorphes Hydroxid gebildet, das sich in komplizierten Alterungsprozessen in weniger aktive amorphe Formen und teilweise in kristallines α -FeOOH (Goethit) umwandelt, wobei uneinheitliche Bodenkörper entstehen [32]. Neben der thermodynamisch stabilsten α -Modifikation sind noch β - und γ -FeOOH bekannt. CROSBY et al. [33] zeigten durch Identifizierung von Eisen(III)-Hydroxid-Niederschlägen mit Röntgenbeugung, IR- und Mößbauer-Spektroskopie, daß frisch gefälltes Eisenhydroxid amorph ist und unter Bedingungen, wie sie in natürlichen Gewässern vorliegen, nach 12-tägiger Alterung 10 - 20 % kristallines α -FeOOH enthält. Bei Experimenten von FEITKNECHT und MICHAELIS [34] war die Gleichgewichtseinstellung selbst nach mehreren Jahren noch nicht erreicht!

Bei der Berechnung theoretischer Eisen(III)-Konzentrationen müssen neben den Fe^{3+} -Ionen auch andere gelöste Eisen(III)-Spezies mitberücksichtigt werden. Für pH = 7 und dem Löslichkeitsprodukt von 10^{-36} für frisch gefälltes, amorphes Eisenhydroxid berechneten STUMM und LEE [22] die Gesamtkonzentration des gelösten Eisens unter Einbeziehung der mononuklearen Hydroxokomplexe und des molekular gelösten Eisenhydroxids zu $C(\text{Fe}) = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol/l Fe} \approx 18 \text{ } \mu\text{g/l Fe}$.

Analytisch ermittelte Eisenkonzentrationen in Gewässern liegen mit 500 bis 1000 $\mu\text{g/l Fe}$ in unfiltrierten bzw. 50 - 100 $\mu\text{g/l Fe}$ in 0.45 μm membranfiltrierten Proben erheblich höher. Sie werden mit der Bildung von kolloidalem Eisenhydroxid sowie der Komplexierung des Eisens durch natürliche organische Wasserinhaltsstoffe, z.B. Huminsäuren, erklärt.

In neuesten Untersuchungen von PALMER [35] ergab die Auftrennung des im 0.45 μm -Filtrat von Rheinwasser gelösten Eisens folgende Verteilung auf die verschiedenen Molmassenfraktionen: 30 - 40 % $> 10^5 \text{ g/mol}$, 25 - 45 % $10^4 - 10^5 \text{ g/mol}$, 10 - 15 % $10^3 - 10^4 \text{ g/mol}$ und 5 bis 10 % $< 10^3 \text{ g/mol}$. Dieses Ergebnis bestätigt den geringen Anteil an "echt gelöstem" Eisen.

2.2.2 Kalkhydrat

Kalkhydrat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wird in der Abwassertechnik zur Phosphatelimination eingesetzt. Nach der Definition in Abschnitt 2.1 ist $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in erster Linie ein Fällungsmittel, doch kann es unter bestimmten Bedingungen auch Flockungsreaktionen bewirken.

In Wasser lösen sich etwa 1.5 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$. In der Praxis werden meistens Suspensionen mit rund 10 % Feststoffgehalt, sogenannte Kalkmilch, als Fällungsreagens eingesetzt. Die Kalkmilch-Zugabe bezweckt primär eine Erhöhung des pH-Wertes, da die wesentlichen Fällungsprodukte erst bei hohem pH gebildet werden. Nach Berechnungen von KICKUTH [36] werden durchschnittlich nur ca. $\frac{1}{6}$ des aufzuwendenden Kalks zur Bindung von Phosphat genutzt, $\frac{5}{6}$ dagegen zur pH-Anhebung, d.h. zur Neutralisation des HCO_3^- , benötigt. Je nach eingesetzter Kalkdosis und dem damit erreichten pH-Wert unterscheidet man Low Lime-Prozeß und High Lime-Prozeß:

- Low Lime: $\text{pH} < 9.5$, 50 - 200 g/m³ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- High Lime: $\text{pH} \approx 9.5 - 11.5$, 200 - 500 g/m³ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Folgende, stark von der ionischen Zusammensetzung des Abwassers abhängigen Fällungs- und Flockungsreaktionen sind in den genannten pH-Bereichen dominierend:

- Phosphatfällung, $\text{pH} < 9.5$ und $\text{pH} > 10.5$:

In der Literatur stehen mehrere mögliche Fällungsprodukte zur Diskussion: CaHPO_4 (Dicalciumphosphat) [28], $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Tricalciumphosphat) [6,37], $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ (Octacalciumphosphat) [28,38] und $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (Hydroxylapatit) [28,39,40].

Die Reaktion scheint so zu verlaufen, daß die zunächst gebildeten Primärfällungsprodukte langsam in das thermodynamisch stabilere Hydroxylapatit übergehen [29,41].

- Calcitfällung, $\text{pH} = 9.5$ bis 10.5:



$$L(\text{CaCO}_3, 25^\circ\text{C}) = 4.8 \times 10^{-9} \text{ [42]}$$

Die Fällung von CaCO_3 tritt als Konkurrenzreaktion zur Phosphatfällung auf, die dadurch im pH-Bereich 9.5 - 10.5 fast vollständig zurückgedrängt wird. Erst nach weitestgehender Carbonatelimination erfolgt bei pH-Werten > 10.5 (High Lime-Prozeß) wieder Fällung von Phosphat [29].

Durch die Mitfällungs- und Adsorptionskapazität des Calcitniederschlags für organische Wasserinhaltsstoffe und Schwermetallionen wird die Ablaufqualität positiv beeinflusst.

Im Low Lime-Prozeß wird die Calcitfällung durch Einhalten von pH-Werten < 9.5 weitgehendst vermieden. Wegen der höheren Löslichkeit der Calciumphosphate bei niedrigeren pH-Werten muß dann aber eine schlechtere Phosphatelimination in Kauf genommen werden.

- Magnesiumhydroxid, pH > 10.5:



$$L(\text{Mg}(\text{OH})_2, 25^\circ\text{C}) = 5.5 \times 10^{-12} \text{ [42]}$$

Die Magnesiumkonzentration in Gewässern ist ungefähr proportional der Härte, d.h. es liegt für ein bestimmtes Gewässer ein konstantes Verhältnis Ca : Mg vor. Die Mg^{2+} -Kationen wirken bei pH-Werten > 10.5 als Flockungsmittel.

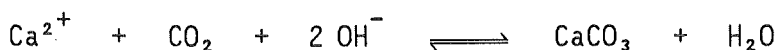
- Calciumhydroxid, pH > 12:



$$L(\text{Ca}(\text{OH})_2, 25^\circ\text{C}) = 8 \times 10^{-6} \text{ [42]}$$

Die Bildung von Calciumhydroxid ist wegen seiner relativ hohen Löslichkeit für die Fällungsreaktion unbedeutend. Erst pH-Werte > 12, die in der Kalkfällungspraxis nicht erreicht werden, würden zu einer deutlichen Limitierung der Ca-Konzentration durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ führen.

Nach Sedimentation und Abtrennung der Fällungsprodukte wird der beim High Lime-Prozeß zugesetzte hohe Calciumüberschuß in einer Recarbonisierungsstufe durch Einblasen von CO_2 entfernt, wobei der pH-Wert auf pH \approx 10 absinkt [40]:



Vorteilhaft bei der Kalkfällung ist, daß keine Aufsatzung des Abwassers durch Cl^- - oder SO_4^{2-} -Ionen erfolgt, wie es bei Fe(III)- und Al-Flockungsreaktionen der Fall ist. Der wesentliche Unterschied zwischen Kalkfällung und Flockung mit dreiwertigen Metallionen besteht darin, daß bei der Kalkfällung die Bildung der festen Phase (Keimbildung und Kristallwachstum) der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist, bei der Flockung dagegen die Phasenseparierung.

2.3 Flockungsmechanismen

In sämtlichen Flockungsreaktionen wirken chemische und physikalische Vorgänge zusammen.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, können der Entstabilisierung unterschiedliche chemische Reaktionsmechanismen zugrunde liegen. Jeder dieser Entstabilisierungsmechanismen kann für sich alleine, oder - wie es meistens der Fall ist - in Kombination mit den anderen Mechanismen, zeitlich aufeinanderfolgend oder parallel, wirksam sein. Außer von den Eigenschaften der zu flockenden Substanz ist der Entstabilisierungsmechanismus hauptsächlich von Art und Konzentration des eingesetzten Flockungsmittels abhängig. Aufgrund des völlig verschiedenen chemischen Verhaltens, sind deshalb beim Einsatz von Aluminium- und Eisen(III)-Salzen andere Entstabilisierungsmechanismen zu erwarten als beim Einsatz von Kalkhydrat. Ferner muß man unterscheiden, ob die Wasserinhaltsstoffe echt gelöst oder in suspendiertem bzw. kolloidalem Zustand vorliegen.

Diffusion und die durch Rührbewegungen im Dispersionsmittel erzeugten Geschwindigkeitsgradienten bringen die entstabilisierten Wasserinhaltsstoffe in gegenseitigen Kontakt und bewirken eine Aggregation, wodurch dann eine Phasenseparierung mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden möglich wird.

2.3.1 Dispersitätsgrad von Wasserinhaltsstoffen

Nach dem Dispersitätsgrad von in Wasser vorliegenden Verbindungen unterscheidet man suspendierte, kolloidale und gelöste Stoffe. Eine Charakterisierung kann durch die in Bild 1 angegebenen Teilchengrößenbereiche erfolgen, wobei jedoch die Grenzen nicht scharf definiert sind.

Von entscheidender Bedeutung für Flockungsvorgänge sind die vom Dispersitätsgrad abhängigen und für die Dispersionsstabilität verantwortlichen Oberflächenkräfte der Teilchen. Mit zunehmendem Dispersitätsgrad wachsen das Verhältnis Oberfläche/Volumen und damit die Oberflächenkräfte der Teilchen.

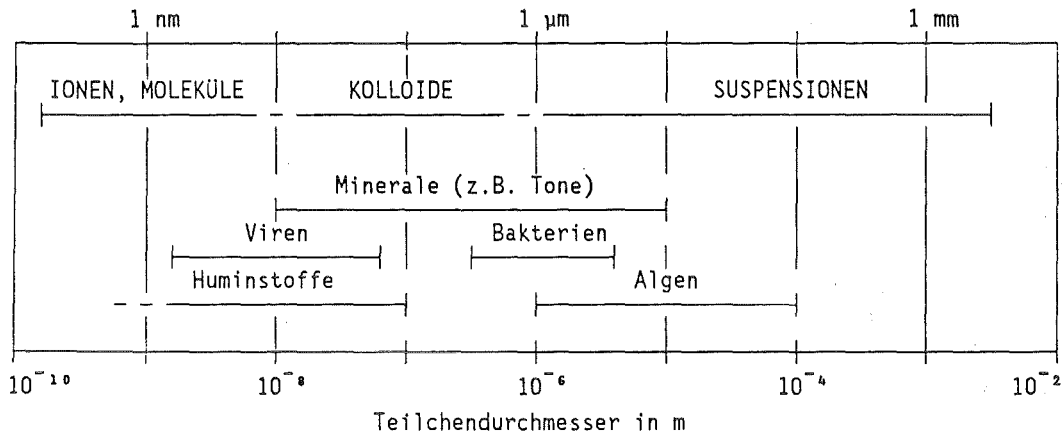


Bild 1: Dispersitätsgrad von Wasserinhaltsstoffen [nach 20]

Den anziehenden "van der Waals-Kräften" stehen elektrostatische Abstoßungskräfte gegenüber, die eine Annäherung und Aggregation der dispergierten Teilchen verhindern.

Kolloidale Partikel in Gewässern tragen praktisch ausschließlich negative Ladungen, die auf der Abgabe von Kationen oder der Adsorption von Anionen beruhen kann. Die negative Oberflächenladung wird durch eine erhöhte Konzentration an Kationen in der sogenannten elektrischen Doppelschicht kompensiert. Bild 2 zeigt eine schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht sowie den Verlauf des durch die negative Oberflächenladung aufgebauten Potentials.

Die abstoßenden Kräfte zwischen Kolloidpartikeln werden in erster Linie durch diesen Potentialverlauf bzw. die Größe des Potentials am Rand der Sternschicht bestimmt. Als Näherungswert für das Sternpotential ist aus Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit von kolloidalen Partikeln das elektrokinetische- oder Zetapotential (ζ) zugänglich [43-46]. Die typische Größenordnung des Zetapotentials liegt für Kolloide in häuslichem und industriellem Abwasser im Bereich von - 15 bis - 25 mV, für Bakterienzellen sind Zetapotentiale bis $< - 80$ mV bekannt.

Effektive Koagulation erfordert Zetapotentiale von $\zeta = 0 \pm 5$ mV [45]. Potentialverlauf und Potentialgröße sind durch chemische Parameter (Flockungsmittel, pH-Wert) so beeinflussbar, daß die Kolloidteilchen flockungsfähig werden.

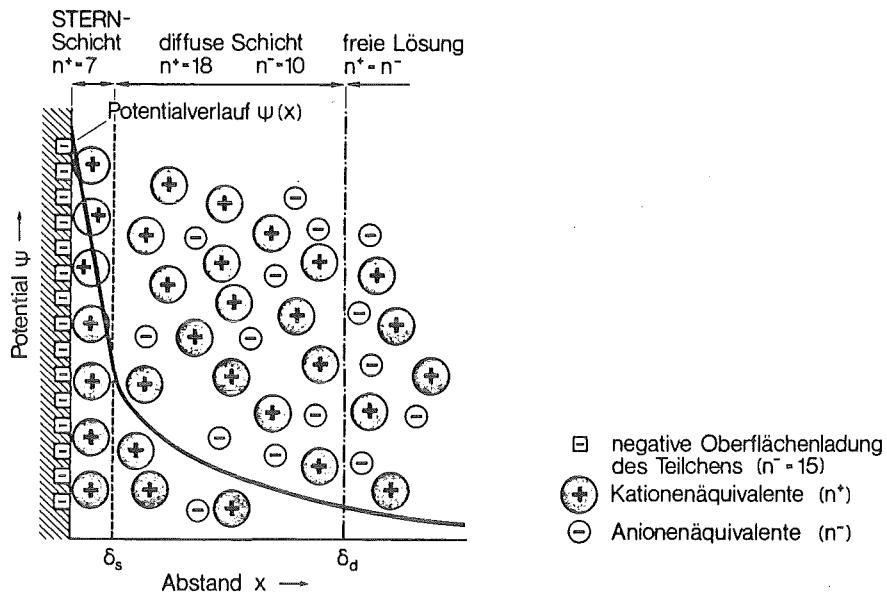


Bild 2: Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht und des Potentialverlaufs $\psi(x)$ an einem negativ geladenen Teilchen [aus 42]

δ_s - Dicke der Sternschicht
 δ_d - Dicke der diffusen Doppelschicht (Gouy-Chapman-Schicht)

2.3.2 Entstabilisierung durch hydrolysierende Flockungsmittel

Kolloidale Wasserinhaltsstoffe werden bei Flockungsreaktionen mit Al- und Fe(III)-Salzen hauptsächlich durch Adsorptionskoagulation und Mitfällung entstabilisiert [47].

Die bei der Hydrolyse gebildeten, positiv geladenen Metall-Hydroxokomplexe werden an den Kolloidoberflächen adsorbiert. Dadurch erfolgt eine teilweise oder vollständige Ladungsneutralisation und somit eine Verringerung des Oberflächenpotentials und der gegenseitigen Abstoßung. Im entstabilisierten Zustand ist das Zetapotential nahe dem Nullwert. Die entstehenden Flocken sind relativ kompakt, gut filtrierbar und leicht entwässerbar. Der Adsorptionskoagulationsmechanismus ist dadurch gekennzeichnet, daß die benötigte Flockungsmittelmenge der Kolloidoberfläche proportional ist und Überdosierung zu Umladung und Restabilisierung des Kolloids führen können.

Bei hohem Fällmittelüberschuß führt die Hydrolysereaktion direkt zur Bildung voluminöser Metallhydroxidniederschläge, in die sowohl schon entstabilisierte als auch nicht entstabilisierte Kolloide mechanisch eingeschlossen werden. Oberflächenkräfte spielen bei diesem Mitfällungsmechanismus keine maßgebliche Rolle, die Änderung des Zetapotentials ist nicht Voraussetzung für die Kolloidentstabilisierung. Weitere Erhöhung der Flockungsmittelkonzentration bewirkt hier keine Restabilisierung. Der Niederschlag besitzt die Eigenschaften des Metallhydroxids und ist dementsprechend voluminös, schlecht filtrierbar und schlecht zu entwässern.

Adsorptionskoagulation und Mitfällung finden unter praktischen Verhältnissen meistens gleichzeitig statt.

Die gegenseitige Entstabilisierung entgegengesetzt geladener Kolloide demonstrierte ISHIBASHI [48] durch Mischen eines Aluminiumhydroxid-Sols (positive Ladung) mit einer Tonsuspension (negative Ladung). Elektronenmikroskopische Aufnahmen der gebildeten Flocken zeigten eine Zusammenballung der Ton- und Aluminiumhydroxid-Partikel, wobei die individuelle Form der Partikel in der Aggregation erhalten blieb. Dieser Mechanismus gegenseitiger Entstabilisierung ist denkbar, wenn Abwasser und Flockungsmittel nicht schnell genug durchmischt werden und sich dadurch kolloidales Metallhydroxid bilden kann.

Auf die Beeinflußbarkeit des Entstabilisierungsmechanismus durch die Mischgeschwindigkeit haben AMIRTHARAJAH und MILLS [21] hingewiesen und für den Adsorptionskoagulationsmechanismus gefordert, daß vollständige Durchmischung von Abwasser und Flockungsmittel innerhalb von weniger als 0.1 s erfolgen soll.

Andere Entstabilisierungsmechanismen wie die Kompression der elektrischen Doppelschicht oder der Brückenbildungsmechanismus sind bei Flockungsreaktionen mit Aluminium- und Eisen(III)-Salzen nur von geringer Bedeutung.

Trotz ihrer relativ hohen Wertigkeit sind die Al- und Fe(III)-Hydrolyseprodukte für eine Doppelschichtkompression wenig effektiv, da sie wegen ihrer Größe und der ausgeprägten Hydrathülle ein ungünstiges Ladungs-/Volumen-Verhältnis aufweisen.

SPIRO [49] berichtete über die Existenz von polynuklearen Eisen-Hydroxokationen die aufgrund ihrer molaren Masse von $M \approx 10^5$ g/mol zu Brückenbildungsreaktionen befähigt sein sollten. Dagegen spricht die elektronenmikroskopisch und durch Viskositätsmessungen ermittelte kugelförmige Struktur der Polymere. Im allgemeinen ist dieser Mechanismus jedoch nur beim gezielten Einsatz synthetischer organischer Polymere mit linearer Molekülstruktur vorherrschend. Die synthetischen Polymere werden meistens zur Verbesserung der Flockenstruktur in Kombination mit hydrolysierenden Flockungsmitteln als sogenannte Flockungshilfsmittel eingesetzt.

Ionisch und molekular gelöste Wasserinhaltsstoffe sind durch Flockung nur eliminierbar, wenn sie mit dem Flockungsmittelkation oder dessen Hydrolyseprodukte schwerlösliche chemische Verbindungen eingehen, wenn sie adsorbierbare lösliche Metallkomplexe bilden oder direkt an den Flockungsprodukten adsorbiert werden. Als Beispiele hierfür können die Elimination von Phosphat, organischen Komplexbildnern und Schwermetallionen genannt werden.

Huminsäuren liegen im Übergangsbereich von molekular und kolloidal gelöstem Zustand. Es ist bekannt, daß Huminsäuren größere Mengen von Eisen komplex gebunden in Lösung halten können. Bei Überschreitung ihrer Bindungskapazität durch höhere Eisenkonzentrationen werden die sich bildenden Eisenhydrolyseprodukte adsorbiert bzw. die Eisen-Huminsäure-Komplexe in den ausfallenden Hydroxidniederschlag eingeschlossen.

2.3.3 Entstabilisierung durch Kalkhydrat

Da Kalkhydrat weder Hydrolyse- noch Polymerisationsreaktionen eingeht, kann eine Kolloidentstabilisierung durch die Ca^{2+} -Kationen selbst ausschließlich durch einen einzigen Mechanismus erfolgen, der Kompression der elektrischen Doppelschicht.

Die Dicke der elektrischen Doppelschicht ist stark von der Elektrolytkonzentration der Lösung abhängig. Steigende Elektrolytkonzentrationen in der Lösung bewirken durch Erhöhung der Gegenionenkonzentration in der diffusen Doppelschicht eine Abnahme der Doppelschichtdicke. Damit verbunden ist ein steilerer Potentialabfall, so daß mit zunehmender Doppelschichtkompression die anziehenden van der Waals-Kräfte zwischen den Partikeln überwiegen und bei gegenseitiger Annäherung Aggregation erfolgen kann.

Die koagulierende Wirkung der Gegenionen nimmt nach der empirischen Schulze-Hardy-Regel ungefähr proportional zur 6. Potenz ihrer Ladung zu, d.h. die zur vollständigen Entstabilisierung durch Doppelschichtkompression erforderlichen Mengen an ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen verhalten sich wie ca. 729 : 64 : 1.

Außer durch das Ca^{2+} -Ion werden Kolloide in Mitfällungsreaktionen beim Ausfällen der Ca-Phosphate und des Calcits entstabilisiert. Sowohl nach dem Adsorptionsmechanismus als auch dem Mitfällungsmechanismus wirkt die durch hohe pH-Werte beim High Lime-Prozeß induzierte $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Bildung.

Elektrophoretische Untersuchungen von BLACK und CHRISTMAN [50] zeigten, daß bei der Kalkfällung gebildete CaCO_3 -Partikel ein negatives, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikel dagegen ein positives Zetapotential aufweisen. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wirkt deshalb koagulierend auf CaCO_3 -Kolloide, wodurch die bei niedrigeren pH-Werten auftretenden, durch kolloidales CaCO_3 bedingte Resttrüben vermindert und gut sedimentierende Flocken gebildet werden.

Der Einfluß von CaCO_3 - und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Fällung auf die Elimination organischer Wasserinhaltsstoffe aus häuslichem Abwasser bei der Kalkfällung, wurde von LEENTVAAR und REBHUN [51] untersucht. Die Experimente zeigten, daß bei pH = 11.5 45 % des TOC durch CaCO_3 -Fällung und weitere 16 % durch Ausflockung des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entfernbar waren. Der eliminierte TOC stieg dabei mit der Menge des ausgeflockten Magnesiums.

3. BISHERIGER KENNTNISSTAND ÜBER DIE ELIMINIERBARKEIT ORGANISCHER WASSERINHALTSSTOFFE DURCH FLOCKUNG

3.1 Konzentration und Natur organischer Stoffe in Wasser

Der Gehalt an organischen Stoffen hat für die Nutzungsfähigkeit von Grund- und Oberflächenwässern zu Trinkwasserzwecken sowie bei Abwässer für die Belastung von Vorflutern große Bedeutung.

In Tabelle 3 sind für verschiedene Wässer die durchschnittlich enthaltenen Konzentrationen an organischen Inhaltsstoffen zusammengestellt.

Tabelle 3: Konzentration organischer Stoffe in verschiedenen Wässern [52]

Wasserart	org. Stoffe in mg/l	TOC in mg/l C	BOD ₅ in mg/l O ₂
Grund- u. Quellwasser	0 - 6	0 - 3	0 - 5
Flußwasser	2 - 20	1 - 10	2 - 15
kommunales Abwasser	100 - 600	50 - 300	100 - 500
industrielles Abwasser	100 - 6000	50 - 3000	100 - 5000
biolog. ger. Abwasser	10 - 50	6 - 25	10 - 40
Trinkwasser	0 - 6	0 - 3	0 - 5

Nach ihrer Herkunft unterscheidet man zwischen natürlichen und synthetischen organischen Wasserinhaltsstoffen. Für die Elimination durch Flockung sind vor allem die biologisch schwer abbaubaren Stoffe von Interesse. Da diese bei der üblichen mechanisch-biologischen Abwasserbehandlung nur in geringem Ausmaß entfernt werden, stellen sie einen großen Anteil der organischen Substanz in den Vorflutern. Zum Beispiel wurde im Jahr 1974 im Niederrhein in Abhängigkeit von der Wasserführung (1000 - 3500 m³/s) folgende Aufteilung des DOC (8 bis 4 mg/l C) auf verschiedene Substanzklassen ermittelt [53]:

- 22 - 36 %	≡ 1.76 - 1.44 mg/l C	biolog. abbaubare Stoffe
- 25 - 42 %	≡ 2.00 - 1.68 mg/l C	Huminsäuren
- 12 - 5 %	≡ 0.96 - 0.20 mg/l C	organ. Chlorverbindungen
- 15 - 7 %	≡ 1.20 - 0.28 mg/l C	Sulfonsäuren (ohne LS)
- 26 - 10 %	≡ 2.08 - 0.40 mg/l C	Ligninsulfonsäuren (LS)

Diese Zusammenstellung verdeutlicht den hohen Anteil an anthropogenen und biologisch schwer abbaubaren Substanzen von jeweils ca. 70 %.

KÖLLE et al. [54] identifizierten in Rheinwasser über 120 verschiedene persistente Verbindungen. Die Einzelsubstanzen, deren Konzentrationen größtenteils im µg/l-Bereich lagen, konnten in die Haupt-Substanzklassen Kohlenwasserstoffe, Chlor-, Nitro-, Chlornitrokohlenwasserstoffe, Ether, Alkohole, Phenole und Ester unterteilt werden. Zu der Gruppe der biologisch abbaubaren Substanzen gehören vor allem Eiweißstoffe, Kohlenhydrate, Fette, Carbonsäuren und Alkylbenzolsulfonate (aus Detergentien).

3.2 Literaturübersicht über die Eliminierbarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen durch Flockung

Die meisten Daten über die Elimination organischer Wasserinhaltsstoffe bei Flockungsreaktionen stammen von Untersuchungen im Trinkwasserbereich und auf Kläranlagen, wobei Erfahrungen mit allen Flockungsmitteltypen und Flockungsverfahren (Vor-, Simultan- und Nachfällung) vorliegen. Da sich diese Daten lediglich auf einen oder mehrere der unten genannten summarischen Parameter und Gruppenparameter beziehen, sagen sie nichts darüber aus, welche organischen Substanzen bzw. Substanzklassen eliminiert werden:

- DOC **D**issolved **O**rganic **C**arbon
- BOD **B**iochemical **O**xygen **D**emand
- TOC **T**otal **O**rganic **C**arbon
- UV-Absorption
- COD **C**hemical **O**xygen **D**emand

Nachstehend sind einige typische Beispiele stichwortartig aufgeführt:

HABERER K., NORMANN S. [55]:

Rheinwasser DOC = 3.6 mg/l C, Batchversuche mit 6.7 mg/l Fe(III) bei pH = 5, Elimination von 60 % DOC, 64 % UV₂₅₄-Absorption

SEMMENS M.J., FIELD T.K. [56]:

Mississippi-Wasser TOC = 10 - 16 mg/l C, Batchversuche mit 25 - 100 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (\equiv 2.02 - 8.10 mg/l Al) bei pH = 5 - 5.5, Elimination von 36 - 55 % TOC, 48 - 83 % UV_{260} -Absorption

JAMES C.R., O'MELIA C.R. [57]

Talsperrenwasser TOC = 8 - 9 mg/l C, Batchversuche mit 60 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (\equiv 4.86 mg/l Al) bei pH = 6.2, Elimination von 52 bis 58 % TOC

HEIERLI R. [58]:

Kommunale Kläranlage, Vorfällung mit 25 g/m³ Fe(III), Verbesserung der Eliminationsleistung um 60 % BOD₅ bzw. 30 % DOC gegenüber nur mechanisch-biologischer Reinigung

PESCHEN N., SCHUSTER G. [59]:

Mehrere kommunale Kläranlagen, Vorfällung mit 100 g/m³ Ca(OH)₂ bei pH = 9 bis 9.2, in der Vorklärung Elimination von 28 - 68 % COD gegenüber 14 - 54 % ohne Flockung, für die Gesamtkläranlagen Eliminationsgrade von 80 - 94 % COD gegenüber 62 - 78 % ohne Flockung

STRAUSS R. [60]:

Durch Winzerabwässer überlastete Tropfkörperanlage, Vorfällung mit 350 g/m³ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (\equiv 28 mg/l Al) bei pH = 6.4 - 7.9, Verbesserung der biologischen Klärung um 15 % auf 97 % BOD₅-Elimination

NEIS et al. [8] fanden durch Auswertung derartiger Literaturdaten den in Bild 3 dargestellten Zusammenhang von Flockungsmittelkonzentration und Rest-CSB für die Vorfällung mit Me(III)-Salzen. Der Rest-CSB, der nach konventioneller Vorreinigung des Rohabwassers durch Sedimentation durchschnittlich noch 85 - 80 % beträgt, kann danach durch Zugabe von im Mittel 0.6 mol/m³ Me³⁺ bzw. 1.5 mol/m³ Me³⁺ auf 50 bzw. 30 % verringert werden.

Durch die Entlastung der nachfolgenden biologischen Reinigungsstufe können mit der Vorfällung deutlich verbesserte Ablaufwerte oder auch die Sanierung überlasteter Kläranlagen erreicht werden.

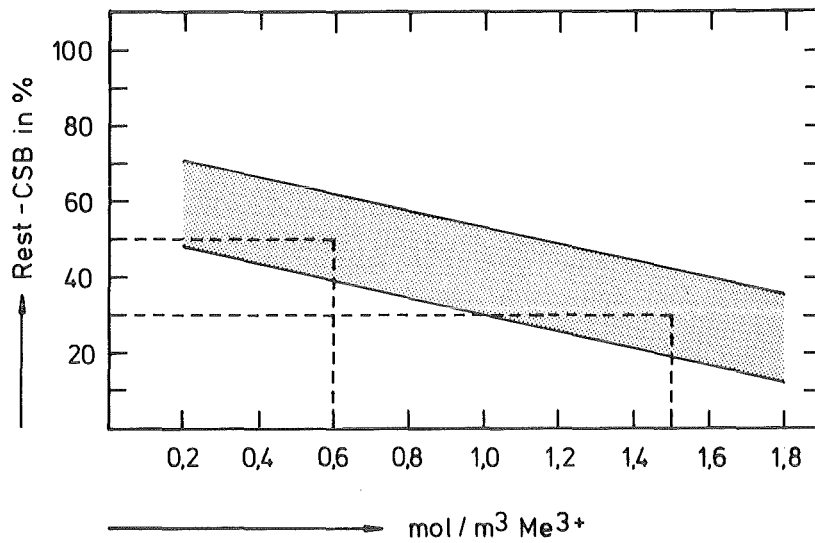


Bild 3: CSB-Elimination durch Vorfällung [nach 8]

Untersuchungen zur Eliminierbarkeit von Einzelsubstanzen durch Flockung beziehen sich zumeist auf die bei der Trinkwasseraufbereitung bedeutsamen Huminsäuren oder auch auf umweltrelevante Pestizide.

Tabelle 4 bietet eine Übersicht über die in der Fachliteratur publizierten Ergebnisse von Flockungsversuchen mit Me(III)-Salzen. Es sind die Eliminationsgrade angegeben, die jeweils bei alleiniger Verwendung der Me(III)-Salze erzielt wurden. Untersuchungen einiger Autoren zeigten, daß durch den zusätzlichen Einsatz von synthetischen Flockungshilfsmitteln eine Möglichkeit zur Verbesserung der Elimination besteht.

Zu Fällungsversuchen mit Kalkhydrat konnten bei der Literaturrecherche keine auf Einzelsubstanzen bezogenen Ergebnisse gefunden werden.

Tabelle 4: Elimination organischer Wasserinhaltsstoffe durch Flockung mit Me(III)-Salzen – Literaturübersicht

Organische Substanz	Konzentration	Flockungsmittel	mg/l Me ³⁺	Medium	pH-Optimum	Elimination	Literatur
Huminsäure (M = 1000 - 3000) Ligninsulfonsäure	10 mg/l	Al ₂ (SO ₄) ₃	3.0	Leitungswasser + 3 mmol/l Ca 100 mg/l Quarz	5.5	85 %	[61]
	20 mg/l		3.0		5 - 6	75 %	
Huminsäure	10 mg/l C	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.05 8.10 16.19	6 mmol/l NaHCO ₃	5.0	85 % TOC 87 % TOC 90 % TOC 25 % TOC 30 % TOC 35 % TOC	[4]
Fulvosäure	10 mg/l C	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.05 8.10 16.19				
Fulvosäure	35 mg/l C	Poly-AlCl ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃	11.0 11.0 22.0	1.67 mmol/l NaHCO ₃	5.8 5.7 4.6	55 % TOC 45 % TOC 55 % TOC	[62]
Huminsäure	10 mg/l	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.05 8.10 16.19	2 mmol/l NaHCO ₃	6.0	8 % UV 40 % UV 29 % UV 7 % UV 32 % UV 67 % UV	[63]
Huminsäure	50 mg/l	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.05 8.10 16.19		6.0		
Huminsäure	25 mg/l	AlCl ₃	2.43 16.19	NaHCO ₃	5.5	78 % UV 94 % UV	[64]
Lindan, HCH Dieldrin DDT Parathion 2,4,5-T-Ester Endrin	10 µg/l " " " "	Al ₂ (SO ₄) ₃	keine Angaben	Flußwasser	7.6	< 10 % 55 % 98 % 20 % 63 % 35 %	[65]
Lindan, HCH Benzpyren Diethylphthalat Dibutylphthalat	≤500 ng/l ≤400 µg/l ≤ 3 mg/l ≤ 3 mg/l	FeCl ₃ und basisches Poly-AlCl ₃	13.96 mg/l Fe 6.75 mg/l Al	Leitungswasser	7.5 bis 7.8	16 % 62 % 15 % 25 %	[66]
Lindan, HCH Heptachlorepoxyd Dieldrin DDT Methoxychlor	10 µg/l " " " "	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.05 " " "	Oberflächen und Grund- wasser	7.5	10 % 20 % 37 % 96 % 99 %	[67]
Vanillinsäure Kongorot	10 mg/l 10 mg/l	Al ₂ (SO ₄) ₃	3.0 1.5	Leitungswasser + 3 mmol/l Ca 100 mg/l Quarz	3.5 - 9 5 - 5.5	keine Elim. 95 %	[61]
Polyacrylsäure M = 15000 g/mol	30 mg/l	AlCl ₃ , FeCl ₃	3.75 7.80	Bidest. Wasser 100 mg SiO ₂	4 - 4.5 3 - 3.5	93 % DOC 95 % DOC	[68]
Phenol Citronensäure Glycin Dextrose Alkylbenzolsulfonat Formaldehyd	10 µg/l 125 µg/l 8.3 µg/l 900 mg/l --- 390 µg/l	FeCl ₃	558.5 " 1117.0 558.5 " "	Seewasser " Destilliertes Wasser	8 - 10 8 - 10 6 - 10 8 - 11 7 - 10 8.5	57 - 87 % 25 - 47 % 5 - 30 % keine Elim. " "	[69]
Decan Polyethylen mit 0.5 % -CONH ₂ M = 10 ⁵ - 3 x 10 ⁵	55 mg/l 50 mg/l	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.05 4.05	Oberflächen- und Grund- wasser	7.5	99 % > 99.9 %	[67]
Stearinsäure Aniontenside nichtion. Tenside	1530 mg/l 100 mg/l 100 mg/l	FeCl ₃	100 100 100	Destilliertes Wasser		99.9 % COD 58 % MBAS < 5 % BIAS	[70]

*) Kontinuierliche Flockung im Technikumsmaßstab (45 m³/h), alle anderen Versuche sind Jar-Tests im Labor

4. ÜBERSICHTSVERSUCHE ZUR ELIMINIERBARKEIT ORGANISCHER STOFFE DURCH FLOCKUNG MIT EISEN(III) BZW. KALK

4.1 Untersuchte organische Substanzen

Um einen Überblick über die Flockbarkeit gelöster organischer Stoffe zu erhalten, wurden typische Vertreter folgender Verbindungsklassen, die im Abwasser vorkommen können, auf diese Eigenschaft untersucht:

- aliphatische Carbonsäuren: (Essigsäure, Capronsäure)
- aliphatische Dicarbonsäuren: (Bernsteinsäure, Adipinsäure)
- aliphatische Hydroxycarbonsäuren: (Äpfelsäure, Gluconsäure, Citronensäure)
- aromatische Carbonsäuren: (Benzoessäure, Pyromellitsäure, Mellitsäure, Nicotinsäure)
- aromatische Hydroxycarbonsäuren: (Salicylsäure, p-Hydroxy-Benzoesäure, Gallussäure, Vanillinsäure)
- Aminocarbonsäuren: (Glycin, Glutaminsäure)
- Sulfonsäuren: (p-Toluolsulfonsäure, Naphthionsäure, Anthrachinon-2-sulfonsäure)
- Phenole: (Phenol, Pyrogallol, Phloroglucin, p-Nitrophenol, Pikrinsäure, 8-Hydroxychinolin)
- Amine: (Triethanolamin, p-Toluidin, α -Naphthylamin)
- Komplexbildner: (Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintriessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA))
- Kohlenhydrate: (D-Glucose, Amylose)
- Hochmolekulare Verbindungen: (Polyacrylsäure, Polyethylenglykol, Ligninsulfonsäure, Huminsäure)

Die Strukturformeln der genannten Verbindungen sind in Tabelle A1 im Tabellenanhang zusammengestellt.

4.1.1 Flockungsbedingungen

Die Flockungstests wurden als Einzelversuche durchgeführt, wobei die Rührbedingungen durch Verwendung eines Reihenrührgeräts möglichst konstant gehalten wurden. Die Konzentration der organischen Substan-

zen entsprach mit 20 mg/l C dem durchschnittlichen DOC-Gehalt von Biologieabläufen. Die Bestimmung des Restgehalts der organischen Substanz erfolgte durch DOC-Analyse (Beckman TOC-Analyzer) für Flockungszeiten von 30 Minuten (FeCl_3) bzw. 150 Minuten (Kalkhydrat) und 17 Stunden.

Eisen(III)-Flockung

- Flockungsmedium: künstliches Abwasser
- Konzentration der organischen Substanz: $\text{DOC}_0 = 20 \text{ mg/l C}$
- Flockungsmittelkonzentration: $c(\text{Fe})_0 = 50 \text{ mg/l Fe}$
- pH-Wert: keine pH-Regulierung, entsprechend der Acidität der organischen Substanz und der Pufferkapazität des Wassers stellten sich pH-Werte von $\text{pH} = 6.3 \pm 0.2$ ein.

Kalkfällung

- Flockungsmedium: künstliches Abwasser mit und ohne Carbonat
- Konzentration der organischen Substanz: $\text{DOC}_0 = 20 \text{ mg/l C}$
- Fällmittelkonzentration: $c(\text{Ca})_0 = 150 \text{ mg/l Ca} \approx 280 \text{ mg/l Ca(OH)}_2$
- pH-Wert: $\text{pH} = 11.2 \pm 0.3$
Im ungepufferten, HCO_3^- -freien Medium mußte der gewünschte pH-Wert mit HCl eingestellt werden.

Der genaue Ablauf der Flockungsversuche, die Zusammensetzung der künstlichen Abwässer und die Analytik sind im Experimentellen Teil, Kapitel 9, ausführlich beschrieben.

4.2 Versuchsergebnisse

Die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen erwies sich unter den angewandten Bedingungen sowohl mit FeCl_3 , als auch mit Ca(OH)_2 als nicht bzw. sehr schlecht eliminierbar, mit Eliminationsgraden $< 10 \%$.

Die Kontaktzeit hatte im Bereich von 30 Minuten bis 17 Stunden keinen signifikanten Einfluß auf die DOC-Elimination.

Mit beiden eingesetzten Flockungschemikalien, FeCl_3 und Ca(OH)_2 , ließen sich prinzipiell die gleichen Substanzen entfernen. Dabei wurden bei der Eisen(III)-Flockung, von wenigen Ausnahmen abgesehen,

wesentlich bessere Eliminationsergebnisse erzielt. Durch Kombination der beiden Flockungsmittel kann also das Wirkungsspektrum der Fällungs-/Flockungsreinigung bezüglich gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe nicht erweitert werden.

Wie aus den Tabellen 5 und 6 hervorgeht, ergab die Kalkfällung aus carbonathaltigem Medium im Vergleich zu den Versuchen mit carbonatfreiem Wasser überwiegend schlechtere Eliminationsergebnisse. Die nach der Fällung im Filtrat komplexometrisch ermittelten Rest-Ca-Konzentrationen betragen beim carbonatfreien Wasser 80 - 95 % der eingesetzten Menge und maximal 2 % beim carbonathaltigen Wasser. Das bedeutet, daß im carbonathaltigen Wasser bevorzugt die Ausfällung von CaCO_3 stattfindet. Die möglichen Mitfällungseffekte können dabei offensichtlich den Verlust an freien Ca-Ionen nicht kompensieren. Da bei $\text{pH} = 11$ die Calciumkonzentration noch nicht durch Ca(OH)_2 -Bildung begrenzt wird, finden im carbonatfreien Wasser keine Konkurrenzreaktionen statt, so daß schwerlösliche Ca-Verbindungen der organischen Verbindungen ausfallen können bzw. Entstabilisierung durch Elektrolytkoagulation möglich ist.

4.2.1 Gut bis mäßig eliminierbare Verbindungen

Die in Tabelle 5 zusammengestellten organischen Substanzen mit deutlichen Eliminationseffekten kann man in folgende fünf Substanzklassen unterteilen:

- Verbindungen, die mit den Flockungsmittelkationen schwerlösliche Innerkomplexe bilden (8-Hydroxychinolin)
- Verbindungen, die stabile wasserlösliche Chelatkomplexe bilden (NTA, EDTA, DTPA)
- Aliphatische Verbindungen mit mehreren COOH - und/oder OH -Gruppen (Gluconsäure)
- Aromatische Verbindungen mit mehreren COOH - und/oder OH -Gruppen am Aromatenring (Pyromellitsäure, Mellitsäure, Gallussäure, Pyrogallol)
- Hochmolekulare Verbindungen mit sauren funktionellen Gruppen (Polyacrylsäure, Ligninsulfonsäure, Huminsäure)

Tabelle 5: Flockungsergebnisse der gut bis mäßig eliminierbaren organischen Substanzen

Organ. Substanz DOC ₀ = 20 mg/l C	EISENFLOCKUNG			KALKFÄLLUNG					
	c(Fe) ₀ = 50 mg/l Fe			c(Ca) ₀ = 150 mg/l Ca = 280 mg/l Ca(OH) ₂					
	pH	DOC-Elim. in %		carbonatfreies Medium			4.5 mmol/l NaHCO ₃		
30 min		17 h	pH	DOC-Elim. in % 150 min	17 h	pH	DOC-Elim. in % 150 min	17 h	
Gluconsäure	6.29	76.7	77.1	11.02	1.5	2.4	11.08	0.0	0.0
Pyromellitsäure	6.22	90.5		11.01	2.5	2.5	11.01	4.5	4.5
Mellitsäure	6.23	94.0	92.8	11.07		84.3	11.40	21.9	27.9
Gallussäure	6.33	85.2	85.9	11.05	71.6	63.2	11.27	58.5	53.4
Pyrogallol	6.38	84.7	87.3	11.05	49.7	61.5	11.31	38.7	29.5
8-Hydroxychinolin	6.43	63.5	91.0	10.97	5.5	7.0	11.23		21.8
NTA	6.22	24.7	27.0	11.10	4.0	5.4	11.07	1.0	2.9
EDTA	6.20	10.0	8.1	11.14	0.0	0.0	10.80	0.0	0.0
DTPA	6.17	42.6		11.10	0.0	0.0	11.00	0.0	0.0
Amylose, 5 mg/l C	6.31	33.3		11.11	13.7	17.2	11.39	33.3	20.0
Polyacrylsäure M = 5×10 ⁵ - 10 ⁶	6.41	89.2	92.0						
Ligninsulfonsäure M > 10000	6.30	92.4		11.09	81.7	83.2			
Huminsäure M > 10000	6.30	90.7		11.00	82.4	87.3			

4.2.2 Schlecht bzw. nicht eliminierbare Verbindungen

Die Flockungsergebnisse der schlecht bzw. nicht eliminierbaren organischen Substanzen sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Geringe Eliminationsgrade bis zu 10 % ergaben Verbindungen aus der Substanzgruppe der einfachen aliphatischen und aromatischen Carbon- und Hydroxycarbonsäuren sowie der aromatischen Amine.

Als durch Flockung nicht eliminierbar erwiesen sich Aminosäuren, Sulfonsäuren, Phenol und substituierte Phenole und Zucker.

Die Klassifizierung "nicht eliminierbar" ist insofern zu relativieren, als es durch überhöhte Flockungsmittelmengen durchaus möglich ist, bei Verbindungen die unter dieser Rubrik eingestuft sind deutliche Elimination zu erreichen, wie die Versuche von SRIDHARAN und LEE [69] (siehe auch Tabelle 4) zeigen. Bei diesen Untersuchungen wurden im µg/l-Bereich vorliegende organische Verbindungen mit 559 bis 1117 mg/l Fe (!) geflockt – also mit der mehr als 10 - 20fachen Fe-Konzentration wie bei den hier beschriebenen Versuchen – und dabei z.B. für Phenol eine bis zu 87 %ige bzw. für Glycin eine bis zu 30 %ige Elimination erreicht. Dextrose, Alkylbenzolsulfonate und Formaldehyd wurden selbst unter diesen Extrembedingungen nicht entfernt.

Jedoch können Fällungs- und Flockungskemikalien in der Technik nicht in beliebiger Menge eingesetzt werden, vielmehr ist aus verfahrenstechnischen, ökologischen und ökonomischen Gründen darauf zu achten, daß vertretbare Größenordnungen eingehalten werden.

Tabelle 6: Flockungsergebnisse der schlecht eliminierbaren organischen Substanzen

Organ. Substanz DOC ₀ = 20 mg/l C	EISENFLOCKUNG			KALKFÄLLUNG					
	c(Fe) ₀ = 50 mg/l Fe			c(Ca) ₀ = 150 mg/l Ca ≈ 280 mg/l Ca(OH) ₂					
				carbonatfreies Medium			4.5 mmol/l NaHCO ₃		
	pH	DOC-Elim. 30 min	in % 17 h	pH	DOC-Elim. 150 min	in % 17 h	pH	DOC-Elim. 150 min	in % 17 h
Essigsäure	6.45	0.0	0.0						
Capronsäure	6.45	6.4	2.1	11.00	1.1	3.0	11.25	0.0	0.0
Bernsteinsäure	6.14	10.3	11.3	11.03	0.5	0.0	11.20	0.0	0.0
Adipinsäure	6.21	7.6	3.0						
Äpfelsäure	6.22	5.5	3.5	11.04	0.0	0.0	11.15	0.0	0.0
Citronensäure	5.42	6.3	13.6	11.07	1.0	1.0	11.02	0.0	1.2
Benzoesäure	6.29	0.5	2.0	11.04	5.8	3.2	11.20	0.0	0.0
Nicotinsäure	6.24	0.5	1.0						
Salicylsäure	6.27	1.0	3.0	11.97	7.8	8.8	11.19	0.0	0.0
p-Hydroxybenzoes.	6.30	1.5	5.7	11.10	0.0	0.0	11.12	0.0	0.0
Vanillinsäure	6.35	0.0	0.0						
Glycin	6.36	0.0	0.0	11.05	3.1	0.5	11.07	0.0	0.0
Glutaminsäure	6.28	0.0	0.0	10.99	2.5	1.1	11.15	1.0	0.5
p-Toluolsulfonsre	6.36	0.0	0.0						
Naphthionsäure	6.34	0.0	0.0						
Anthrachinon- 2-sulfonsäure	6.40	0.0	0.0						
Phenol	6.43	0.0	0.0						
Phloroglucin	6.38	4.5	5.4	11.07	1.6	2.2	11.19	3.5	3.7
p-Nitrophenol	6.36	0.0	0.0						
Pikrinsäure	6.32	0.0	0.0	11.03	3.8	3.8	11.16	0.0	0.0
Triethanolamin	6.45	0.0	0.0	11.04	0.0	0.0	11.03	0.0	0.0
p-Toluidin	6.42	2.7	3.2						
α-Naphthylamin	6.41	2.1	1.6						
D-Glucose	6.36	0.0	0.0	11.09	2.5	2.0	11.18	0.0	0.0
Polyethylenglykol	6.41	2.6	3.8						

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Voraussetzung für die Elimination gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe durch Flockung ist, daß diese mit dem Flockungsmittelkation oder dessen Hydrolyseprodukten in einer geeigneten Art und Weise wechselwirken, sei es

- 1.) durch Bildung schwerlöslicher Verbindungen,
- 2.) durch Bildung adsorbierbarer wasserlöslicher Metallkomplexe,
- 3.) durch direkte Adsorption an den gebildeten Metallhydroxiden bzw. Flockungsprodukten.

Reaktionen von organischen Substanzen mit Erdalkali- oder Eisenkationen zu in Wasser schwerlöslichen Verbindungen sind relativ selten. Beispiele dazu sind die Ca- und Mg-Salze der höheren Fettsäuren oder die ungeladenen Chelatkomplexe des 8-Hydroxychinolin mit Fe^{3+} (drei 8-Hydroxychinolineinheiten, siehe Bild 4) und Ca^{2+} (zwei 8-Hydroxychinolineinheiten), die infolge ihrer Unfähigkeit zur Hydratation schwer wasserlöslich sind.

Demzufolge müssen für die Eliminierbarkeit gelöster organischer Substanzen aus Abwasser oder Oberflächenwasser hauptsächlich die unter den Punkten 2 und 3 genannten Mechanismen verantwortlich sein.

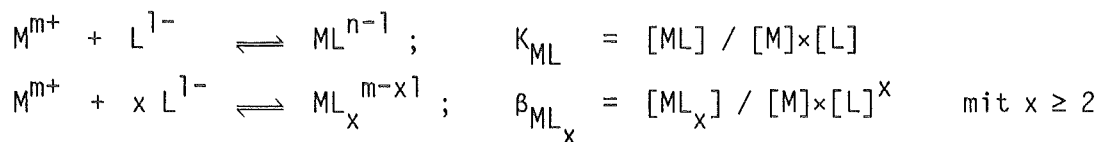
Bei Untersuchungen über die Wechselwirkung von Anionen und schwachen Säuren mit $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit), interpretierte SIGG [71] deren Adsorption als Ligandenaustausch gegen die Oberflächen-OH-Gruppen des Eisenoxidhydroxids. Das bedeutet, daß die Anionen an der aktiven Adsorbensoberfläche chemisch als Eisen(III)-Komplexe gebunden werden. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Oberflächenkomplexbildung korrelieren mit den Komplexbildungskonstanten des Fe^{3+} -Ions in Lösung und sind für entsprechende Reaktionen von ähnlicher Größenordnung. Liganden, die in Lösung gute Komplexbildner für Eisen(III) sind, wurden auch an Eisenoxidhydroxidoberflächen adsorbiert.

Übertragen auf die Flockung mit Eisen(III)-Salzen sollte somit zumindest qualitativ ein Zusammenhang zwischen der Eliminierbarkeit organischer Liganden und der Stabilität ihrer Eisenkomplexe bestehen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden in Tabelle 7 die Bildungskonstanten der Fe^{3+} -Komplexe von denjenigen untersuchten organischen Substanzen zusammengestellt, die aus Tabellenwerken [72,73] zugänglich waren. Die Liganden wurden in Reihenfolge ihrer bei den Flock-

kungsversuchen ermittelten Eliminierbarkeit geordnet. Ferner enthält Tabelle 7 die für pH = 6 berechneten pH-Wert-abhängigen "effektiven Komplexstabilitäten" und die zu ihrer Berechnung erforderlichen Koeffizienten. Daneben sind noch die entsprechenden Stabilitätskonstanten der Calcium-Komplexe aufgeführt. Die Definition der effektiven Komplexbildungskonstanten wird nachstehend erläutert:

Folgende Gleichgewichtsreaktionen zwischen Metallkation und Ligand liegen den in der Literatur angegebenen sukzessiven und kumulativen Komplexbildungskonstanten zugrunde, welche durch die entsprechenden Massenwirkungsausdrücke beschrieben werden:



Derartige Bildungskonstanten führen nur dann zu richtigen Schlußfolgerungen wenn Metall und Ligand ausschließlich in der Form M^{m+} bzw. L^{l-} vorliegen. Diese Bedingung ist z.B. für die Kalkfällung bei hohen pH-Werten erfüllt. Jedoch können bei den für Flockungsreaktionen mit Fe(III) üblichen pH-Werten ($pH < 7$) die organischen Liganden entsprechend ihrer Basizität zum Teil als mehrfach protonierte Spezies, z.B. HL, H_2L usw., vorhanden sein. Während Calcium im interessierenden pH-Bereich immer als freies Ca^{2+} vorliegt, muß man für das Eisen die verschiedenen Stufen der Hydrolysereaktion beachten. Dieser Sachverhalt wird durch Einführung der pH-abhängigen "effektiven oder scheinbaren Komplexbildungskonstanten" berücksichtigt, die die tatsächliche Stabilität eines Komplexes für den jeweils vorliegenden pH-Wert charakterisieren [74].

Mit $[Fe^*]$ und $[L^*]$, der Gesamtkonzentration des nicht an den Liganden gebundenen Eisens bzw. des nicht an Eisen gebundenen Liganden, definiert man:

$$K_{FeL}^{eff} = [FeL] / [Fe^*] \times [L^*] \quad \text{und} \quad \beta_{FeL_x}^{eff} = [FeL_x] / [Fe^*] \times [L^*]^x$$

wobei

$$\begin{aligned} [L^*] &= [L] + [HL] + [H_2L] \dots + [H_nL] \\ &= [L] \times (1 + [H] K_1 + [H]^2 K_1 K_2 \dots + [H]^n \pi K_n) \\ &= [L] \times \alpha_L \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe}^*] &= [\text{Fe}] + [\text{FeOH}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2] + [\text{Fe}(\text{OH})_3] + [\text{Fe}(\text{OH})_4] \\
 &= [\text{Fe}] \times (1 + [\text{OH}] K_1 + [\text{OH}]^2 K_1 K_2 + [\text{OH}]^3 K_1 K_2 K_3 \\
 &\quad + [\text{OH}]^4 K_1 K_2 K_3 K_4) \\
 &= [\text{Fe}] \times (1 + K_W K_1 / [\text{H}] + K_W^2 K_1 K_2 / [\text{H}]^2 + K_W^3 K_1 K_2 K_3 / [\text{H}]^3 \\
 &\quad + K_W^4 K_1 K_2 K_3 K_4 / [\text{H}]^4) \\
 &= [\text{Fe}] \times \alpha_{\text{Fe}}
 \end{aligned}$$

(Ladungen der Liganden- und Fe-Spezies sind nicht berücksichtigt)

Die Konstanten K_n bedeuten die sukzessiven Protonierungskonstanten des organischen Ligandanions bzw. die sukzessiven Hydrolysekonstanten des Eisen(III); sie sind in Tabelle A2 und A3 zusammengestellt. Durch Einsetzen obiger Beziehungen in die Gleichungen für $K_{\text{FeL}}^{\text{eff}}$ und $\beta_{\text{FeL}_x}^{\text{eff}}$ er-

gibt sich:

$$\begin{aligned}
 K_{\text{FeL}}^{\text{eff}} &= [\text{FeL}] / [\text{Fe}] \alpha_{\text{Fe}} \times [\text{L}] \alpha_{\text{L}} = K_{\text{FeL}} / \alpha_{\text{Fe}} \alpha_{\text{L}} \\
 \beta_{\text{FeL}_x}^{\text{eff}} &= [\text{FeL}_x] / [\text{Fe}] \alpha_{\text{Fe}} \times [\text{L}]^x \alpha_{\text{L}}^x = \beta_{\text{FeL}_x} / \alpha_{\text{Fe}} \alpha_{\text{L}}^x
 \end{aligned}$$

Für die Calciumkomplexe gilt:

$$\begin{aligned}
 K_{\text{CaL}}^{\text{eff}} &= [\text{CaL}] / [\text{Ca}] \times [\text{L}] \alpha_{\text{L}} = K_{\text{CaL}} / \alpha_{\text{L}} \\
 \beta_{\text{CaL}_x}^{\text{eff}} &= [\text{CaL}_x] / [\text{Ca}] \times [\text{L}]^x \alpha_{\text{L}}^x = \beta_{\text{CaL}_x} / \alpha_{\text{L}}^x
 \end{aligned}$$

Die logarithmierten Gleichungen lauten:

$$\begin{aligned}
 \lg K_{\text{FeL}}^{\text{eff}} &= \lg K_{\text{FeL}} - \lg \alpha_{\text{Fe}} - \lg \alpha_{\text{L}} & \lg K_{\text{CaL}}^{\text{eff}} &= \lg K_{\text{CaL}} - \lg \alpha_{\text{L}} \\
 \lg \beta_{\text{FeL}_x}^{\text{eff}} &= \lg \beta_{\text{FeL}_x} - \lg \alpha_{\text{Fe}} - x \lg \alpha_{\text{L}} & \lg \beta_{\text{CaL}_x}^{\text{eff}} &= \lg \beta_{\text{CaL}_x} - x \lg \alpha_{\text{L}}
 \end{aligned}$$

Die Koeffizienten α_{L} und α_{Fe} sind bei den auftretenden Flockungs-pH-Werten stets größer als 1, so daß sich die aus Tabelle 7 ersichtliche Abnahme der Komplexstabilitäten ergibt.

In den Bilanzen für $[\text{Fe}^*]$ und $[\text{L}^*]$ sind nicht berücksichtigt:

- die Bildung mehrkerniger Hydrolyseprodukte des Eisen(III)
- die Bildung von Ligand-Hydroxo-Komplexen (FeLOH , $\text{FeL}(\text{OH})_2$)
- die Bildung von Komplexen der protonierten Liganden (FeLH , FeLH_2)
- konkurrierende Komplexbildung z.B. mit Erdalkalitionen.

Die angeführten Punkte bewirken eine weitere Abnahme der effektiven Komplexstabilitäten. Da zumindest die Bildung polynuklearer Hydro-

lyseprodukte den Verlauf von Flockungsreaktionen wesentlich mitbestimmt (siehe 2.2.1), stellt die durchgeführte Korrektur der Komplexstabilitäten eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse dar.

Tabelle 7: Bildungskonstanten und effektive Bildungskonstanten der Fe³⁺ - und Ca²⁺ -Komplexe organischer Verbindungen

Konstanten für T = 25°C und μ = 0.1 mol/l, abweichende Bedingungen sind in Klammern angegeben: (T, μ)

K_{ML} - sukzessive Konstanten β_{ML_x} - kumulative Konstanten

$$\lg K_{FeL}^{eff} = \lg K_{FeL} - \lg \alpha_{Fe} - \lg \alpha_L \qquad \lg K_{CaL}^{eff} = \lg K_{CaL} - \lg \alpha_L$$

$$\lg \beta_{FeL_x}^{eff} = \lg \beta_{FeL_x} - \lg \alpha_{Fe} - x \lg \alpha_L \qquad \lg \beta_{CaL_x}^{eff} = \lg \beta_{CaL_x} - x \lg \alpha_L$$

für pH = 6: α_{Fe} = 6.31 × 10¹⁴, lg α_{Fe} = 14.80

Protonierungskonstanten der organischen Liganden und Fe-Hydrolysekonstanten zur Berechnung von α_L und α_{Fe} siehe Tabellenanhang A2 und A3

Organische Substanz, Ligandsymbol	% Elim. mit Fe ³⁺	Fe(III)-Komplexe		für pH = 6		% Elim. mit Ca ²⁺	Ca-Komplexe		pH = 6
		lg K _{FeL}	lg β _{FeL_x} mit x ≥ 2	lg α _{Fe}	lg K _{FeL} ^{eff} lg β _{FeL_x} ^{eff}		lg K _{CaL}	lg β _{CaL_x} mit x ≥ 2	
Gallussäure H ₆ L	86	22.28 x=2 33.89 x=3 42.15		11.90	-4.42 -4.71 -8.35				
8-Hydroxychinolin HL	64 - 91	13.69 x=2 26.3 x=3 36.9 (25;0.5)		3.70	-4.81 4.1 11.0	22	2.82 (20;0.1)		-0.88
DTPA, H ₆ L	43	28.0 (20;0.1)		7.15	6.05	0	10.83 (20;0.1)		3.68
NTA, H ₃ L	25	15.9 (20;0.1) x=2 24.3 (20;0.1)		3.71	-3.23 -2.61	5	6.41 (20;0.1) x=2 8.8 (20;0.1)		2.70 1.38
EDTA, H ₆ L	10	25.1 (20;0.1)		4.63	5.67	0	10.69 (20;0.1)		6.06
Bernsteinsäure H ₂ L	10	7.89 x=2 13.34		0.07	-6.98 -1.6	0	1.20 (20;0.1)		1.13
Citronensäure H ₃ L	10	10.24 x=2 15.94		0.18	-4.74 2.04	1	3.55 (20;0.1)		3.37
Äpfelsäure, H ₂ L	6	7.1		0.02	-7.72	0	1.96 (20;0.1)		1.94
Salicylsäure H ₂ L	2	16.36 x=2 29.92		7.4	-5.84 0.32				
Benzoessäure, HL	1	5.34		0.0	-9.46	6	0.2 (30;0.4)		0.2
Essigsäure HL	0	3.38 (20;0.1) x=2 6.5 (20;0.1) x=3 8.3 (20;0.1)		0.02	-11.44 -8.34 -6.56	0	0.5 (T;0.1)		0.48
Glycin, HL	0	10.0 (20;1.0)		3.57	-8.37	3	1.39 (25;0)		-2.18
Glutaminsäure, H ₂ L	0	12.1 (20;1.0)		3.60	-6.3	2.5	1.43		-2.17
Phenol, HL	0	7.78		3.82	-10.84				
p-Nitro-Phenol	0	5.06		1.18	-10.92				

Sowohl die Zahlenwerte der Komplexbildungskonstanten K_{ML} , β_{ML_x} als auch der zugehörigen effektiven Komplexbildungskonstanten lassen keine einfache Korrelation von Komplexstabilität und Eliminierbarkeit bei der Flockung zu.

Zwar besitzen die gut eliminierbaren Substanzen durchweg hohe Werte für K_{ML} und β_{ML_x} , doch lassen sich auch Beispiele schlecht eliminierbarer Substanzen mit großen Bildungskonstanten anführen.

Übereinstimmend mit dem Flockungsergebnis wurden für die schlecht bzw. nicht durch Flockung eliminierbaren Substanzen die kleinsten effektiven Komplexbildungskonstanten berechnet. Die Aminopolycarbonsäuren sollten aber entsprechend ihrer relativ großen effektiven Komplexstabilität wesentlich höhere Eliminationsgrade aufweisen.

Die Widersprüchlichkeiten zeigen, daß große Komplexbildungskonstanten bzw. effektive Komplexbildungskonstanten nicht als alleiniges Kriterium für gute Flockbarkeit gelten können.

Eine mögliche Erklärung für die Sachverhalte bietet die Betrachtung der verschiedenen Konkurrenzreaktionen im Verlauf eines Flockungsprozesses:

Vor der Flockungsmittelzugabe können die organischen Substanzen in Abhängigkeit von ihrer Acidität mehr oder weniger dissoziiert sowie in Abhängigkeit von der Härte des Mediums und den Bildungskonstanten als Erdalkalikomplexe vorliegen.

Nach der Zugabe von Fe^{3+} als Flockungsmittel, wodurch der pH-Wert um 1 bis 2 Einheiten absinkt, sind folgende Vorgänge denkbar:

- Hydrolyse des Fe^{3+} und Hydroxidfällung
- Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts der organischen Substanzen
- Komplexierung des Fe^{3+} durch organische Liganden bzw. Umkomplexierungsreaktionen (Erdalkalikomplex \rightarrow Eisenkomplex)
- Adsorption der organischen Substanz an Fe-Hydrolyseprodukte
- Adsorption von Komplexen der organischen Substanzen.

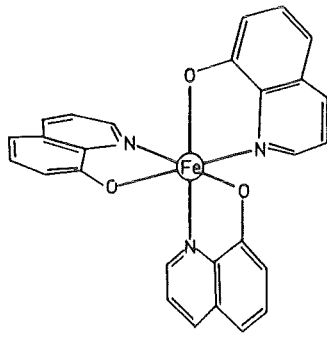
Welche der genannten Reaktionen bevorzugt abläuft, ist durch einen Vergleich der Bildungskonstanten von Hydroxo- bzw. Organokomplexen abschätzbar; unberücksichtigt bleiben dabei kinetische Faktoren, die sicherlich eine wichtige Rolle spielen.

Meistens ist die Hydrolysereaktion des Eisens vorherrschend (Bildungskonstante des Organokomplexes \ll Fe-Hydrolysekonstanten). Die Elimination organischer Wasserinhaltsstoffe erfolgt in diesem Fall durch Adsorption der dissoziierten Spezies an die Eisenhydrolyseprodukte. Wie später noch diskutiert wird, ist dabei anzunehmen, daß die Adsorption der organischen Spezies im Augenblick des Ausfallens des Eisenhydroxidniederschlags stattfindet und vor der Flockenabtrennung keine Gleichgewichtseinstellung mit der Lösung erfolgt.

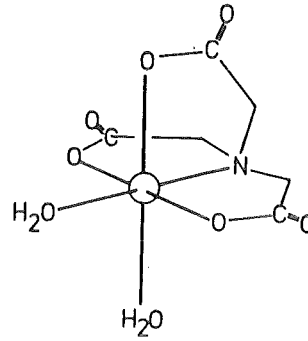
Mit zunehmender Komplexstabilität gewinnt die Bildung der Eisen- bzw. Calcium-Organokomplexe an Bedeutung, wobei in gleichem Maße für die Eliminierbarkeit der organischen Substanz die Löslichkeit der betreffenden Metallverbindung oder deren Adsorbierbarkeit bestimmend wird. Die Eisenkomplexe können hydrolysieren und somit Organo-Hydroxo-Mischkomplexe bilden, bei den Calciumkomplexen ist dies unter den Bedingungen der Eisen(III)-Flockung nicht möglich. Aufgrund dessen ist eine bessere Adsorbierbarkeit der Eisenkomplexe an den Eisenhydrolyseprodukten zu erwarten.

Wie am Beispiel der drei Aminopolycarbonsäuren DTPA, NTA und EDTA besprochen wird, sind für die Adsorbierbarkeit bzw. Eliminierbarkeit der Komplexverbindungen in erster Linie nicht deren Stabilität, sondern strukturelle Faktoren maßgebend.

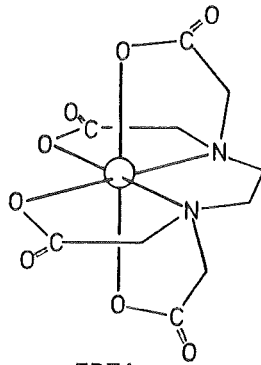
Reaktionen dieser Komplexbildner mit Metallkationen sind aus der analytischen Chemie gut bekannt, wo sie in der komplexometrischen Titration eingesetzt werden. Sie besitzen im Molekül mehrere Koordinationsstellen (Stickstoffatome mit freiem Elektronenpaar, Carbonylsauerstoffatome), über die unter Bildung von Fünfringen koordinative Bindungen mit Metallionen eingegangen werden. Die besondere Stabilität der Chelatkomplexe ist auf die große Entropiezunahme bei der Komplexbildung und die damit verbundene Änderung der freien Enthalpie zurückzuführen (Chelateffekt). Dabei steigt die Komplexstabilität mit der Zähigkeit des Komplexliganden, d.h. mit der Anzahl der Chelatringe an. Calcium und Eisen(III) besitzen in den diskutierten Chelatkomplexen die Koordinationszahl 6, so daß die in Bild 4 dargestellten oktaedrischen Strukturen entstehen.



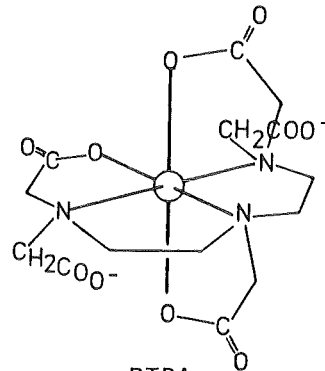
8-Hydroxychinolin
(2-zähniger Ligand)



NTA
(4-zähniger Ligand)



EDTA
(6-zähniger Ligand)



DTPA
(8-zähniger Ligand)

Bild 4: Strukturen des schwerlöslichen Fe-Oxinat-Komplexes und der wasserlöslichen Fe- bzw. Ca-Komplexe von NTA, EDTA und DTPA

(Ladungen der Komplexe sind nicht berücksichtigt, der Ca-Oxinat-Komplex enthält nur zwei 8-Hydroxychinolineinheiten)

Trotz gleichartiger Bindung des Metallkations steigt die Eliminierbarkeit der Aminopolycarbonsäuren nicht mit der Stabilität ihrer Komplexe an. EDTA, deren Eliminierbarkeit aufgrund der Komplexstabilität zwischen NTA und DTPA liegen sollte, wurde am wenigsten entfernt.

Offenbar ist es für die Eliminierbarkeit von Bedeutung, ob im Komplex freie Koordinationsstellen am Metallkation oder noch freie funktionelle Gruppen des Liganden vorhanden sind, über die Möglichkeiten zur Wechselwirkung mit den Eisenhydrolyseprodukten bestehen:

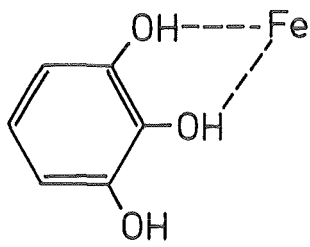
Wie aus Bild 4 hervorgeht, hat das Eisenatom im NTA-Komplex zwei nicht durch NTA besetzte Koordinationsstellen, wodurch der Komplex zur Weiterreaktion befähigt ist. Nach Modellrechnungen von HENNES [75] liegt der Fe(III)-NTA-Komplex in neutralem Wasser überwiegend in den hydrolysierten Formen $[\text{Fe}(\text{NTA})(\text{OH})]^-$ und $[\text{Fe}(\text{NTA})(\text{OH})_2]^{2-}$ vor.

Im EDTA-Komplex sind alle Koordinationsstellen des Metallions besetzt, wodurch weitere Wechselwirkungsmöglichkeiten unterbunden sind, da auch der Ligand keine freien Molekülgruppen besitzt. In den EDTA-Hydroxokomplexen des Fe(III) werden eine oder zwei Metallkoordinationsstellen durch OH^- besetzt und dabei die entsprechende Anzahl Carboxylgruppen aus der Ligandsphäre verdrängt, wodurch sich die beobachtete Eliminierbarkeit ergibt.

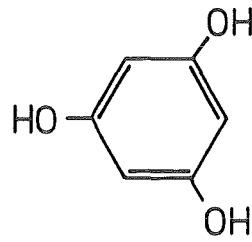
DTPA besetzt zwar ebenfalls alle Metallkoordinationsstellen, verfügt aber als 8-zähliger Ligand noch über zwei freie, wechselwirkungsfähige funktionelle Gruppen.

Komplexbildungsreaktionen können zu Beeinträchtigungen von Flockungsreaktionen führen, da die wasserlöslichen Komplexverbindungen in Konkurrenz zu den schwerlöslichen Niederschlägen der Flockungsmittelkationen entstehen. Mehrzählige Komplexbildner bilden in der Regel 1 : 1-Komplexe, so daß maximal äquivalente Mengen an Metallionen in Lösung gehalten werden. BERNHARDT und WILHELMS [76] fanden bei der Ausflockung von Trübstoffen aus Talsperrenwasser, daß pro Mol NTA 0.3 - 0.4 Mol Aluminiumionen komplexiert in Lösung gehalten wurden. Wie in den in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Versuchen gezeigt werden konnte, ergibt sich andererseits durch die Affinität der Chelatkomplexe und der Chelat-Hydroxo-Komplexe zu den Hydrolyseprodukten die Möglichkeit der Elimination, wenn man hohe Flockungsmittelüberschüsse einsetzt.

Sowohl bei den aliphatischen als auch den aromatischen Verbindungen zeigte sich, daß erst das Vorkommen mehrerer Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen im Molekül zu intensiver Wechselwirkung mit dem Flockungsmittel führt. Von Bedeutung ist dabei auch die Stellung der funktionellen Gruppen zueinander, wie am Beispiel von Pyrogallol und Phloroglucin deutlich wird (Bild 5). Die benachbarte Stellung der Hydroxylgruppen in Pyrogallol ermöglicht eine Wechselwirkung mit dem Flockungsmittel in der oben beschriebenen Art der Chelatkomplexe. Diese Möglichkeit besteht nicht bei den isolierten Hydroxylgruppen im Phloroglucin.



Pyrogallol, 85 % Elim.



Phloroglucin, 5 % Elim.

Bild 5: Auswirkung der Stellung von funktionellen Gruppen auf die Eliminierbarkeit organischer Substanzen

Mit die besten Eliminationsgrade wurden bei den hochmolekularen Verbindungen erreicht, in denen eine besonders ausgeprägte Anhäufung reaktiver funktioneller Gruppen vorliegt. Speziell Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren besitzen eine große Vielfalt an funktionellen Gruppen. Nach Bild 1 haben diese Verbindungen kolloidalen Charakter, so daß das in Kapitel 6.2 beschriebene Flockungsverhalten von Humin- und Ligninsulfonsäure auf einen Adsorptionskoagulations-/Mitfällungs-Mechanismus schließen lassen.

An dieser Stelle sei auch auf Kapitel 8 verwiesen, wo Eigenschaften und Struktur von Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren ausführlich behandelt werden.

5. UNTERSUCHUNG DER ELIMINATION DES DOC VON ABWASSERN DURCH FLOCKUNG

5.1 Flockungsversuche mit dem Ablauf einer biologischen Klärstufe

Flockungsversuche mit 0.45 µm-membranfiltriertem Biologieablauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut führten zu den in Bild 6 dargestellten Ergebnissen. Die zugehörigen Meßwerte befinden sich im Tabellenanhang, Tabelle A4.

Wie bei den meisten organischen Einzelsubstanzen sind auch beim Biologieablauf mit FeCl_3 höhere DOC-Eliminationsgrade erreichbar als mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die Versuche wurden ohne pH-Regulierung durchgeführt, so daß sich in Abhängigkeit von der Flockungsmittelkonzentration folgende pH-Werte einstellten:

Eisenflockung: $c(\text{Fe})_0 = 12.5 - 100 \text{ mg/l Fe}$
 $\text{pH} = 7.13 - 6.10$

Kalkfällung: $c(\text{Ca})_0 = 50 - 400 \text{ mg/l Ca} \approx 92 - 740 \text{ mg/l Ca}(\text{OH})_2$
 $\text{pH} = 8.76 - 11.63$

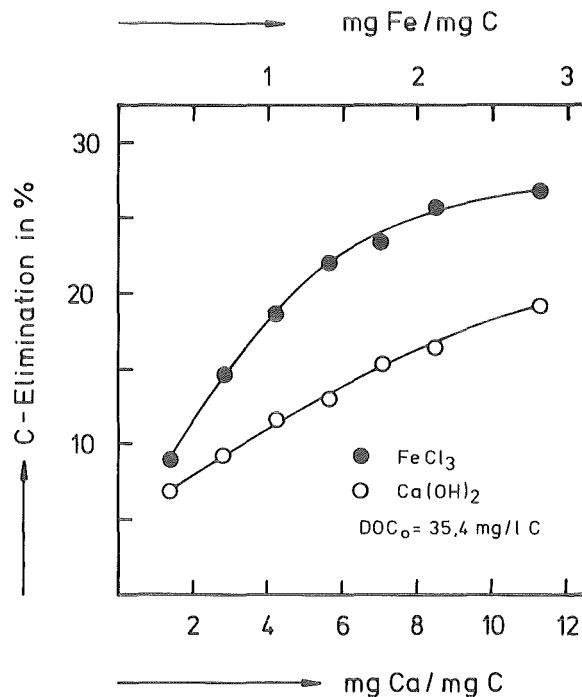


Bild 6: Flockung von Biologieablauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut mit FeCl_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Die Versuchsergebnisse geben die Verbesserung der Ablaufqualität wieder, wie sie durch Nachfällung ohne pH-regulierende Maßnahmen erreicht werden können. Ein direkter Vergleich mit den in Kapitel 3.2 genannten und in Bild 3 dargestellten Erfahrungswerten der C-Elimination ist nicht möglich, da sich diese auf das Vorfällungsverfahren beziehen, bei dem andere Abwasserzusammensetzungen und andere Konzentrationsverhältnisse vorliegen.

Wie aus Tabelle A4 ersichtlich ist, nimmt der Quotient $\Delta\text{DOC}/c(\text{Fe}_0)$, also die pro mg Eisen eliminierte organische Kohlenstoffmenge, mit zunehmendem Flockungsmittelüberschuß stetig ab, zum Beispiel von 0.256 mg C/mg Fe bei $c(\text{Fe})_0 = 12.5 \text{ mg/l Fe}$ auf 0.095 mg C/mg Fe bei $c(\text{Fe})_0 = 100 \text{ mg/l Fe}$. Überträgt man dieses Ergebnis auf die Verhältnisse der technisch durchgeführten Vor- und Nachfällungsverfahren, so bedeutet dies bei angenommener gleichgroßer Flockungsmitteldosis, daß bei der Vorfällung, wegen der höheren organischen Belastung des Rohabwassers, eine höhere Beladung des Hydroxidniederschlags mit organischem Kohlenstoff, d.h. eine höhere Effektivität des Flockungsmittels erreicht wird. Die beiden Flockungsverfahren unterscheiden sich daher wesentlich in dem prozentualen Anteil, mit dem die Flockungsreaktion an der C-Elimination beteiligt ist. Unterschiede bestehen auch in der Natur der jeweils eliminierten organischen Stoffe. Die Vorfällung verbessert hauptsächlich die Entnahme der schlecht sedimentierenden partikulären organischen Stoffe im Rohabwasser und entlastet dadurch die Belebungsstufe. Bei der Nachfällung können naturgemäß nur die nach der mechanisch-biologischen Abwasserklärung noch verbliebenen persistenten Stoffe wie Humin- und Ligninstoffe sowie nicht abgetrennte Biomasse entfernt werden. Der Vorfällungsschlamm enthält deshalb im Gegensatz zum Nachfällungsschlamm hohe Anteile an biologisch abbaubaren Stoffen, die zwar aus dem Abwasser eliminiert, aber nicht zerstört wurden.

Das Gesagte läßt jedoch keine generell gültigen Rückschlüsse auf die absoluten Ablaufkonzentrationen einer Kläranlage zu. Bezogen auf den Gesamtwirkungsgrad von Kläranlagen mit Fällungsreinigung sind nach HOFFMANN und RITTER [77] das Vor- und Nachfällungsverfahren in der Phosphat- und BOD_5 -Elimination etwa gleichwertig ($\leq 90 \%$ Elimination), mit leichten Vorteilen für die Nachfällung. Etwas schlechter schneidet die Simultanfällung ab ($\leq 85 \%$ Elimination).

5.1.1 pH-Abhängigkeit der Flockung von Biologieablauf mit Fe(III)

Die DOC-Elimination durch Flockung mit FeCl_3 besitzt für den Biologieablauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut ein pH-Wert-Optimum im Bereich $\text{pH} = 4 - 5$ (Bild 7). Im allgemeinen wird der optimale pH-Wert nach der FeCl_3 -Zugabe wegen der Pufferkapazität des Abwassers nicht erreicht; in diesem Beispiel stellte sich mit $c(\text{Fe})_0 = 75 \text{ mg/l Fe}$ ein pH-Wert von $\text{pH} = 6.27$ ein. Durch Senkung des Flockungs-pH-Werts mit HCl auf $\text{pH} = 4.5$ konnte die DOC-Elimination von 28.7 % auf 46 % gesteigert werden. Da auch die Phosphatelimination durch Fe(III) in diesem pH-Bereich optimal verläuft [78], ließe sich bei einer Nachfällung die Ablaufqualität durch Einstellung des Flockungs-pH-Werts signifikant verbessern.

Bei pH-regulierenden Maßnahmen ist jedoch zu beachten, daß nach der Flockungsreaktion wieder neutralisiert werden muß, bevor das Abwasser im Falle der Nachfällung in den Vorfluter eingeleitet wird oder im Falle der Vorfällung der biologischen Klärstufe zufließt. pH-Werte < 6.8 können zu Störungen in der Belebungsstufe und zu Blähschlamm-bildung führen [79].

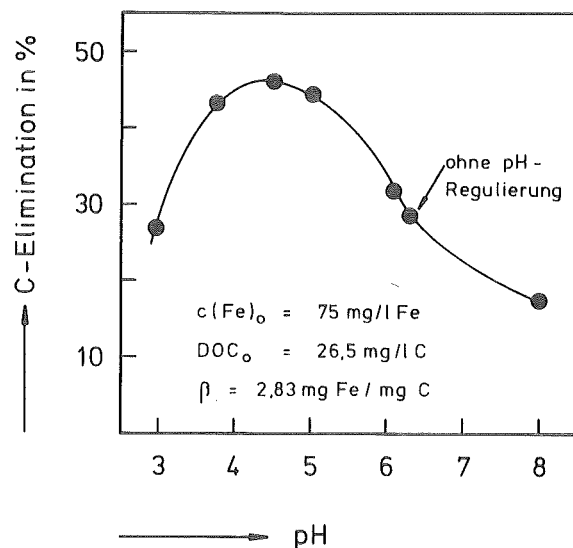
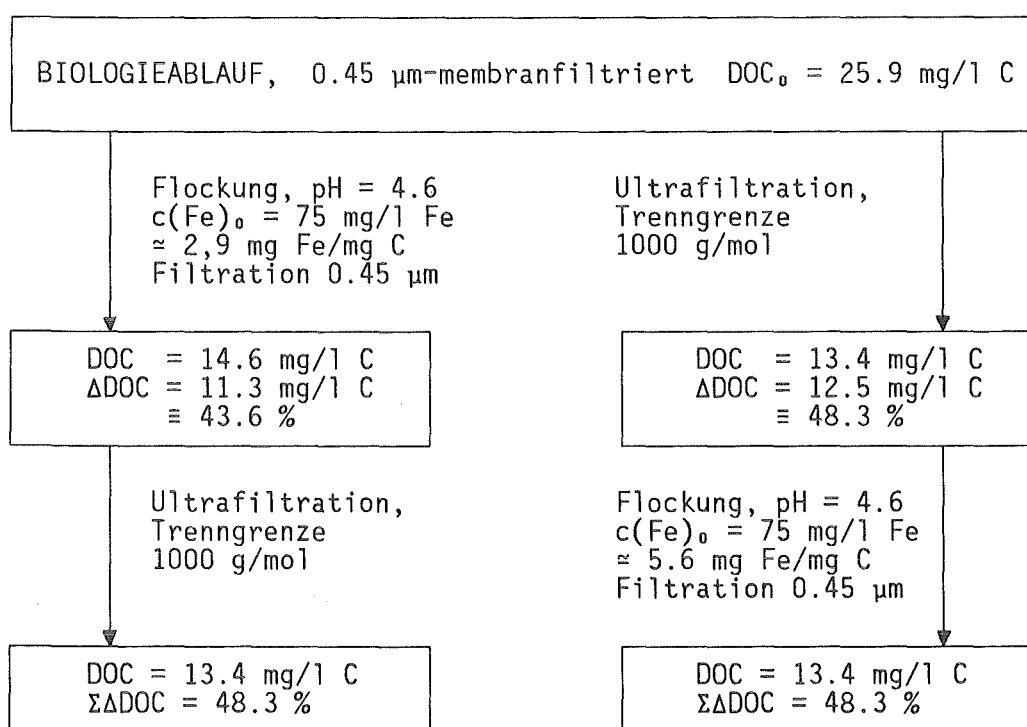


Bild 7: pH-Abhängigkeit der Flockung von Biologieablauf mit Fe(III)

5.1.2 Identifizierung des aus Biologieablauf eliminierten DOC als hochmolekulare Wasserinhaltsstoffe

Aus den vorangehend beschriebenen Flockungsversuchen mit Biologieablauf geht hervor, daß der im optimalen pH-Bereich ($\text{pH} = 4 - 5$) mit einer relativen Flockungsmitteldosis von $2.5 - 3 \text{ mg Fe/mg C}$ erreichte C-Eliminationsgrad durch weitere Erhöhung der Eisendosis nicht mehr wesentlich gesteigert werden kann, also einem Grenzwert zustrebt. Mit 46% des DOC_0 lag der Anteil des eliminierbaren organischen Kohlenstoffs in der gleichen Größenordnung wie der von LINK [162] ermittelte hochmolekulare Anteil des DOC in den Abläufen biologischer Kläranlagen (DOC-Anteil mit einer molaren Masse $> 1000 \text{ g/mol} = 50 \pm 10 \%$). Damit liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei dem durch Flockung eliminierbaren DOC gerade um diese hochmolekularen Stoffe handelt. Dies konnte durch Flockungsversuche mit $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ -membranfiltriertem und ultrafiltriertem Biologieablauf (Trenngrenze $1000 \text{ g/mol} \approx 1.2 \text{ nm}$ Porendurchmesser) bestätigt werden. Die Vorgehensweise bei diesen Versuchen wird durch nachfolgendes Schema, das auch die Versuchsergebnisse enthält, veranschaulicht.



Der DOC des 0.45 µm-membranfiltrierten Biologieablaufs konnte durch Ultrafiltration über eine Membran der Trenngrenze 1000 g/mol von $\text{DOC}_0 = 25.9 \text{ mg/l C}$ um 12.5 mg/l C auf $\text{DOC} = 13.4 \text{ mg/l C}$ gesenkt werden; der hochmolekulare Anteil betrug somit 48.3 %. Die Flockung des Ultrafiltrats mit 75 mg/l Fe ($\approx 5.6 \text{ mg Fe/mg C}$) ergab keine weitere C-Elimination; die gesamten flockbaren organischen Stoffe sind also bei der vorausgegangenen Ultrafiltration entfernt worden.

Durch Flockung des 0.45 µm-membranfiltrierten Biologieablaufs, ebenfalls mit 75 mg/l Fe ($\approx 2.9 \text{ mg Fe/mg C}$), wurden 11.3 mg/l C eliminiert. Das sind 43.6 % des DOC_0 bzw. 90.4 % der hochmolekularen Substanz. Die Ultrafiltration des Flockungsfiltrats entfernte die restlichen 9.6 % der hochmolekularen Substanz und führte damit zum gleichen End-DOC von 11.3 mg/l C wie die alleinige Ultrafiltration des Biologieablaufs.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der durch Flockung mit Eisen(III) eliminierbare DOC-Anteil des Biologieablaufs ausschließlich hochmolekularer Natur ist. Niedermolekulare organische Inhaltsstoffe des Biologieablaufs werden nicht eliminiert.

Des Weiteren wurde bei diesen Versuchen folgende Beobachtung gemacht: Nach der FeCl_3 -Zugabe zum 0.45 µm-filtrierten Biologieablauf bildeten sich sofort voluminöse Flocken, die schon während der Langsamrührphase sedimentierten. Dagegen bildete sich im Ultrafiltrat nach der Eisenzugabe nur zögernd ein feinflockiger Hydroxidniederschlag, was eine Folge des Fehlens von geeigneten Kondensationskeimen für die primär gebildeten Eisenhydrolysespezies ist.

5.2 Flockungsversuche zur Reinigung von biologisch vorbehandeltem Müllsickerwasser

Sickerwässer von Mülldeponien gehören wegen ihrer hohen organischen Belastung (COD-Werte > 10000) zu den problematischsten Abwässern. Für die Behandlung besteht einerseits die Möglichkeit der Ableitung in eine Kläranlage, andererseits, z.B. bei ungünstigem Deponiestandort, kann die Reinigung vor Ort durch spezielle Reinigungsverfahren wirtschaftlich und ökologisch interessant sein.

Im Rahmen der am Institut für Radiochemie/Abt. Wassertechnologie im Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Behandlung von Müllsickerwasser der Deponie Lingen/Ems durchgeführten Untersuchungen, wurden Flock-

kungsversuche mit Eisen(III)-Chlorid und Versuche mit kombinierter Anwendung von Aktivkohleadsorption und Flockung unternommen.

Das Deponiesickerwasser war in einer biologischen Teichanlage vorbehandelt und dabei der COD von ca. 10000 auf ca. 2000 mg/l O₂ gesenkt worden. Der biochemische Sauerstoffbedarf betrug BOD₅ = 147 mg/l O₂, d.h., daß das Abwasser aufgrund des COD : BOD₅-Verhältnisses von > 14 als biologisch nicht weiter abbaubar einzustufen war. Als Reinigungsziel war ein COD-Wert von 600 mg/l O₂ vorgegeben.

5.2.1 Flockung mit Eisen(III)-Chlorid

Abweichend von den in anderen Flockungsversuchen eingehaltenen Flockungs- und Sedimentationszeiten (30 min bzw. 15 min), wurde hier die Flockungsdauer auf 2 Stunden und die Sedimentationsdauer auf 1 Stunde ausgedehnt. Danach wurde der Überstand durch 0.45µm-Membranfilter filtriert und der chemische Sauerstoffbedarf mit dem TECHNIKON-Autoanalyzer bestimmt.

Absetzbare Niederschläge bildeten sich erst bei Fe(III)-Konzentrationen ≥ 200 mg/l Fe, unterhalb dieser Konzentration kam es zu keiner sichtbaren Flockenbildung. Die Überstände bzw. Filtrate des anfangs schwarzbraunen und übelriechenden Müllsickerwassers waren zwar nach der Flockung geruchlos und klar, aber immer noch braungelb gefärbt. Die Ergebnisse der Flockungsversuche mit verschiedenen Eisenkonzentrationen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Flockung von Müllsickerwasser/Lingen mit Eisen(III)
COD Zulauf = 2157 mg/l O₂
COD Zulauf, filtriert (0.45 µm) = 1987 mg/l O₂
pH Zulauf = 7.9

c(Fe) mg/l Fe	pH	Filtrat COD in mg/l O ₂	Rest-COD in % *)	COD-Elim. in % *)
10	7.75	1950	98.1	1.9
50	7.52	1854	93.3	6.7
100	7.31	1843	92.8	7.2
200	7.05	1752	88.2	11.8
300	6.92	1731	87.1	12.9
400	6.72	1602	80.6	19.4
500	6.62	1548	77.9	22.1

*) %-uale COD-Werte bezogen auf filtr. Zulauf

5.2.2 Adsorption an Aktivkohle

Bei den Adsorptionsversuchen mit Aktivkohlepulver NK 12 der Firma LURGI wurde ebenso verfahren wie bei den Flockungsversuchen, das heißt, Aktivkohle wurde bei 250 min^{-1} Rührgeschwindigkeit in das Abwasser eingerührt, 2 Stunden mit 25 min^{-1} langsam gerührt und nach 1 Stunde Sedimentationsdauer durch $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ -Membranfilter filtriert. Zuvor war der pH-Wert mit HCl von 7.9 auf 7.0 gesenkt worden, womit er im Bereich der bei den Flockungsreaktionen vorliegenden pH-Werte lag. Die Aktivkohle blieb bei allen Versuchen suspendiert, ohne sich abzusetzen. Die COD-Analysenwerte der $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ -membranfiltrierten Proben befinden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Müllsickerwasser/Lingen – Aktivkohleadsorption
COD Zulauf = 2157 mg/l O_2
COD Zulauf, filtriert ($0.45 \text{ }\mu\text{m}$) = 1987 mg/l O_2
pH Zulauf = 7.0 (mit HCl eingestellt)

Aktivkohle mg/l AK	pH	Filtrat COD in mg/l O ₂	Rest-COD in % *)	COD-Elim. in % *)
10	7.0	1918	96.5	3.5
50	7.0	1903	95.8	4.2
100	7.0	1871	94.2	5.8
200	7.0	1824	91.8	8.2
300	7.0	1776	89.4	10.6
400	7.0	1740	87.6	12.4
500	7.0	1740	87.6	12.4

*) %-uale COD-Werte bezogen auf filtr. Zulauf

Wie die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Flockungs- und Adsorptionsversuchen in Bild 8 zeigt, führt bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen Eisen(III)-Ionen bzw. Aktivkohle die Flockungsreaktion zu niedrigeren Rest-COD-Werten. Für die Flockung spricht ferner, daß im Gegensatz zur Aktivkohleadsorption gut sedimentierende Niederschläge entstehen. Es muß jedoch eine starke Aufsalzung des Abwassers in Kauf genommen werden, die z.B. bei einer Eisendosis von 500 mg/l Fe etwa 952 mg/l Chlorid beträgt.

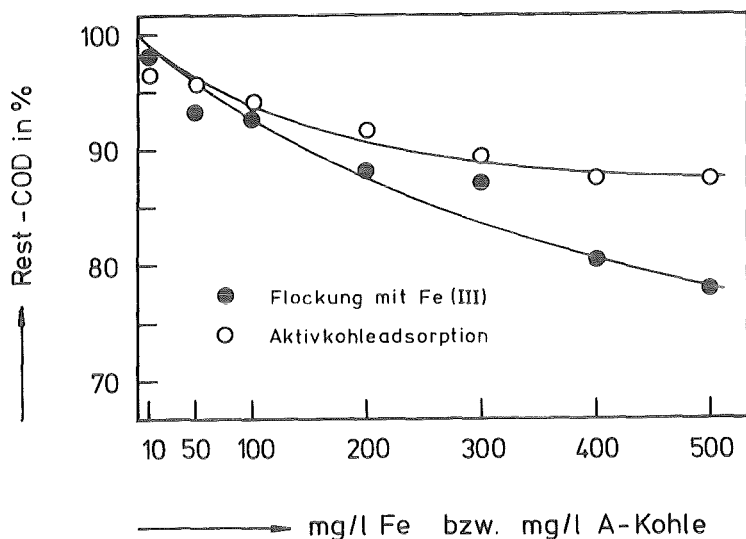


Bild 8: Reinigung von Müllsickerwasser/Lingen durch Flockung und Aktivkohleadsorption

5.2.3 Kombination von Eisenflockung und Aktivkohleadsorption

Weder die Flockung mit Eisen(III) noch die Adsorption an Aktivkohle erbrachte bezüglich der COD-Elimination befriedigende Ergebnisse. Der angestrebte COD-Wert von 600 mg/l O₂ wurde nicht annähernd erreicht. Deshalb wurde untersucht, ob durch Einrühren von Aktivkohle in das Flockungsgemisch oder durch umgekehrtes Vorgehen, nämlich Fe(III)-Zugabe zur Aktivkohleaufschlammung, bessere COD-Elimination zu erzielen sind. Dazu wurde dem Abwasser, wie schon beschrieben, Eisen(III) oder Aktivkohle bei 250 min⁻¹ Rührgeschwindigkeit zudosiert und 2 Stunden mit 25 min⁻¹ weitergerührt. Nach Probenahme aus der abgesetzten Reaktionsmischung wurde in gleicher Weise die andere Chemikalie zugesetzt, ohne vorher den Schlamm der ersten Reaktion abzutrennen. Außerdem wurde noch die gleichzeitige Zudosierung von Aktivkohle und Eisen(III) untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: Kombination von Eisenflockung und Aktivkohleadsorption
 COD Zulauf = 1949 mg/l O₂
 COD Zulauf, filtriert (0.45 µm) = 1766 mg/l O₂
 pH Zulauf = 8.27

Methode A: 1. Flockung mit Fe(III) 2. Aktivkohleadsorption						
c(Fe) ₀ in mg/l	pH nach Flock.	COD in mg/l O ₂ n. Flock.	Aktiv- kohle mg/l	pH nach F + A	COD in mg/l O ₂ n. F + A	Rest-COD in % *)
300	7.05	1598	300	7.17	1391	78.8
400	6.87	1527	400	7.03	1298	73.5
500	6.70	1428	500	6.86	1278	72.4
Methode B: 1. Aktivkohleadsorption 2. Flockung mit Fe(III)						
Aktiv- kohle mg/l	pH nach Adspt.	COD in mg/l O ₂ n. Adspt.	c(Fe) ₀ in mg/l	pH nach A + F	COD in mg/l O ₂ n. A + F	Rest-COD in % *)
300	8.27	1603	300	7.06	1293	73.2
400	8.27	1586	400	6.86	1221	69.1
500	8.27	1560	500	6.71	1211	68.5
Methode C: Aktivkohleadsorption und Fe-Flockung gleichzeitig						
Aktivkohle mg/l AK	Eisen(III) c(Fe) ₀ in mg/l Fe	pH nach A + F	COD in mg/l O ₂ n. A + F	Rest-COD in % *)		
500	500	6.83	1185	67.1		
*) Der Rest-COD ist auf den filtrierten Zulauf bezogen						

Die Kombination von Aktivkohleadsorption und Flockung ergab gegenüber alleiniger Verwendung von Eisen(III) bzw. Aktivkohle wesentlich niedrigere COD-Ablaufwerte. Aus Tabelle 10 kann man ableiten, daß sich die prozentualen Eliminationsgrade der Einzelverfahren ungefähr additiv verhalten. Dies ist ein Hinweis dafür, daß durch Aktivkohleadsorption und Flockung unterschiedliche Substanzgruppen eliminiert werden. Somit ergänzen sich diese Verfahren in ihrem Wirkungsbereich:

- Flockung mit 500 mg/l Fe	→ 19.1 % COD-Elimination
- AK-Adsorption mit 500 mg/l AK	→ 11.7 % COD-Elimination
	Σ 30.8 % COD-Elimination
- AK-Adsorption/Flockung 500 mg/l AK + 500 mg/l Fe	→ 32.9 % COD-Elimination

Die Versuche zeigten, daß es nicht möglich ist, nur durch Flockung mit FeCl_3 , bzw. durch die Kombination von Aktivkohleadsorption und Flockung, das gesetzte Reinigungsziel eines Rest-COD von 600 mg/l O_2 zu erreichen.

Die positiven Auswirkungen auf Geruch und optisches Aussehen des behandelten Abwassers zeigen aber, daß die Anwendung der Flockung in Kombination mit anderen Behandlungsverfahren, wie z.B. der Ozonung, bei der Behandlung solch schwieriger Abwässer durchaus berechtigt sein kann.

6. UNTERSUCHUNG DES FLOCKUNGSVERHALTENS VON AUSGEWÄHLTEN ORGANISCHEN WASSERINHALTSSTOFFEN

Flockungsversuche wurden mit Huminsäure- und Ligninsulfonsäurepräparaten verschiedener molarer Masse, Mellitsäure, Pyrogallol, Nitrilotriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure durchgeführt. Aufgrund der besseren C-Eliminationswirksamkeit des Flockungsmittels FeCl_3 wurden die Untersuchungen auf die Fe(III)-Flockung beschränkt. Wie der in Bild 9 dargestellte Vorversuch zeigt, nimmt im Falle der Huminsäure-Hohlohsee ($M > 10000$) die C-Elimination mit steigender Phosphatkonzentration des künstlichen Abwassers linear ab, d.h. Phosphat und Huminsäure konkurrieren um das Flockungsmittel. Möchte man z.B. bei einer für Abwässer üblichen P-Konzentration von 10 mg/l P eine 93 %-ige Elimination der Huminsäure erreichen, so muß dafür gegenüber der Flockung aus phosphatfreiem Medium, die Eisenkonzentration von 10 auf 20 mg/l Fe verdoppelt werden. Um die Beeinflussung der C-Elimination durch die konkurrierende Phosphatflockung auszuschließen, die bei anderen organischen Wasserinhaltsstoffen natürlich ganz andersartig sein kann, wurde für weitere Versuche phosphatfreies künstliches Abwasser verwendet.

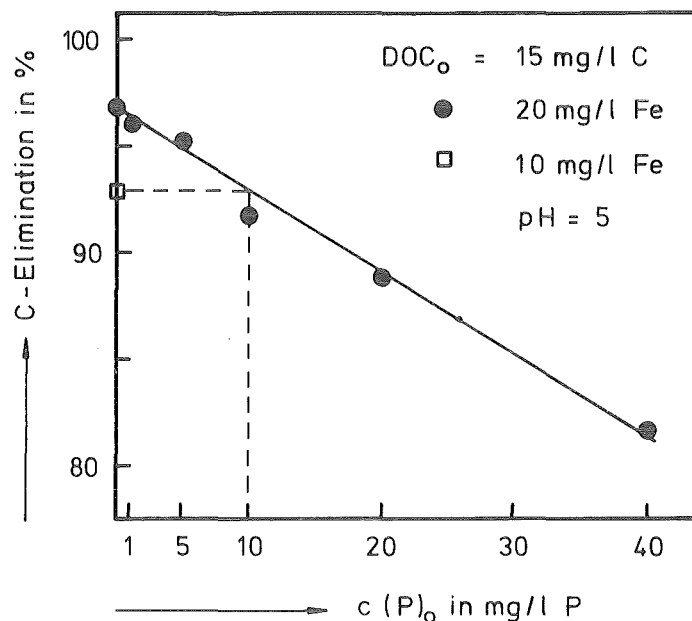


Bild 9: Elimination von Huminsäure-Hohlohsee in Abhängigkeit von der P-Konzentration des künstlichen Abwassers

6.1 Optimaler Flockungs-pH-Wert

Der Einfluß des Flockungs-pH-Wertes auf die C-Elimination wurde im pH-Bereich von pH = 3 - 9 für die Konzentration an organischer Substanz von $\text{DOC}_0 = 20 \text{ mg/l C}$ und Flockungsmittelkonzentrationen bis 100 mg/l Fe untersucht.

Die C-Eliminationsgrade der Flockungsversuche mit Huminsäure, Ligninsulfonsäure, Mellitsäure, Pyrogallol und Nitrilotriessigsäure sind im Tabellenanhang, Tabellen A6 - A8, zusammengestellt. Die Tabellen enthalten auch eine grobe visuelle Beurteilung der Flockungsreaktionen nach Flockengröße und Sedimentierbarkeit, die sich bei der Interpretation der Ergebnisse als nützlich erweist.

Aus der grafischen Auswertung der Versuche in den Bildern 10 - 12 geht hervor, daß der optimale Flockungs-pH-Wert bei allen getesteten Verbindungen im sauren pH-Bereich von etwa pH = 4 bis 5 liegt. Besonders deutlich ist dies an den Kurvenverläufen der Flockungsserien mit niedrigen Eisenkonzentrationen ($c(\text{Fe})_0 \leq 15 \text{ mg/l Fe}$) zu erkennen, die in diesem pH-Bereich verhältnismäßig scharfe Maxima aufweisen. Diese Maxima entsprechen Versuchen, bei denen gut sedimentierende, voluminöse Flocken gebildet wurden. Im pH-Bereich von pH = 6 - 8 führten Flockungsmittelkonzentrationen $\leq 15 \text{ mg/l Fe}$ lediglich zu Trübungen, das Eisen blieb also kolloidal gelöst. Die trotzdem zum Teil deutlichen Eliminationseffekte kamen dadurch zustande, daß die Kolloide auf den $0.45 \mu\text{m}$ -Filtermembranen zurückgehalten wurden. Bei pH-Werten ≥ 8 wurde teilweise wieder eine bessere Flockenbildung beobachtet, was sich in einem Anstieg der C-Elimination äußerte.

Mit zunehmender Eisen(III)-Konzentration verringert sich der Einfluß des pH-Werts auf Flockenbildung und Flockenqualität. Er war bei Huminsäure und Pyrogallol bei $c(\text{Fe})_0 = 30 \text{ mg/l Fe}$ im pH-Bereich 6 - 8 noch gut erkennbar, da sich hier nur sehr feine Flocken entwickelten. Bei $c(\text{Fe})_0 = 50 \text{ mg/l Fe}$ war der Flockungsmittelüberschuß schließlich groß genug, um über den gesamten untersuchten pH-Bereich voluminöse und gut sedimentierende Niederschläge zu ergeben.

Dies macht sich in einer Verbreiterung und Abflachung des pH-Optimums bemerkbar, wodurch sich die Eliminationsgrade im pH-Bereich 3 - 6 nur um wenige Prozentpunkte unterscheiden.

Hohe Flockungsmittelüberschüsse stellen somit geringere Anforderungen an die genaue Einhaltung eines optimalen pH-Wertes.

Für die Elimination organischer Wasserinhaltsstoffe durch Flockung mit Eisen(III) scheint der optimale Flockungs-pH-Bereich von pH = 4 bis 5 von allgemeiner Gültigkeit zu sein, denn schon bei der Flockung von Biologieablauf hatte sich dieser pH-Bereich als optimal herausgestellt (Abschnitt 5.1.1).

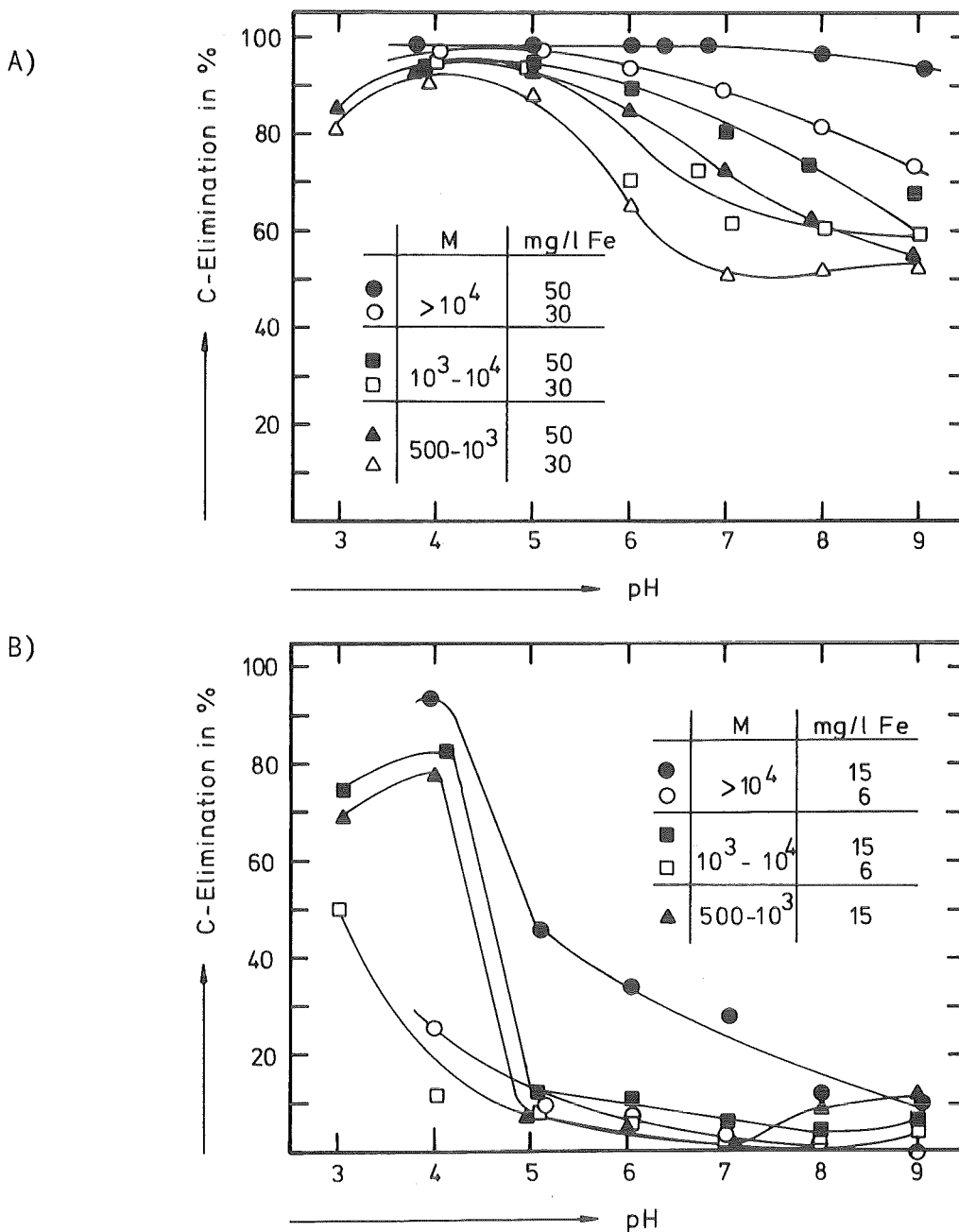


Bild 10: pH-Abhängigkeit der Flockung von Huminsäure-Hohlohsee

A) $c(\text{Fe})_0 = 50$ und 30 mg/l Fe

B) $c(\text{Fe})_0 = 15$ und 6 mg/l Fe

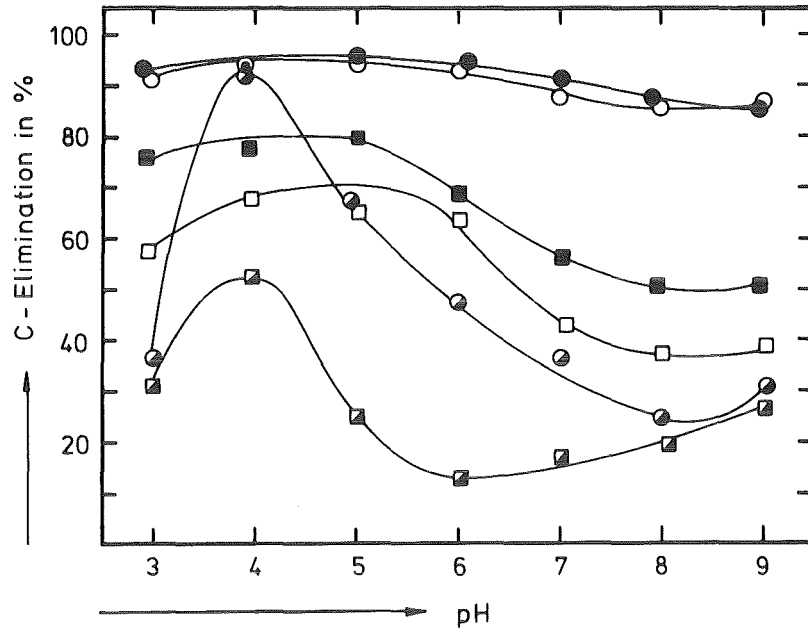


Bild 11: pH-Abhängigkeit der Flockung von Ligninsulfonsäure-ROTH
 $M > 10000$, $c(Fe)_0$: ● = 50 ○ = 30 ◐ = 15 mg/l Fe
 $M = 10^3-10^4$, $c(Fe)_0$: ■ = 50 □ = 30 ◑ = 15 mg/l Fe

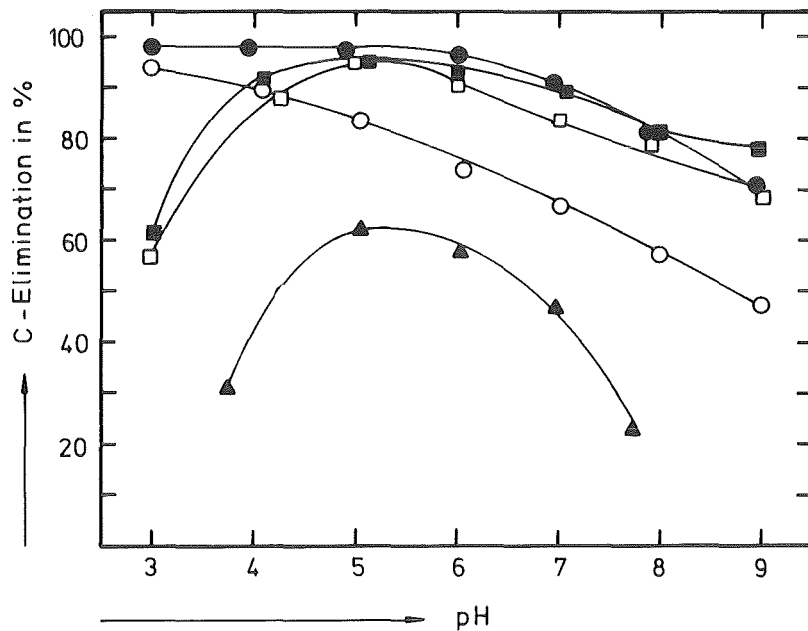


Bild 12: pH-Abhängigkeit der C-Elimination bei der Flockung von
niedermolekularen organischen Substanzen
Mellitsäure, $c(Fe)_0$: ● = 50 ○ = 30 mg/l Fe
Pyrogallol, $c(Fe)_0$: ■ = 50 □ = 30 mg/l Fe
NTA, $c(Fe)_0$: ▲ = 100 mg/l Fe

6.2 Flockungsverhalten der hochmolekularen Gewässersäuren

Die verschiedenen Fraktionen von Huminsäure-Hohlohsee und Ligninsulfonsäure-ROTH wurden bei $\text{pH} = 5$ mit Eisen(III)-Konzentrationen von 1 - 50 mg/l Fe geflockt. Bei Konzentrationen der organischen Substanz von $\text{DOC}_0 = 20 \text{ mg/l C}$ entsprach dies einer relativen Flockungsmittelmenge von 0.05 - 2.5 mg Fe/mg C.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus den Tabellen A9 und A10 sowie aus Bild 13 ersichtlich.

Bei der Durchführung der Versuche wurde beobachtet, daß sowohl Huminsäure als auch Ligninsulfonsäure bis zu relativen Flockungsmittelmengen von 0.5 - 1 mg Fe/mg C das Ausflocken des zudosierten Eisens verhindert. Mit steigender Fe(III)-Konzentration tritt eine zunehmende Trübung der Lösungen auf, bis bei einer "kritischen relativen Flockungsmittelmenge" sehr feine, mit bloßem Auge gerade erkennbare, jedoch nicht sedimentierende Flocken und erst bei weiterer Flockungsmittelzugabe voluminöse, gut sedimentierende Flocken entstehen.

Die Auftragung der prozentualen C-Elimination gegen die relative Flockungsmittelmenge ergibt für die filtrierten Proben typische, einstufige Kurvenverläufe. Der C-Eliminationsgrad steigt mit dem Überschreiten einer "kritischen relativen Flockungsmittelmenge" sprunghaft bis nahe an einen Grenzwert an. Die "optimale relative Flockungsmittelmenge" ist durch den oberen Stufenknick gekennzeichnet. Mit höheren Flockungsmittelmengen wird nur noch eine geringfügige Verbesserung der C-Elimination erzielt. Die geringe C-Elimination unterhalb der kritischen Flockungsmittelkonzentration resultiert aus Filtrationseffekten, bei nur sedimentierten Proben wäre hier der Eliminationsgrad gleich Null.

Diese Eliminationscharakteristik kann erklärt werden durch

- Bildung von Eisen(III)-Komplexen der hochmolekularen Gewässersäuren
- Adsorption der sich bildenden löslichen Eisenhydrolyseprodukte an die Makromoleküle der organischen Säuren.

Diese Vorgänge haben eine sukzessive Entladung und Entstabilisierung der Säuremoleküle zur Folge.

Sobald aber das Eisen(III) im Überschuß vorhanden ist, fällt es als Hydroxid aus, wobei die entstabilisierten Fe-Organik-Spezies adsorptiv bzw. durch Mitfällung vollständig aus der Lösung entfernt werden.

Dieselbe C-Eliminationscharakteristik fanden NARKIS und REBHUN [80] bei der Flockung von Huminsäure mit kationischen Polyelektrolyten. Die Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit (\rightarrow Zetapotential) der Huminsäurekolloide in Abhängigkeit von der Flockungsmittelkonzentration zeigte, daß Flockenbildung erst nahe dem isoelektrischen Punkt ($\zeta = 0$) einsetzt. Daraus wurde gefolgert, daß die Elimination von Huminsäure im wesentlichen auf Ladungsneutralisation beruht.

Die kritische relative Fällmittelmenge bei der Flockung mit Fe(III) kennzeichnet demnach die Bindungskapazität der hochmolekularen Gewässersäuren für Fe^{3+} -Kationen bzw. die zu ihrer Ladungsneutralisation und Entstabilisierung erforderliche Eisenmenge.

Die kritische relative Eisenmenge liegt im Bereich von

- 0.5 mg Fe/mg C für HSH $M > 10000$ g/mol
- 1.0 mg Fe/mg C für HSH $M = 10^3 - 10^4$ und $500 - 10^3$ g/mol
- 0.5 mg Fe/mg C für LSR $M > 10000$ g/mol
- 0.7 mg Fe/mg C für LSR $M = 10^3 - 10^4$ g/mol

Die kritische relative Eisenmenge ist damit um rund 3 - 4mal größer als die von FRIMMEL [81] ermittelte Schwermetall-Komplexierungsfähigkeit von Huminsäure von $5 \mu\text{mol/mg DOC}$ ($\equiv 0.28$ mg Fe/mg C).

Da die negative Ladung und die Komplexbildungseigenschaften der Huminsäuren hauptsächlich den Carboxylgruppen zugeschrieben wird, sollte ein enger Zusammenhang zwischen kritischer bzw. optimaler relativer Flockungsmittelmenge und der Anzahl der Carboxylgruppen in den Huminsäuremolekülen bestehen.

Geht man davon aus, daß beim Flockungs-pH-Wert 5 die dem $\text{pK}_1 = 3.4$ zugehörigen Carboxylgruppen vollständig, die des $\text{pK}_2 = 5.1$ etwa zur Hälfte dissoziiert sind, ergeben sich aus den Titrationsdaten der Präparate die in Tabelle 11 eingetragenen, auf den C-Gehalt der Präparate bezogenen Stoffmengen an dissoziierten Carboxylgruppen. Diesen Carboxyläquivalenten sind die aus Bild 13 abgeschätzten kritischen und optimalen relativen Eisenmengen gegenübergestellt.

Es zeigt sich, daß sowohl das Verhältnis der zur Ausfällung erforderlichen Mindesteisenmenge als auch der optimalen Eisenmenge zu der kohlenstoffbezogenen Stoffmenge an dissoziierten Carboxylgruppen bei allen drei Huminsäurepräparaten etwa den Zahlenwert von 2.3 ± 0.1 bzw. 3.4 ± 0.1 besitzen.

Entsprechender Ansatz führt bei den Ligninsulfonsäurepräparaten zu dem Ergebnis, daß zu deren Entstabilisierung bzw. Ausfällung je mol dissoziierter Sulfonsäuregruppen etwa 3.0 bzw. 6.2 mol Eisen erforderlich sind. Bei der Molmassenfraktion 1000 - 10000 ist die optimale Flockungsmittelmenge wegen der Abflachung der Stufe nicht eindeutig festlegbar.

Tabelle 11: Zusammenhang zwischen kritischer bzw. optimaler Eisenmenge und C-bezogener Stoffmenge an dissoziierten Säuregruppen bei HSH bzw. LSR

HSH molare Masse in g/mol	Carboxyl- gruppen $\frac{\text{mmol COO}^-}{\text{g C}}$	kritische relat. Eisenmenge		$\frac{\text{mmol Fe}}{\text{mmol COO}^-}$	optimale relat. Eisenmenge		$\frac{\text{mmol Fe}}{\text{mmol COO}^-}$
		$\frac{\text{g Fe}}{\text{g C}}$	$\frac{\text{mmol Fe}}{\text{g C}}$		$\frac{\text{g Fe}}{\text{g C}}$	$\frac{\text{mmol Fe}}{\text{g C}}$	
> 10 ⁴	5.10	0.7	12.5	2.45	1.0	17.9	3.51
10 ³ - 10 ⁴	7.90	1.0	17.9	2.26	1.5	26.9	3.41
500 - 10 ³	8.24	1.0	17.9	2.17	1.5	26.9	3.26

LSR molare Masse in g/mol	SO ₃ H- gruppen $\frac{\text{mmol SO}_3^-}{\text{g C}}$	kritische relat. Eisenmenge		$\frac{\text{mmol Fe}}{\text{mmol SO}_3^-}$	optimale relat. Eisenmenge		$\frac{\text{mmol Fe}}{\text{mmol SO}_3^-}$
		$\frac{\text{g Fe}}{\text{g C}}$	$\frac{\text{mmol Fe}}{\text{g C}}$		$\frac{\text{g Fe}}{\text{g C}}$	$\frac{\text{mmol Fe}}{\text{g C}}$	
> 10 ⁴	2.88	0.5	8.9	3.09	1.0	17.9	6.22
10 ³ - 10 ⁴	4.17	0.7	12.5	3.00	nicht eindeutig bestimmbar		

Dieses Resultat deutet darauf hin, daß für die Entstabilisierung und Ausfällung der hochmolekularen Gewässersäuren ein stöchiometrischer Zusammenhang besteht. Je größer also die Konzentration an dissoziierten Säuregruppen ist, desto höher ist der Flockungsmittelbedarf. Da die Säuredissoziation mit sinkendem pH-Wert abnimmt, wäre auch gleichermaßen eine Abnahme des Flockungsmittelbedarfs zu erwarten.

Dieser Zusammenhang wurde von NARKIS und REBHUN [108] bei der Flockung von Na-Humat- und Na-Fulvat-Lösungen mit einem hochmolekularen kationischen Polyelektrolyt im pH-Bereich 8 - 2.8 bestätigt. Dabei galt im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich (50 mg/l Huminsäure bzw. 90 mg/l Fulvosäure) eine lineare Abhängigkeit zwischen Säurekonzentration und optimaler Flockungsmittelkonzentration.

Die pH-Abhängigkeit der C-Elimination durch hydrolysierende anorganische Flockungsmittel wie Eisen- oder Aluminiumsalze ist jedoch anders. Zwar verbessert sich die C-Elimination bei konstanter Eisenkonzentration mit abnehmendem pH-Wert, was gleichbedeutend ist mit einem geringeren Eisenbedarf bei konstanten Eliminationswerten, jedoch wird wie aus den Bildern 10 und 11 ersichtlich bei pH = 4 ein Optimum erreicht. Dieses pH-Optimum entsteht durch zwei entgegengesetzt wirkende Einflüsse, dem Dissoziationsgrad der hochmolekularen Gewässersäuren und der Hydrolysereaktion des Flockungsmittelkations. Ein abnehmender pH-Wert bewirkt

- einen geringeren Flockungsmittelbedarf durch das Zurückgehen der Säuredissoziation
- bei pH < 4 eine Abnahme der flockungswirksamen reaktiven Hydrolysespezies, deren Konzentration im pH-Bereich 4 - 5 am höchsten ist [84]. Mit $Al_2(SO_4)_3$ als Flockungsmittel ergaben Untersuchungen von NARKIS und REBHUN [108] und anderen [83] - im Gegensatz zu den Flockungsreaktionen mit kationischen Polyelektrolyten - nur für niedrige Huminsäurekonzentrationen bis 10 mg/l eine Linearität zwischen Huminsäurekonzentration und optimaler Flockungsmittelkonzentration. Zur Elimination höherer Huminsäurekonzentrationen wurden im Verhältnis geringere Al-Konzentrationen benötigt. Die stöchiometrische Beziehung war hier also nur begrenzt gültig.

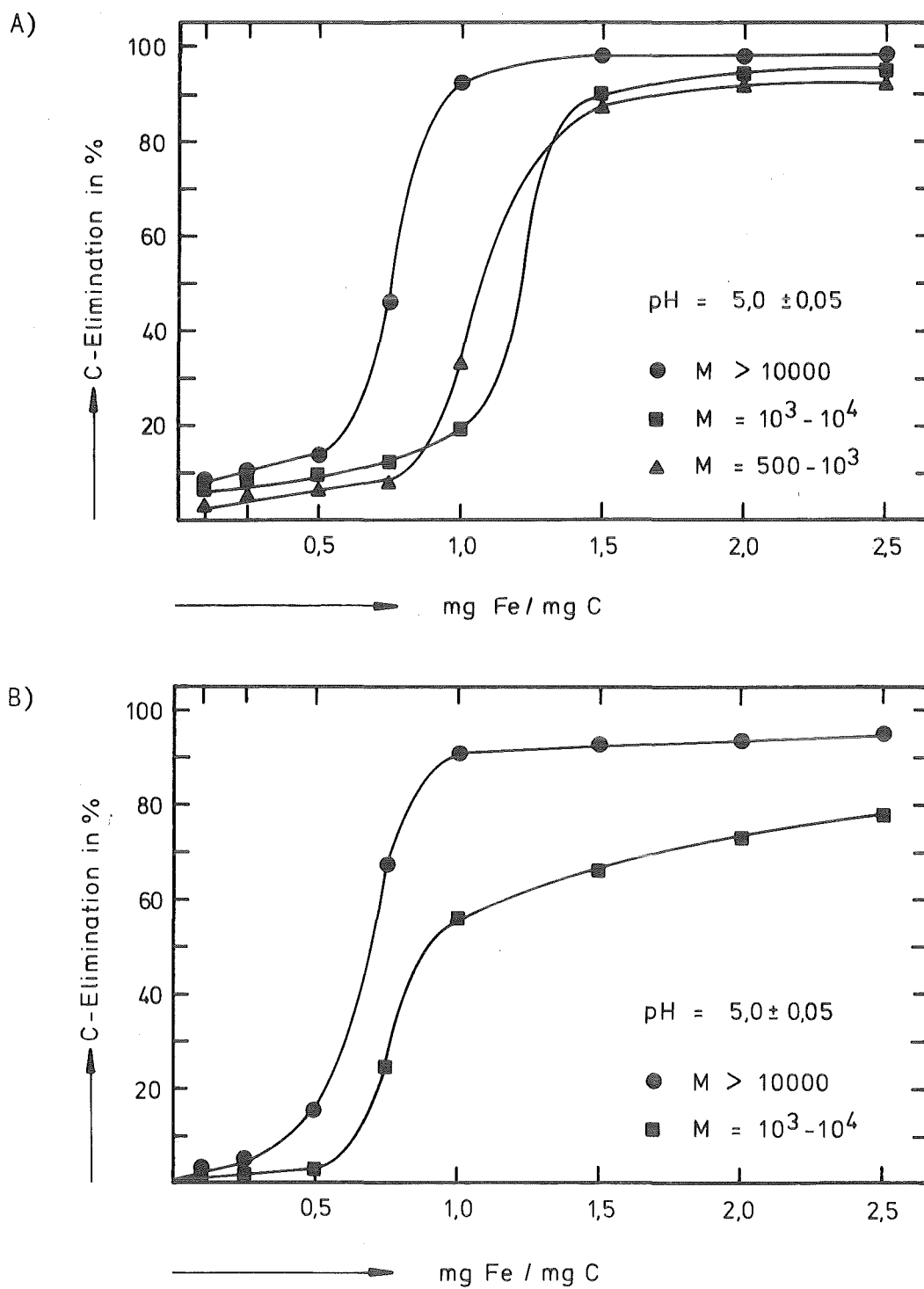


Bild 13: Flockungsverhalten der hochmolekularen Gewässersäuren

A) Huminsäure-Hohlohsee

B) Ligninsulfonsäure-ROTH

6.2.1 Einfluß der molaren Masse auf die Eliminierbarkeit

Der Einfluß der molaren Masse auf die Eliminierbarkeit der verschiedenen Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate geht aus Bild 13 hervor.

Sowohl bei Huminsäure als auch Ligninsulfonsäure nimmt der maximal erreichbare Eliminationsgrad mit steigender molarer Masse zu, wobei der Effekt bei der Ligninsulfonsäure stärker ausgeprägt ist. Der Eliminationsgrad von Ligninsulfonsäure der Molmassenfraktion 1000 bis 10000 bleibt mit 2.5 mg Fe/mg C unter 80 %, während bei der Fraktion > 10000 etwa 95 % erreicht werden.

Alle drei Huminsäurefraktionen sind zu über 90 % eliminierbar. Die Fraktionen der molaren Masse 500 - 1000 und 1000 - 10000 zeigen keinen signifikanten Unterschied im Flockungsverhalten, sie sind auch in bezug auf ihre pK-Wert-Spektren als identisch zu betrachten (siehe Kapitel 8, Bild 31). Am besten eliminierbar ist die Molmassenfraktion > 10000 mit einem maximalen Eliminationsgrad von 98 %. Die bessere Flockbarkeit dieser Fraktion äußert sich auch in den niedrigeren kritischen bzw. optimalen relativen Flockungsmittelmengen (siehe Tabelle 11) sowie der geringeren relativen Flockungsmittelmenge, die der maximale Eliminationsgrad erfordert (1.5 mg Fe/mg C gegenüber 2.5 mg Fe/mg C bei den beiden anderen HSH-Fraktionen).

6.3 Flockungsverhalten von flockbaren niedermolekularen organischen Substanzen

Von den untersuchten niedermolekularen organischen Substanzen zeigten Nitritotriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure einerseits sowie Mellitsäure und Pyrogallol andererseits ein unterschiedliches Flockungsverhalten und werden deshalb getrennt abgehandelt.

6.3.1 Nitritotriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure

Aufgrund der verhältnismäßig schlechten Eliminierbarkeit von NTA und DTPA wurden diese Versuche mit relativen Flockungsmittelmengen bis maximal 10 mg Fe/mg C durchgeführt, was einer Fe(III)-Konzentration von 200 mg/l Fe bei $\text{DOC}_0 = 20 \text{ mg/l C}$ entsprach.

Die Flockungsergebnisse gehen aus den Tabellen A11 und A12 und aus den Bildern 14 und 15 hervor.

Aus Lösungen mit höherer Anfangskonzentration der organischen Substanzen ergaben sich etwas bessere Eliminationsgrade.

Ohne signifikanten Einfluß war bei der NTA die Zusammensetzung des künstlichen Abwassers bezüglich der Härte.

Die Meßdaten erfüllen mit guter Genauigkeit die Gleichung 1:

$$(1) \quad \log \frac{C(\text{DOC})}{C(\text{DOC})_0} = -K [C(\text{Fe})_0 - \{C(\text{DOC})_0 - C(\text{DOC})\}]$$

wobei $C(\text{DOC})_0$ – Konzentration der organischen Substanz vor der Flockung in mmol/l

$C(\text{DOC})$ – Restkonzentration der organischen Substanz nach der Flockung in mmol/l

$C(\text{Fe})_0$ – Flockungsmittelkonzentration in mmol/l Fe

K – Konstante

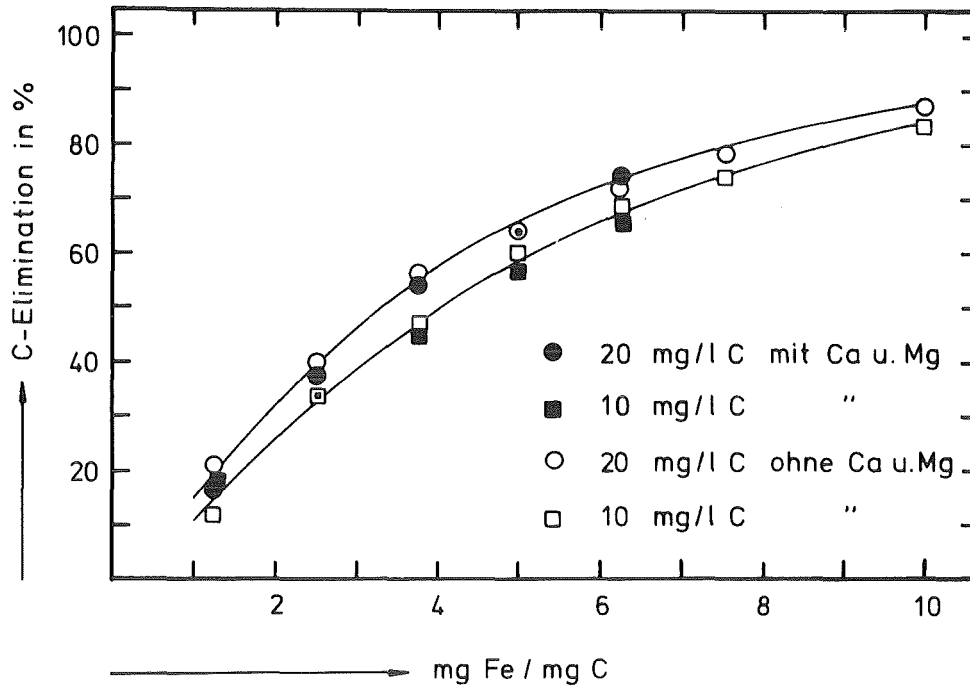


Bild 14: Flockungsverhalten von Nitritotriessigsäure

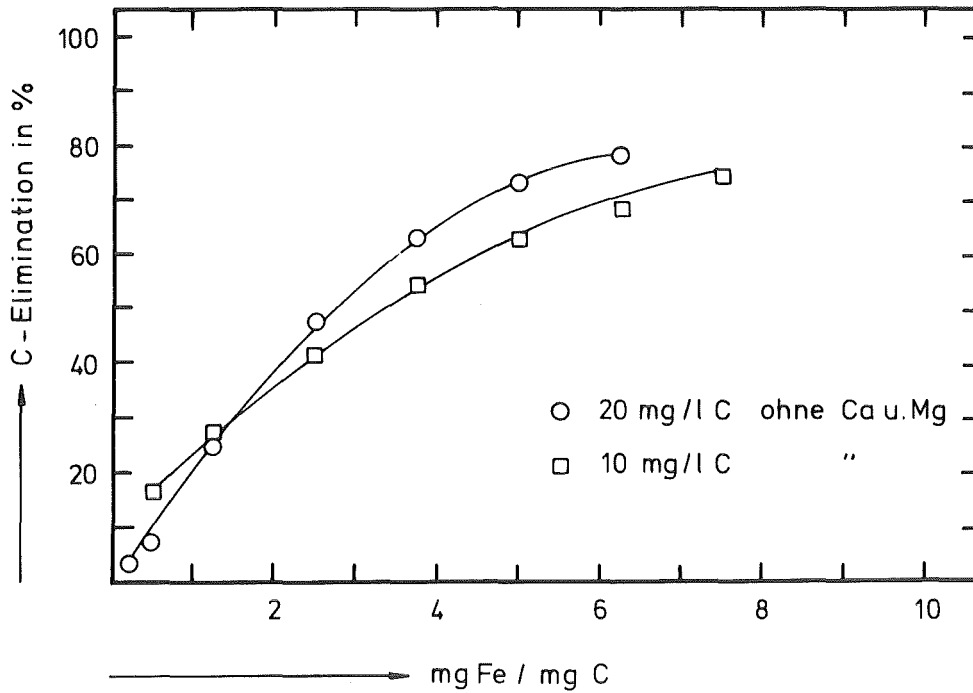


Bild 15: Flockungsverhalten von Diethylentriaminpentaessigsäure

Gleichung 1 wurde ursprünglich für die Elimination von Phosphat durch Flockung mit Fe(III) abgeleitet [82,78], wobei von METZGER [78] folgende Annahmen zugrunde gelegt wurden:

- Eisen(III) fällt innerhalb kurzer Zeit als Hydroxid aus und belädt sich dabei in jedem Moment adsorptiv mit Phosphat.
- Innerhalb der Versuchszeit setzen sich die Niederschläge nicht mehr ins Gleichgewicht mit der Lösung, so daß verschieden stark mit Phosphat beladene Eisenhydroxidfraktionen vorliegen.

Diese Vorstellungen einer quasi-irreversiblen Adsorption können dahingehend erweitert werden, daß die Organik-Spezies ebenso wie das Phosphat sorptiv an den ausfallenden Eisenhydroxidniederschlägen gebunden werden.

Im Gegensatz zum Phosphat, wo unter gleichen Flockungsbedingungen schon mit 2-fachem molarem Eisenüberschuß über 99 % P-Elimination erreicht werden, sind zur Elimination von NTA bzw. DTPA wesentlich höhere Eisenüberschüsse erforderlich, wie die nachstehende Tabelle 12 verdeutlicht. Dies ist auf die in Kapitel 4.3 beschriebenen starken Komplexbildungseigenschaften der Aminopolycarbonsäuren zurückzuführen, durch die theoretisch mindestens äquimolare Mengen des Flockungsmittelkations in Lösung gehalten werden können. Zudem werden die gebildeten löslichen Chelat- und Chelat-Hydroxo-Komplexe weniger stark als die Phosphatspezies an den Eisen-Hydrolyseprodukten adsorbiert.

Tabelle 12: Vergleich der relativen Flockungsmittelmengen bei der Flockung von Phosphat, NTA und DTPA

Substanz	Eliminationsgrad	relative Flockungsmittelmenge	
Phosphat	> 99 %	3.6 mg Fe/mg P	2 mol Fe/mol P
Phosphat	75 %	1.8 mg Fe/mg P	1 mol Fe/mol P
NTA	75 %	6.25 mg Fe/mg C	8 mol Fe/mol NTA
DTPA	75 %	6.25 mg Fe/mg C	18 mol Fe/mol DTPA

Bild 16 zeigt die grafische Auswertung der NTA- bzw. DTPA-Flockungsdaten nach Gleichung 1.

Danach sollte die Auftragung von $C(\text{Fe})_0 - (C(\text{DOC})_0 - C(\text{DOC}))$ gegen den Logarithmus der relativen Rest-DOC-Konzentration $C(\text{DOC})/C(\text{DOC})_0$ Geraden mit der Steigung $-K$ ergeben. Legt man eine maximal mögliche Elimination von 1 mol organischer Substanz durch 1 mol Eisen zugrunde, dann bedeutet die auf der Abszisse aufgetragene Differenz aus eingesetzter Flockungsmittelkonzentration und eliminiertem DOC quasi die nicht zur DOC-Elimination genutzte Eisenkonzentration.

Die Konstante K der Eliminationsgleichung ist von der Anfangskonzentration $C(\text{DOC})_0$ der organischen Substanz abhängig. Die durch lineare Regression für verschiedene Versuchsbedingungen berechneten Konstanten K und das Bestimmtheitsmaß r^2 sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

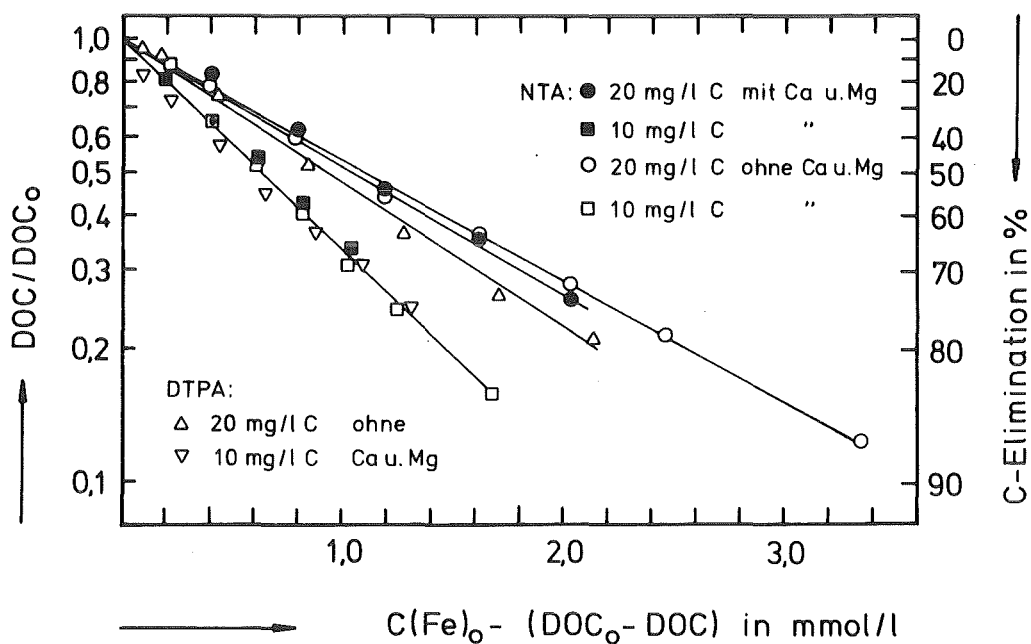


Bild 16: Darstellung der NTA- und DTPA-Flockungsergebnisse nach der Flockungsgleichung

$$\log \frac{C(\text{DOC})}{C(\text{DOC})_0} = -K [C(\text{Fe})_0 - \{C(\text{DOC})_0 - C(\text{DOC})\}]$$

Tabelle 13: Lineare Regression für die nach der Flockungsgleichung

$$\log \frac{C(\text{DOC})}{C(\text{DOC})_0} = -K [C(\text{Fe})_0 - \{C(\text{DOC})_0 - C(\text{DOC})\}]$$

ausgewerteten Versuche mit NTA und DTPA

Σ Ca, Mg im KAW	Konzentration NTA bzw. DTPA		lineare Regression r ² = Bestimmtheitsmaß	
	mmol/l	mg/l C	mmol/l NTA	Konstante K
1.9	20	0.2775	0.2937 ± 0.0091	0.9962
1.9	10	0.1388	0.4546 ± 0.0047	0.9996
0	20	0.2775	0.2690 ± 0.0052	0.9978
0	10	0.1388	0.4845 ± 0.0094	0.9981
mmol/l	mg/l C	mmol/l DTPA	Konstante K	r ²
0	20	0.1190	0.3292 ± 0.0101	0.9943
0	10	0.0595	0.4480 ± 0.0167	0.9918

6.3.2 Mellitsäure und Pyrogallol

Die aromatischen Verbindungen Mellitsäure und Pyrogallol wurden bei pH = 5.0 und Anfangskonzentrationen von DOC₀ = 20 und 10 mg/l C mit relativen Flockungsmittelmengen von 0.05 - 2.5 mg Fe/mg C geflockt. Die Beobachtung, daß in Lösungen von Mellitsäure und Pyrogallol in künstlichem Abwasser nach mehrstündiger Standzeit Trübungen auftraten, wurde der koagulierenden Wirkung der im künstlichen Abwasser enthaltenen Erdalkalitionen zugeschrieben, da beide Substanzen bei den Kalkfällungsversuchen hohe Eliminationsgrade ergeben hatten. Bei DOC₀ = 20 mg/l C betrug der molare Überschuß der Summe aus den Ca- und Mg-Konzentrationen das 13.7-fache bei Mellitsäure und das 6.8-fache bei Pyrogallol. Um die Auswirkung der Erdalkalielemente auf den Flockungsprozeß zu ermitteln, wurden auch Versuche mit Ca- und Mg-freiem künstlichem Abwasser durchgeführt.

Die Flockungsergebnisse (siehe Tabellen A13 und A14) lassen sich nicht durch die Gleichung 1 beschreiben.

Die grafische Auswertung in den Bildern 17 und 18 zeigt für den Eliminationsgrad beider Substanzen aus Ca- und Mg-haltigem Medium eine kontinuierliche Zunahme bei steigender relativer Fällmittelmenge, mit steilerem Anstieg im niederen Fällmittelkonzentrationsbereich und allmählicher Annäherung an einen Grenzwert. Ab relativen Flockungsmittelmengen ≥ 1 mg Fe/mg C wurden gut sedimentierende Niederschläge beobachtet, unterhalb dieser Konzentration bei Mellitsäure feinflockige Niederschläge und bei Pyrogallol durch Filtration entfernbare, starke Trübungen.

Bei Verwendung des Ca- und Mg-freien künstlichen Abwassers zeigten die beiden Aromaten verschiedenes Flockungsverhalten.

Pyrogallol zeigte das bei Huminsäure und Ligninsulfonsäure beschriebene Flockungsverhalten, mit einem sprunghaften Anstieg des Eliminationsgrads innerhalb eines engen Bereichs der relativen Flockungsmittelkonzentration. Ab relativen Eisenmengen ≥ 1.5 mg Fe/mg C sind die Eliminationsgrade für beide Wässer ohne signifikanten Unterschied. Bei Mellitsäure trat im gesamten Fe(III)-Konzentrationsbereich keine Flockenbildung sondern lediglich eine Trübung der Lösung auf. Selbst nach zweitägigem Stehenlassen der Flockungslösungen wurde das Eisen noch kolloidal in Lösung gehalten. Die Zugabe einiger Tropfen einer gesättigten CaCl_2 -Lösung zu den Fe-Mellitsäure-Kolloiden bewirkte dann die sofortige Bildung absetzbarer Niederschläge und führte zu klaren, farblosen Überstandsflüssigkeiten. Dieses Verhalten demonstriert den großen Einfluß der anorganischen Komponenten des Abwassers, in diesem speziellen Fall der Härte, auf die Flockungswirksamkeit der Eisen(III)-Kationen.

Auch bei Mellitsäure und Pyrogallol bestätigte sich die von der Phosphatflockung bekannte und in den zuvor beschriebenen Versuchen gemachte Beobachtung, daß bei Flockung aus konzentrierteren Lösungen höhere Eliminationsgrade erzielt werden.

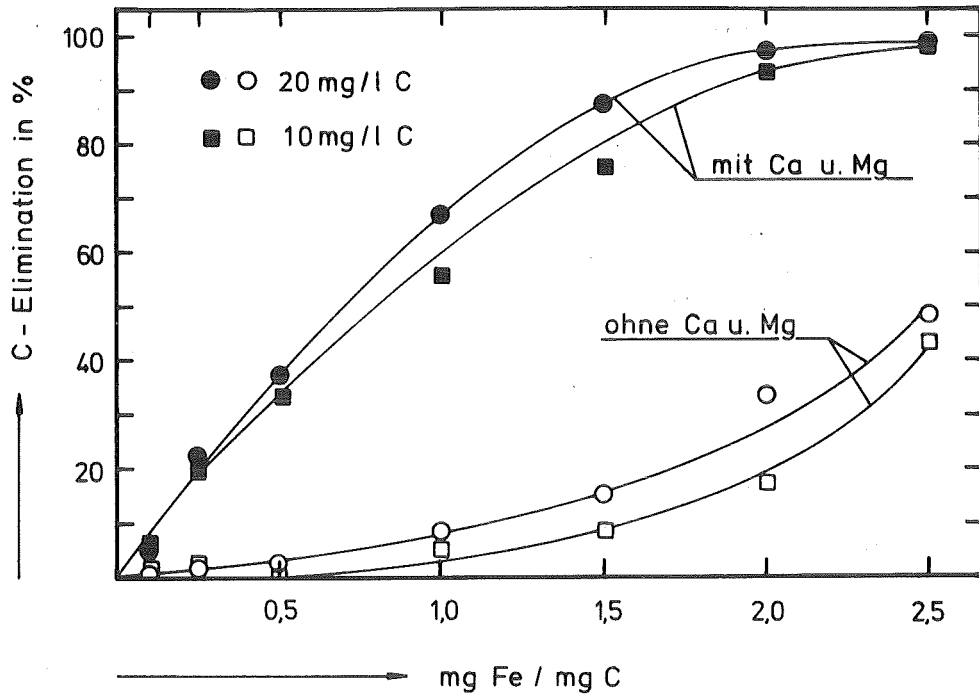


Bild 17: Flockungsverhalten von Mellitsäure

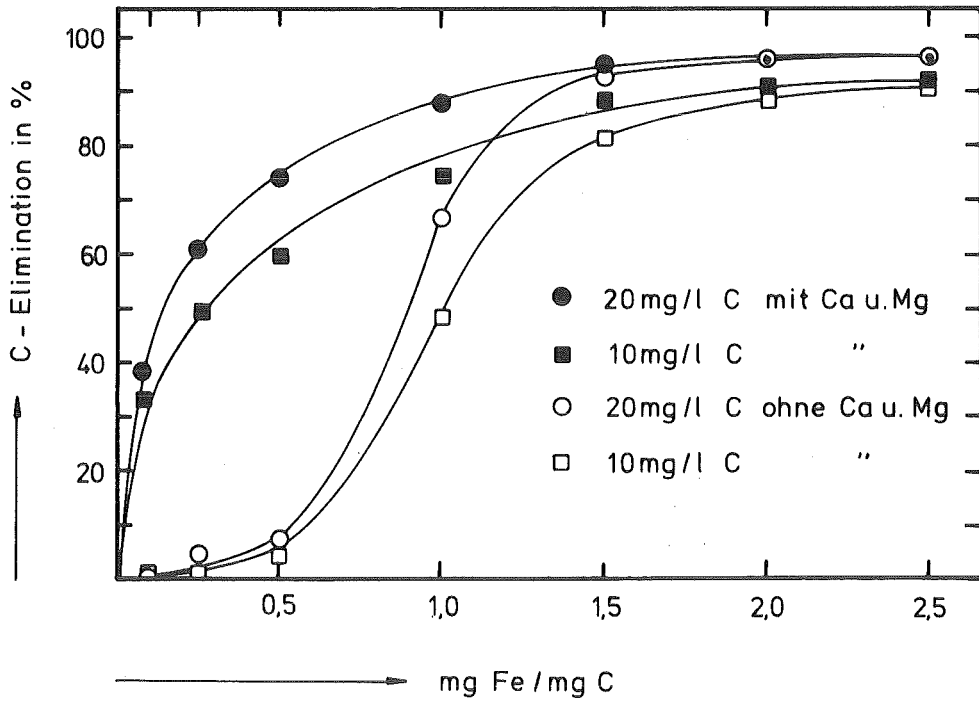


Bild 18: Flockungsverhalten von Pyrogallol

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Für die Elimination von organischen Wasserinhaltsstoffen durch Flockungsreaktionen sind mehrere Mechanismen denkbar, die einzeln oder häufiger in Kombination miteinander wirksam sein können:

- Fällung - Bildung unlöslicher organischer Salze
- Koagulation - Neutralisation von kolloidal gelösten, negativ geladenen organischen Wasserinhaltsstoffen durch kationische Flockungsmittelspezies und Aggregation der entstabilisierten Teilchen
- Adsorption - chemische oder physikalische Adsorption der organischen Wasserinhaltsstoffe oder deren lösliche Metallkomplexe an Metallhydrolyseprodukte
- Mitfällung - mechanischer Einschluß gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe oder deren Reaktionsprodukte mit dem Flockungsmittel in Hydroxidniederschlägen

Wichtige chemische Einflußgrößen, die den Eliminationsmechanismus mitbestimmen, sind Art und Konzentration der organischen Substanz, Flockungs-pH-Wert, Art und Konzentration der anorganischen Komponenten des Abwassers sowie Art und Konzentration des Flockungsmittels. Die untersuchten organischen Substanzen können in bezug auf ihr Flockungsverhalten in drei Typen eingeteilt werden:

1) Huminsäure und Ligninsulfonsäure

Das Flockungsverhalten der hochmolekularen Gewässersäuren wird durch zwei ausgezeichnete Punkte in den Flockungskurven charakterisiert, die einer "kritischen" und einer "optimalen relativen Flockungsmittelmenge" entsprechen. Es konnte gezeigt werden, daß für einen bestimmten pH-Wert die kritische bzw. optimale relative Flockungsmittelmenge direkt proportional zur Konzentration der dissoziierten Säuregruppen besteht. Dadurch erhält die Flockung den Charakter einer stöchiometrischen Fällungsreaktion. Es handelt sich hierbei aber nicht um eine stöchiometrische Fällung im analytischen Sinn, bei der durch Überschreiten des Löslichkeitsprodukts eine in der Zusammensetzung genau definierte Verbindung (chemische Formel) gebildet wird. Vielmehr ist der Reaktionsverlauf so zu verstehen, daß zunächst bei niedriger Eisenkonzentration mit den vorliegenden Eisenspezies lös-

liche Komplexe der hochmolekularen Gewässersäuren gebildet werden. Nach dem Erreichen der maximalen Komplexierungskapazität (kritische relative Flockungsmittelmenge) gewinnt die Hydrolysereaktion mit der Bildung polymerer Spezies an Bedeutung. Je nach Flockungsmittelüberschuß erfolgt dann die Elimination der Eisen-Organo-Komplexe durch Adsorption an die Eisenhydrolyseprodukte bzw. durch Mitfällung.

2) Nitrioltriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure

Aufgrund der Struktur ihrer Eisenkomplexe, mit freien Koordinationsstellen am Zentralion oder freien funktionellen Ligandengruppen, besitzen NTA und DTPA die Fähigkeit zur Wechselwirkung mit den Eisenhydrolyseprodukten. Ihre Elimination läßt sich mit der Modellvorstellung einer quasi-irreversiblen Adsorption der Organikspezies im Moment des Ausfallens der Hydroxidniederschläge beschreiben. Die zugehörige mathematische Eliminationsgleichung ist eine von der Langmuir-Adsorptionsisotherme abgeleitete Beziehung.

3) Mellitsäure und Pyrogallol

Mellitsäure und Pyrogallol zeichnen sich dadurch aus, daß mit der Änderung der Zusammensetzung des Flockungsmediums, in diesem Falle der Erdalkalitionenkonzentration, ein Wechsel der Flockungscharakteristik verbunden ist.

In erdalkalifreiem Medium zeigt Pyrogallol ein Flockungsverhalten ähnlich den hochmolekularen Gewässersäuren, während Mellitsäure vollständig kolloidal in Lösung bleibt und die Hydroxidbildung verhindert.

Bei einem für Gewässer üblichen Erdalkaligehalt von ca. 1.9 mmol/l werden beide Substanzen in hohem Maße eliminiert, mit kontinuierlich steigendem Eliminationsgrad bei zunehmender Flockungsmittelkonzentration. Da beide Substanzen auch durch Kalkfällung gut eliminierbar sind, deutet dies darauf hin, daß sie in diesem Medium bereits vor der Eisenzugabe in einem durch die Erdalkalitionen entstabilisierten Zustand vorliegen und somit leicht durch die Eisenhydrolyseprodukte ausgeflockt werden können.

Unabhängig vom jeweiligen Grundmechanismus einer Flockungsreaktion gewinnt mit steigender Eisenkonzentration die Bildung von Eisenhydroxid und damit die Mitfällung an Bedeutung. Dies erkennt man bei allen

drei Flockungstypen an der abnehmenden Steigung der Eliminationskurven im Bereich höherer Flockungsmittelkonzentrationen, was mit der Verringerung des pro mg Eisen entfernten DOC gleichbedeutend ist. Im übrigen sorgt der Mitfällungseffekt dafür, daß entstabilisierte, jedoch kolloiddisperse organische Wasserinhaltsstoffe in eine sedimentierfähige Form überführt werden.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß es unmöglich ist, die durch Flockungsreaktionen erzielbare Elimination verschiedenartiger organischer Wasserinhaltsstoffe einheitlich zu beschreiben. Zur Bestimmung optimaler Flockungsbedingungen für die Behandlung eines vorgegebenen Abwassers sind Laborversuche daher unerläßlich.

Als optimaler pH-Wert für die Flockung organischer Wasserinhaltsstoffe mit Eisen(III) stellte sich der Bereich $\text{pH} = 4 - 5$ heraus. In diesem pH-Bereich sind einerseits die aciden funktionellen Gruppen der Verbindungen nur teilweise dissoziiert, und andererseits ist die Konzentration der reaktiven löslichen Eisen-Hydroxo-Komplexe am höchsten [84].

Bei niedrigeren pH-Werten ist die Dissoziation der sauren Molekülgruppen noch weiter zurückgedrängt. Dies sollte sich, wie am Beispiel der Huminsäure erläutert wurde, wegen der sich daraus ergebenden niedrigeren negativen Ladung positiv auf den Flockungsmittelbedarf auswirken. Die Abnahme der Eisenhydrolyse wirkt sich jedoch stärker aus, so daß insgesamt eine Verschlechterung der C-Elimination eintritt. Bei höheren pH-Werten ist die schnelle Bildung von Eisenhydroxid die bevorzugte Reaktion des Eisens, wodurch die Flockung in das Gebiet der Mitfällung verschoben wird. Erhöhend auf den Flockungsmittelbedarf wirkt sich außerdem die fortschreitende Säuredissoziation aus.

7. WECHSELWIRKUNGEN VON NITRILOTRIESSIGSÄURE UND PHOSPHAT BEI DER PHOSPHATELIMINATION DURCH FLOCKUNG

Das Pentanatriumtriphosphat der Waschmittel steht im Zusammenhang mit Eutrophierungserscheinungen in stehenden und langsam fließenden Gewässern im Blickpunkt des öffentlichen Interesses. Durch gesetzgeberische Maßnahmen [13] war die Waschmittelindustrie in den letzten Jahren gezwungen, nach Phosphatsubstituten zu suchen, die sowohl dem Pentanatriumtriphosphat in der Waschwirkung vergleichbar, als auch toxikologisch und ökologisch unbedenklich sowie biologisch abbaubar sein sollten. Ein solcher Ersatzstoff scheint in dem organischen Komplexbildner Nitrilotriessigsäure vorzuliegen.

Bei der Fällungsreinigung konkurrieren Phosphat und organische Wasserinhaltsstoffe um das Fällungsmittel und beeinflussen so gegenseitig das Ausmaß ihrer Elimination. Dieser Effekt ist für die Eignung der NTA als Phosphatersatzstoff von großer aktueller Bedeutung, da durch die guten Komplexbildungseigenschaften der NTA eine Störung der Abwasserklärung und insbesondere der Phosphatfällung nicht auszuschließen ist.

Deshalb wurde in den nachfolgend beschriebenen Experimenten die Auswirkung eines NTA-Einsatzes in Waschmitteln auf die Phosphatelimination durch Flockung unter dem Aspekt der Gewässerentlastung von dem eutrophierungsfördernden Phosphat untersucht.

7.1 Zur Problematik des Phosphatersatzes durch NTA

Der Anteil der Waschmittelphosphate an der Gesamtphosphatkonzentration der Abwässer beträgt nach der "Phosphatstudie" [15] rund 60 % (Stand 1978). Bei Wegfall des gesamten Phosphates in Waschmitteln könnten dem **Abwasser** jährlich ca. 70000 Tonnen Phosphat-Phosphor ferngehalten werden. Auf die **Gewässer** bezogen wäre dieser Entlastungseffekt geringer, weil bereits die übliche biologische Abwasserbehandlung ca. 25 % des Phosphates entfernt. Vielfach wird an den für eine Eutrophierung empfindlichen Gewässern das Phosphat durch Fällungsreinigung eliminiert, was weit mehr Entlastung ergibt, als die Substitution der Waschmittelphosphate alleine. Wäre die Nitrilotri-

essigsäure ohne Einfluß auf die Phosphatelimination in den Kläranlagen, so sollte sich bei der Fällungsreinigung die Möglichkeit zur Erzielung niedrigerer P-Ablaufwerte bzw. zur Einsparung an Flockungsmitteln ergeben. Diesem Gesichtspunkt ist bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden, zumindest sind nur wenig Publikationen dazu erschienen:

BOUVENG et al. [85] stellten fest, daß NTA die Phosphatflockung durch Aluminiumsalze nicht beeinflußt, wogegen bei Flockung mit Eisensalzen in Gegenwart von NTA mehr Phosphat in Lösung bleibt als bei Abwesenheit des Komplexbildners. Zum gleichen Ergebnis kam GUDERNATSCH [86]. Im Gegensatz dazu berichteten FORSBERG und WIBERG [87] von höheren Rest-P-Gehalten nach Flockung mit Al-Salzen als Folge der Zugabe von NTA. Ein wieder anderes Bild bieten die Ergebnisse von umfangreichen Labor- und Feldversuchen, die WEI et al. [88] durchgeführt haben. Die auf einer Kläranlage naturgemäß zu beobachtenden Schwankungen der P-Konzentration im Ablauf ließen sich nicht mit der Dosierung von NTA korrelieren.

Aus chemischer Sicht könnte Nitrilotriessigsäure in zweifacher Weise auf die P-Elimination einwirken: durch Komplexieren des Flockungsmittels, dessen wirksame Menge dadurch vermindert wird, und durch Bildung von Mischkomplexen zwischen Phosphat und NTA, wodurch ein Teil des Phosphates "nicht flockbar" wird. Über derartige Mischkomplexe wurde von MANNING und RAMAMOORTHY [89] berichtet.

Der angeführte Wissensstand läßt keine tragfähige Aussage über eventuelle Auswirkungen von NTA auf die P-Elimination bei der Abwasserbehandlung zu. Daher wurden eine Reihe von Experimenten zu dieser Frage durchgeführt, um unter reproduzierbaren und kontrollierten Bedingungen im Laboratorium die Effekte der NTA festzustellen. Dabei wurde im Standversuch und in einer kontinuierlich betriebenen Flockungsapparatur gearbeitet. Als Abwasser diente ein künstliches Abwasser, das neben NTA nur anorganische Komponenten enthielt und Ablauf des Nachklärbeckens der Kläranlage Karlsruhe-Neureut.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsdurchführung sowie die Abwasseranalysen befinden sich im experimentellen Teil der Arbeit.

7.2 Standversuche mit Eisen(III)-Chlorid

Als Medium für die Flockungsversuche diente ein künstliches Abwasser mit 8.13 mg/l P (0.2624 mmol/l P) und auf die gleiche Phosphat-Konzentration aufgestockter Biologieablauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut. Die relativen Eisen(III)-Konzentrationen betragen $\beta = 1.5$, 2.0 bzw. 2.5 mol Fe/mol P. Die Nitrilotriessigsäure wurde den zu flockenden Lösungen in fester Form (H_3NTA p.a. MERCK, molare Masse 191.14 g/mol) in Konzentrationen von 0 - 0.3 mmol/l (0 - 57.34 mg/l) zugesetzt. In der Literatur wird im allgemeinen nicht differenziert zwischen freier Säure und dem ebenfalls üblichen Trinatriumsalz, jedoch soll im folgenden die Nitrilotriessigsäure exakterweise mit H_3NTA abgekürzt werden.

Der pH-Wert der Ansätze lag am Reaktionsende abhängig von der Flockungsmitteldosis und der H_3NTA -Konzentration im Bereich 6.6 - 7.1. Aus früheren eigenen Versuchen [78] sowie aus Angaben anderer Autoren, z.B. [90,91], ist bekannt, daß pH-Unterschiede dieser Größenordnung in diesem pH-Bereich keinen signifikanten Einfluß auf die P-Elimination ausüben.

7.2.1 Einfluß der Nitrilotriessigsäure-Konzentration auf den Wirkungsgrad der Phosphatelimination

Wie Bild 19 zeigt, vermindert H_3NTA den Wirkungsgrad der Phosphatelimination. Beide Abwasserarten verhalten sich im Prinzip gleich, allerdings war in diesen Versuchen beim natürlichen Abwasser die Phosphatelimination überwiegend etwas schlechter als beim künstlichen Abwasser. Die Differenz macht jedoch nur 1 - 2 % aus, was bei derartigen Versuchen nicht als signifikant angesehen werden kann. In anderen, noch zu besprechenden Versuchen, ergab sich für die betrachteten Parameter (Rest-P, Trübung, Rest-Fe) teilweise das umgekehrte bzw. ein unbestimmtes Verhältnis für die beiden Abwasserarten (siehe z.B. Bilder 21, 25 und 26). Die Daten beider Abwasserarten wurden deshalb jeweils gemeinsam ausgewertet.

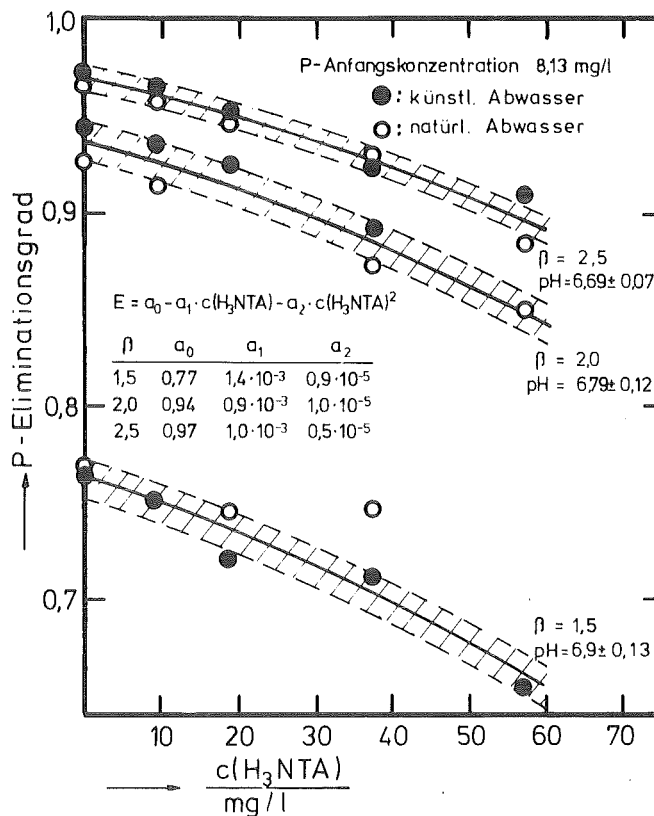


Bild 19: Einfluß von Nitrilotriessigsäure auf die Phosphatelimination im Standversuch

Die Verminderung des Wirkungsgrades E läßt sich als eine Potenzfunktion der H_3NTA -Konzentration beschreiben. Es gilt mit einer Standardabweichung von etwa $\pm 1\%$ die Beziehung:

$$(2) \quad E = a_0 - a_1 \times c(\text{H}_3\text{NTA}) - a_2 \times c(\text{H}_3\text{NTA})^2$$

Die Konstanten a_0 , a_1 und a_2 sind in Bild 19 mit angegeben (Angleichsrechnung siehe Tabelle A16); der Summand a_0 ist dabei die Elimination bei Abwesenheit von Nitrilotriessigsäure ($c(\text{H}_3\text{NTA})$ wird in mg/l eingesetzt). Bei niederer H_3NTA -Konzentration – etwa bis 20 mg/l – nimmt die Elimination annähernd linear ab, bei höheren Konzentrationen fällt das quadratische Glied stärker ins Gewicht. Die Konstanten a_1 und a_2 , d.h. die Steigungen der Kurven, unterscheiden sich für die drei untersuchten Eisendosierungen nicht signifikant, wenn man die Streuung der Versuchsergebnisse berücksichtigt. Das bedeutet, daß die Wirkung der H_3NTA auf die Phosphatelimination von β unabhängig ist. Für die Abschätzung des H_3NTA -Einflusses auf die Phosphatelimination

kann daher mit den Mittelwerten $a_1 = (0.1 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ l mg}^{-1}$ und $a_2 = (8 \pm 3) \times 10^{-6} \text{ l}^2\text{mg}^{-2}$ gerechnet werden. Diese Zahlen gelten für dimensionsloses E.

Das bedeutet, daß 1 mg/l H_3NTA die Phosphatelimination um 0.1 % vermindert. Bei 10 mg/l H_3NTA beträgt die Abnahme des Wirkungsgrades ca. 1 %. Das erscheint zunächst als gering, aber für die Gewässerqualität sind ja weniger die Eliminationsgrade als vielmehr die Restkonzentrationen wesentlich. Geht man von einer Anfangskonzentration von 10 mg/l P bzw. H_3NTA aus, so ist die Restkonzentration bei $\beta = 2.5$ ohne H_3NTA etwa 0.3 mg/l P und mit H_3NTA etwa 0.4 mg/l P. So gesehen tritt also ein merklicher Effekt auf.

Die Experimente zeigen aber auch, daß der eliminationsmindernde Einfluß der H_3NTA durch entsprechende Erhöhung des Flockungsmiteleinsetzes kompensiert werden kann. Es ist also nicht zu befürchten, daß die Verwendung von H_3NTA in größerem Umfang die Möglichkeit zur Phosphatelimination grundsätzlich verschlechtern würde, zumal die hier betrachteten H_3NTA -Konzentrationen weit über der für die nahe Zukunft geschätzten mittleren Konzentration von 3 - 5 mg/l im Rohabwasser liegen [92].

7.2.2 Einfluß der Nitrilotriessigsäure auf die Restkonzentration des Eisens

Die Restkonzentration des Eisens im 0.45 μm -Membranfiltrat steigt direkt proportional zur H_3NTA -Konzentration an, wobei in Abhängigkeit von der zugegebenen Eisendosis 0.2 bis 0.4 mol Fe je mol H_3NTA nicht filtrierbar sind (Bild 20). Die Linearität ist im gesamten dargestellten Konzentrationsbereich, entsprechend einem maximalen molaren Verhältnis von $C(\text{H}_3\text{NTA}) : C(\text{Fe})_0 \approx 1 : 1.3$ (Versuch $\beta = 1.5$, $c(\text{H}_3\text{NTA}) = 57.3 \text{ mg/l}$ und $c(\text{Fe})_0 = 22 \text{ mg/l}$), erfüllt.

BERNHARDT et al. [93] dagegen beobachteten bei der Flockung von Trübstoffen (Quarzmehl) einen überproportionalen Anstieg der Resteisenkonzentration ab einem molaren Verhältnis $C(\text{H}_3\text{NTA}) : C(\text{Fe})_0 > 1 : 6$. Da die Konzentrationen bei diesen Versuchen mit maximal 2.6 mg/l H_3NTA und 6 mg/l Fe um ein Vielfaches niedriger lagen und ein relativ salzarmes sowie phosphatfreies Modellwasser verwendet wurde, ist ein

direkter Vergleich der Ergebnisse nicht möglich. In der Tendenz stimmen aber die Befunde überein, zumal bei den hier beschriebenen Versuchen beobachtet wurde, daß mit 191 mg/l H₃NTA und 29.3 mg/l Fe (molares Verhältnis H₃NTA : Fe etwa 1.9 : 1) gar kein Niederschlag mehr auftrat.

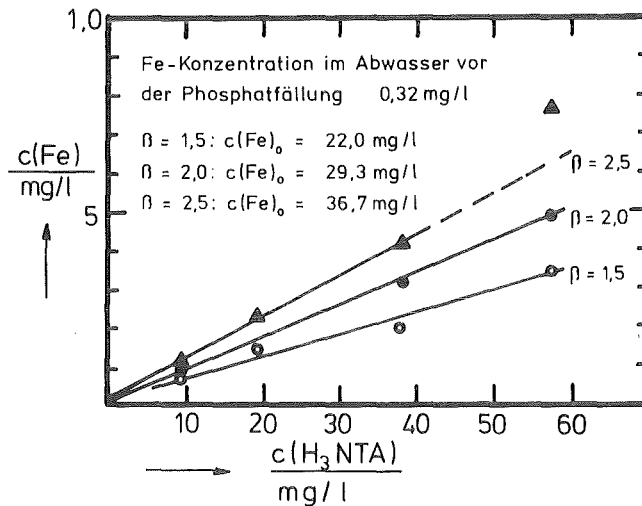


Bild 20: Eisenkonzentration im 0.45 µm-Membranfiltrat nach Phosphatflockung mittels Fe(III) in natürlichem Abwasser

Ein Vergleich der absoluten Rest-Konzentrationen von Eisen und Phosphat mit und ohne H₃NTA ergab, daß die Erhöhung der Restkonzentration des Eisens stets größer ist als die des Phosphats, wie das Beispiel für natürliches Abwasser und $\beta = 2.5$ in Tabelle 14 zeigt:

Tabelle 14: Erhöhung der Restkonzentrationen von Fe und P durch Nitrilotriessigsäure

Δc – Differenz der Konzentrationen mit und ohne H₃NTA

natürliches Abwasser, $\beta = 2.5$ $c(P)_0 = 8.13 \text{ mg/l P}$, $c(Fe)_0 = 36.63 \text{ mg/l Fe}$					
$c(H_3NTA)$		$\Delta c(Fe)$		$\Delta c(P)$	
mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
9.6	0.05	1.00	0.0179	0.10	0.0032
19.1	0.10	2.16	0.0387	0.20	0.0065
38.2	0.20	4.00	0.0716	0.31	0.0100
57.3	0.30	7.65	0.1370	0.69	0.0223

Bezieht man auf molare Konzentrationen, so ergibt sich durch die Anwesenheit von H_3NTA für Eisen eine etwa 6 bis 7mal größere Erhöhung der Restkonzentration im Filtrat als für Phosphat. Bei niedrigerer Eisendosis ist der Effekt weniger ausgeprägt, doch stellt man immer fest, daß Eisen in mindestens dem gleichen Ausmaß wie Phosphat in "Lösung" gehalten wird. Als Erklärung bietet sich dafür vor allem eine dispergierende bzw. kolloidstabilisierende Wirkung an.

7.2.3 Auswirkung einer Substitution von Phosphat durch Nitrilotriessigsäure

Die vorstehend geschilderten Versuche haben gezeigt, daß Nitrilotriessigsäure die Phosphatelimination bei der Flockungsreinigung negativ beeinflusst. Man darf daraus jedoch nicht unmittelbar auf eine höhere Phosphatbelastung der Gewässer schließen, weil ja die H_3NTA dem Abwasser **zusätzlich** beigegeben wurde, ohne zu berücksichtigen, daß der Ersatz der Waschmittelphosphate durch Nitrilotriessigsäure parallel zum Auftreten dieser Verbindung eine Verminderung der Phosphatkonzentration im Abwasser zur Folge hat. Deswegen mußte die Auswirkung einer **Phosphat-Substitution** in besonderen Versuchen untersucht werden.

Dazu wurden die Ansätze so geändert, daß ein bestimmter Prozentsatz der 8.13 mg/l P durch H_3NTA unter der Annahme ersetzt wurde, daß in einem Waschmittel ein mol Na_3NTA bzw. H_3NTA einem mol $Na_5P_3O_{10}$ äquivalent sei. Drei mol Phosphor entsprechen also einem mol H_3NTA . Die Flockungsmittelzugabe blieb konstant.

Im Zeitraum vor Inkrafttreten der Phosphathöchstmengenverordnung, auf den sich diese Betrachtung bezieht, stammten rund 60 % des Phosphats in kommunalen Abwässern aus Wasch- und Spülmitteln [15]. Aus diesem Grund ist der in den beschriebenen Versuchen praktizierte prozentuale **P-Ersatz im Abwasser** gleichzusetzen mit einem um den Faktor 1.67 höheren **P-Ersatz in Wasch- und Spülmitteln**; das heißt:

60 % P-Ersatz im Abwasser \equiv 100 % Ersatz der Waschmittelphosphate.

Das Ergebnis der Versuche ist in Bild 21 dargestellt, woraus hervorgeht, daß der Ersatz von Phosphat durch Nitrilotriessigsäure eine zum Teil recht erhebliche Verbesserung der Phosphatelimination ergibt. Offenbar wirkt sich die Erhöhung der relativen Eisendosis – es wurde ja die zugesetzte Flockungsmittelmenge konstant gehalten – stärker aus als der negative Einfluß der H_3NTA .

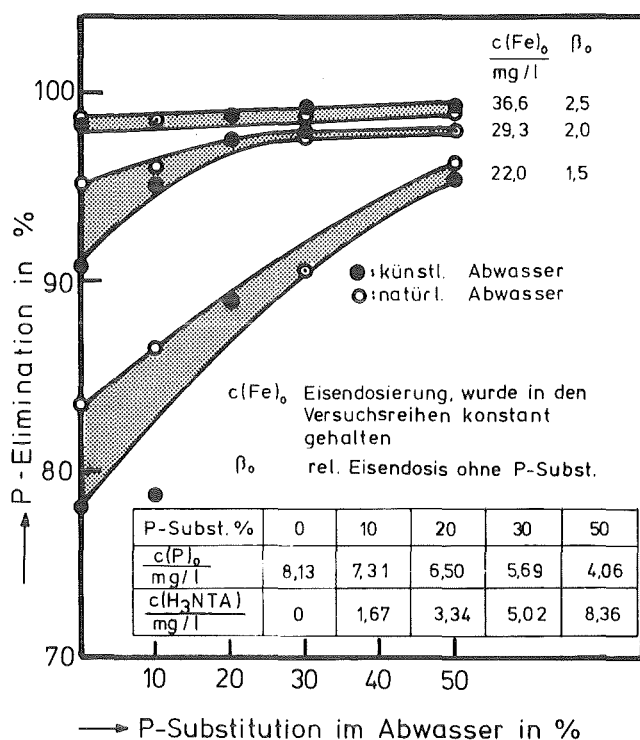


Bild 21: Auswirkung einer Substitution von Phosphat durch Nitrilotriessigsäure auf die Phosphatelimination

Um die jeweiligen Beiträge der Eisendosis und des Komplexbildners quantifizieren zu können, sei das Phosphatflockungsmodell von METZGER [78] und KETCHUM/HIGGINS [82] herangezogen. Dieses, der Gleichung 1 entsprechende, auf der Annahme einer Adsorption von Phosphat an $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot aq$ basierende Modell, liefert nach Umformung die Beziehung 3:

$$(3) \quad \log(1 - E) = -b \times c(\text{P})_0 \times (\beta - E)$$

- worin E – dimensionsloser P-Eliminationsgrad
- $c(\text{P})_0$ – Phosphat-Anfangskonzentration in mg/l P
- β – relative Flockungsmittelmenge, mol Fe/mol P
- b – Konstante

Trägt man $-\log(1-E) \div c(\text{P})_0$ gegen $\beta-E$ auf, so muß eine Gerade entstehen. Wie Bild 22 zeigt, ist dies für die Meßpunkte ohne H_3NTA der Fall, d.h. Gleichung 3 beschreibt die Meßergebnisse genügend gut, um sie für den hier verfolgten Zweck anwenden zu können. Die Meßpunkte für die Versuche mit H_3NTA liegen stets unterhalb der Geraden, und zwar um so mehr, je größer die Differenz $\beta-E$ ist. Sie kommen aber auf

die Gerade zu liegen, wenn anstatt des Meßwertes E die Größe a_0 in die Gleichung 3 eingesetzt wird. Das bedeutet, daß das Phosphatflockungsmodell von METZGER und KETCHUM/HIGGINS auch bei Gegenwart von H_3NTA die Experimente richtig beschreibt, wenn man den (fiktiven) Eliminationsgrad ohne H_3NTA (a_0) einsetzt.

Mit anderen Worten: Die jeweiligen Einflüsse von β und H_3NTA lassen sich als additive Effekte beschreiben.

Man kann also zur Schätzung des Einflusses der H_3NTA und der Eisendosis folgendes aus den Gleichungen 3a und 2a bestehende Gleichungssystem verwenden:

$$(3a) \quad \log(1 - a_0) = -b \times c(P)_0 \times (\beta - a_0)$$

$$(2a) \quad a_0 = E + a_1 \times c(H_3NTA) + a_2 \times c(H_3NTA)^2$$

Werden die Konzentrationen in mg/l P und mg/l H_3NTA eingesetzt, so ergeben sich aus allen Meßdaten für die Konstanten die Werte

$$- a_1 = (1 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ l mg}^{-1}$$

$$- a_2 = (8 \pm 3) \times 10^{-6} \text{ l}^2 \text{mg}^{-2}$$

$$- b = 0.15 \pm 0.03 \text{ l mg}^{-1}$$

Der Summand $a_2 \times c(H_3NTA)$ ist für Berechnungen mit H_3NTA -Konzentrationen < 20 mg/l vernachlässigbar, so daß unter diesen Bedingungen die vereinfachte Gleichung 2b zur Meßwertkorrektur herangezogen werden kann.

$$(2b) \quad a_0 = E + 0.001 \times c(H_3NTA)$$

Die mathematischen Zusammenhänge bleiben erhalten, wenn $c(P)_0$ in Gleichung 3a bzw. $c(H_3NTA)$ in den Gleichungen 2a und 2b durch molare Konzentrationen ersetzt werden. Es ändern sich dann lediglich die Zahlenwerte und Dimensionen der Konstanten. Daher ist bei Berechnungen darauf zu achten, die einmal festgelegte Konvention einzuhalten.

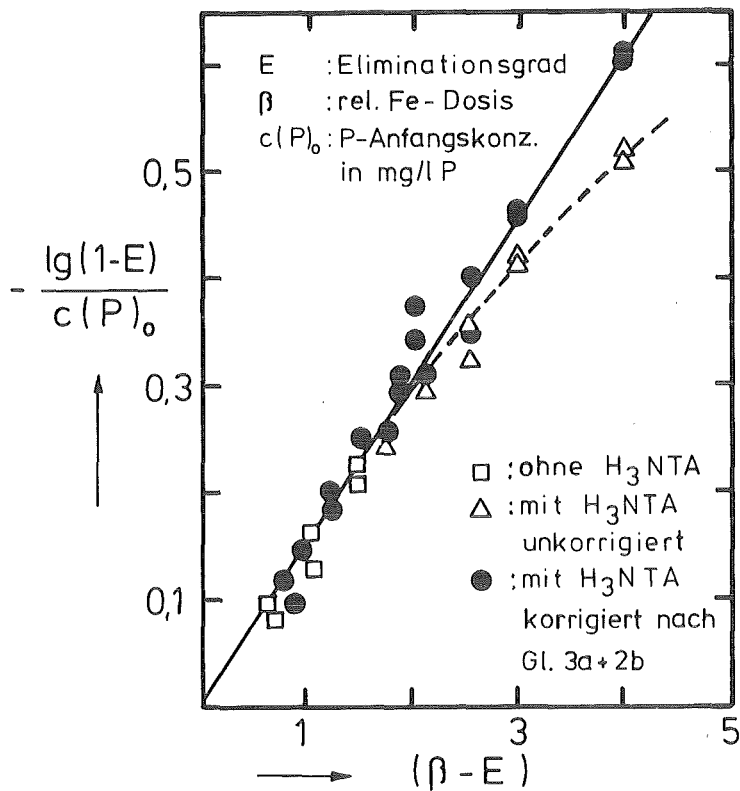


Bild 22: Grafische Darstellung der Meßergebnisse nach dem Phosphat-Flockungsmodell von METZGER und KETCHUM/HIGGINS (Zugehörige Berechnungen siehe Tabelle A17)

7.2.4 Vergleich von Eisen(III) und Aluminium(III) als Flockungsmittel

Aufgrund der widersprüchlichen Angaben in der Literatur [86,87] bezüglich eines unterschiedlichen Verhaltens von Fe(III)- und Al-Salzen bei der Phosphatflockung aus NTA-haltigen Medien wurden einige informierende Versuche mit Aluminiumsulfat und künstlichem Abwasser durchgeführt. Einige Zahlenwerte für P-Konzentrationen im 0.45 μ m-Membranfiltrat sind in Tabelle 15 den Ergebnissen der entsprechenden Versuche mit Fe(III) gegenübergestellt. Weitere Versuchsergebnisse sind in Tabelle A18 enthalten. Die Zahlen sind für beide Flockungsmittel fast gleich. Dies erlaubt die Schlußfolgerung, daß hinsichtlich der Auswirkung von H_3NTA auf die Phosphat-Elimination kein Unterschied zwischen Aluminium und Eisen(III) besteht.

Tabelle 15: Vergleich der Flockungsmittel Eisen(III)-Chlorid und Aluminiumsulfat

FLOCKUNGSBEDINGUNGEN $c(P)_0 = 8.13 \text{ mg/l P}$	$\beta = 1.5$		$\beta = 2.5$	
	pH	$c(P)$ mg/l P	pH	$c(P)$ mg/l P
FE(III), künstl. Abw. ohne H_3NTA	7.07	1.90	6.74	0.23
19.1 mg/l H_3NTA	6.96	2.28	6.69	0.39
Al(III), künstl. Abw. ohne H_3NTA	7.12	1.67	6.78	0.22
19.1 mg/l H_3NTA	7.00	1.99	6.71	0.37

7.3 Standversuche mit Kalkhydrat

Künstlichem Abwasser mit $c(P)_0 = 8.13 \text{ mg/l P}$ und H_3NTA -Konzentrationen von 0 bis maximal 191 mg/l H_3NTA wurden 150, 230 bzw. 400 mg/l $Ca(OH)_2$ als Suspension zugesetzt. Dies führte zu pH-Werten von $pH = 9.6 - 11.1$, was den Fällungsbedingungen des low-lime- bis high-lime-Prozesses entspricht. Die ermittelten Phosphat-Restkonzentrationen in den 0.45 μm -membranfiltrierten Proben sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Bei Zugabe von 400 und 230 mg/l $Ca(OH)_2$ war die Phosphat-Restkonzentration bis zu 191 mg/l H_3NTA von der Nitrilotriessigsäurekonzentration unabhängig. Abweichend davon wirkte sich die H_3NTA bei einer Dosis von nur 150 mg/l $Ca(OH)_2$ merklich aus, wie aus Tabelle 16B ersichtlich ist.

Tabelle 16: P-Restkonzentrationen bei der Kalkfällung

A)

Ca(OH) ₂ in mg/l	c(H ₃ NTA) in mg/l	c(P) in mg/l P	pH im Ablauf
400	0 - 191	0.04 ± 0.01	11.1
230	0 - 191	0.30 ± 0.04	9.8
150	0 - 38.2	0.58 - 1.12	9.6

B) 150 mg/l Ca(OH)₂

c(H ₃ NTA) in mg/l	c(P) mg/l P
0.0	0.58
9.6	0.60
19.1	0.80
38.2	1.12

Nach HELMER und SEKOULOV [94] erfordert die Nachfällung mit Kalk, je nach Alkalinität des Abwassers, Dosierungen von 180 - 600 mg/l Ca(OH)₂. Es kommt dabei hauptsächlich darauf an, den richtigen pH-Wert zu erreichen (9 - 10 für den low-lime- und > 10.5 für den high-lime-Prozeß); die Phosphatkonzentration ist von geringem Einfluß. Nur mit dem high-lime-Prozeß sind Restkonzentrationen unter 1 mg/l P erreichbar, wofür in der Regel über 200 mg/l Ca(OH)₂ aufzuwenden sind. Unter diesen Verhältnissen dürften H₃NTA-Konzentrationen im Bereich 5 - 10 mg/l keine wesentliche Auswirkungen haben. Ob ein Einfluß auf die Kristallisationskinetik besteht, was denkbar ist, wurde nicht untersucht.

7.4 Durchlaufversuche mit Eisen(III)-Chlorid

Anhand der Durchlaufversuche sollte überprüft werden, ob die Ergebnisse der Standversuche auf die Verhältnisse einer kontinuierlich betriebenen Flockung mit Abtrennung des Flockungsschlammes durch Sedimentation übertragbar sind. Ein Unsicherheitsfaktor ist dabei der Einfluß der Filtration der Analysenproben, die auch nicht absetzbare Teilchen entfernt, welche in einer technischen Anlage nur schwer zurückgehalten werden.

Die Durchlaufversuche wurden in der im experimentellen Teil beschriebenen Flockungsapparatur sowohl mit künstlichem als auch natürlichem Abwasser durchgeführt. Beide Abwässer hatten, wie in den Standversuchen, eine Phosphatkonzentration von 8.13 mg/l P. Die relative Flockungsmittelmenge betrug $\beta = 1.5$ und 2.0 mol Fe/mol P bei H_3NTA -Konzentrationen von 0, 19.1 und 38.2 mg/l H_3NTA (0.1 und 0.2 mmol/l). Bild 23 zeigt einen typischen Versuchsablauf. Bereits nach 6 Stunden ist eine minimale P-Ablaufkonzentration erreicht; offenkundig ist die Anlage nach 18 Stunden in einem stationären Betriebszustand. Zur Auswertung wurden die Meßpunkte von der 18. bis zur 24. Stunde herangezogen, d.h. gemittelt (siehe Tabellenanhang A19). Bei allen Experimenten wurde beobachtet, daß die Phosphat-Restkonzentration nach 4 - 5 Stunden niedriger lag als nach 18 Stunden. Dieses Einfahrverhalten wurde jedoch nicht weiter untersucht.

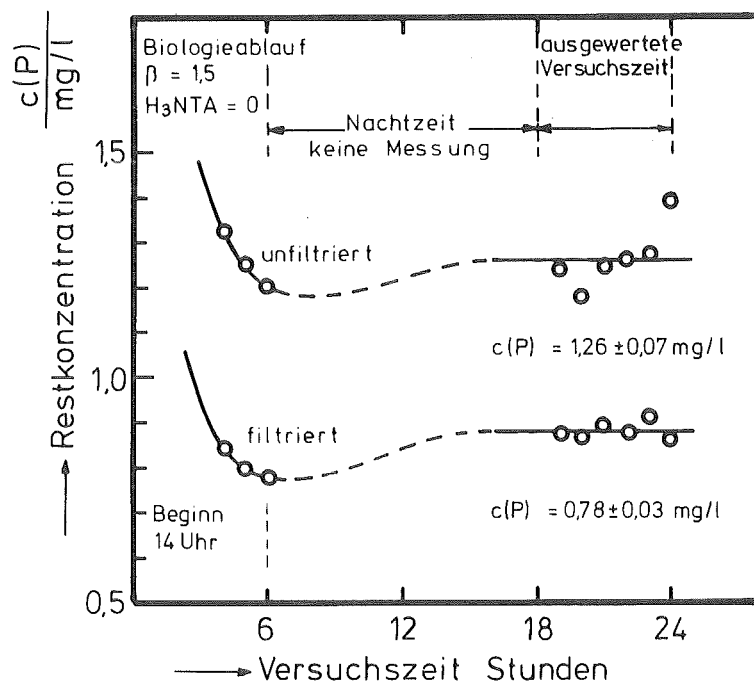


Bild 23: Zeitlicher Verlauf eines Durchlaufversuches

7.4.1 Einfluß der Nitrilotriessigsäure-Konzentration auf den Wirkungsgrad der Phosphatelimination

Wie Bild 24 zeigt, wirkt sich die H_3NTA im Durchlaufversuch in gleicher Weise aus wie im Standversuch; mit zunehmender Konzentration wird die P-Elimination geringer. Natürlich ist bei der unfiltrierten Probe die P-Elimination schon an sich erheblich niedriger als bei der filtrierten Probe, aber H_3NTA vermindert sie abhängig von ihrer Konzentration nochmals deutlich. Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind für das künstliche Abwasser in bezug auf Phosphateliminierung als auch Rest-Eisenkonzentration mehrheitlich etwas schlechter als für das natürliche Abwasser. Wie zuvor ausgeführt, muß man jedoch aus der Gesamtheit aller Versuche schließen, daß die beiden Abwasserarten gleich auf den Zusatz von Nitrilotriessigsäure reagieren.

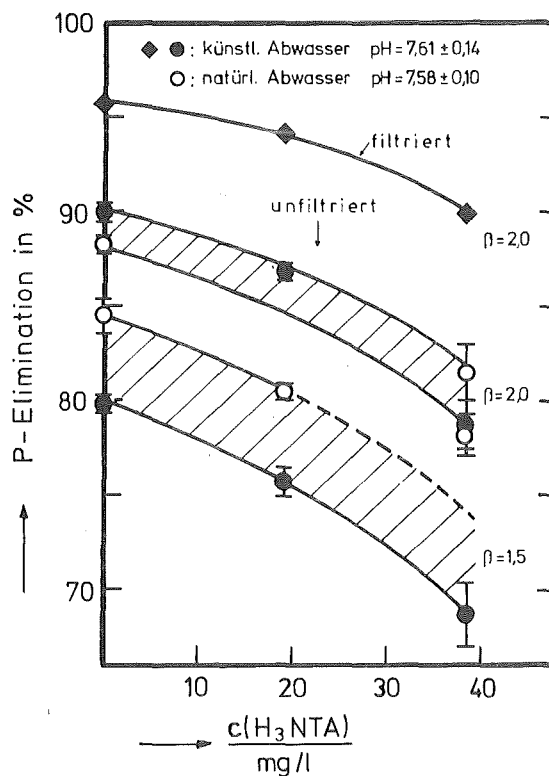


Bild 24: Einfluß von Nitrilotriessigsäure auf die Phosphatelimination im Durchlaufversuch

7.4.2 Vergleich von filtrierten und unfiltrierten Analysenproben

Erwartungsgemäß sind die P-Konzentrationen in den unfiltrierten Proben stets höher als in den filtrierten Proben. Bild 25 zeigt, daß das Verhältnis $R = c(P)_{uf}/c(P)_{fi}$ nicht signifikant durch die Anwesenheit von H_3NTA beeinflußt wird. Es ist für $\beta = 2.0$ größer als für $\beta = 1.5$, aber man darf diese Beobachtung ohne weitere Versuche nicht verallgemeinern, da hier die hydraulischen Verhältnisse eine große Rolle spielen.

Der Resteisenengehalt nimmt, wie Bild 26 zeigt, in den filtrierten und in den unfiltrierten Proben proportional zur Konzentration der Nitritotriessigsäure zu, wobei der Anstieg nicht signifikant verschieden und somit die Differenz $c(Fe)_{uf} - c(Fe)_{fi}$ annähernd konstant ist. Die Zunahme der Eisenkonzentration entfällt daher überwiegend auf Partikel unter $0.45 \mu m$ Durchmesser. Das bedeutet, daß die Kolloidstabilisierung hauptsächlich den Partikelbereich "anreichert", der bei der technischen Filtration schwer zu entfernen ist. Eine Erhöhung der Resteisenengehalte durch H_3NTA bei der Flockung kann daher nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Trübung ist der Effekt der Nitritotriessigsäure nicht so deutlich zu erkennen wie beim Resteisenengehalt. Nach BERNHARDT et al. [93] ist es für die Trübstoffelimination wesentlich, daß eine bezüglich der Trübstoffkonzentration ausreichende Flockungsmittelmenge angewandt wird. In den Versuchen dieser Autoren stieg die Trübung bei zu niedriger Eisendosis proportional mit der H_3NTA -Konzentration an. War die Eisendosis hoch genug, trat ein Effekt der H_3NTA erst bei einem molaren $H_3NTA : Fe$ -Verhältnis $> 1:10$ auf. In den hier betrachteten Durchlaufversuchen ging dieses Verhältnis bis $1:2$, die ablesbare Zunahme der Resttrübung ist aber kleiner als die Standardabweichung der Messungen. Die beiden Untersuchungen unterscheiden sich in ihrer Zielsetzung – hier P-Elimination, dort Trübstoffentnahme – und sind schon aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsprodukte nicht direkt vergleichbar. Außerdem lagen bei BERNHARDT et al. die maximalen H_3NTA -Konzentrationen um den Faktor 20 und die Eisenkonzentrationen um den Faktor 6 niedriger vor. Dennoch zeigen die Experimente die gleiche Tendenz an.

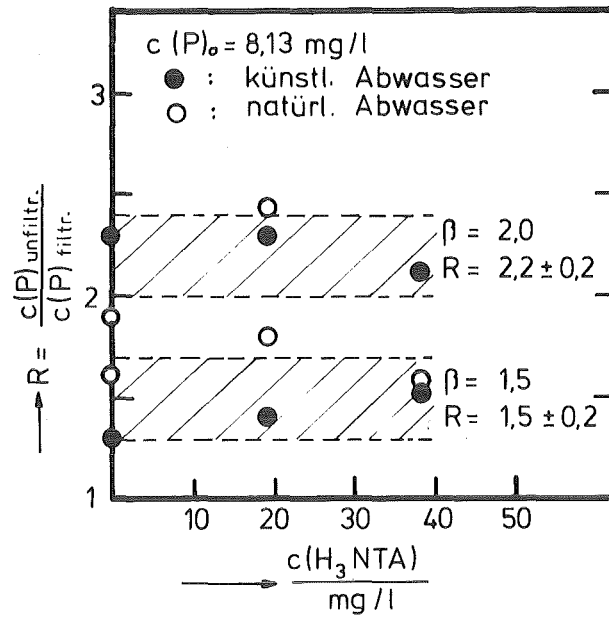


Bild 25: Verhältnis der in filtrierten und unfiltrierten Wasserproben gemessenen P-Konzentrationen

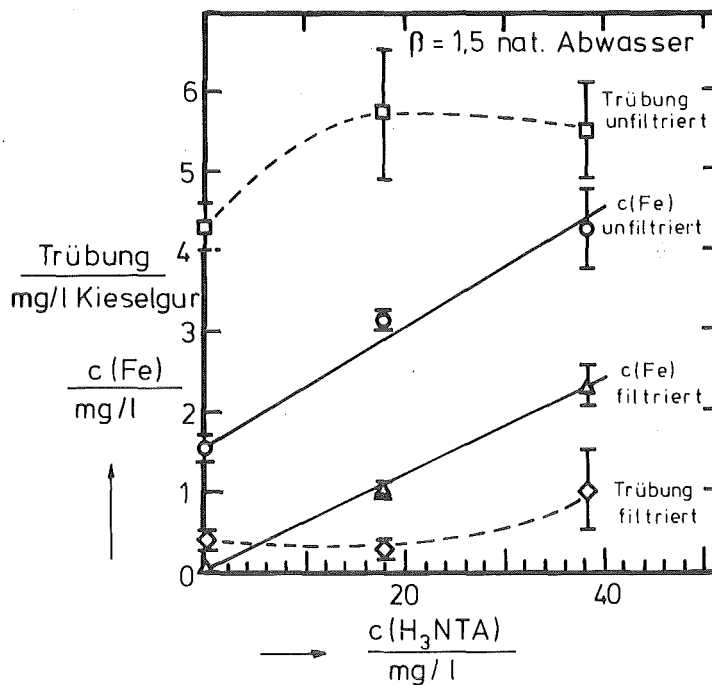


Bild 26: Einfluß von Nitritotriessigsäure auf Resteisengehalt und Trübung im Durchlaufversuch mit Biologieablauf

7.4.3 Elimination der Nitrilotriessigsäure und des DOC

Bei den Durchlaufversuchen mit künstlichem Abwasser wurden rund 10 % (bei $\beta = 1.5$) bzw. rund 15 % (bei $\beta = 2.0$) des DOC, d.h. der H_3NTA , bei der Phosphatflockung mitentfernt. Die Konzentration der H_3NTA war ohne erkennbaren Einfluß.

Im Falle des natürlichen Abwassers (Anfangs-DOC = 17.2 mg/l C) wurde bei Abwesenheit von H_3NTA rund 25 % des DOC eliminiert und zwar mit nur geringen Unterschieden zwischen den beiden Flockungsmittelkonzentrationen. Mit H_3NTA waren es 15 - 20 % Elimination des Gesamt-DOC. Durch 0.45 μ m-Membranfiltration der sedimentierten Proben konnte die DOC-Elimination jeweils noch um bis zu 5 % verbessert werden. Zahlenwerte für Versuche mit Biologieablauf befinden sich in Tabelle 17.

Tabelle 17: DOC-Elimination bei den Durchlaufversuchen mit Biologieablauf

Flockungsbedingungen	DOC ₀ in mg/l C	Ablauf-DOC in mg/l C	DOC-Elim. in mg/l C	Ablauf-DOC in mg/l C	DOC-Elim. in mg/l C
$\beta = 1.5$		unfiltr. Ablaufproben		filtr. Ablaufproben	
ohne H_3NTA	17.2	13.1 ± 0.1	4.1 ± 0.1	12.5 ± 0.2	4.7 ± 0.2
19.1 mg/l H_3NTA	24.4	20.2 ± 0.2	4.2 ± 0.2	19.2 ± 0.2	5.2 ± 0.2
38.2 mg/l H_3NTA	31.6	27.3 ± 0.3	4.3 ± 0.3	26.9 ± 0.3	4.7 ± 0.3
$\beta = 2.0$		unfiltr. Ablaufproben		filtr. Ablaufproben	
ohne H_3NTA	17.2	12.6 ± 0.1	4.6 ± 0.1	12.0 ± 0.1	5.2 ± 0.1
19.1 mg/l H_3NTA	24.4	19.6 ± 0.1	4.8 ± 0.1	18.8 ± 0.2	5.6 ± 0.2
38.2 mg/l H_3NTA	31.6	27.0 ± 0.2	4.6 ± 0.2	26.4 ± 0.1	5.2 ± 0.3

Bei den Durchlaufversuchen ist die absolute DOC-Elimination mit und ohne H_3NTA nicht sehr verschieden; dasselbe trifft auch für die Standversuche zu. Somit ist die bei den Versuchen mit künstlichem Abwasser beobachtete ohnehin geringe Elimination der H_3NTA bei natürlichem Abwasser noch geringer und kann nicht als wesentlicher Beitrag zur H_3NTA -Elimination im Verlauf der Abwasserklärung angesetzt werden.

7.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche haben gezeigt, daß Nitrilotriessigsäure die Phosphatelimination bei der Flockung mit Fe(III)- und Al-Salzen sowie bei der Kalkfällung im Prinzip verschlechtert. Der Effekt ist aber bei den in der Bundesrepublik Deutschland zu erwartenden bzw. in anderen Ländern tatsächlich beobachteten H_3NTA -Konzentrationen [95] von ≤ 10 mg/l nicht groß, nämlich nur in der Größenordnung von 1 % des Eliminationsgrades. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn bei Stichprobenmessungen auf Kläranlagen kein signifikanter Einfluß der H_3NTA auf die Phosphatelimination festgestellt werden konnte.

Die Versuchsdaten lassen sich durch zwei einfache Beziehungen (3a, 2) beschreiben, die einen additiven Einfluß der relativen Flockungsmitteldosis β und der H_3NTA -Konzentration repräsentieren. Davon ist die den Einfluß der H_3NTA beschreibende Gleichung 2 eine rein empirische Potenzfunktion, und das bedeutet, daß sie nur für die angewandten Arbeitsbedingungen und Konzentrationsbereiche verwendet werden darf.

Eine wesentliche Schlußfolgerung aus den beschriebenen Ergebnissen ist, daß ein teilweiser Ersatz der Waschmittelphosphate durch H_3NTA bzw. Na_3NTA eine recht ansehnliche positive Auswirkung auf die Phosphatflockung haben sollte.

Behält man die bisherige Flockungsmittelmenge bei, so ist eine deutliche Verringerung der Phosphatablaufkonzentration zu erwarten.

Gleicht man die Flockungsmitteldosierung den niedrigeren P-Zulaufkonzentrationen derart an, daß die gleichen P-Ablaufwerte wie vor dem P-Ersatz erreicht werden, so ergeben sich Einsparungen an Flockungsmittel und geringere Schlammvolumina. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß ein bestimmter prozentualer Ersatz des Phosphats in den Waschmitteln eine um den Faktor 0.6 geringere Entlastung der Abwässer ergibt, weil ja ca. 40 % des Phosphats aus anderen Quellen stammen.

Anhand eines Rechenbeispiels soll die Größenordnung der Effekte für beide Alternativen demonstriert werden:

Es wird angenommen, daß in der biologischen Klärstufe 25 % des Phosphates und 50 % der H_3NTA eliminiert werden. Für das Nachfällungsverfahren gelten dann folgende Ausgangsdaten:

Vor Ersatz der Waschmittelphosphate:

P-Konzentration im Rohabwasser	10.0 mg/l P
P aus Waschmitteln	6.0 mg/l P
P-Konzentration im Ablauf der Nachklärung	7.5 mg/l P
Flockungsmittelleinsatz	20.3 mg/l Fe
relative Eisendosis β	1.5 mol Fe/mol P

Nach Ersatz von 50 % der Waschmittelphosphate:

P-Konzentration im Rohabwasser	7.0 mg/l P
P aus Waschmitteln	3.0 mg/l P
P-Konzentration im Ablauf der Nachklärung	5.25 mg/l P
NTA-Konzentration im Rohabwasser	6.0 mg/l H ₃ NTA
NTA-Konzentration im Ablauf der Nachklärung	3.0 mg/l H ₃ NTA

Das Ergebnis ist:

Vor Ersatz

Flockungsmittelleinsatz	20.3 mg/l Fe, $\beta = 1.50$
P-Restkonzentration	1.31 mg/l P
Phosphatelimination	82.5 %

Nach Ersatz, konstante Flockungsmittelzugabe

Flockungsmittelleinsatz	20.3 mg/l Fe, $\beta = 2.14$
P-Restkonzentration	0.56 mg/l P
Phosphatelimination	89.3 %

Nach Ersatz, gleiche P-Restkonzentration

Flockungsmittelleinsatz	14.4 mg/l Fe, $\beta = 1.53$
P-Restkonzentration	1.31 mg/l P
Phosphatelimination	75.0 %

In diesem Fall ergibt sich entweder eine Reduktion der P-Restkonzentration um mehr als die Hälfte oder eine Einsparung an Flockungsmittel von rund 30 %. Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis als Schätzung aufgrund von relativ wenigen Versuchen anzusehen ist und daß abweichend von den Verhältnissen in der Praxis alles Phosphat in gelöster Form vorlag. Es besteht aber kein Zweifel an der Richtigkeit der zu erwartenden Tendenz.

Das somit bezüglich der Phosphatelimination erfreuliche Bild gilt nicht für die Restkonzentration des Flockungsmittels. Die Experimente ergaben eine substantielle Erhöhung des Resteisengehaltes, die bei 5 mg/l H₃NTA etwa den Faktor 10 erreichte. Wenn man auch das Ergebnis von Laboratoriumsversuchen nicht unmittelbar auf den praktischen Kläranlagenbetrieb übertragen darf, so scheint doch hier ein Problem vorzuliegen, auf das geachtet werden muß.

Vom Standpunkt der Chemie ist der plausibelste Mechanismus für die Wirkung der H₃NTA eine Komplexierung des Eisens und dadurch eine Verminderung der relativen Flockungsmitteldosis β . Nach HENNES [75] liegen in dem untersuchten pH-Bereich hauptsächlich die Hydroxokomplexe $[\text{Fe}(\text{NTA})(\text{OH})]^-$ und $[\text{Fe}(\text{NTA})(\text{OH})_2]^{2-}$ vor. Die durch H₃NTA komplexierte Eisenmenge muß dabei von der Gesamt-Eisenmenge unabhängig sein, solange festes Fe(OH)₃•aq im Überschuß vorliegt – und das entspricht dem Befund, daß die Wirkung auf die P-Elimination von β unabhängig ist. Andererseits wurde aber gefunden, daß die im 0.45 μm -Membranfiltrat verbleibende Eisenkonzentration sowohl mit der H₃NTA-Konzentration als auch mit β ansteigt. Letzteres sollte nicht der Fall sein, wenn es sich nur um die Bildung von Fe(III)-NTA-Komplexen handelt. Man wird hier an eine peptisierende bzw. dispergierende Wirkung der H₃NTA denken, worauf ja auch die Resultate von BERNHARDT et al. [93] sowie die Waschaktivität der Nitrilotriessigsäure [14,96] hinweisen. Dieser Nebeneffekt verdient Beachtung.

Der Versuch einer quantitativen Beschreibung des Einflusses der H₃NTA auf die Phosphatelimination auf Basis der Komplexbildung erfordert zunächst ein Modell der Phosphatelimination selbst. Dazu gibt es prinzipiell drei unterschiedliche Ansätze:

- HENRIKSEN [90] nimmt eine reine Adsorption von Phosphat an Fe(OH)₃ an,
- KAVANAUGH et al. [97] gehen von einer auf Gleichgewichtsbetrachtungen beruhenden Mischfällung von FePO₄ und Fe(OH)₃ aus,
- METZGER [78] nimmt eine quasi-irreversible Adsorption an, wobei das Eisen innerhalb einer kurzen Zeit ausfällt und sich dabei in jedem Moment adsorptiv mit Phosphat belädt. Die nacheinander ausgefallenen Eisenhydroxid-Mengen setzen sich innerhalb der Versuchszeit nicht mehr ins Gleichgewicht mit der Lösung, es liegen also verschieden hoch mit Phosphat beladene Eisenhydroxidfraktionen vor.

Diese Hypothese führt zur Gleichung 3, die der unter anderen Voraussetzungen abgeleiteten Gleichung von KETCHUM und HIGGINS entspricht.

Zur Prüfung der Modelle von KAVANAUGH und HENRIKSEN wurden entsprechende Reaktionsgleichungen in das komplexchemische Rechenprogramm MULTI4 [75,98] integriert, es gelang aber nicht, die Abhängigkeiten der P-Elimination genügend genau zu beschreiben. Wenn man die kürzlich von GROHMANN et al. [99] berichteten Befunde über den Einfluß der Kohlensäuredehydrationskinetik auf den Flockungsvorgang berücksichtigt, muß man davon ausgehen, daß die Phosphatflockung mit Fe(III)- und Al-Salzen grundsätzlich nicht vollständig durch ein Gleichgewichtsmodell beschrieben werden kann.

Der Ansatz von METZGER läßt sich nicht in MULTI4 einbauen, da dieses Rechenprogramm Gleichgewicht voraussetzt.

Die auf kinetischen Betrachtungen basierende Beziehung 3a beschreibt dagegen die Phosphatelimination recht gut und läßt innerhalb des untersuchten Bereichs eine Interpolation zu. Da die Konstante b von kinetischen Faktoren, d.h. von den hydraulischen Bedingungen beeinflusst wird, ist der ermittelte Zahlenwert nicht ohne weiteres auf andere Experimente oder Kläranlagen übertragbar.

Zusammenfassend läßt sich zur Frage des Mechanismus sagen, daß die festgestellte Wirkung der H_3NTA auf die Phosphatelimination durch Flockung auf der Basis einer komplexchemischen Betrachtung plausibel erscheint, daß aber die quantitative Beschreibung mangels eines genügenden Verständnisses der Phosphatflockung selbst noch auf empirische Beziehungen angewiesen ist.

8. EIGENSCHAFTEN, STRUKTUR UND CHARAKTERISIERUNG DER HOCHMOLEKULAREN GEWÄSSERSÄUREN

Huminsäure und Ligninsulfonsäure nehmen aufgrund ihrer hochmolekularen Struktur und den damit verbundenen chemischen und biochemischen Eigenschaften eine Sonderstellung unter den organischen Wasserinhaltsstoffen ein. Im folgenden wird deshalb näher auf ihre Bedeutung in der Wasserchemie eingegangen. Ferner wird eine Charakterisierung der isolierten Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate vorgenommen.

8.1 Bedeutung von Huminsäure und Ligninsulfonsäure in der Wasserchemie

Die Konzentrationen an organischem Kohlenstoff in Gewässern variieren über einen großen Bereich [100]:

- Grundwasser	0.1	-	2	mg/l C
- Oberflächenwasser	1	-	20	mg/l C
- Meerwasser	0.5	-	5	mg/l C
- Biologieablauf	7	-	20	mg/l C

Der DOC-Gehalt von Gewässern ist teilweise natürlicher und teilweise anthropogener Herkunft. Die Huminsäuren repräsentieren etwa 80 Gew.-% der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe [4], Ligninsulfonsäuren stellen einen großen Anteil der anthropogenen organischen Wasserinhaltsstoffe.

Der Huminsäure- und Ligninsulfonsäuregehalt der Gewässer ist bei der Trinkwasseraufbereitung aus mehreren Gründen problematisch. Obwohl Huminsäure und Ligninsulfonsäure als Reinsubstanzen nicht gesundheitsschädlich sind - Ligninsulfonsäure ist sogar als Pelletierhilfsmittel für Futtermittel zugelassen [101] - ist ihre Eliminierung aus Trinkwasser unerlässlich:

- Huminsäure und Ligninsulfonsäure verursachen die gelbliche bis bräunliche Färbung der Gewässer, die aus ästhetischen Gründen nicht erwünscht ist.
- Bei der Chlorung von Wässern entstehen der Huminsäurekonzentration proportionale Mengen an Trihalomethanen (THM) und anderer höher-

molekularer Chlorverbindungen [4,100,102-105]. Die cancerogene Wirkung dieser Substanzen wurde in Tierversuchen nachgewiesen. Statistischen Untersuchungen zufolge ist beim Genuß von organochlorhaltigem Trinkwasser auch bei Menschen ein erhöhtes Krebsrisiko zu erwarten [106]. Als Grenzwert für Trinkwasser wurde von der US Environmental Protection Agency 100 µg/l THM festgesetzt [107].

- Ein weiteres Gesundheitsrisiko birgt die Fähigkeit der Huminsäuren, Pestizide, Insektizide und Herbizide zu adsorbieren [108,109]. Dadurch erhöht sich deren Wasserlöslichkeit um ein Vielfaches, sie werden leichter aus Böden ausgewaschen und können so die Gewässer kontaminieren. Die Eliminierbarkeit dieser toxischen Substanzen wird jedoch durch die adsorptive Bindung an die Huminstoffe positiv beeinflusst [83].
- Huminstoffe sind natürliche Liganden für die Komplexbildung bzw. Chelatisierung von Schwermetallionen und können diese aus Böden und Sedimenten mobilisieren. Literaturangaben über die Stabilität verschiedener Huminsäure-Schwermetall-Komplexe weichen voneinander ab [110,111], was auf unterschiedliche Versuchsbedingungen und hauptsächlich auf das spezifische Komplexbildungsvermögen verschiedener Huminsäurepräparate zurückzuführen ist. Übereinstimmend werden jedoch besonders stabile Komplexe für Pb, Cu und Fe angegeben. In mehreren Gewässern wurde eine direkte Proportionalität von Eisenkonzentration und Huminsäurekonzentration festgestellt [111,112], pro mg DOC können 1 - 5 µmol Schwermetalle gebunden sein [81]. Dadurch kann bei der Trinkwasseraufbereitung insbesondere die Enteisung und Entmanganung reduzierter Grundwässer erschwert sein [113-115]. SHAPIRO [116] fand, daß erhöhte Eisenkonzentrationen neben der Chelatisierung von Eisenionen überwiegend auf der Peptisierung von Eisenhydroxid, also einer Dispergierung von partikulären Eisenspezies beruht. Von SENESI et al. [117] durchgeführte Elektronenspinresonanz- und Mößbauerspektroskopische Untersuchungen über den Bindungszustand von Eisen in Huminsäuren ergaben, daß das gesamte Eisen in der 3-wertigen Oxidationsstufe, jedoch in zwei verschiedenen Bindungszuständen vorliegt:
 - 1.) In tetraedrischer und/oder oktaedrischer Koordination gebundenes, chemischer Reduktion und Komplexbildung widerstehendes Fe^{3+}

2.) auf der Oberfläche adsorbiertes Fe^{3+} in oktaedrischer Koordination, das leicht reduzierbar und komplexierbar ist.

Etwa 80 % des schwach gebundenen Eisens kann durch Senkung des pH-Werts auf 2.2 freigesetzt werden [110]; das stark gebundene Resteisen läßt sich durch Cu^{2+} -Ionen verdrängen [118].

8.2 Herkunft und Struktur von Huminsäure und Ligninsulfonsäure

8.2.1 Huminsäure

Huminstoffe sind Substanzen, die in der Natur durch das Zusammenwirken des mikrobiellen Abbaus von abgestorbenem Pflanzenmaterial und von abiologischen radikalischen Polymerisationsreaktionen entstehen [119,120]. WELTE [121] nennt als Huminsäurebildner hauptsächlich Lignin und Gerbstoffe, Kohlenhydrate (vor allem Cellulose), Eiweiße und Stoffwechselprodukte der Bodenorganismen. Gemäß dem klassischen Trennschema von ODÉN [122] unterteilt man die alkalilöslichen Huminstoffe nach ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Mineralsäuren und Alkohol in

- Fulvosäure (löslich in Mineralsäure)
- Huminsäure (unlöslich in Mineralsäure und Alkohol)
- Hymatomelansäure (unlöslich in Mineralsäure, löslich in Alkohol)

BLACK und CHRISTMAN [123] fanden für mehrere aus verschiedenen Gewässern isolierte Huminstoffe ein nahezu konstantes Mengenverhältnis für Fulvosäure : Hymatomelansäure : Huminsäure von 87:12:1. Die drei Säurefraktionen sind strukturell ähnlich, unterscheiden sich jedoch graduell in der molaren Masse, in der Elementaranalyse und in dem Gehalt an funktionellen Gruppen [83]. Dies ist eine logische Folge des natürlichen Humifizierungsprozesses, in dem Fulvosäuren und Hymatomelansäuren Zwischenstufen und die Huminsäuren die Endstufe sind. Während dieses Humifizierungsprozesses erfolgt

- eine Zunahme des Kohlenstoffgehalts
- eine Abnahme des Sauerstoffgehalts
- eine Abnahme an funktionellen Gruppen
- eine Zunahme des Polymerisationsgrades, der Vernetzung und damit der molaren Masse.

Dies bewirkt

- eine Abnahme des Säurecharakters und der Löslichkeit
- eine Farbvertiefung der Huminsubstanz
- eine Verminderung der biologischen Abbaubarkeit [124,125].

Aufgrund der sich daraus ergebenden fließenden Grenzen wird in dieser Arbeit die oben genannte Unterscheidung der Huminstoffe nicht vorgenommen, sondern wie in vielen anderen wasserchemischen Publikationen die Gesamtheit der aciden Huminstoffe als Huminsäure bezeichnet.

Zur Aufklärung der Struktur von Huminsubstanzen wurden in zahlreichen Untersuchungen chemische Abbaureaktionen wie - Säurehydrolyse - Alkalihydrolyse - Alkalischmelze - Nitrobenzoxidation - Salpetersäureoxidation - Oxidation mit H_2O_2 , ClO_2 und O_3 - Natriumamalgamreduktion - Hydrierung - Pyrolyse unter Stickstoff - durchgeführt und u.a. die nachfolgend aufgezählten Abbauprodukte identifiziert:

Zucker, Aminozucker, Uronsäuren, Aminosäuren, Proteine, Phenole, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, o-Kresol, Guajacol, 2.6-Dimethoxyphenol, Vanillin, Syringaaldehyd, p-Hydroxybenzaldehyd, m- und p-Hydroxybenzoesäure, 2.4-, 3.4- und 3.5-Dihydroxybenzoesäure, Gallussäure, Vanillinsäure, Syringasäure, Cumarsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure, Sinapinsäure, p-Hydroxyacetophenon, Acetovanillon, Acetosyringon, Hydroxyessigsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure [109,111,125-127].

Aus der Art der Abbauprodukte kann auf die Herkunft der Huminsäurebausteine geschlossen werden. So ist z.B. das Vorkommen von Cumarsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure und Sinapinsäure ein Hinweis auf den Ligninursprung der Huminsubstanz. Diese Verbindungen spielen eine Rolle in der Ligninbiogenese und werden auch bei Ligninabbaureaktionen gefunden.

Angesichts der Vielzahl der unterschiedlichen polyfunktionellen Bausteine und der unermeßlichen Zahl der Kombinationsmöglichkeiten erscheint es wenig sinnvoll, die Struktur von Huminstoffen durch eine einzige allgemeingültige chemische Formel beschreiben zu wollen. Hinzu kommt, daß je nach Herkunftsort völlig verschiedene Substratkomponenten und Bildungsbedingungen vorliegen. Extrembeispiele sind Bodenhuminstoffe, die im allgemeinen auf Ligninbasis entstehen und deshalb aromatischeren Charakter haben als Meereshuminstoffe, die

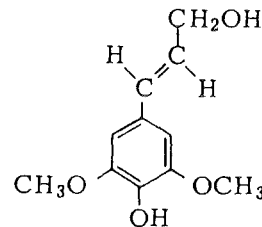
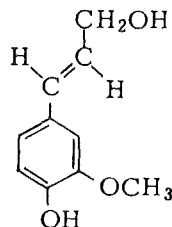
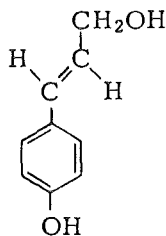
aus Algenmaterial entstehen und mehr Protein- und Kohlenwasserstoffbausteine enthalten. Außerdem unterliegen die Huminstoffmoleküle einem ständigen Auf-, Ab-, und Umbau durch biologische und abiologische Prozesse, auch bei der Isolierung, so daß schon aus diesem Grund eine Konstitutionsermittlung unmöglich ist. Dennoch hat es nicht an Versuchen gefehlt, Strukturformeln für Huminstoffe zu entwickeln [127-129]. Über den aliphatischen oder aromatischen Charakter der Huminstoffe sind in der Literatur widersprüchliche Auffassungen vertreten: SHAPIRO [96] beschreibt eine Gewässerhuminsäure als aliphatische Polyhydroxycarbonsäure während andere Autoren den Huminstoffen überwiegend aromatischen Charakter zuschreiben. DE WALLE und CHIAN [130] fanden 50 % des TOC in aromatischer Bindung, 30 % in aliphatischer Bindung und 20 % in Carboxylgruppen. MUTATKER und WAGNER [131] fanden bei Untersuchungen über die Humifizierung von ^{14}C -markierter Glucose 66 % des Kohlenstoffs einer Bodenhuminsäure in aromatischer Bindung. KICKUTH [128] unterscheidet bei Huminstoffmolekülen zwischen einer zentralen Struktur mit hohem Aromatenanteil und starker Vernetzung sowie peripheren Strukturen mit vorzugsweise Aminosäuren, Peptiden und Kohlehydraten, die über funktionelle Gruppen mit dem Kern verbunden sind.

Huminstoffe wirken in Gewässern als Puffer, Ionenaustauscher, oberflächenaktive Agentien, Adsorbentien und Komplexbildner. Diese Eigenschaften der Huminstoffe werden hauptsächlich durch Art und Häufigkeit der funktionellen Gruppen bestimmt. Dies sind: Carboxyl-, phenolische und alkoholische Hydroxyl-, Carbonyl-, Methoxyl-, Amino-, Thio- und chinoide Gruppen [117,123,124,132,133,62]. Die Acidität von Huminstoffen schreibt man den Carboxyl- und phenolischen Hydroxylgruppen zu, wobei die Carboxyl-Gruppen meistens in deutlich höherer Anzahl vorliegen. Gefunden wurden Säurezahlen zwischen 4 und 8.9 Milliäquivalenten je Gramm Huminsäure für die Carboxylgruppen sowie von 1 bis 2 Milliäquivalenten/g für die phenolischen Hydroxylgruppen [107,130,134]. Für die Komplexierung von Metallionen sind Carboxyl- und phenolische Hydroxylgruppen [114-117] sowie zum Teil metallspezifisch Carbonyl-, Amino- und Thio-Gruppen verantwortlich [81,128,135].

8.2.2 Ligninsulfonsäure

Ligninsulfonsäure entsteht bei dem zum Zweck der Zellstoffgewinnung industriell durchgeführten Sulfitaufschluß von Holz. Dabei wird das wasserunlösliche Lignin, das je nach Holzart zu 20 - 30 % als Stützsubstanz im Holz enthalten ist [136], durch Sulfonierung in wasserlösliche Ligninsulfonsäure bzw. Ligninsulfonate überführt und kann so von der Cellulose getrennt werden. Weltweit fallen jährlich etwa 40 bis 50 Millionen Tonnen Lignin als Abfallstoff an, wovon ein beträchtlicher Anteil als Ligninsulfonsäure in die Abwässer gelangt [137]. Alle Gewässer an denen Zellstoffindustrie angesiedelt ist, sind daher mehr oder weniger mit Ligninsulfonsäure belastet. Der DOC-Anteil von Ligninsulfonsäure im Rheinwasser betrug im Jahr 1974 in Abhängigkeit von der Wasserführung bis zu 25 % [138,113]. Die Gewässerbelastung durch Ligninsulfonsäure konnte jedoch in den letzten Jahren erheblich reduziert werden. Für den Zeitraum von 1976 bis 1980 wird von der IAWR (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet) eine Verringerung der Ligninsulfonsäurefracht des Rheins bei Koblenz von 340 auf 120 Tagedonnen angegeben [139]. Bezogen auf den 1980 an gleicher Stelle gemessenen Jahresmittelwert der Abflußmenge von 1600 m³/s [140], ergibt sich damit immer noch eine Ligninsulfonsäurekonzentration von 0.87 mg/l.

Um einen Einblick in die Struktur von Ligninsulfonsäure zu erhalten, muß man sich den Aufbau von Lignin ansehen. Lignin ist ein stark vernetztes Polymer der drei Monomeren Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapinalkohol (Bild 27).



trans-Cumarylalkohol

trans-Coniferylalkohol

trans-Sinapinalkohol

Bild 27: Monomere Vorstufen des Lignins

Je nach Holzart sind die Anteile der Monomeren unterschiedlich groß, wobei Coniferyl- und Sinapinalkohol dominieren und Cumarylalkohol nur in geringem Maße vertreten ist [136]. Die Monomereinheiten sind auf vielfältige Weise miteinander verknüpft. Die Bindungsarten, geordnet nach abnehmender Häufigkeit sind:

- α - und β -Alkyl-Aryl-Etherbindungen (z.B. Bindungen zwischen den Einheiten 2-1, 4-5 in Bild 28)
- C-C-Bindungen Seitenkette - Aromatenkern (z.B. 2-3, 14-15, 24'-25')
- C-C-Bindungen Seitenkette - Seitenkette (z.B. 21-22, 5-6, 9'-10')
- Diphenylbindungen (z.B. 9-10)
- Diphenyletherbindungen (z.B. 5'-6')

Einen Eindruck von der Kompliziertheit der Ligninsulfonsäurestruktur vermittelt der Entwurf eines Konstitutionsschemas für das Buchenlignin von NIMZ [137], Bild 28. Ein derartiges Schema gibt die statistische Verteilung der analytisch und spektroskopisch nachgewiesenen Struktureinheiten wieder.

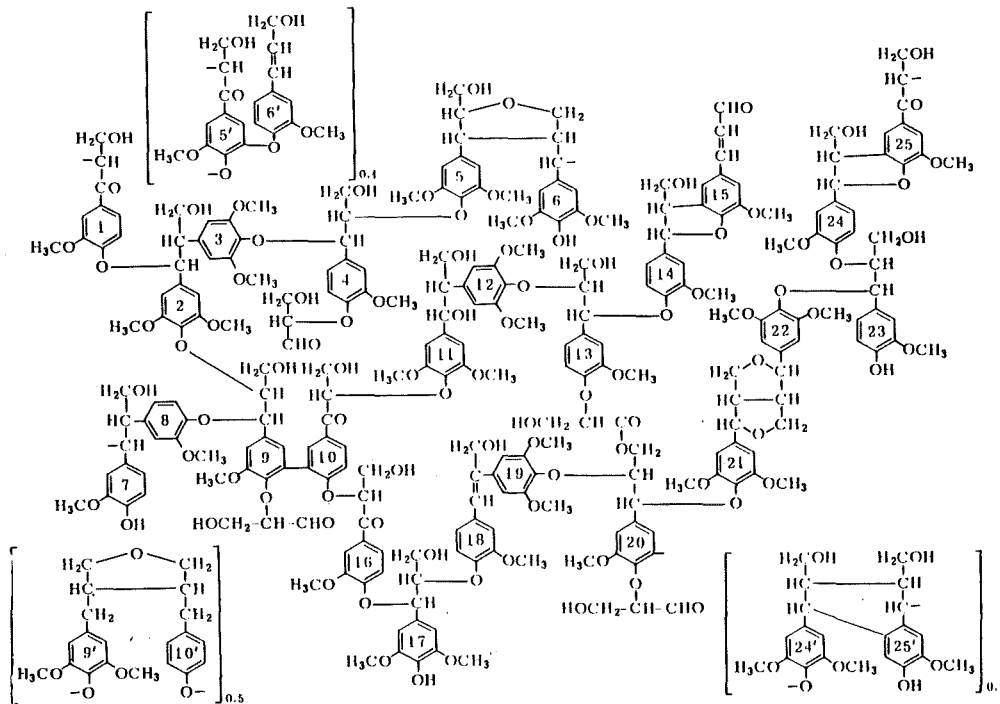


Bild 28: Entwurf eines Konstitutionsschemas für Buchenlignin [137]
Repräsentativer Ausschnitt aus einem 10 - 20 mal größeren Molekül. Die Einheiten 5/6, 9/10 und 24/25 sind im Formelbild durch die Einheiten 5'/6', 9'/10' und 24'/25' partiell zu ersetzen.

An der Bildung von Ligninsulfonsäure beim Aufschluß von Holzlignin mit schwefliger Säure sind die folgenden Reaktionsmechanismen beteiligt [141]:

- Sulfitolytische und hydrolytische Spaltung der Alkyl-Alkyl-Etherbrücken wie sie z.B. zwischen den Einheiten 21-22, 5-6 in Bild 10 vorliegen. Etherbindungen mit Beteiligung eines aromatischen Rings sind weniger reaktiv und werden unter diesen Reaktionsbedingungen nicht angegriffen.
- Addition von H^+ und SO_3H^- an Seitenkettendoppelbindungen (z.B. 6', 15, 18)
- Substitution der sekundären Hydroxylgruppen am C_1 der Seitenkette durch die SO_3H -Gruppe (z.B. bei 11)

Je nach Aufschlußbedingungen werden $\frac{1}{4}$ bis $\frac{2}{5}$ der Phenylpropaneinheiten sulfoniert. Die molare Masse der gebildeten Ligninsulfonsäuremoleküle schwankt zwischen 10^3 und 10^5 [142].

Die genannten Punkte zeigen, daß es sich bei Ligninsulfonsäure um keine einheitliche Substanz handelt. Die stark verzweigte Molekülstruktur ist der Grund für die schwere biologische Abbaubarkeit.

8.3 Charakterisierung der isolierten und in den Flockungsversuchen eingesetzten Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate

Die nach der in 9.3 beschriebenen Methode hergestellten Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate (molare Masse > 10000 , $1000 - 10000$ und $500 - 1000$ g/mol) wurden charakterisiert durch:

- die prozentuale Verteilung der Molmassefraktionen
- das Aussehen
- die Elementaranalyse
- das pK-Wert-Spektrum

8.3.1 Prozentuale Verteilung der Molmassenfraktionen

Die von ACKERMANN [143] nach derselben Methode isolierten und fraktionierten Hohlohseehuminsäuren (HSH) und Ligninsulfonsäuren der Firma ROTH (LSR), wiesen die in Bild 11 dargestellte prozentuale Verteilung der Molmassenfraktionen auf.

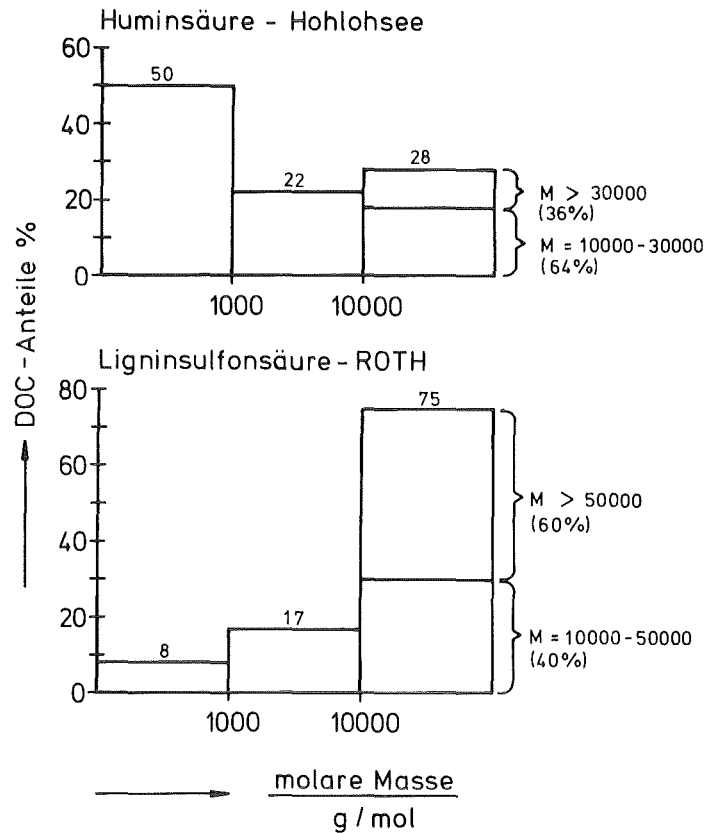


Bild 29: Prozentuale Verteilung der Molmassenfraktionen von Huminsäure-Hohlohsee und Ligninsulfonsäure-ROTH (nach [143])

Aus Bild 29 geht hervor, daß sich sowohl HSH und LSR in der prozentualen Verteilung der Molmassenfraktionen der Gesamtsäuren als auch in der Molmassenfraktion > 10000 g/mol hinsichtlich der Anteile an Molekülen der molaren Masse > 30000 g/mol bzw. > 50000 g/mol beträchtlich unterscheiden.

HSH besteht je zur Hälfte aus nieder- und hochmolekularen Anteilen (Trenngrenze $M = 1000$ g/mol) während bei LSR über 90 % des DOC hochmolekular ist. In der Molmassenfraktion > 10000 g/mol liegen bei HSH 64 % des DOC im Bereich $10000 - 30000$ g/mol, bei LSR überwiegt auch innerhalb dieser Fraktion der Anteil > 50000 g/mol mit 60 % gegenüber 40 % des DOC zwischen 10000 und 50000 g/mol.

8.3.2 Aussehen der Präparate

Übereinstimmend mit Literaturangaben wurde eine Farbvertiefung der Präparate mit zunehmender molarer Masse [124] und eine faserige Konstitution beobachtet. Der Aufbau von Huminsäuren aus langgestreckten Fasern und Faserbündeln wurde auch durch elektronenmikroskopische Aufnahmen nachgewiesen [144,143].

Die Ergebnisse der optischen Beurteilung der Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18: Aussehen der Präparate von Huminsäure-Hohlohsee und Ligninsulfonsäure-ROTH

Säure	molare Masse in g/mol	Farbe	Konstitution
HSH	> 10000	mittelbraun/glänzend	faserig/feinflockig
	1000 - 10000	hellbraun/glänzend	faserig/feinflockig
	500 - 1000	helllockergelb/matt	klumpig
LSR	> 10000	graubraun/glänzend	faserig/feinflockig
	1000 - 10000	dunkelbeige/glänzend	faserig/feinflockig

8.3.3 Elementaranalysen

Huminsäure-Hohlohsee

Tabelle 19 enthält die Elementaranalysen der HSH-Fraktionen. Für HSH > 10000 und 1000 - 10000 sind die Mittelwerte der Elementaranalysen aus 5 und für HSH 500 - 1000 aus zwei verschiedenen Dialyseansätzen angegeben. Die Einzelanalysen sind im Tabellenanhang, Tabelle A20 zu finden.

Mit zunehmender molarer Masse nimmt bei der HSH der prozentuale C-Gehalt zu und der O-Gehalt ab; H-, N- und S-Gehalt zeigen keine signifikante Veränderung. Dieses Ergebnis entspricht den oben zitierten Erfahrungen aus der Literatur.

Tabelle 19: Elementaranalysen von Huminsäure-Hohlohsee (HSH)

Säure	molare Masse in g/mol	*) %C	%H	%O	%N	%S	% Asche
HSH	> 10000	52.6 ±1.2	4.4 ±0.5	41.5 ±1.3	0.6 ±0.3	0.8 ±0.2	2.2 ±1.2
HSH	1000 - 10000	49.9 ±1.1	3.8 ±0.2	45.1 ±1.5	0.4 ±0.1	0.9 ±0.4	1.5 ±1.3
HSH	500 - 1000	48.5 ±1.5	3.9 ±0.4	46.0 ±1.3	0.9 ±0.5	0.9 ±0.1	3.8 ±2.9
*) %-Werte von C,H,O,N und S bezogen auf aschefreie Substanz							

Ligninsulfonsäure-ROTH

Analog zu den von FREUDENBERG [145,146] bzw. NIMZ [137] angegebenen Summenformeln für Fichtenlignin $C_9H_{7.10}O_2(H_2O)_{0.38}(OCH_3)_{0.92}$ bzw. für Buchenlignin $C_9H_{7.16}O_{2.44}(OCH_3)_{1.36}$, kann man für die entsprechenden Ligninsulfonsäuren näherungsweise folgende Summenformeln schreiben, wobei s der Sulfonierungsgrad bedeutet:

LS aus Fichtenlignin: $C_9H_{7.10}O_2(H_2O)_{0.38}(OCH_3)_{0.92}(SO_3H)_s$

LS aus Buchenlignin: $C_9H_{7.16}O_{2.44}(OCH_3)_{1.36}(SO_3H)_s$

Tabelle 20 enthält die experimentellen Elementaranalysen der LSR-Präparate im Vergleich zu den mit Hilfe obiger Summenformeln berechneten Elementaranalysen von Ligninsulfonsäuren aus Buchen- bzw. Fichtenlignin mit demselben prozentualen Schwefelgehalt. Die Gegenüberstellung zeigt, daß die LSR-Präparate eher dem Fichtenlignintyp zuzuordnen sind. Dieses Ergebnis ist naheliegend, da bei der Papier- und Zellstoff-Fabrikation bevorzugt Nadelhölzer verarbeitet werden. Die Fraktion LSR > 10000 enthält die schwächer sulfonierten ($s \approx 0.4$), die Fraktion LSR 1000 - 10000 enthält die stärker sulfonierten Ligninbruchstücke ($s \approx 0.56$).

Tabelle 20: Berechnete und experimentelle Elementaranalysen von verschiedenen Ligninsulfonsäuren

Ligninsulfonsäure Herkunft	Sulfonierungs- grad s	%C	%H	%O	%S
α) Buchenlignin	0.435	53.58	5.26	35.16	6.00
	0.598	50.66	5.10	36.43	7.80
α) Fichtenlignin	0.403	55.21	5.34	33.45	6.00
	0.555	52.20	5.18	34.81	7.80
LSR > 10000		*) 57.1	5.7	31.2	6.0
LSR 1000 - 10000		*) 52.1	5.4	34.7	7.8
*) experimentelle Elementaranalysen bezogen auf aschefreie Substanz, N nicht nachweisbar					
α) Summenformeln:					
LS aus Buchenlignin: $C_9H_{7.16}O_{2.44}(OCH_3)_{1.36}(SO_3H)_s$					
LS aus Fichtenlignin: $C_9H_{7.10}O_2(H_2O)_{0.38}(OCH_3)_{0.92}(SO_3H)_s$					

8.3.4 pK-Wert-Spektren

Die Titration der Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate mit NaOH ($c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/l}$) und Auswertung der Titrationsdaten nach dem Säuredissoziationsmodell von EBERLE und FEUERSTEIN [147] ergab, daß HSH und LSR am besten durch das Modell einer fünfbasigen Säure beschrieben werden.

Huminsäure-Hohlohsee

Die pK-Wert-Spektren der HSH-Präparate sind in Bild 30 aufgezeichnet. Wie bei den Elementaranalysen wurden auch hier die Mittelwerte der Präparate aus verschiedenen Dialyse-Aufarbeitungschargen verwendet. Die Einzel-pK-Wert-Spektren sind im Tabellenanhang, Tabelle A21, aufgeführt.

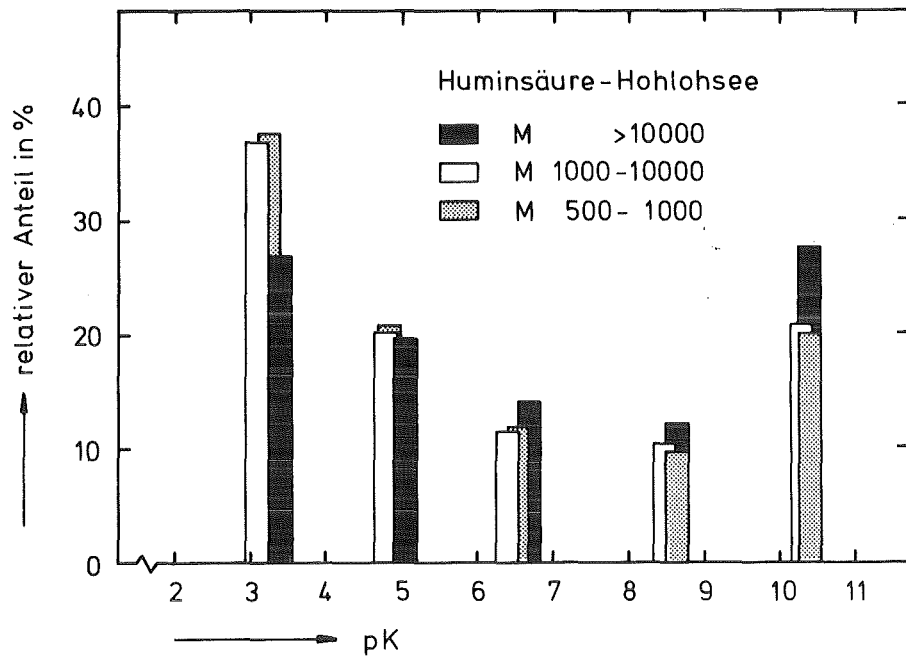


Bild 30: pK-Wert-Spektren der Huminsäure-Präparate

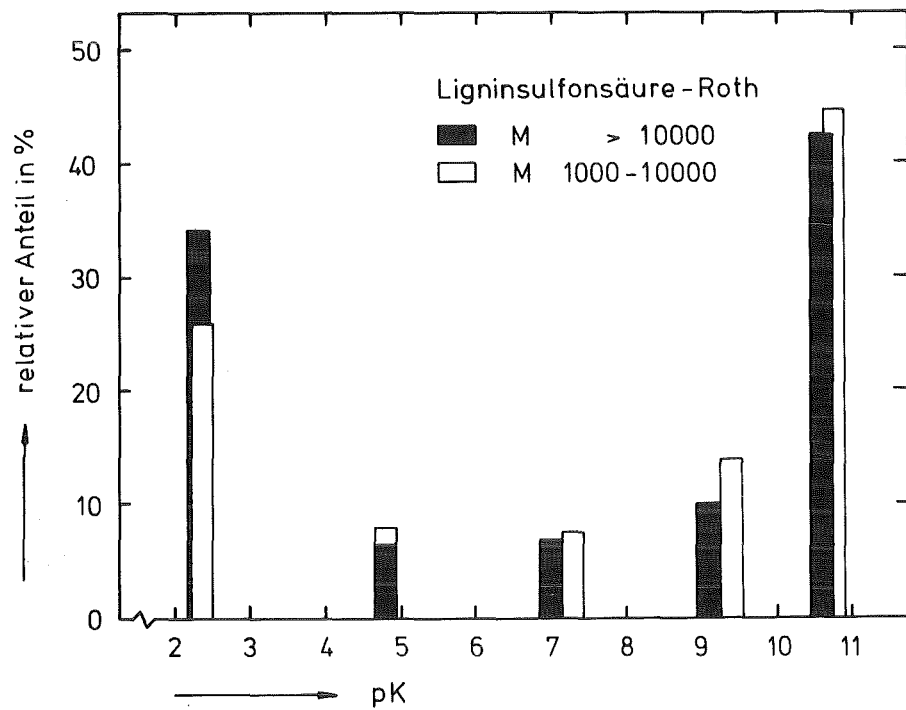


Bild 31: pK-Wert-Spektren der Ligninsulfonsäure-Präparate

Aufgrund ihrer Größe kann man die pK-Werte $pK_1 - pK_3$ Carboxylgruppen sowie pK_4 und pK_5 phenolischen Hydroxylgruppen zuordnen. Die pK-Werte der drei Molmassenfraktionen zeigen keine signifikanten Unterschiede, lediglich $pK_1 - pK_4$ der Fraktion > 10000 sind um ca. 0.3 Einheiten zu höheren Werten verschoben. Niedermolekulare HSH 500 - 1000 und hochmolekulare HSH 1000 - 10000 können bezüglich des pK-Wert-Spektrums als identisch angesehen werden.

Der prozentuale Anteil an der Summe aller Säuregruppen liegt bei der Fraktion > 10000 g/mol im Vergleich zu den anderen Molmassenfraktionen für pK_1 um rund 10 % niedriger und für pK_5 um rund 7 % höher.

Das Verhältnis von Carboxylgruppen zu aciden Hydroxylgruppen beträgt in den Molmassenfraktionen:

HSH	> 10000	COOH : OH = 59.7 : 40.3	oder 1.48 : 1
HSH	1000 - 10000	COOH : OH = 68.7 : 31.3	oder 2.19 : 1
HSH	500 - 1000	COOH : OH = 70.3 : 29.3	oder 2.40 : 1

Die absolute Anzahl der Säuregruppen geht aus den in Tabelle 21 zusammengestellten Mittelwerten für die mittlere spezifische Stoffmenge und die mittlere C-bezogene Stoffmenge der Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Äquivalentteilchen hervor. Diese nimmt wie das relative COOH : OH-Verhältnis mit steigender molarer Masse ab, so daß auch der Säurecharakter der Präparate in dieser Richtung abnimmt.

Ligninsulfonsäure-ROTH

Bild 31 enthält die pK-Wert-Spektren der LSR-Präparate. Aus den strukturellen Gegebenheiten der Ligninsulfonsäure geht hervor, daß als saure Gruppierungen SO_3H -Gruppen ($pK_1 - pK_3$) und phenolische OH-Gruppen (pK_4 und pK_5) vorliegen. Bei beiden Molmassenfraktionen machen pK_1 und pK_5 den größten Anteil der Säuregruppen aus, insgesamt überwiegen im Gegensatz zu den Huminsäuren die phenolischen OH-Gruppen. Die zwei LSR-Fraktionen unterscheiden sich im wesentlichen durch die um rund 8 % höheren Anteile der pK_1 -Säuregruppen bei LSR > 10000 g/mol.

Entsprechend dem höheren Sulfonierungsgrad (vergleiche Tabelle 20) besitzt die Fraktion 1000 - 10000 eine höhere spezifische Stoffmenge an LSR-Äquivalentteilchen und somit mehr acide Gruppen pro Masseneinheit Substanz (Tabelle 21).

Tabelle 21: Mittelwerte für die mittlere molare Masse, mittlere molare Kohlenstoffmasse, mittlere spezifische Stoffmenge und mittlere C-bezogene Stoffmenge der HSH- und LSR-Aquivalentteilchen α)

mol.Masse der HSH-Präparate in g/mol	m.mol.Masse d. HSH-eq $M(\text{HSH}/z^*)$ in g/mol	m.m.C-Masse d. HSH-eq $M(\text{HSH-C}/z^*)$ in g C/mol	m. spezif. Stoffmenge $1/M(\text{HSH}/z^*)$ in mmol/g	C-bezogene Stoffmenge $1/M(\text{HSH-C}/z^*)$ in mmol/g C
$> 10^4$	140.37 ± 12.12	72.26 ± 6.51	7.16 ± 0.57	13.92 ± 1.19
$10^3 - 10^4$	122.57 ± 14.56	60.28 ± 7.35	8.25 ± 0.95	16.78 ± 2.01
$500 - 10^3$	125.71 ± 16.73	58.64 ± 7.71	7.99 ± 2.83	17.20 ± 2.26
mol.Masse der LSR-Präparate in g/mol	m.mol.Masse d. LSR-eq $M(\text{LSR}/z^*)$ in g/mol	m.m.C-Masse d. LSR-eq $M(\text{LSR-C}/z^*)$ in g C/mol	m. spezif. Stoffmenge $1/M(\text{LSR}/z^*)$ in mmol/g	C-bezogene Stoffmenge $1/M(\text{LSR-C}/z^*)$ in mmol/g C
$> 10^4$	243.17	129.37	4.11	7.73
$10^3 - 10^4$	147.27	71.57	6.79	13.97
α) Definition der Begriffe siehe Tabellenanhang S.146				

9. EXPERIMENTELLER TEIL

9.1 Durchführung der Flockungsversuche

9.1.1 Flockungsmedien

Die Fällungs-/Flockungsversuche wurden teils in künstlichem Abwasser (Standversuche), teils in natürlichem Abwasser (Durchlaufversuche) durchgeführt.

Künstliches Abwasser – Eisen(III)-Chlorid-Flockung

Das künstliche Abwasser wurde durch Auflösen der in Tabelle 22 angegebenen Salze (p.a.-Qualität) in bidestilliertem Wasser hergestellt. Die Zusammensetzung entspricht dem Mittel der anorganischen Vollanalyse der Biologieabläufe von zwölf baden-württembergischen Kläranlagen, die in [148] angegeben sind. Schwermetalle wurden nichtberücksichtigt.

Tabelle 22: Künstliches Abwasser – Salzeinwaagen und resultierende Konzentrationen der anorganischen Hauptkonstituenten

Salz	Einwaage in mg/l	Ion	*) Konzentration	
			in mmol/l	in mg/l
NaCl	5.3	Na ⁺	3.731816	85.794
NaHCO ₃	245.4	K ⁺	0.487002	19.042
Na ₂ SO ₄	14.6	NH ₄ ⁺	2.078168	37.494
Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	46.7	Mg ²⁺	0.867007	21.077
KCl	22.3	Ca ²⁺	1.033122	41.408
KNO ₃	19.0	Cl ⁻	2.456023	87.066
NH ₄ HCO ₃	164.3	HCO ₃ ⁻	4.988969	304.417
MgSO ₄ · 7H ₂ O	213.7	NO ₃ ⁻	0.187914	11.653
CaCl ₂ · 2H ₂ O	151.9	SO ₄ ²⁻	0.969795	93.159
		HPO ₄ ²⁻	0.262374	25.182

*) Angabe der molaren Konzentrationen auf 6 Dezimalstellen, um bei der Berechnung eine ausgeglichene Ionenbilanz zu erhalten.
pH-Wert des künstlichen Abwassers: 8.2 ± 0.1

Einige Flockungsversuche mit FeCl_3 wurden in phosphatfreiem künstlichem Abwasser durchgeführt, um eine Beeinflussung der Elimination der organischen Substanz durch die konkurrierende Phosphatflockung zu vermeiden. In diesen Fällen wurde bei der Herstellung des künstlichen Abwassers kein Na_2HPO_4 eingewogen. Bei Mellitsäure und Pyrogallol wurde der Flockungsvorgang außerdem stark durch die Erdalkalielemente beeinflusst, weshalb auch Versuche mit Ca- und Mg-freiem künstlichem Abwasser unternommen wurden. Um dabei die anionische Zusammensetzung des künstlichen Abwassers konstant zu halten, wurden CaCl_2 und MgSO_4 durch äquivalente Mengen NaCl bzw. NaSO_4 ersetzt.

Bei den Versuchsbeschreibungen wird auf die jeweilige Zusammensetzung des künstlichen Abwassers hingewiesen.

Künstliches Abwasser – Kalkfällung

Die Versuche zur Fällbarkeit organischer Stoffe durch Kalkhydrat wurden in künstlichem Abwasser mit und ohne HCO_3^- durchgeführt, um Mitfällungseffekte durch Calcitfällung studieren zu können.

Die Kalkfällungsversuche mit carbonatfreiem künstlichem Abwasser wurden zur Verhinderung von CO_2 -Absorption aus der Luft in abgedeckten Gefäßen unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Außerdem war das Fällungsmedium frei von HPO_4^{2-} und Mg^{2+} um Einflüsse dieser Ionen (Ca-Phosphat- und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Bildung) auszuschließen.

Ionenkonzentrationen des künstlichen Abwassers für Fällungsversuche mit Kalkhydrat:

- | | | | |
|-------------------|------------|----------------------|------------|
| - Na^+ | 3.5 mmol/l | - SO_4^{2-} | 1.0 mmol/l |
| - K^+ | 0.5 mmol/l | - NO_3^- | 0.5 mmol/l |
| - NH_4^+ | 1.0 mmol/l | - Cl^- | 2.5 mmol/l |
- in carbonathaltigem Wasser zusätzlich 4.5 mmol/l NaHCO_3 , was den in Abwässern anzutreffenden Carbonatkonzentrationen entspricht

Natürliches Abwasser

Für Versuche mit natürlichem Abwasser wurde jeweils Ablauf des Nachklärbeckens der Kläranlage Karlsruhe-Neureut verwendet. Beim Karlsruher Abwasser handelt es sich um ein heterogenes Abwasser mit etwa 50 % Anteil aus Industrie und Gewerbe. Die entnommenen Proben hatten DOC-Werte zwischen 16 und 50 mg/l C. Der mitgeführte Belebtschlamm

wurde durch Membranfiltration (Glasfaservorfilter SARTORIUS SM 13400, 0.45 μm -Membranfilter SARTORIUS SM 11306) bzw. bei der für die Durchlaufversuche erforderlichen größeren Probenmenge durch zentrifugieren mit der SHARPLESS-Durchlaufzentrifuge (25000 min^{-1}) entfernt, danach das Abwasser bis zum Gebrauch bei 2°C gespeichert.

Für alle Durchlaufversuche wurde Abwasser derselben Probenahme eingesetzt. Seine Phosphatkonzentration wurde zwecks besserer Vergleichbarkeit mit den in künstlichem Abwasser durchgeführten Durchlaufversuchen mit Na_2HPO_4 auf 8.13 mg/l P aufgestockt.

(Probenahme 17.8.1983, 300 l, $\text{pH} = 7.58$, Gesamtphosphat = 4.38 mg/l P , $\text{DOC} = 17.2 \text{ mg/l C}$, $\text{CSB} = 74 \text{ mg/l O}_2$)

9.1.2 Flockungsmittel

Eisen(III)-Flockungsmittellösungen

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a., MERCK, gelöst in bidestilliertem Wasser

- Standversuche: $12.50 \text{ g/l Fe} \quad \equiv \quad 60.497 \text{ g/l FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\quad \quad \quad \equiv \quad 0.2238 \text{ mol/l Fe}$
- Durchlaufversuche: $10.99 \text{ g/l Fe} \quad \equiv \quad 53.190 \text{ g/l FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\quad \quad \quad \equiv \quad 0.1968 \text{ mol/l Fe}$
 $14.65 \text{ g/l Fe} \quad \equiv \quad 70.920 \text{ g/l FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\quad \quad \quad \equiv \quad 0.2623 \text{ mol/l Fe}$

Al(III)-Flockungsmittellösung

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ p.a., MERCK, gelöst in bidestilliertem Wasser

- Standversuche: $6.04 \text{ g/l Al} \quad \equiv \quad 74.577 \text{ g/l Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
 $\quad \quad \quad \equiv \quad 0.2238 \text{ mol/l Al}$

Kalksuspension

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ p.a., MERCK, suspendiert in bidestilliertem Wasser

- Standversuche: $54.09 \text{ g/l Ca} \quad \equiv \quad 100.00 \text{ g/l Ca}(\text{OH})_2$
 $\quad \quad \quad \equiv \quad 1.3496 \text{ mol/l Ca}$

9.1.3 Versuchsdurchführung

Standversuche

Die zu fällenden organischen Substanzen wurden auf der Mikrowaage in Wägeschiffchen eingewogen, in Meßkolben (Inhalt 2l, 5l) überführt und diese mit künstlichem Abwasser zur Marke aufgefüllt. Auf diese Weise konnten Probelösungen mit genau definiertem DOC hergestellt werden. Die Maximalkonzentration der organischen Substanzen betrug dabei 20 mg/l C.

Die Untersuchungen wurden an einem Reihenrührgerät mit 7 Rührstellen durchgeführt, wobei die Rührgeschwindigkeit von 25 - 2000 min^{-1} stufenlos regelbar war und mit Hilfe des Drehzahlmeßgeräts (IKA DZM 1) eingestellt und konstant gehalten werden konnte.

In Einzelversuchen wurde mit 1500 ml, in Serienversuchen mit 250 bis 1000 ml Probevolumen gearbeitet (Probevolumen 250 ml bei beschränkt verfügbaren organischen Substanzen wie z.B. Huminsäure- und Ligninsulfonsäurepräparaten).

Nachfolgendes Schema beschreibt den Ablauf der Standversuche:

- pH-Messung in den Zuläufen
- Flockungsmittelzugabe mittels Variopipetten (Eppendorf-Pipette 100 bis 1000 μl , Finnpiquette 1000 - 5000 μl) bei einer Rührgeschwindigkeit von 250 min^{-1} . Während der Mischphase (1 min bei der Eisenflockung, 5 min bei der Kalkfällung) Einstellung des Flockungs-pH-Werts mit NaOH bzw. HCl
- Flockungsphase bei 25 min^{-1} Rührgeschwindigkeit (30 min bei Eisenflockung, 150 min bei der Kalkfällung)
- Sedimentationsphase 15 min
- pH-Messung im Überstand
- Probenentnahme aus dem Überstand und Filtration mittels Handfiltriergerät (0.45 μm -Membranfilter)
- Durchführung der analytischen Bestimmungen

Durchlaufversuche

Kontinuierliche Fällungsversuche wurden im Rahmen der Untersuchungen zur Auswirkung von Nitrilotriessigsäure auf die Phosphatflockung durchgeführt. Die dabei verwendete, in Bild 32 schematisch dargestellte Flockungsapparatur, besteht aus den Hauptteilen Mischgefäß, Flockungsgefäß und längs durchströmtem Sedimentationsgefäß.

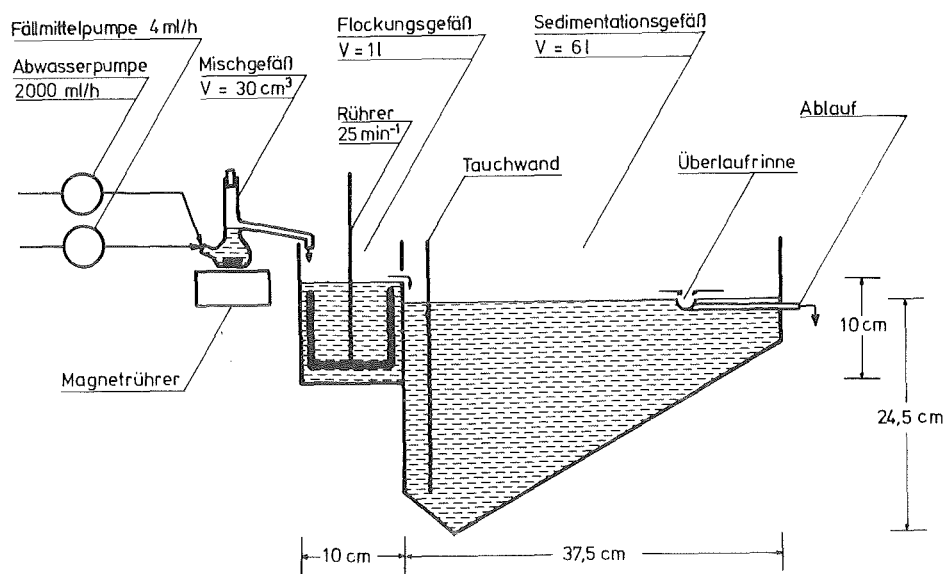


Bild 32: Flockungsapparatur für Durchlaufversuche

– Das Mischgefäß (Fällungsapparatur nach HAHN [149]) besteht aus einem Glaskolben mit seitlichen Einleitungsstutzen zur Zudosierung von Abwasser und Flockungsmittel. Die intensive Durchmischung von Abwasser und Flockungsmittel wird durch Magnetrührung erreicht. Der Überlauf in das Flockungsgefäß erfolgt durch ein leicht geneigtes Ablaufrohr. Das Mischvolumen beträgt 30 ml.

Flockungsgefäß und Sedimentationsgefäß bilden eine bauliche Einheit und sind aus Plexiglas gearbeitet.

– Das Flockungsgefäß hat eine quadratische Grundfläche mit 10 cm Kantenlänge, das Rührvolumen ist 1000 ml. Der Inhalt wurde durch einen Rührmotor mit Ankerrührer mit 25 min^{-1} langsam gerührt. Der Überlauf in das Sedimentationsgefäß erfolgt über eine Bohrung in der Gefäßwand.

- Das Sedimentationsgefäß hat ein Volumen von 6000 ml. Die zufließende Flockensuspension wird durch eine Tauchwand bis zum Beckenboden umgelenkt. Der Abfluß der Überstandslösung erfolgt über eine Überlaufrinne im hinteren Beckendrittel.

Der Abwasservolumenstrom betrug 2 l/h (CFG-Pumpe ProMinent A 1002), an Flockungsmittellösung wurden 4 ml/h zudosiert (Labordosierpumpe LDP 13A, 2-80 ml/h, SERVA-TECHNIK). Entsprechend den Volumina der Apparaturteile ergaben sich damit folgende mittlere Verweilzeiten:

- Mischgefäß: $V = 30 \text{ ml}$ Mischzeit = 54 s
- Flockungsgefäß: $V = 1000 \text{ ml}$ Flockungszeit = 30 min
- Sedimentationsgefäß: $V = 6000 \text{ ml}$ Sedimentationszeit = 3 h

Jeder Versuch dauerte 24 Stunden und wurde mit völlig entleerter Apparatur begonnen, so daß der erste Ablauf über die Überlaufrinne des Sedimentationsbeckens nach 3.5 Stunden erfolgte. Proben wurden stündlich ab der 4. Stunde entnommen, mit einer 12-stündigen Unterbrechung während der Nachtzeit (die Apparatur lief jedoch über Nacht durch). Als Vorratsbehälter für die Abwasserprobe und Auffangbehälter für den Ablauf dienten Kautexfässer, Inhalt 50 l.

Im unfiltrierten sowie 0.45 µm-membranfiltrierten Ablauf wurden bestimmt:

- Rest-Phosphorkonzentration
- Rest-Eisenkonzentration
- DOC
- pH-Wert
- Trübung
- UV-Absorption bei 254 nm

9.2 Analytische Methoden

9.2.1 Bestimmung des DOC (Dissolved Organic Carbon)

Meßgerät: UV-DOC-UNOR der Firma MAIHAK

Im UV-DOC-UNOR wird der Kohlenstoff der gelösten organischen Substanzen bei 40°C fotochemisch durch das UV-Licht einer Hg-Niederdruckdampfampe vollständig zu CO₂ oxidiert. Die im O₂-Strom ausgetriebene CO₂-Konzentration wird in einem Infrarot-Gasanalysator gemessen, der integrierte Meßwert digital angezeigt und über einen Drucker ausgegeben. Das Gerät wurde mit einem automatischen Probenwechsler für

40 Wasserproben betrieben. Der eingestellte Meßbereich bei einer Probenmenge von 0.5 ml war 0 - 20 mg/l C.

Meßgerät: Total Carbon Analyzer Model 915 mit IR-Analysator Model 865 der Firma BECKMAN

50 µl der auf pH = 2 angesäuerten und durch 10-minütiges Begasen mit Stickstoff von anorganischem Kohlenstoff befreiten Probe werden direkt in das Verbrennungsrohr eingespritzt. Bei 950°C wird der gelöste organische Kohlenstoff katalytisch zu CO₂ verbrannt, dessen Konzentration im IR-Analysator gemessen und von einem Schreiber registriert wird.

Beide DOC-Meßgeräte wurden mit Oxalsäurelösungen bekannter Konzentrationen zwischen 1 und 20 mg/l C geeicht. Die Meßgenauigkeit betrug ± 0.1 mg/l C.

Entsprechend der Definition des gelösten organischen Kohlenstoffs wurden zur DOC-Bestimmung 0.45 µm-membranfiltrierte Proben verwendet.

9.2.1 Bestimmung des COD (Chemical Oxygen Demand)

Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs beruht auf der Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe durch K₂Cr₂O₇ in schwefelsaurer Lösung. Die Reaktion wird durch Zusatz von Ag₂SO₄ katalysiert, die Oxidation von Chloridionen zu Chlor wird durch Maskierung mit HgSO₄ verhindert. Nach beendeter Oxidation wird der Überschuß an Dichromationen entweder photometrisch oder maßanalytisch mit Ammonium-Eisen(II)sulfat-Lösung bestimmt.

Automatisierte COD-Bestimmung mit dem TECHNIKON-Autoanalyser:

Abwasserproben und Reagenzien werden dem Autoanalyser vom automatischen Probenwechsler bzw. aus den Vorratsgefäßen in konstantem Mengenverhältnis zugeführt und kontinuierlich durch das aus Glasröhrchen bestehende Leitungssystem gepumpt.

Im Leitungssystem erfolgt nacheinander

- die Durchmischung der Abwasserprobe (ca. 1 ml) mit den Aufschlußreagenzien
- Aufschluß des Gemischs im Thermoblock bei 160°C
- photometrische Detektion der Abnahme der spektralen Absorption des gelben Cr(VI) bei 420 nm

Die Meßwerte wurden mit einem Schreiber aufgezeichnet und mit einem APL-Rechenprogramm ausgewertet. Die Kalibrierung erfolgte mit Oxalsäurelösungen verschiedener Konzentrationen, wobei 0.1 n Oxalsäure einem COD von 800 mg/l O₂ entspricht.

Reagens I: 0.37 g K₂Cr₂O₇ und 7.23 g Ag₂SO₄ gelöst in 1 l konzentrierter H₂SO₄ p.a.

Reagens II: 7.40 g HgSO₄ und 10 ml H₂SO₄ werden mit bidestilliertem Wasser zu 1000 ml ergänzt

Maßanalytische COD-Bestimmung [150]:

In einem Schliff-Erlenmeyerkolben, Inhalt 500 ml, wird das Gemisch aus 5 ml Abwasserprobe, 50 ml bidestilliertem Wasser und 1 g HgO vorsichtig mit 50 ml Chromschwefelsäure unterschichtet, dann nach verschließen mit einem Schliffstopfen gut durchmischt und in einem thermostatisierten Trockenschrank 2 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlung wird mit bidestilliertem Wasser auf ca. 350 ml verdünnt, mit 2 - 3 Tropfen Ferroin-Indikatorlösung versetzt und mit Ammonium-Eisen(II)sulfat-Lösung bis zum Farbumschlag von gelb-grün über blaugrün nach rötlich-braun titriert. Parallel zu jeder Bestimmungsserie werden zwei Blindproben in der gleichen Weise behandelt.

Die Methode eignet sich bei den beschriebenen Verdünnungsverhältnissen für COD-Bestimmungen im Bereich von 50 - 200 mg/l O₂.

$$\text{Auswertungsgleichung: } \text{COD} = \frac{(a - b) \times F \times n \times 8 \times 1000}{V}$$

- COD - chemischer Sauerstoffbedarf in mg/l O₂
- a - Verbrauch an Ammonium-Eisen(II)sulfat-Lösung in ml für Blindwert
- b - Verbrauch an Ammonium-Eisen(II)sulfat-Lösung in ml für Probe
- F - Titerfaktor der Ammonium-Eisen(II)sulfat-Lösung
- n - Normalität der Ammonium-Eisen(II)sulfat-Lösung
- V - Probevolumen in ml

Chromschwefelsäure:

0.4 g $K_2Cr_2O_7$ und 8 g Ag_2SO_4 gelöst in 1 l konzentrierter H_2SO_4 p.a. (0.008 n an $Cr_2O_7^{2-}$)

Ammonium-Eisen(II)sulfat-Lösung:

9.8 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 2 ml konzentrierte H_2SO_4 p.a. werden mit bidestilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt (0.025 n an Fe^{2+}). Der Titer der Lösung ist nicht konstant und muß vor jeder Meßserie durch Titration mit $KMnO_4$ -Lösung neu bestimmt werden.

Ferroin-Indikatorlösung:

1.485 g 1.10-Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2 \cdot 6H_2O$ und 0.695 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml ergänzt

9.2.3 Phosphatbestimmung

Meßgerät: UVIKON 810 Spectrophotometer der Firma KONTRON

Die Phosphatbestimmung erfolgte nach der von ROBERTSON [151] beschriebenen photometrischen Schnellmethode auf Basis der Molybdaenblau-Reaktion:

Eine von der P-Konzentration abhängende Probenmenge + 10 ml Säure-Molybdat-Reagens + 2 ml Reduktionsreagens werden im Meßkolben mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml ergänzt. Frühestens nach 15 und spätestens nach 60 Minuten Reaktionszeit wird das spektrale Absorptionsmaß bei der Wellenlänge 700 nm bestimmt.

In natürlichem Abwasser auftretende Störungen der Molybdaenblau-Farb-reaktion durch organische Wasserinhaltsstoffe wurden durch folgende Vorbehandlung der Proben beseitigt:

10 ml Probelösung + 1 ml HNO_3 conc. + 50 μ l Perhydrol (30 %iges H_2O_2) wurden in einem Meßkolben, Inhalt 100 ml, 30 min zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde dann wie oben beschrieben weiterbehandelt. Nicht verkochtes H_2O_2 stört die Bestimmung nicht, die Meßwerte blieben über 24 Stunden konstant.

Bezogener spektraler Absorptionskoeffizient: $\kappa(700) = 1647.6 \text{ m}^2/\text{mol}$

Nachweisgrenze: 4 μ g/l P bei 10 ml Probevolumen und 5 cm-Küvetten

$$\text{Auswertungsgleichung: } c(\text{P}) = \frac{A(700) \times M(\text{P}) \times 100}{\kappa(700) \times d \times v}$$

- $c(\text{P})$ - Phosphorkonzentration im Ablauf in g/m^3 bzw. mg/l
 $A(700)$ - spektrales Absorptionsmaß bei $\lambda = 700 \text{ nm}$
 $\kappa(700)$ - bezogener spektraler Absorptionskoeffizient in m^2/mol bei $\lambda = 700 \text{ nm}$
 d - Küvettschichtdicke in m
 $M(\text{P})$ - molare Masse von $\text{P} = 30.97 \text{ g/mol}$
 v - ml einpipettiertes Probenvolumen

Säure-Molybdat-Reagens:

9.15 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 191 ml HNO_3 , conc. werden mit bidestilliertem Wasser zu 1000 ml Lösung ergänzt.

Reduktionsreagens:

0.375 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, 20.96 g Na_2SO_3 , 34.925 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ werden mit bidestilliertem Wasser zu 500 ml Lösung ergänzt.

9.2.4 Eisenbestimmung

Meßgerät: PU 8800 UV/VIS-Spectrophotometer der Firma PYE UNICAM

Der Resteisengehalt in Filtrat und Überstand geflockter Lösungen wurde kolorimetrisch mit 2,2'-Dipyridyl nach MOSS und MELLON [152] ermittelt:

Probelösung + 5 ml Reduktionsreagens + 20 ml Pufferlösung + 10 ml 0.1 %ige 2,2'-Dipyridyl-Lösung werden im Meßkolben mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Nach 24 Stunden Wartezeit wird die Rotfärbung des $\text{Fe}(\text{II})(\text{Dipyridyl})_3$ -Komplexes beim Absorptionsmaximum 522 nm gegen eine auf gleiche Weise behandelte Blindprobe photometriert.

Bezogener spektraler Absorptionskoeffizient: $\kappa(522) = 865.7 \text{ m}^2/\text{mol}$

Nachweisgrenze: 10 $\mu\text{g/l}$ Fe bei 10 ml Probevolumen und 5 cm-Küvetten

$$\text{Auswertungsgleichung: } c(\text{Fe}) = \frac{A(522) \times M(\text{Fe}) \times 100}{\kappa(522) \times d \times v}$$

- $c(\text{Fe})$ - Eisenkonzentration im Ablauf in g/m^3 bzw. mg/l
 $A(522)$ - spektrales Absorptionsmaß bei $\lambda = 522 \text{ nm}$
 $\kappa(522)$ - bezogener spektraler Absorptionskoeffizient in m^2/mol bei $\lambda = 522 \text{ nm}$
 d - Küvettenschichtdicke in m
 $M(\text{Fe})$ - molare Masse von Fe = 55.85 g/mol
 v - ml einpipettiertes Probenvolumen

Reduktionsreagens: 10 %ige $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung in bidestilliertem Wasser

Puffer pH = 4: TITRISOL - Citrat/Salzsäure, MERCK

Dipyridyl-Lösung: 1 g/l 2,2'-Dipyridyl in bidestilliertem Wasser

9.2.5 pH-Messung

Meßgerät: pH-Meter PORTAMESS 902 der Firma KNICK, Glas-Kalomelelektrode; Eichung mit Eichpuffern pH = 6.88 und 4.66, MERCK

9.2.6 Trübungsmessung

Meßgerät: Laboratory Turbidimeter Model 151 der Firma MONITEK

In diesem Gerät wird zur Bestimmung der Trübung die Intensität des vorwärtsgestreuten Lichts gemessen (Meßwinkel 180°). Die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ist 500 nm. Die Eichung wurde mit einer 19 ppm Kieselgur äquivalenten Latex-Suspension vorgenommen. Für die Umrechnung der gemessenen Trübung in die nach DIN 38404 [153] übliche Formazin-Trübungseinheit (TE/F) besteht folgender Zusammenhang [154]:

2.8 ppm Kieselgur \equiv 1 TE/F

9.3 Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate

9.3.1 Herstellung der Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate

Die Säurepräparate wurden nach folgendem Aufarbeitungsschema hergestellt: - Filtration - Gefrieranreicherung - ALAMIN-Extraktion - NaOH-Rückextraktion - Kationenaustausch - Diafiltration - Gefrier-trocknung der Diafiltrations-Retentate.

Huminsäure wurde aus Wasser des Hohlohsees (ein Hochmoorsee im Nord-schwarzwald) isoliert. Ligninsulfonsäure stand als technisches Natriumligninsulfonat der Firma ROTH zur Verfügung, so daß Filtra-tions- und Gefrieranreicherungsstufe entfielen und die ALAMIN-Ex-traktion in kleinerem Maßstab mit einer gesättigten Ligninsulfon-säurelösung vorgenommen werden konnte.

Filtration

Das durch seinen Huminstoffgehalt braun gefärbte Hohlohseewasser wurde noch am Tag der Probenahme (September 1981) durch 0.45 µm-Mem-branfilter (SARTORIUS SM 11306) und Glasmattenvorfilter (SARTORIUS SM 13400) bei 4 - 4.5 bar N₂ druckfiltriert.

Hohlohseewasser nach Filtration : pH = 4.2
 DOC = 12.7 mg/l C

Gefrieranreicherung

Die sehr schonende Technik des Aufkonzentrierens gelöster organischer Substanzen durch Ausfrieren des Lösungsmittels Wasser wurde von SHAPIRO [155] eingeführt. Durch Einschluß organischer Substanz in das Eis kann es zu DOC-Verlusten kommen, die jedoch durch sehr langsames Ausfrieren unter 5 % gehalten werden können [156]. Der überwiegende Anteil (ca. 75%) des eingeschlossenen DOC besitzt eine molare Masse < 1000 g/mol [143], so daß also im Konzentrat die hochmolekularen Huminsäuren stärker angereichert werden.

In einer Gefrieranreicherungsapparatur (Bild 33), bestehend aus einem zylindrischen Edelstahlbehälter mit Rührwerk und Kryostat, wurden 180 l des Hohlohseewassers bei -8°C etwa 5 Tage intensiv gerührt, bis ein Konzentratvolumen von 45 l erreicht war.

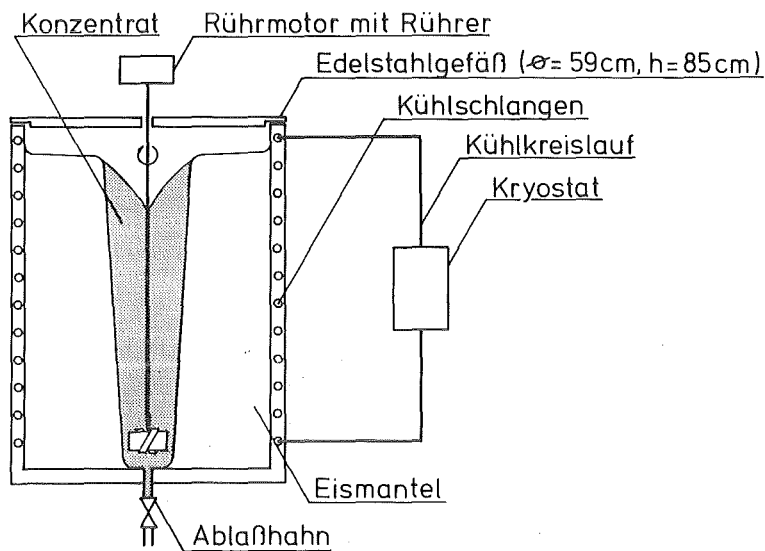


Bild 33: Schema der Gefrieranreicherungsapparatur

Extraktion mit ALAMIN/Chloroform

Die Extraktion von wässrigen Huminsäure- bzw. Ligninsulfonsäure-Konzentraten mit ALAMIN (Handelsnamen des technischen Trioctylamins der Firma GENERAL HILLS) beruht auf der Bildung von Trioctylaminsalzen der organischen Säuren, die in Chloroform sehr gut und in Wasser schlecht löslich sind. Das Verfahren wurde von EBERLE et al. entwickelt [157,158].

Die Huminsäure-Extraktion wurde in einem mit Paddelrührer bestückten Glasrundkolben mit Ablaß, Inhalt 50 l, durchgeführt. Als Extraktant diente eine 10 Vol.-%ige Lösung von ALAMIN in Chloroform, die mit HCl ($c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/l}$) zu etwa 50% neutralisiert war. Der Extraktionsvorgang umfaßte im einzelnen die folgenden Schritte:

- Vorextraktion mit 1 l CHCl_3 , zur Entfernung extrahierbarer nicht-acider organischer Wasserinhaltsstoffe (z.B. Wachse) und Sättigung der wässrigen Phase mit CHCl_3 .
- Einstellung des optimalen Extraktions-pH-Wertes ($\text{pH} = 3.5 - 4$) mit HCl conc. (vor der 1. Extraktion entfiel die pH-Einstellung, da das Gefrieranreicherungskonzentrat bereits $\text{pH} = 3.5$ hatte) vor der 1. Extraktion die pH-Einstellung entfiel)
- Extraktion mit 1 l ALAMIN/Chloroform unter 1-stündigem intensivem Rühren, nach Phasentrennung Filtration der organischen Extrakte über eine G4-Glasfritte. Zweimalige Wiederholung des Extraktionsschritts mit 1 l bzw. 0.5 l des Extraktanten.

Rückextraktion mit Natronlauge

Die organischen Säuren gehen bei pH-Werten > 11 quantitativ in die wässrige Phase über. Die schwarzbraunen ALAMIN/Chloroform-Extrakte wurden im Schütteltrichter, Inhalt 2 l, bis zur Farblosigkeit mehrmals mit 100 ml NaOH ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$) extrahiert. Die ALAMIN/ CHCl_3 -Reste im NaOH-Rückextrakt wurden am Rotationsverdampfer bei 30°C und Wasserstrahlpumpendruck (0.025 bar) abgezogen.

Kationenaustausch

Der Kationenaustausch überführt die Natrium-Salze der organischen Säuren in die freie Säure.

- Harz: DOWEX 50W X12 (50 - 100 mesh), H^+ -Form
- Glassäulen (\varnothing 5 cm, Füllhöhe 50 cm, Tropfgeschwindigkeit 1 Tr./s)
Das NaOH-Rückextrakt wurde auf die mit HCl ($c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/l}$) regenerierten und mit bidestilliertem Wasser neutral gewaschenen Kationenaustauschersäulen gegeben und mit bidestilliertem Wasser eluiert.

Diafiltration

Bei der Fraktionierung der organischen Säuren in verschiedene Molmassenbereiche wurden die von KNOBEL [159] vorgeschlagenen optimalen Arbeitsbedingungen angewendet (Stickstoff-Druck = 4 bar, Rührdrehzahl $\approx 570 \text{ min}^{-1}$, Anfangs-pH = 1). Für die Versuche wurden Diafiltrationsrührzellen und Membranen der Firma AMICON verwendet. In Tabelle 23 sind die benutzten Membrantypen zusammengestellt.

Tabelle 23: Nominelle Trenngrenzen und Durchflußraten von Wasser für DIAFLO-Membranen [160]

Membrantyp	Nominelle Trenngrenze molare Masse in g/mol	Durchfluß bei 3.8 bar ml/cm ² min
PM10	10000	1.0 - 4.0
UM2	1000	0.04 - 0.08
UM05	500	0.02 - 0.04

Die Diafiltrationsapparatur wurde sowohl zum Aufkonzentrieren als auch zum Dialysieren des Kationenaustauschereluats bzw. der Diafiltrate eingesetzt, wobei im ersten Fall das Vorratsgefäß mit Eluat bzw. Diafiltrat und im zweiten Fall mit bidestilliertem Wasser gefüllt war. Die Retentate enthielten die gelösten organischen Säuren mit folgenden molaren Massen:

- Huminsäure: M = 500 - 1000 g/mol, 1000 - 10000 g/mol,
> 10000 g/mol
- Ligninsulfonsäure: M = 1000 - 10000 g/mol, > 10000 g/mol

Gefriertrocknung

Die Diafiltrationsretentate wurden in Rundkolben, Inhalt 1 l, am Rotationsverdampfer auf ca. 400 ml eingeeengt, anschließend an dem Gefriertrocknungsgerät GAMMA I A der Firma CHRIST bei -60°C eingefroren und durch Anlegen eines Hochvakuums die Eismatrix absublimiert. Bis zur vollständigen Trocknung wurden dann die Präparate im Exsiccator über P₂O₅/KOH bei Ölpumpenvakuum (2.5×10^{-5} bar) aufbewahrt.

9.3.2 Titration der Huminsäure- und Ligninsulfonsäure-Präparate und Auswertung der Titrationsdaten

Die Säuredissoziation von hochmolekularen Gewässerinhaltsstoffen ist Gegenstand der Untersuchungen von ACKERMANN [143].

Die bei der Titration der Säurepräparate verwendete Titrationsapparatur der Firma METTLER, bestehend aus einem geschlossenen thermostatisierbaren Titrationsgefäß mit Glaselektrode und Propellerrührer, Motorbürette zur NaOH-Dosierung und einer Steuereinheit mit Registrierung sowie die Durchführung der Titrationsversuche ist dort eingehend beschrieben.

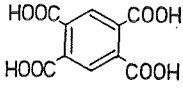
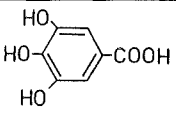
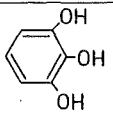
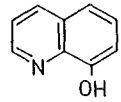
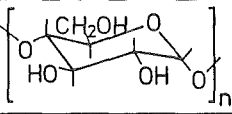
Zur Berechnung der Dissoziationskonstanten wurden die Titrationsdaten nach dem Säuredissoziationsmodell von EBERLE und FEUERSTEIN [147] ausgewertet, wobei die Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren als "Pseudomischung" mehrerer einbasiger Säuren betrachtet werden. Es zeigte sich, daß mit der Annahme von 5 pK-Werten der beste Angleich an die experimentellen Daten erreicht wird.

10. TABELLENANHANG

Tabelle A1	Strukturformeln der auf Flockbarkeit untersuchten organischen Verbindungen
Tabelle A2	Protonierungskonstanten organischer Liganden
Tabelle A3	Hydrolysekonstanten des Eisen(III)
Tabelle A4	Flockung von Biologieablauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut
Tabelle A5	pH-Abhängigkeit der Flockung von Biologieablauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut mit Eisen(III)-Chlorid
Tabelle A6	pH-Abhängigkeit der Flockung von Huminsäure
Tabelle A7	pH-Abhängigkeit der Flockung von Ligninsulfonsäure
Tabelle A8	pH-Abhängigkeit der Flockung von niedermolekularen organischen Substanzen
Tabelle A9	Flockungsverhalten von Huminsäure-Hohlohsee
Tabelle A10	Flockungsverhalten von Ligninsulfonsäure-ROTH
Tabelle A11	Flockungsverhalten von Nitrilotriessigsäure
Tabelle A12	Flockungsverhalten von Diethylentriaminpentaessigsäure
Tabelle A13	Flockungsverhalten von Mellitsäure
Tabelle A14	Flockungsverhalten von Pyrogallol
Tabelle A15	Auswirkung von H ₃ NTA auf die Phosphatflockung mit Eisen(III)-Chlorid in Standversuchen

Tabelle A16	Angleichsrechnung für die Verminderung der Phosphat-Elimination durch H_3NTA
Tabelle A17	Berechnungen für die grafische Auswertung der Flockungsergebnisse nach dem P-Flockungsmodell
Tabelle A18	Auswirkung von H_3NTA auf die Phosphatflockung mit Aluminiumsulfat in Standversuchen
Tabelle A19	Mittelwerte der Ablaufanalysen der Durchlaufversuche mit Eisen(III)-Chlorid
Tabelle A20	Elementaranalysen von Huminsäure-Hohlohsee und Ligninsulfonsäure-ROTH
Tabelle A21	pK-Wert-Spektren von Huminsäure-Hohlohsee und Ligninsulfonsäure-ROTH
Tabelle A22	Mittlere molare Masse, mittlere molare Kohlenstoffmasse, mittlere spezifische Stoffmenge und C-bezogene Stoffmenge der HSH- und LSR-Äquivalentteilchen

Tabelle A1: Strukturformeln der auf Flockbarkeit untersuchten organischen Verbindungen

Organische Substanz	Strukturformel
Gluconsäure	$\text{HOH}_2\text{C}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$
Pyromellitsäure	
Mellitsäure	$\text{C}_6(\text{COOH})_6$
Gallussäure	
Pyrogallol	
8-Hydroxychinolin	
NTA	$\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$
EDTA	$(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
DTPA	$\text{HOCH}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_2$
Amylose	
Polyacrylsäure $M = 5 \times 10^5 - 10^6$	$(\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}})_n$
Ligninsulfonsäure $M > 10000$	keine einheitliche Struktur, siehe Kapitel 8.2.2
Huminsäure $M > 10000$	keine einheitliche Struktur, siehe Kapitel 8.2.1
Essigsäure	CH_3COOH
Capronsäure	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
Bernsteinsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
Adipinsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
Äpfelsäure	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$
Citronensäure	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Benzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Fortsetzung Tabelle A1:

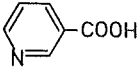
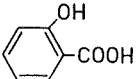
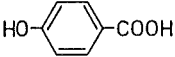
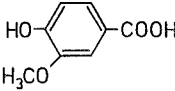
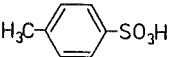
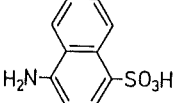
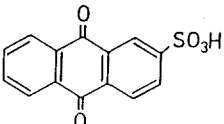
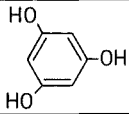

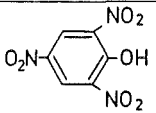
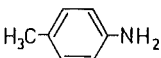
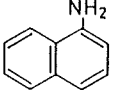
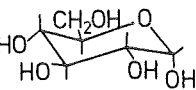
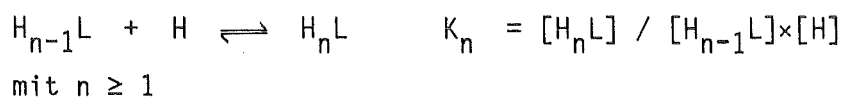
Nicotinsäure	
Salicylsäure	
p-Hydroxybenzoes.	
Vanillinsäure	
Glycin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Glutaminsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
p-Toluolsulfonsäure	
Naphthionsäure	
Anthrachinon-2-sulfonsäure	
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Phloroglucin	
p-Nitro-Phenol	
Pikrinsäure	
Triethanolamin	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$
p-Toluidin	
α -Naphthylamin	
D-Glucose	
Polyethylenglykol	$(-\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Tabelle A2: Protonierungskonstanten organischer Liganden [72,73]
gültig für T = 25°C, $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$
(DTPA, NTA und EDTA (20;0.1))

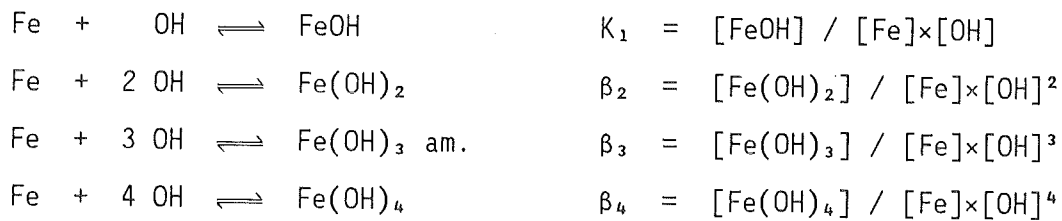
allgemeine Definition der Konstanten:



Org. Substanz, Symbol	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	lg K ₅
Gallussäure, H ₄ L	11.30	10.05	8.54	4.44	
8-Hydroxychinolin, HL	9.66	4.99			
DTPA, H ₅ L	10.55	8.59	4.30	2.66	1.82
NTA, H ₃ L	9.71	2.48	1.8	0.8	
EDTA, H ₄ L	10.24	6.16	2.66	2.0	1.5
Bernsteinsäure, H ₂ L	5.24	4.00			
Citronensäure, H ₃ L	5.69	4.35	2.87		
Äpfelsäure, H ₂ L	4.71	3.24			
Salicylsäure, H ₂ L	13.40	2.81			
Benzoessäure, HL	4.00				
Essigsäure, HL	4.56				
Glycin, HL	9.57	2.36			
Glutaminsäure, H ₂ L	9.59	4.20	2.18		
Phenol, HL	9.82				
p-Nitro-Phenol, HL	6.90				

Tabelle A3: Hydrolysekonstanten des Eisen(III) [31]
gültig für T = 25°C, $\mu = 0.1 \text{ mol/l}$

K_n – sukzessive Konstanten
 β_n – kumulative Konstanten



(Ladungen sind nicht berücksichtigt)

$$\begin{array}{ll} & \lg K_1 = 11.81 \\ \lg \beta_2 = 22.3 & \lg K_2 = 10.49 \\ \lg \beta_3 = 38.8 & \lg K_3 = 16.5 \\ \lg \beta_4 = 34.4 & \lg K_4 = -4.4 \end{array}$$

Berechnung von α_{Fe} :

$$\alpha_{\text{Fe}} = 1 + K_{\text{W}} K_1 / [\text{H}] + K_{\text{W}}^2 K_1 K_2 / [\text{H}]^2 + K_{\text{W}}^3 K_1 K_2 K_3 / [\text{H}]^3 + K_{\text{W}}^4 K_1 K_2 K_3 K_4 / [\text{H}]^4$$

Tabelle A4: Flockung von 0.45µm-membranfiltriertem Biologieablauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut mit FeCl₃ und Ca(OH)₂

DOC₀ = 35.4 mg/l C

pH₀ = 7.42

EISENFLOCKUNG					
c(Fe) mg/l Fe	$\frac{\text{mg Fe}}{\text{mg C}}$	pH	DOC mg/l C	C-Elim. in %	ΔDOC c(Fe) ₀
100	2.82	6.10	25.9	26.8	0.095
75	2.12	6.28	26.3	25.7	0.121
62.5	1.77	6.44	27.1	23.4	0.133
50	1.41	6.53	27.6	22.0	0.156
37.5	1.06	6.75	28.8	18.6	0.176
25	0.71	6.93	30.2	14.7	0.208
12.5	0.35	7.13	32.2	9.0	0.256

KALKFÄLLUNG					
c(Ca) mg/l Ca	$\frac{\text{mg Ca}}{\text{mg C}}$	pH	DOC mg/l C	C-Elim. in %	ΔDOC c(Ca) ₀
400	11.30	11.63	28.6	19.2	0.017
300	8.47	10.76	29.6	16.4	0.019
250	7.06	9.81	30.0	15.3	0.022
200	5.65	9.44	30.8	13.0	0.023
150	4.24	9.22	31.3	11.6	0.027
100	2.82	9.05	32.1	9.3	0.033
50	1.41	8.76	33.0	6.8	0.048

Tabelle A5: pH-Abhängigkeit der Flockung von Biologieablauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut mit Eisen(III)-Chlorid

DOC₀ = 26.5 mg/l C

pH₀ = 7.35

c(Fe)₀ = 75 mg/l Fe

β = 2.83 mg Fe/mg C

EISENFLOCKUNG			
pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	ΔDOC c(Fe) ₀
2.93	19.4	26.8	0.095
3.75	15.0	43.4	0.153
4.50	14.3	46.0	0.163
5.02	14.8	44.2	0.156
6.07	18.1	31.7	0.112
6.27	18.9	28.7	0.101
6.99	20.5	22.6	0.080
7.98	21.9	17.4	0.061

Die Beurteilung der Flockungsreaktionen nach Größe und Sedimentierbarkeit der gebildeten Flocken, erfolgt in den nachstehenden Tabellen durch Angabe von Symbolen hinter den Zahlenwerten für die Eliminationsraten:

- ++ voluminöse, sehr gut sedimentierende Flocken
- + feinflockiger Niederschlag, langsame Sedimentation
- + - Trübung, keine Niederschlagsbildung
- klare Lösung

Tabelle A6: pH-Abhängigkeit der Flockung von Huminsäure
 DOC₀ = 20 mg/l C

HUMINSÄURE - HOHLOHSEE molare Masse > 10000							
Flockungsmittelkonzentration c(Fe) ₀							
50 mg/l Fe		30 mg/l Fe		15 mg/l Fe		6 mg/l Fe	
pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %
3.82	98.5 ++	4.04	97.0 ++	3.95	93.5 ++	3.97	25.5 +
4.97	98.0 ++	5.08	97.0 ++	5.10	46.0 +-	5.13	10.0 +-
6.03	98.5 ++	6.00	93.5 ++	6.03	34.0 +-	6.06	7.5 +-
6.35	98.5 ++	6.65	88.0 +				
6.80	98.0 ++	6.95	89.0 +	7.05	28.0 +-	7.01	4.0 +-
7.98	96.5 ++	8.00	81.5 +	7.98	12.0 +-	7.97	1.0 -
9.04	94.0 ++	8.95	73.5 +	9.05	10.5 +-	9.07	0.0 -

HUMINSÄURE - HOHLOHSEE M = 1000 - 10000							
Flockungsmittelkonzentration c(Fe) ₀							
50 mg/l Fe		30 mg/l Fe		15 mg/l Fe		6 mg/l Fe	
pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %
3.85	94.0 ++	3.98	95.0 ++	3.03	75.0 ++	3.02	50.0 ++
5.00	95.0 ++	4.99	93.0 ++	4.12	82.5 ++	4.03	12.0 +-
5.99	89.5 ++	6.00	70.5 +	5.05	12.5 +-	5.05	8.5 +-
6.35	80.0 ++	6.69	73.0 +	6.03	10.5 +-	6.03	6.5 +-
7.00	80.5 ++	7.05	62.0 +	7.04	6.5 +-	6.99	1.5 -
7.85	73.5 ++	7.98	61.0 ++	8.00	4.0 +-	8.04	2.5 +-
8.93	68.0 ++	8.97	60.0 ++	9.02	6.5 +-	8.98	4.5 +-

Fortsetzung Tabelle A6:

H U M I N S Ä U R E - HOHLOHSEE M = 500 - 1000					
Flockungsmittelkonzentration c(Fe) ₀					
50 mg/1 Fe		30 mg/1 Fe		15 mg/1 Fe	
pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %
2.96	85.5 ++	2.99	82.5 ++	3.05	69.5 ++
3.80	93.5 ++	3.92	91.5 ++	4.01	78.5 ++
4.99	93.0 ++	5.01	88.5 ++	5.01	8.5 +-
5.98	85.0 ++	6.02	66.0 +	6.02	6.0 +-
6.97	72.5 ++	7.01	51.5 +	7.00	1.5 -
7.90	62.5 ++	8.01	52.5 ++	7.99	11.5 +-
8.96	55.5 ++	8.97	53.5 ++	9.01	12.5 +-

Tabelle A7: pH-Abhängigkeit der Flockung von Ligninsulfonsäure
DOC₀ = 20 mg/1 C

L I G N I N S U L F O N S Ä U R E M > 10000					
Flockungsmittelkonzentration c(Fe) ₀					
50 mg/1 Fe		30 mg/1 Fe		15 mg/1 Fe	
pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %
2.90	93.5 ++	2.98	92.0 ++	3.00	37.0 +-
3.90	94.5 ++	3.92	94.5 ++	3.90	92.0 +
4.98	95.5 ++	5.02	94.5 ++	4.95	67.5 +-
6.07	94.0 ++	6.02	93.5 ++	6.00	47.5 +-
7.00	91.5 ++	7.03	88.5 ++	7.00	37.0 +-
7.91	87.5 ++	8.00	86.0 ++	8.02	25.0 +-
9.00	86.5 ++	9.00	86.5 ++	9.05	30.5 +-

L I G N I N S U L F O N S Ä U R E M = 10 ³ - 10 ⁴					
Flockungsmittelkonzentration c(Fe) ₀					
50 mg/1 Fe		30 mg/1 Fe		15 mg/1 Fe	
pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %
2.93	76.0 ++	2.96	57.5 +	2.97	31.5 +
3.94	78.0 ++	3.94	68.5 ++	3.96	53.0 ++
4.97	80.0 ++	5.03	66.0 ++	5.02	25.5 +-
5.99	69.0 ++	6.00	64.0 ++	6.01	13.0 +-
7.00	56.5 ++	7.04	43.0 ++	7.02	17.5 +-
7.95	51.0 ++	8.00	37.5 ++	8.00	20.0 +-
8.96	51.0 ++	9.02	39.0 ++	9.02	27.0 ++

Tabelle A8: pH-Abhängigkeit der Flockung von niedermolekularen organischen Substanzen

DOC₀ = 20 mg/l C

M E L L I T S Ä U R E							
Flockungsmittelkonzentration c(Fe) ₀							
50 mg/l Fe		30 mg/l Fe		15 mg/l Fe		6 mg/l Fe	
pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %
3.00	98.0 ++	2.97	94.0 ++	2.93	52.0 ++	2.99	19.0 +
3.94	98.0 ++	4.06	90.0 ++	3.96	54.0 ++	4.03	26.0 +
4.90	97.5 ++	5.05	84.0 ++	5.00	47.0 ++	5.04	24.5 +
6.00	96.5 ++	6.03	74.0 ++	6.01	39.5 +	6.03	22.5 +
6.96	91.0 ++	7.00	67.0 ++	7.06	35.0 +	6.99	20.0 +
7.85	81.5 ++	7.97	57.5 ++	7.96	31.0 +	8.03	17.0 +
8.93	71.0 ++	8.98	48.0 ++	9.02	28.5 +	9.08	16.0 +

P Y R O G A L L O L							
Flockungsmittelkonzentration c(Fe) ₀							
50 mg/l Fe		30 mg/l Fe		15 mg/l Fe		6 mg/l Fe	
pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %	pH	C-Elim. in %
3.02	61.5 +	2.97	57.5 ++	2.93	48.5 +	2.95	39.5 +
4.07	92.0 +	4.25	88.5 ++	4.15	72.0 ++	3.93	55.0 +
5.15	95.5 ++	5.02	95.0 ++	4.98	82.0 ++	5.00	71.0 +-
6.00	93.5 ++	6.02	91.0 ++	6.00	82.5 +	6.00	73.5 +-
7.04	89.5 +	7.02	84.0 +	7.00	80.0 +-	7.02	69.0 +-
7.99	81.5 +	7.91	80.0 +	7.85	74.5 +-	7.93	68.0 +-
8.94	78.5 +	8.97	69.5 ++	8.97	74.0 +-	9.00	68.0 +-

N T A	
c(Fe) ₀	
100 mg/l Fe	
pH	C-Elim. in %
3.75	31.5 ++
5.05	62.5 ++
6.03	58.0 ++
6.97	47.0 ++
7.73	23.0 ++

Tabelle A9: Flockungsverhalten von Huminsäure-Hohlohsee

DOC₀ = 20 mg/l C

H U M I N S Ä U R E M > 10000				
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
50	2.5	4.90	0.4	98.0 ++
40	2.0	5.00	0.5	97.5 ++
30	1.5	5.03	0.4	98.0 ++
20	1.0	5.02	1.5	92.5 +
15	0.75	5.10	10.8	46.0 +-
10	0.50	5.04	17.3	13.5 +-
5	0.25	5.06	18.0	10.0 +-
1	0.05	4.99	18.4	8.0 -

H U M I N S Ä U R E M = 1000 - 10000				
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
50	2.5	4.98	0.9	95.5 ++
40	2.0	5.00	1.1	94.5 ++
30	1.5	5.04	2.0	90.0 +-
20	1.0	5.03	16.1	19.5 +-
15	0.75	5.05	17.5	12.5 +-
10	0.50	5.04	18.0	10.0 +-
5	0.25	4.99	18.1	9.5 +-
1	0.05	5.00	18.6	7.0 -

H U M I N S Ä U R E M = 500 - 1000				
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
50	2.5	5.00	1.4	93.0 ++
40	2.0	5.02	1.6	92.0 ++
30	1.5	4.93	2.4	88.0 ++
20	1.0	5.03	13.3	33.5 +-
15	0.75	5.01	18.3	8.5 +-
10	0.50	5.04	18.6	7.0 +-
5	0.25	5.04	18.9	5.5 +-
1	0.05	5.05	19.4	3.0 -

Tabelle A10: Flockungsverhalten von Ligninsulfonsäure-ROTH

DOC₀ = 20 mg/l C

L I G N I N S U L F O N S . M > 10000				
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
50	2.5	4.95	1.1	94.5 ++
40	2.0	4.93	1.3	93.5 ++
30	1.5	5.01	1.4	93.0 ++
20	1.0	4.93	1.9	90.5 ++
15	0.75	4.95	6.5	67.5 +-
10	0.50	5.05	16.9	15.5 +-
5	0.25	5.00	19.0	5.0 +-
1	0.05	5.01	19.3	3.5 -

L I G N I N S U L F O N S . M = 10 ³ -10 ⁴				
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
50	2.5	5.02	4.4	78.0 ++
40	2.0	4.93	5.3	73.5 ++
30	1.5	4.92	6.8	66.0 ++
20	1.0	5.01	8.8	56.0 ++
15	0.75	5.02	14.9	25.5 +-
10	0.50	4.99	19.4	3.0 +-
5	0.25	4.97	19.6	2.0 -
1	0.05	5.02	19.7	1.5 -

Tabelle A11: Flockungsverhalten von Nitriлотriessigsäure

NITRILOTRIESSIGSÄURE		DOC ₀ = 20 mg/l C					
		KAW mit Ca und Mg			KAW ohne Ca und Mg		
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
200	10.0				4.90	2.5	87.5 ++
150	7.5				4.94	4.3	78.5 ++
125	6.25	4.97	5.2	74.0 ++	5.10	5.6	72.0 ++
100	5.0	5.00	7.1	64.5 ++	5.07	7.2	64.0 ++
75	3.75	5.07	9.1	54.5 ++	5.05	8.7	56.5 ++
50	2.5	5.05	12.5	37.5 ++	5.05	12.0	40.0 ++
25	1.25	5.08	16.6	17.0 ++	5.01	15.8	21.0 ++

NITRILOTRIESSIGSÄURE		DOC ₀ = 10 mg/l C					
		KAW mit Ca und Mg			KAW ohne Ca und Mg		
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
100	10.0				5.00	1.6	84.0 ++
75	7.5				5.01	2.5	75.0 ++
62.5	6.25	5.05	3.4	66.0 ++	5.05	3.1	69.0 ++
50	5.0	5.03	4.3	57.0 ++	5.02	4.0	60.0 ++
37.5	3.75	5.03	5.4	46.0 ++	5.00	5.3	47.0 ++
25	2.5	5.04	6.6	34.0 ++	4.95	6.6	34.0 ++
12.5	1.25	5.05	8.2	18.0 ++	5.03	8.8	12.0 ++

Tabelle A12: Flockungsverhalten von Diethylentriaminpentaessigsäure

D T P A DOC ₀ = 20 mg/l C KAW ohne Ca und Mg				
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
125	6.25	5.03	4.3	78.5 ++
100	5.0	5.02	5.3	73.5 ++
75	3.75	5.02	7.3	63.5 ++
50	2.5	5.10	10.4	48.0 ++
25	1.25	5.02	15.0	25.0 ++
10	0.5	5.09	18.5	7.5 ++
5	0.25	5.05	19.2	4.0 ++

D T P A DOC ₀ = 10 mg/l C KAW ohne Ca und Mg				
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
75	7.5	5.11	2.5	75.0 ++
62.5	6.25	5.17	3.1	69.0 ++
50	5.0	5.14	3.7	63.0 ++
37.5	3.75	5.11	4.5	55.0 ++
25	2.5	5.05	5.8	42.0 ++
12.5	1.25	5.11	7.3	27.0 ++
5	0.5	5.11	8.3	17.0 ++

Tabelle A13: Flockungsverhalten von Mellitsäure

M E L L I T S Ä U R E		DOC ₀ = 20 mg/l C					
		KAW mit Ca und Mg			KAW ohne Ca und Mg		
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
50	2.5	4.97	0.2	99.0 ++	5.00	10.3	48.5 +-
40	2.0	5.03	0.5	97.5 ++	5.04	13.2	34.0 +-
30	1.5	5.04	2.4	88.0 ++	5.08	16.9	15.5 +-
20	1.0	5.04	6.5	67.5 ++	5.04	18.2	9.0 +-
10	0.5	4.98	12.5	37.5 +	5.07	19.5	2.5 +-
5	0.25	5.05	15.4	23.0 +	5.04	19.6	2.0 +-
1	0.05	5.02	18.9	5.5 +	4.98	19.8	1.0 -

M E L L I T S Ä U R E		DOC ₀ = 10 mg/l C					
		KAW mit Ca und Mg			KAW ohne Ca und Mg		
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
25	2.5	5.08	0.2	98.0 ++	5.00	5.6	44.0 +-
20	2.0	5.05	0.6	94.0 ++	5.04	8.2	18.0 +-
15	1.5	5.06	2.4	76.0 ++	5.08	9.1	9.0 +-
10	1.0	5.03	4.4	56.0 ++	5.04	9.4	6.0 +-
5	0.5	5.01	6.6	34.0 +	5.07	10.0	0.0 +-
2.5	0.25	5.00	7.9	21.0 +	5.04	10.0	0.0 -
0.5	0.05	5.03	9.3	7.0 +	4.98	10.0	0.0 -

Tabelle A14: Flockungsverhalten von Pyrogallol

P Y R O G A L L O L		D O C ₀ = 20 mg/l C					
		KAW mit Ca und Mg			KAW ohne Ca und Mg		
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
50	2.5	4.97	0.7	96.5 ++	5.01	0.7	96.5 ++
40	2.0	4.95	0.8	96.0 ++	5.03	0.8	96.0 ++
30	1.5	4.93	1.0	95.0 ++	5.04	1.4	93.0 ++
20	1.0	4.98	2.4	88.0 ++	5.08	6.6	67.0 ++
10	0.5	5.03	5.2	74.0 +-	5.06	18.4	8.0 +-
5	0.25	5.02	7.8	61.0 +-	4.92	19.0	5.0 +-
1	0.05	5.02	12.3	38.5 +-	5.01	19.8	1.0 -

P Y R O G A L L O L		D O C ₀ = 10 mg/l C					
		KAW mit Ca und Mg			KAW ohne Ca und Mg		
c(Fe) ₀ mg/l	mg Fe mg C	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	pH	DOC in mg/l C	C-Elim. in %
25	2.5	4.97	0.8	92.0 ++	5.01	0.9	91.0 ++
20	2.0	4.95	0.9	91.0 ++	5.03	1.1	89.0 ++
15	1.5	4.93	1.1	89.0 ++	5.04	1.8	82.0 ++
10	1.0	4.98	2.5	75.0 ++	5.08	5.1	49.0 ++
5	0.5	5.03	4.0	60.0 +-	5.06	9.4	6.0 +-
2.5	0.25	5.02	5.2	48.0 +-	4.92	9.8	2.0 -
0.5	0.05	5.02	6.6	34.0 +-	5.01	9.9	1.0 -

Tabelle A15: Auswirkung von Nitrilotriessigsäure auf die Phosphatflockung mit Eisen(III)-Chlorid
– Standversuche

Versuchsbed.: Standversuche mit künstl. Abwasser $c(P)_0 = 8.13 \text{ mg/l P}$							E r g e b n i s s e			
$c(Fe)_0$ mg/l	β	$c(H_3NTA)$		DOC ₀ mg/l	pH		$c(P)$ mg/l	P-Elim. in %	DOC mg/l	C-Elim. in %
		mmol/l	mg/l		zu	ab				
21.98	1.50	0.00	0.00	0.0	8.00	7.07	1.90	76.6	0.0	---
21.98	1.50	0.05	9.56	3.6	7.83	7.03	2.02	75.2	3.0	16.7
21.98	1.50	0.10	19.11	7.2	7.67	6.96	2.28	72.0	6.5	9.7
21.98	1.50	0.20	38.23	14.4	7.41	6.88	2.34	71.2	14.1	2.1
21.98	1.50	0.30	57.34	21.6	7.27	6.79	2.80	65.6	20.7	4.2
29.30	2.00	0.00	0.00	0.0	8.28	6.95	0.45	94.5	0.0	---
29.30	2.00	0.05	9.56	3.6	8.09	6.90	0.51	93.7	3.1	13.9
29.30	2.00	0.10	19.11	7.2	7.88	6.87	0.61	92.5	6.2	13.9
29.30	2.00	0.20	38.23	14.4	7.49	6.78	0.87	89.3	13.1	9.0
29.30	2.00	0.50	95.57	36.0	6.90	6.58	2.04	74.9	34.4	4.4
29.30	2.00	1.00	191.11	72.1	6.54	6.22	8.13	*)	72.1	*)
36.63	2.50	0.00	0.00	0.0	8.00	6.74	0.23	97.2	0.0	---
36.63	2.50	0.05	9.56	3.6	7.83	6.71	0.27	96.7	2.2	38.9
36.63	2.50	0.10	19.11	7.2	7.67	6.69	0.39	95.2	5.5	23.6
36.63	2.50	0.20	38.23	14.4	7.41	6.63	0.64	92.1	12.6	12.5
36.63	2.50	0.30	57.34	21.6	7.27	6.61	0.73	91.0	19.5	9.7
*) keine Niederschlagsbildung infolge H_3NTA -Überschuß, $C(H_3NTA) : C(Fe)_0 \approx 1.9 : 1$										

Fortsetzung Tabelle A15:

Versuchsbed.: Standversuche mit Biologieablauf c(P) ₀ = 8.13 mg/l P							E r g e b n i s s e					
c(Fe) ₀ mg/l	β	c(H ₃ NTA)		DOC ₀ mg/l	pH		c(P) mg/l	P-Elim. in %	c(Fe) mg/l	Fe-Eli. in %	DOC mg/l	C-Elim. in %
		mmol/l	mg/l		zu	ab						
21.98	1.50	0.00	0.00	49.4	7.42	7.06	1.86	77.1	0.935	95.7	46.7	5.5
21.98	1.50	0.05	9.56	53.0	7.32	6.97	1.69	79.2	0.645	97.1	50.0	5.7
21.98	1.50	0.10	19.11	56.6	7.29	6.87	2.07	74.5	1.516	93.1	52.7	6.9
21.98	1.50	0.20	38.23	63.8	7.13	6.79	2.05	74.8	2.000	90.9	60.2	5.6
21.98	1.50	0.30	57.34	71.0	7.05	6.70	2.15	73.6	3.419	84.4	65.9	7.2
29.30	2.00	0.00	0.00	49.4	7.42	6.86	0.60	92.6	0.129	99.6	45.8	7.3
29.30	2.00	0.05	9.56	53.0	7.32	6.83	0.70	91.4	0.839	97.1	49.1	7.4
29.30	2.00	0.10	19.11	56.6	7.29	6.80	1.69	79.2	4.581	84.4	52.3	7.6
29.30	2.00	0.20	38.23	63.8	7.13	6.72	1.04	87.2	3.194	89.1	59.8	6.3
29.30	2.00	0.30	57.34	71.0	7.05	6.63	1.22	85.0	4.903	83.3	65.9	7.2
36.63	2.50	0.00	0.00	49.4	7.42	6.82	0.25	96.9	0.129	98.0	44.9	9.1
36.63	2.50	0.05	9.56	53.0	7.32	6.75	0.35	95.7	1.129	97.6	48.7	8.1
36.63	2.50	0.10	19.11	56.6	7.29	6.70	0.45	94.5	2.290	93.7	50.5	10.8
36.63	2.50	0.20	38.23	63.8	7.13	6.64	0.56	93.1	4.129	89.7	57.6	9.7
36.63	2.50	0.30	57.34	71.0	7.05	6.58	0.94	88.4	7.774	78.8	64.2	9.6

Fortsetzung Tabelle A15:

Versuchsbedingungen: Standversuche mit künstlichem Abwasser sukzessiver P-Ersatz im Abwasser								E r g e b n i s s e					
c(P) ₀ mg/l	c(Fe) ₀ mg/l	β	P-Ers. in %	c(H ₃ NTA) mg/l	DOC ₀ mg/l	pH		c(P) mg/l	P-Elim. in %	c(Fe) mg/l	Fe-Eli. in %	DOC mg/l	C-Elim. in %
						zu	ab						
8.13	21.98	1.50	0	0.00	0.0	8.00	7.07	1.80	77.9	0.015	99.9	0.0	----
7.31	21.98	1.67	10	1.67	0.6	8.03	7.03	1.58	78.4	0.152	99.3	0.4	36.5
6.50	21.98	1.87	20	3.34	1.3	8.03	6.96	0.72	88.9	0.276	98.7	0.9	28.6
5.69	21.98	2.14	30	5.02	1.9	8.02	6.99	0.54	90.5	0.369	98.3	1.4	25.9
4.06	21.98	3.00	50	8.36	3.2	8.06	6.98	0.19	95.3	0.821	96.3	2.4	23.8
8.13	29.30	2.00	0	0.00	0.0	8.00	6.88	0.76	90.7	0.040	99.9	0.0	----
7.31	29.30	2.22	10	1.67	0.6	8.03	6.88	0.36	95.1	0.225	99.2	0.3	52.4
6.50	29.30	2.50	20	3.34	1.3	8.03	6.81	0.17	97.4	0.419	98.6	0.8	36.5
5.69	29.30	2.86	30	5.02	1.9	8.02	6.80	0.12	97.9	0.729	97.5	1.3	31.2
4.06	29.30	4.00	50	8.36	3.2	8.06	6.81	0.08	98.0	1.087	96.3	2.1	33.3
8.13	36.63	2.50	0	0.00	0.0	8.00	6.74	0.16	98.0	0.049	99.9	0.0	----
7.31	36.63	2.77	10	1.67	0.6	8.03	6.72	0.11	98.5	0.261	99.3	0.3	52.4
6.50	36.63	3.12	20	3.34	1.3	8.04	6.70	0.08	98.8	0.467	98.7	0.6	52.4
5.69	36.63	3.57	30	5.02	1.9	8.02	6.66	0.05	99.2	0.777	97.9	1.3	31.2
4.06	36.63	5.00	50	8.36	3.2	8.06	6.68	0.03	99.3	1.268	96.5	2.0	36.5

Fortsetzung Tabelle A15:

Versuchsbedingungen: Standversuche mit Biologieablauf sukzessiver P-Ersatz im Abwasser								E r g e b n i s s e					
c(P) ₀ mg/l	c(Fe) ₀ mg/l	β	P-Ers. in %	c(H ₃ NTA) mg/l	DOC ₀ mg/l	pH		c(P) mg/l	P-Elim. in %	c(Fe) mg/l	Fe-Eli. in %	DOC mg/l	C-Elim. in %
						zu	ab						
8.13	21.98	1.50	0	0.00	16.2	7.46	6.96	1.34	83.5	0.077	99.6	14.9	8.0
7.31	21.98	1.67	10	1.67	16.8	7.44	6.95	0.99	86.5	0.187	99.1	15.3	8.9
5.69	21.98	2.14	30	5.02	18.1	7.43	6.86	0.54	90.5	1.419	93.5	16.0	11.6
4.06	21.98	3.00	50	8.36	19.4	7.42	6.83	0.15	96.3	0.890	95.9	17.0	12.4
8.13	29.30	2.00	0	0.00	16.2	7.46	6.89	0.40	95.1	0.084	99.7	14.0	13.6
7.31	29.30	2.22	10	1.67	16.8	7.44	6.85	0.29	96.0	0.232	99.2	14.1	16.1
5.69	29.30	2.86	30	5.02	18.1	7.43	6.76	0.14	97.5	0.794	99.0	15.3	15.5
4.06	29.30	4.00	50	8.36	19.4	7.42	6.74	0.08	98.0	1.361	95.4	16.0	17.5
8.13	36.63	2.50	0	0.00	16.2	7.46	6.67	0.11	98.6	0.084	99.8	13.6	16.0
7.31	36.63	2.77	10	1.67	16.8	7.44	6.65	0.10	98.6	0.284	99.2	13.6	19.0
5.69	36.63	3.57	30	5.02	18.1	7.43	6.69	0.07	98.8	1.135	96.9	14.1	22.1
4.06	36.63	5.00	50	8.36	19.4	7.42	6.58	0.04	99.0	2.032	94.5	15.5	20.1

Tabelle A16: Angleichsrechnung für die in Bild 24 dargestellte Verminderung der P-Elimination durch H₃NTA

Angleich an $E = a_0 - a_1 \times c(\text{H}_3\text{NTA}) - a_2 \times c(\text{H}_3\text{NTA})$

bzw. in allgemeiner Form $Y = \Sigma A[R] \times X \exp R$

$\beta = 1.5$

MESSWERTZAHL.....: 7
 KONSTANTE A[R= .0], STANDARDABWEICHUNG : 7.666E01 7.416E-01
 KONSTANTE A[R= 1.0], STANDARDABWEICHUNG : -1.358E-01 7.238E-02
 KONSTANTE A[R= 2.0], STANDARDABWEICHUNG : -8.900E-04 1.253E-03
 RELATIVE STANDARDABWEICHUNG DER Y.....: 1.534E-02

MESS- UND RECHENWERTE

I	X	Y	YB	ΔYB	100×ΔYB÷Y
1	.00000	76.60000	76.66107	-.06107	-.07973
2	9.55700	75.20000	75.28185	-.08185	-.10884
3	19.11400	72.00000	73.74005	-1.74005	-2.41674
4	38.22800	71.20000	70.16875	1.03125	1.44839
5	57.34200	65.60000	65.94716	-.34716	-.52921
6	.00000	77.10000	76.66107	.43893	.56930
7	19.11400	74.50000	73.74005	75995	1.02007

$\beta = 2.0$

MESSWERTZAHL.....: 9
 KONSTANTE A[R= .0], STANDARDABWEICHUNG : 9.364E01 6.631E-01
 KONSTANTE A[R= 1.0], STANDARDABWEICHUNG : -8.881E-02 4.042E-02
 KONSTANTE A[R= 2.0], STANDARDABWEICHUNG : -1.124E-03 4.286E-04
 RELATIVE STANDARDABWEICHUNG DER Y.....: 1.257E-02

MESS- UND RECHENWERTE

I	X	Y	YB	ΔYB	100×ΔYB÷Y
1	.00000	94.50000	93.63727	.86273	.91294
2	9.55700	93.70000	92.68582	1.01418	1.08237
3	19.11400	92.50000	91.52897	.97103	1.04977
4	38.22800	89.30000	88.59902	.70098	.78497
5	95.57000	74.90000	74.87936	.02064	.02756
6	.00000	92.60000	93.63727	-1.03727	-1.12016
7	9.55700	91.40000	92.68582	-1.28582	-1.40681
8	38.22800	87.20000	88.59902	-1.39902	-1.60438
9	57.34200	85.00000	84.84744	.15256	.17948

$\beta = 2.5$

MESSWERTZAHL.....: 10
 KONSTANTE A[R= .0], STANDARDABWEICHUNG : 9.708E01 5.169E-01
 KONSTANTE A[R= 1.0], STANDARDABWEICHUNG : -9.974E-02 4.769E-02
 KONSTANTE A[R= 2.0], STANDARDABWEICHUNG : -4.996E-04 7.928E-04
 RELATIVE STANDARDABWEICHUNG DER Y.....: 9.048E-03

MESS- UND RECHENWERTE

I	X	Y	YB	ΔYB	100×ΔYB÷Y
1	.00000	97.20000	97.07862	.12138	.12487
2	9.55700	96.70000	96.07974	.62026	.64142
3	19.11400	95.20000	94.98961	-.21039	-.22100
4	38.22800	92.10000	92.53555	-.43555	-.47291
5	57.34200	91.00000	89.71647	1.28353	1.41047
6	.00000	96.90000	97.07862	-.17862	-.18434
7	9.55700	95.70000	96.07974	-.37974	-.39681
8	19.11400	94.50000	94.98961	-.48961	-.51810
9	38.22800	93.10000	92.53555	.56445	.60628
10	57.34200	88.40000	89.71647	-1.31647	-1.48922

Tabelle A17: Berechnungen für die grafische Auswertung der Flockungsergebnisse nach dem Flockungsmodell
 BIO = Biologieablauf KAW = künstliches Abwasser

Versuchsbedingungen und Ergebnis							Berechnungen $a_0 = E + 0.001 \times c(\text{H}_3\text{NTA})$					
Medium	c(P) ₀ mg/l	c(Fe) ₀ mg/l	β	c(H ₃ NTA) mg/l	P-Ersatz in %	c(P) mg/l	ohne NTA-Korrektur			mit NTA-Korrektur		
							E	$\frac{-\lg(1-E)}{c(P)_0}$	β-E	a ₀	$\frac{-\lg(1-a_0)}{c(P)_0}$	β-a ₀
BIO	8.13	21.98	1.50	0.00	0	1.34	0.8352	0.0963	0.6648	0.8352	0.0963	0.6648
"	8.13	29.30	2.00	0.00	0	0.40	0.9508	0.1609	1.0492	0.9508	0.1609	1.0492
"	8.13	36.63	2.50	0.00	0	0.11	0.9865	0.2299	1.5135	0.9865	0.2299	1.5135
KAW	8.13	21.98	1.50	0.00	0	1.80	0.7786	0.0805	0.7214	0.7786	0.0805	0.7242
"	8.13	29.30	2.00	0.00	0	0.76	0.9065	0.1266	1.0935	0.9065	0.1266	1.0935
"	8.13	36.63	2.50	0.00	0	0.16	0.9803	0.2098	1.5197	0.9803	0.2098	1.5197
BIO	7.31	21.98	1.67	1.67	10	0.99	0.8646	0.1188	0.8021	0.8662	0.1195	0.8004
"	7.31	29.30	2.22	1.67	10	0.29	0.9603	0.1917	1.2619	0.9620	0.1943	1.2602
"	7.31	36.63	2.77	1.67	10	0.10	0.9863	0.2550	1.7914	0.9880	0.2627	1.7897
KAW	7.31	21.98	1.67	1.67	10	1.58	0.7839	0.0910	0.8828	0.7855	0.0915	0.8811
"	7.31	29.30	2.22	1.67	10	0.36	0.9508	0.1789	1.2715	0.9524	0.1809	1.2698
"	7.31	36.63	2.77	1.67	10	0.11	0.9850	0.2493	1.7928	0.9866	0.2563	1.7912
KAW	6.50	21.98	1.88	3.34	20	0.72	0.8892	0.1470	0.9858	0.8926	0.1491	0.9824
"	6.50	29.30	2.50	3.34	20	0.17	0.9772	0.2435	1.5262	0.9772	0.2526	1.5228
"	6.50	36.63	3.13	3.34	20	0.08	0.9910	0.2938	2.1373	0.9910	0.3150	2.1340
BIO	5.69	21.98	2.14	5.02	30	0.54	0.9051	0.1797	1.2378	0.9101	0.1839	1.2327
"	5.69	29.30	2.86	5.02	30	0.14	0.9754	0.2828	1.8817	0.9804	0.3002	1.8767
"	5.69	36.63	3.57	5.02	30	0.07	0.9877	0.3357	2.5837	0.9927	0.3756	2.5787
KAW	5.69	21.98	2.14	5.02	30	0.54	0.9051	0.1797	1.2378	0.9101	0.1839	1.2327
"	5.69	29.30	2.86	5.02	30	0.12	0.9789	0.2945	1.8782	0.9839	0.3153	1.8732
"	5.69	36.63	3.57	5.02	30	0.05	0.9912	0.3614	2.5802	0.9962	0.4260	2.5752
BIO	4.06	21.98	3.00	8.36	50	0.15	0.9631	0.3528	2.0369	0.9714	0.3803	2.0286
"	4.06	29.30	4.00	8.36	50	0.08	0.9803	0.4201	3.0197	0.9887	0.4791	3.0113
"	4.06	36.63	5.00	8.36	50	0.04	0.9901	0.4942	4.0099	0.9985	0.6961	4.0015
KAW	4.06	21.98	3.00	8.36	50	0.19	0.9532	0.3275	2.0468	0.9616	0.3486	2.0384
"	4.06	29.30	4.00	8.36	50	0.08	0.9803	0.4201	3.0197	0.9887	0.4791	3.0113
"	4.06	36.63	5.00	8.36	50	0.03	0.9926	0.5250	4.0074	0.9999	0.9852	4.0000

Tabelle A18: Auswirkung von Nitritotriessigsäure auf die Phosphatflockung mit Aluminiumsulfat
– Standversuche

Versuchsbed.: Standversuche mit künstl. Abwasser $c(P)_0 = 8.13 \text{ mg/l P}$							E r g e b n i s s e			
$c(Al)_0$ mg/l	β	$c(H_3NTA)$		DOC_0 mg/l	pH		$c(P)$ mg/l	P-Elim. in %	DOC mg/l	C-Elim. in %
		mmol/l	mg/l		zu	ab				
10.62	1.50	0.00	0.00	0.0	8.01	7.12	1.67	79.4	0.0	---
10.62	1.50	0.05	9.56	3.6	7.86	7.07	1.71	79.0	3.1	13.9
10.62	1.50	0.10	19.11	7.2	7.66	7.00	1.99	75.5	6.4	11.1
10.62	1.50	0.20	38.23	14.4	7.41	6.87	2.35	71.1	13.7	4.9
10.62	1.50	0.30	57.34	21.6	7.27	6.79	2.65	67.4	19.9	7.9
17.70	2.50	0.00	0.00	0.0	8.01	6.78	0.22	97.3	0.0	---
17.70	2.50	0.05	9.56	3.6	7.86	6.76	0.26	96.8	2.7	25.0
17.70	2.50	0.10	19.11	7.2	7.66	6.71	0.37	95.4	5.6	22.2
17.70	2.50	0.20	38.23	14.4	7.41	6.67	0.42	94.8	12.9	10.0
17.70	2.50	0.30	57.34	21.6	7.27	6.59	0.85	89.5	19.5	9.7

Tabelle A19: Mittelwerte der Ablaufanalysen der Durchlaufversuche

BIO = Biologieablauf

KAW = künstliches Abwasser

KG = Kieselgur, 2.8 mg/l KG \equiv 1 TE/F

Versuchsbedingungen: Durchlaufversuche, unfiltr. Proben c(P) ₀ = 8.13 mg/l P						E r g e b n i s s e							
Medium	c(Fe) ₀ mg/l	β	c(H ₃ NTA) mmol/l mg/l		DOC ₀ mg/l	pH	c(P) in mg/l	P-Elim. in %	c(Fe) in mg/l	Fe-Elim. in %	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	Trübung mg/l KG
KAW	21.98	1.50	0.00	0.0	0.0	7.84 ± 0.05	1.64 ± 0.03	79.8	0.871 ± 0.055	96.0	----	----	
"	29.30	2.00	0.00	0.0	0.0	7.45 ± 0.04	0.81 ± 0.04	90.0	1.677 ± 0.112	94.3	----	----	
"	21.98	1.50	0.10	19.1	7.2	7.67 ± 0.02	1.98 ± 0.07	75.6	2.911 ± 0.061	86.8	6.5 ± 0.1	9.7	
"	29.30	2.00	0.10	19.1	7.2	7.52 ± 0.03	1.08 ± 0.01	86.7	4.936 ± 0.137	83.2	6.0 ± 0.2	16.7	
"	21.98	1.50	0.20	38.2	14.4	7.65 ± 0.04	2.55 ± 0.14	68.6	6.387 ± 0.406	70.9	12.7 ± 0.2	11.8	
"	29.30	2.00	0.20	38.2	14.4	7.53 ± 0.02	1.74 ± 0.11	78.6	8.430 ± 0.494	71.2	12.3 ± 0.1	14.6	
BIO	21.98	1.50	0.00	0.0	17.2	7.67 ± 0.03	1.26 ± 0.07	84.5	1.554 ± 0.135	92.9	13.1 ± 0.1	23.8	4.3 ± 0.3
"	29.30	2.00	0.00	0.0	17.2	7.44 ± 0.03	0.95 ± 0.04	88.3	2.078 ± 0.087	92.9	12.6 ± 0.1	26.7	4.3 ± 0.4
"	21.98	1.50	0.10	19.1	24.4	7.65 ± 0.04	1.58 ± 0.03	80.6	3.122 ± 0.106	85.8	20.2 ± 0.2	17.2	5.7 ± 0.8
"	29.30	2.00	0.10	19.1	24.4	7.54 ± 0.03	0.95 ± 0.02	88.3	3.994 ± 0.092	86.4	19.6 ± 0.1	19.7	5.7 ± 0.4
"	21.98	1.50	0.20	38.2	31.6	7.66 ± 0.01	1.75 ± 0.09	78.5	4.237 ± 0.213	80.7	27.3 ± 0.3	13.6	5.5 ± 0.6
"	29.30	2.00	0.20	38.2	31.6	7.51 ± 0.02	1.50 ± 0.12	81.5	7.768 ± 0.471	73.5	27.0 ± 0.2	14.6	11.6 ± 1.0

Versuchsbedingungen: Durchlaufversuche, filtr. Proben c(P) ₀ = 8.13 mg/l P						E r g e b n i s s e							
Medium	c(Fe) ₀ mg/l	β	c(H ₃ NTA) mmol/l mg/l		DOC ₀ mg/l	pH	c(P) in mg/l	P-Elim. in %	c(Fe) in mg/l	Fe-Elim. in %	DOC in mg/l C	C-Elim. in %	Trübung mg/l KG
KAW	21.98	1.50	0.00	0.0	0.0	7.84 ± 0.05	1.26 ± 0.03	84.5	0.043 ± 0.019	99.8	----	----	
"	29.30	2.00	0.00	0.0	0.0	7.45 ± 0.04	0.35 ± 0.01	95.7	0.048 ± 0.023	99.8	----	----	
"	21.98	1.50	0.10	19.1	7.2	7.67 ± 0.02	1.41 ± 0.09	82.7	1.629 ± 0.236	92.6	6.0 ± 0.1	16.7	
"	29.30	2.00	0.10	19.1	7.2	7.52 ± 0.03	0.47 ± 0.03	94.2	2.774 ± 0.070	90.5	5.8 ± 0.3	19.4	
"	21.98	1.50	0.20	38.2	14.4	7.65 ± 0.04	1.68 ± 0.03	84.5	4.039 ± 0.042	81.6	12.3 ± 0.1	14.6	
"	29.30	2.00	0.20	38.2	14.4	7.53 ± 0.02	0.82 ± 0.04	79.3	5.527 ± 0.090	81.1	12.1 ± 0.1	16.0	
BIO	21.98	1.50	0.00	0.0	17.2	7.67 ± 0.03	0.78 ± 0.03	90.4	0.048 ± 0.027	99.8	12.5 ± 0.2	27.3	0.4 ± 0.1
"	29.30	2.00	0.00	0.0	17.2	7.44 ± 0.03	0.50 ± 0.02	93.8	0.290 ± 0.023	99.0	12.0 ± 0.1	30.2	0.4 ± 0.1
"	21.98	1.50	0.10	19.1	24.4	7.65 ± 0.04	0.88 ± 0.04	89.2	1.007 ± 0.084	95.4	19.2 ± 0.2	21.3	0.3 ± 0.1
"	29.30	2.00	0.10	19.1	24.4	7.54 ± 0.03	0.39 ± 0.03	95.2	1.723 ± 0.029	94.1	18.8 ± 0.2	23.0	0.4 ± 0.1
"	21.98	1.50	0.20	38.2	31.6	7.66 ± 0.01	1.11 ± 0.13	79.3	2.280 ± 0.263	89.6	26.9 ± 0.1	14.9	1.0 ± 0.5
"	29.30	2.00	0.20	38.2	31.6	7.51 ± 0.02	0.42 ± 0.07	89.9	3.916 ± 0.321	86.6	26.4 ± 0.3	16.5	0.5 ± 0.2

Tabelle A20: Elementaranalysen von Huminsäure-Hohlohsee und Ligninsulfonsäure-ROTH

Säure	molare Masse in g/mol		*) %C	%H	%O	%N	%S	% Asche
HSH	⌘) > 10000	A	51.2	4.4	43.1	0.8	0.5	3.8
		B	54.1	4.3	40.1	0.8	0.7	2.0
		C	53.7	4.3	40.3	0.7	1.0	1.7
		D	52.3	3.9	42.1	0.6	1.1	2.7
		E	51.8	5.3	42.0	0.2	0.7	0.7
	Mittelwert	52.6 ±1.2	4.4 ±0.5	41.5 ±1.3	0.6 ±0.3	0.8 ±0.2	2.2 ±1.2	
HSH	1000-10000	A	49.4	3.9	45.7	0.4	0.6	3.5
		B	49.7	3.6	45.6	0.4	0.7	0.5
		C	50.5	3.6	45.0	0.3	0.6	1.0
		D	51.5	4.1	42.5	0.3	1.6	2.1
		E	48.6	3.7	46.5	0.4	0.8	0.6
	Mittelwert	49.9 ±1.1	3.8 ±0.2	45.1 ±1.5	0.4 ±0.1	0.9 ±0.4	1.5 ±1.3	
HSH	500 - 1000	A	49.5	4.1	45.1	0.5	0.8	5.8
		B	47.4	3.6	46.9	1.2	0.9	1.7
	Mittelwert	48.5 ±1.5	3.9 ±0.4	46.0 ±1.3	0.9 ±0.5	0.9 ±0.1	3.8 ±2.9	
LSR	> 10000		57.1	5.7	31.2	0.0	6.0	6.9
LSR	1000 - 10000		52.1	5.4	34.7	0.0	7.8	6.7
*)		%Werte von C,H,O,N und S bezogen auf aschefreie Substanz						
⌘)		A - E: HSH-Präparate aus verschiedenen Dialyse-Ansätzen						

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor IRCh/WTL durchgeführt, wofür FrI. G. Olbrich und Herrn E. Niekusch herzlicher Dank gebührt.

Tabelle A21: pK-Wert-Spektren von Huminsäure-Hohlohsee- und Ligninsulfonsäure-ROTH

Säure	molare Masse in g/mol	pK1	%	pK2	%	pK3	%	pK4	%	pK5	%	
HSH	> 10000	A	3.46	23.6	5.01	20.3	6.68	12.3	8.56	13.9	10.22	29.9
		B	3.36	26.2	5.07	19.3	6.63	15.3	8.63	12.6	10.36	26.5
		C	3.58	27.8	5.29	18.1	6.93	13.8	8.88	11.8	10.56	28.6
		D	3.28	27.5	4.93	19.8	6.56	13.4	8.56	10.7	10.43	28.6
		E	3.34	28.2	5.02	20.9	6.61	15.7	8.64	11.4	10.36	23.8
	Mittelwert	3.40	26.7	5.06	19.7	6.68	14.1	8.65	12.1	10.39	27.5	
		±0.12	±1.9	±0.14	±1.1	±0.15	±1.4	±0.13	±1.2	±0.12	±2.4	
HSH	1000-10000	A	3.10	38.9	4.76	20.2	6.35	10.1	8.57	10.0	10.37	20.7
		B	3.01	34.2	4.73	19.7	6.33	11.1	8.37	10.9	10.22	24.1
		C	3.05	36.4	4.74	21.9	6.34	13.3	8.34	10.1	10.16	18.4
		D	3.17	37.5	4.92	18.9	6.62	10.0	8.64	10.9	10.40	22.7
		E	2.98	37.7	4.69	20.9	6.34	12.8	8.42	9.8	10.24	18.7
	Mittelwert	3.06	36.9	4.77	20.3	6.40	11.5	8.47	10.4	10.28	20.9	
		±0.08	±1.8	±0.09	±1.2	±0.13	±1.5	±0.13	±0.5	±0.10	±2.5	
HSH	500 - 1000	A	3.38	36.3	4.98	18.6	6.77	12.7	8.75	10.1	10.43	22.3
		B	3.08	38.7	4.68	22.9	6.31	11.3	8.49	9.3	10.31	17.8
	Mittelwert	3.23	37.5	4.83	20.8	6.54	12.0	8.62	9.7	10.37	20.1	
		±0.21	±1.7	±0.21	±3.0	±0.33	±1.0	±0.18	±0.6	±0.08	±3.2	
LSR	> 10000	2.31	34.1	4.81	6.4	7.02	6.9	9.08	10.0	10.59	42.6	
LSR	1000 - 10000	2.35	25.9	4.80	8.0	7.30	7.6	9.38	13.8	10.74	44.7	
Titrationsbedingungen: T = 25°C, Medium = 0.1 mol/l CsCl, Argonatmosphäre DOC etwa 100 mg/l C, Titrant = NaOH, (C(NaOH) = 0.1 mol/l)												

Tabelle A22: Mittlere molare Masse, mittlere molare Kohlenstoffmasse, mittlere spezifische Stoffmenge und C-bezogene Stoffmenge der HSH- und LSR-Äquivalentteilchen α)

mol. Masse der HSH- Präparate in g/mol	m.mol. Masse d. HSH-eq M(HSH/z*) in g/mol	m.m.C-Masse d. HSH-eq M(HSH-C/z*) in g C/mol	m. spezif. Stoffmenge 1/M(HSH/z*) in mmol/g	C-bezogene Stoffmenge 1/M(HSH-C/z*) in mmol/g C
$^{\circ}$) $> 10^3$				
A	132.39	65.27	7.55	15.32
B	136.54	72.37	7.32	13.82
C	131.73	69.55	7.59	14.38
D	139.99	71.25	7.14	14.04
E	161.21	82.86	6.20	12.07
Mittelwert	140.37 ± 12.12	72.26 ± 6.51	7.16 ± 0.57	13.92 ± 1.19
10^3-10^4				
A	109.04	52.01	9.17	19.23
B	115.40	57.12	8.67	17.51
C	138.59	69.29	7.22	14.43
D	111.75	56.32	8.95	17.76
E	138.06	66.68	7.24	15.00
Mittelwert	122.57 ± 14.56	60.28 ± 7.35	8.25 ± 0.95	16.78 ± 2.01
$500-10^3$				
A	113.88	53.18	8.78	18.80
B	137.54	64.09	7.27	15.60
Mittelwert	125.71 ± 16.73	58.64 ± 7.71	7.99 ± 2.83	17.20 ± 2.26
mol. Masse der LSR- Präparate in g/mol	m.mol. Masse d. LSR-eq M(LSR/z*) in g/mol	m.m.C-Masse d. LSR-eq M(LSR-C/z*) in g C/mol	m. spezif. Stoffmenge 1/M(LSR/z*) in mmol/g	C-bezogene Stoffmenge 1/M(LSR-C/z*) in mmol/g C
$> 10^4$	243.17	129.37	4.11	7.73
10^3-10^4	147.27	71.57	6.79	13.97
$^{\circ}$) A - E: HSH-Präparate aus verschiedenen Dialyse-Ansätzen α) Definition der Begriffe siehe nächste Seite				

*) Erläuterung zu Tabelle 20 und Tabelle A22:

Als Ersatz für die gesetzlich nicht mehr zulässige Einheit "Val" wurde in der DIN 32625 der Begriff "Äquivalentteilchen" (Zeichen eq) definiert. Demnach kann eine Stoffmenge (Einheit Mol) bestehen aus Atomen, Molekülen, Ionen, Elektronen usw. aber auch aus Äquivalenten. Ein Äquivalentteilchen ist der gedachte Bruchteil $1/z^*$ eines Teilchens X, wobei X ein Atom, Molekül, Ion oder eine Atomgruppe sein kann. Die Äquivalenzzahl z^* , die die Anzahl der Äquivalente je Teilchen X angibt, ist eine ganze Zahl und ergibt sich aus der Teilchenladung oder einer Äquivalenzbeziehung. Die gedachte Teilung realer Teilchen hat lediglich die formale Bedeutung, eine stöchiometrische Beziehung auszudrücken [161].

Im Falle der betrachteten HSH- und LSR-Präparate ist z^* unbekannt. Da in den Präparaten keine einheitliche Molekülgröße vorliegt, sondern das gesamte Spektrum innerhalb der Molmassengrenzen der betreffenden Fraktion, ist auch z^* keine fest definierte Zahl. Aus den molaren Massen der Fraktionen und den mittleren molaren Massen der Äquivalentteilchen errechnet man für z^* die folgenden Werte:

HSH	> 10000 g/mol	-	$z^* > 70$
HSH	1000 - 10000 g/mol	-	$8 < z^* < 80$
HSH	500 - 1000 g/mol	-	$4 < z^* < 8$
LSR	> 10000 g/mol	-	$z^* > 40$
LSR	1000 - 10000 g/mol	-	$7 < z^* < 70$

Die mittlere molare Masse der HSH- bzw. LSR-Äquivalentteilchen bedeutet hier die 1 mol NaOH äquivalente Stoffportion der Gewässersäuren, die Einheit ist g/mol.

Die mittlere molare Kohlenstoffmasse der gedachten Äquivalentteilchen ergibt sich aus der mittleren molaren Masse durch Multiplikation mit dem relativen C-Gehalt der Präparate.

Die mittlere spezifische Stoffmenge eines Äquivalents, oft auch als Säurezahl bezeichnet, sowie die mittlere C-bezogene Stoffmenge, sind rechnerisch der Kehrwert der mittleren molaren Masse bzw. der mittleren molaren Kohlenstoffmasse der Äquivalentteilchen. Sie geben die Stoffmenge Äquivalentteilchen pro Gramm Substanz bzw. pro Gramm Kohlenstoff an und sind somit ein Maß für die Häufigkeit der aciden Gruppen.

11. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ROOK J.J.:
Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters
J.Wat.Treat.Exam. 23, 234-243 [1974]
- [2] MARX J.L.:
Drinking Water: Another Source of Carcinogens?
Science 186, No. 4166 809-811 [1974]
- [3] BELLAR T.A., LICHTENBERG J.J., KRONER R.C.:
The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters
J.Am.Wat.Wks.Ass. 66, Nr.11, 703-706 (1974)
- [4] BABCOCK D.B., SINGER P.C.:
Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acids
J.Am.Wat.Wks.Ass. 71, 149-152 [1979]
- [5] WAGNER R.:
Physikalisch-Chemische Abwasserreinigung
Moderne Abwasserreinigungsverfahren
Münchener Beitr. Abwasser- Fischerei- und Flußbiol. 29, 47-72
R.Oldenbourg Verlag, München - Wien 1978
- [6] MENNELL M., MERRILL D.T., JORDEN R.M.:
Treatment of Primary Effluent by Lime Precipitation and Dissolved
Air Flotation
J.Wat.Poll.Contr.Fed. 46, Nr.11, 2471-2485 (1974)
- [7] GLEISBERG D.:
Phosphatfällung bei der Abwasserreinigung
Umwelt Nr.1, 73-82 (1980)
- [8] NEIS U., GEPPERT B., HAHN H.H., GLEISBERG D.:
Wirtschaftlichkeit des Fällmitteleinsatzes in kommunalen
Kläranlagen
gwf-wasser/abwasser 122, Nr.6, 242-250 (1981)
- [9] NEIS U.:
Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit von Flockungsanlagen
Fortschritte bei der Anwendung von Flockungsverfahren in der
Abwassertechnologie
2.Verfahrenstechnisches Seminar, ISWW-Karlsruhe Band 20 1979
- [10] ABWASSERABGABENGESETZ:
Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer
vom 13.9.1976, BGBI.I 2721
- [11] HRUSCHKA H.:
Praktische Erfahrungen beim Einsatz von Eisensalzen und Kalk
9. Abwassertechnisches Seminar
Erfahrungen mit der weitergehenden Abwasserbehandlung durch
Fällungsreinigung
Berichte aus Wassergütewirtschaft u. Gesundheitsingenieurwesen
TU München 1979, Nr.25, 57-82
- [12] RÜFFER H.:
Vorbehandlung von Industrieabwasser durch Fällungsreinigung
9. Abwassertechnisches Seminar
Erfahrungen mit der weitergehenden Abwasserbehandlung durch
Fällungsreinigung
Berichte aus Wassergütewirtschaft u. Gesundheitsingenieurwesen
TU München 1979, Nr.25, 287-318

- [13] PHOSPHATHÖCHSTMENGENVERORDNUNG:
Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und
Reinigungsmitteln vom 4.6.1980, BGBI.I 664-666
- [14] LEHMANN H.J.:
Moderne Waschmittel
Chemie in unserer Zeit 7, Nr.3, 82-89 (1973)
- [15] BERNHARDT H. (Hrsg.):
Phosphor - Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland
Verlag Chemie, Weinheim - New York 1978
- [16] BERNHARDT H. (Hrsg.):
NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von
Nitrilotriacetat (NTA)
Verlag H. Richarz - Sankt Augustin 1984
- [17] SONTHEIMER H.:
Aufgaben und Probleme bei der Anwendung der Flockung in der
Wassertechnologie
Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie
Heft 3, 1-7, Karlsruhe 1967
- [18] SONTHEIMER H.:
Gegenüberstellung und Bedeutung von Koagulation und Flocculation
Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie
Heft 3, 55-60, Karlsruhe 1967
- [19] STUMM W., HAHN H.H.:
Kinetik der Flockung
Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie
Heft 3, 98-128, Karlsruhe 1967
- [20] DVGW-ARBEITSKREIS "FLOCKUNG":
Die Flockung in der Wasseraufbereitung - Grundlagen
Arbeitspapier zum Symposium am 13./14.6.1984, Karlsruhe
- [21] AMIRTHARAJAH A, MILLS K.M.:
Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation
J.Am.Wat.Wks.Ass. 74, Nr.4, 210-216 (1982)
- [22] STUMM W., LEE G.F.:
The Chemistry of Aqueous Iron
Schweiz.Z.Hydrolog. 22, 295-319 (1960)
- [23] POKRAS L.:
On the Species Present in Aqueous Solutions of Salts of Poly-
valent Metals - II Polymerisation of Aquobases
J.Chem.Education 33, Nr.5, 223-231 (1956)
- [24] WENDT H.:
Die Kinetik typischer Hydrolysereaktionen von mehrwertigen Kationen
Chimia 27, Nr.11, 575-588 (1973)
- [25] MURPHY P.J., POSNER A.M., QUIRK J.P.:
Characterisation of Hydrolyzed Ferric Ion Solutions
J.Colloid Interface Sci. 56, Nr.2, 312-319 (1976)
- [26] HAHN H.H.:
Effects of Chemical Parameters upon the Rate of Coagulation
Dissertation Harvard University 1968

- [27] KLUTE R.:
Grundlagen der Anwendung von Flockungsverfahren – Arten, Auswahl
und Dosierung von Abwasserflockungsmitteln
Fortschritte bei der Anwendung von Flockungsverfahren in der
Abwassertechnologie
2.Verfahrenstechnisches Seminar, ISWW-Karlsruhe Band 20, 1979
- [28] STUMM W., SIGG L.:
Kolloidchemische Grundlagen der Phosphorelimination in Fällung,
Flockung und Filtration
Z.Wasser Abwasser Forsch. 12, Nr.2, 37-47 (1979)
- [29] PÖPEL H.J.:
Chemische Gesichtspunkte bei der Fällungsreinigung
9. Abwassertechnisches Seminar
Erfahrungen mit der weitergehenden Abwasserbehandlung durch
Fällungsreinigung
Berichte aus Wassergütewirtschaft u. Gesundheitsingenieurwesen
TU München 1979, Nr.25, 1-33
- [30] PALMER W.:
Untersuchungen über die Natur der hohen Eisenkonzentration in
Rheinwasser
Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1983
- [31] SMITH R.M., MARTELL A.E.:
Critical Stability Constants – Vol.IV Inorganic Ligands
Plenum Press, New York 1976
- [32] FEITKNECHT W., SCHINDLER P.:
Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden, -Hydroxiden und
-Hydroxidsalzen in wässrigen Lösungen
Pure and Applied Chem. 6, 130-199 (1963)
- [33] CROSBY S.A., GLASSON D.R., CUTTER A.H., BUTLER J., TURNER D.R.
WHITFIELD M., MILLWARD G.E.:
Surface Areas and Porosities of Fe(III)- and Fe(II)-Derived
Oxihydroxides
Environ.Sci.Technol. 17, 709-713 (1983)
- [34] FEITKNECHT W., MICHAELIS W.:
Über die Hydrolyse von Eisen(III)perchlorat-Lösungen
Helv.Chim.Acta 45, 212-224 (1962)
- [35] PALMER W.:
persönliche Mitteilung (1985)
- [36] KICKUTH R.:
Die spezifische Rolle des Kalks in der kommunalen Abwasser-
reinigung – Erwartungen und Realitäten
Forum Umwelt Hygiene 27, Nr.2, 300-305 (1976)
- [37] PÖPEL H.J.:
Phosphorverbindungen: Abhilfemaßnahmen auf der Abwasserseite
Wasser Berlin '77, 214-226
Colloquium Verlag, Berlin 1978
- [38] OVERATH H.:
Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Kalk in der
Abwasserreinigung
Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen
TU München 1977, Nr.22, 23-66

- [39] FERGUSON J.F., JENKINS D., EASTMAN J.:
Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH Values
J.Wat.Poll.Contr.Fed. 45, Nr.4, 620-631 (1973)
- [40] BISHOP D.F., O'FARRELL T.P., STAMBERG J.B.:
Physical Chemical Treatment of Municipal Wastewater
J.Wat.Poll.Contr.Fed. 44, Nr.3, 361-371 (1972)
- [41] ZOLTEK J.:
Identification of Orthophosphate Solids Formed by Lime Precipitation
J.Wat.Poll.Contr.Fed. 48, Nr.1, 179-182 (1976)
- [42] SONTHEIMER H., SPINDLER P., ROHMANN U.:
Wasserchemie für Ingenieure
ZfGW-Verlag, Frankfurt/M 1980
- [43] SCHÄFER W.:
Zetapotential und Koagulation
Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie
Heft 3, 8-34, Karlsruhe 1967
- [44] BIJSTERBOSCH B.H.:
Zur Stabilität von Kolloiden in wässrigen Systemen
Die Rolle des Zetapotentials und der Einfluß adsorbierter Polymere
Z.Wasser Abwasser Forsch. 16, Nr.4, 125-131 (1983)
- [45] RIDDICK T.M.:
Zeta Potential: New Tool for Water Treatment I + II
Chemical Engeneering 68, Nr.13, 121-126 (1961)
Chemical Engeneering 68, Nr.14, 141-146 (1961)
- [46] POPP P., WALTHER H.J., BÖHLER E.:
Die Physikalisch-chemischen Grundlagen der Wasserbehandlung
durch Flockung
Wasserwirtschaft - Wassertechnik 23, Nr.2, 42-50 (1973)
- [47] JOHNSON P.N., AMIRTHARAJAH A.:
Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulants
J.Am.Wat.Wks.Ass. 75, Nr.5, 232-239 (1983)
- [48] ISHIBASHI T.:
Coagulation Mechanisms: An Electron Microscopic Study Using
Aluminium Sulfate
J.Am.Wat.Wks.Ass. 72, Nr.9, 514-518 (1980)
- [49] SPIRO T.G. ET AL:
The Hydrolytic Polymerisation of Iron(III)
J.Am.Chem.Soc. 88, Nr.12, 2721-2726 (1966)
- [50] BLACK A.P., CHRISTMAN R.F.:
Electrophoretic Studies of Sludge Particles Produced in Lime
Soda Softening
J.Am.Wat.Wks.Ass. 53, 737-747 (1961)
- [51] LEENTVAAR J., REBHUN M.:
Effect of Magnesium and Calcium Precipitation on Coagulation-
Flocculation with Lime
Wat.Res. 16, 655-66 (1982)
- [52] BUSSE H.J.:
Instrumentelle Bestimmung der organischen Stoffe in Wässern
Z.Wasser Abwasser Forsch. 8, Nr.6, 164-174 (1975)
- [53] MALLE K.-G.:
Wie schmutzig ist der Rhein?
Chem.i.u.Zeit 12, Nr.4, 111-122 (1978)

- [54] KÖLLE W., SCHWEER K.-H., GÜSTEN H., STIEGLITZ L.:
Identifizierung schwer abbaubarer Schadstoffe im Rhein und
Rheinuferfiltrat
Vom Wasser 39, 109-119 (1972)
- [55] HABERER K., NORMANN S.:
Entfernbarkeit organischer Stoffe aus Rheinwasser durch Fällung-
und Flockung
Vom Wasser 47, 399-419 (1976)
- [56] SEMMENS M.J., FIELD T.K.:
Coagulation: Experiences in Organic Removal
J.Am.Wat.Wks.Ass. 72, Nr.8, 476-483 (1980)
- [57] JAMES C.R., O'MELIA C.R.:
Considering Sludge Production in the Selection of Coagulants
J.Am.Wat.Wks.Ass. 74, Nr.3, 148-151 (1982)
- [58] HEIERLI R.:
Möglichkeiten zur Verbesserung der Leistung von Kläranlagen
Gas-Wasser-Abwasser 57, Nr.1, 42-47 (1977)
- [59] PESCHEN N., SCHUSTER G.:
Steigerung der Reinigungsleistung und Stabilisierung des Klär-
prozesses bei mechanisch-biologischen Kläranlagen durch Kalkfällung
Korrespondenz Abwasser 30, Nr.1, 18-22 (1983)
- [60] STRAUSS R.:
Chemische Vorfällung zur Leistungssteigerung einer Tropf-
körperkläranlage
Wasser, Luft und Betrieb 20, Nr.3, 112-114 (1976)
- [61] ALBERT G.:
Die Elimination organischer Substanzen durch Flockung
Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie
Heft 9, 309-324, Karlsruhe 1975
- [62] VAN BREEMEN A.N., NIEUWSTAD T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN G.C.:
The Fate of Fulvic Acids During Water Treatment
Wat.Res. 13, 771-779 (1979)
- [63] EDZWALD J.K., HAFF J.D., BOAK J.W.:
Polymercoagulation of Humic Acid Waters
J.Env.Eng.Div. 103, EE6, 989-1000 (1977)
- [64] HALL E.S., PACKHAM R.F.:
Coagulation of Organic Color With Hydrolyzing Coagulants
J.Am.Wat.Wks.Ass. 57, 1149-1166 (1965)
- [65] ROBECK G.G., DOSTAL K.A., COHEN J.M., KREISSL J.F.:
Effectiveness of Water Treatment Processes in Pesticide Removal
J.Am.Wat.Wks.Ass. 57, 181-199 (1965)
- [66] THÉBAULT P., CASES J.M., FIESSINGER F.:
Mechanisms Underlying the Removal of Organic Micropollutants
During Flocculation by an Aluminium or Iron Salt
Wat.Res. 15, 183-189 (1981)
- [67] WEIL L., GREINER G.:
Grundlagen der Eliminierung organischer Wasserbelastungsstoffe
mit Polyäthylen
Vom Wasser 43, 247-257 (1974)

- [68] JEKEL M., SONTHEIMER H.:
Die Fällung von Polyacrylsäure mit Aluminium- und Eisensalzen
und ihr Einfluß auf die Flockung von Trübstoffen
Vom Wasser 56, 171-182 (1981)
- [69] SRIDHARAN N., LEE F.G.:
Coprecipitation of Organic Compounds from Lake Water by Iron Salts
Env.Sci.Tech. 6, Nr.12, 1031-1033 (1972)
- [70] WAGNER R., RUCK W.:
Untersuchungen über die Eliminationswirkung hydrophobierter
Metalloxidhydrat-Flocken
Z.Wasser Abwasser Forsch. 14, Nr.4, 139-144 (1981)
- [71] SIGG L.M.:
Die Wechselwirkung von Anionen und schwachen Säuren mit α -FeOOH
(Goethit) in wässriger Lösung
Dissertation ETH Zürich, Nr.6417 (1979)
- [72] SMITH R.M., MARTELL A.E.:
Critical Stability Constants - Vol. I-III
Amino Acids, Amines, Other Organic Ligands
Plenum Press, New York 1974, 1975, 1977
- [73] IUPAC / PERRIN D.D.:
Chemical Data Series No.22
Stability Constants of Metal-Ions Complexes
Part B, Organic Ligands
Pergamon Press, 1979
- [74] SCHWARZENBACH G., FLASCHKA H.:
Die komplexometrische Titration
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1965
- [75] HENNES E.C.:
Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplexchemischen
Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel des Rheinwassers
Dissertation Universität Karlsruhe 1983
- [76] BERNHARDT H., WILHELMS A.:
Einfluß chelatbildender Substanzen auf die Flockung mit Aluminium-
salzen in der Trinkwasseraufbereitung
Vom Wasser 38, 215-231 (1971)
- [77] HOFFMANN J., RITTER K.:
Chemische Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung - Fällung
Literaturstudie zur weitergehenden Abwasserreinigung
Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 43, 260-350 (1980)
- [78] METZGER H.J.:
Untersuchungen über die Elimination von Phosphat aus wässrigen
Lösungen mit Eisen(III)-Chlorid
Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1980
- [79] RÜFFER H.:
Die Fällungsreinigung zur Lösung von speziellen Problemen in
der kommunalen Abwasserreinigung
Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer insbesondere zur
Phosphatelimination
Hochst-Symposium 15.06.1982, 145-155
- [80] NARKIS N., REBHUN M.:
The Mechanism of Flocculation Processes in the Presence of
Humic Substances
J.Am.Wat.Wks.Ass. 67, 101-108 (1975)

- [81] FRIMMEL F.H.:
Komplexierung von Metallionen durch Gewässerhuminstoffe
III. Modellentwicklung und Gewässerbezug
Z.Wasser Abwasser Forsch. 14, Nr.1, 74-90 (1981)
- [82] KETCHUM L.H., HIGGINS T.E.:
Automation of Phosphorus Removal
J.Wat.Poll.Contr.Fed. 51, 2139-2154 (1979)
- [83] AWWA-RESEARCH COMMITTEE ON COAGULATION:
Committee Report: Organics Removal by Coagulation - A Review and
Research Needs
J.Am.Wat.Wks.Ass. 71, 588-603 (1979)
- [84] BAES C.F., MESMER R.E.:
The Hydrolysis of Cations - Iron
Wiley & Sons, New York 1976, 226-237
- [85] BOUVENG H.D., DAVISSON G., STEINBERG E.M.:
NTA in Sewage Treatment
Vatten 4, 348-359 (1968)
- [86] GUDERNATSCH H.:
Verhalten von Nitrilotriessigsäure im Klärprozeß und im Abwasser
gwf-wasser/abwasser 111, 511-516 (1970)
- [87] FORSBERG C., WIBERG L.:
On Flocculation of Phosphorus in Domestic Waters - NTA and
Growth of Algae
Vatten 2, 142-148 (1968)
- [88] WEI N., STRICKNEY R., CRESCUOLO P., LECLAIR B.P.:
Impact of Nitrilotriaceticacid on an Activated Sludge Plant
Project 71-3-3 Ontario Ministry of the Environment
Env.Prof.Serv.Canada, Doc.No. 04771 (1974)
- [89] MANNING P.G., RAMAMOORTHY S.:
Formation and Stabilities of Mixed-Ligand (NTA and Phosphate)
Complexes of Ca^{2+} and Cu^{2+}
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 8, 653-658 (1972)
- [90] HENRIKSEN A.:
Laboratory Studies on the Removal of Phosphate from Sewage by
the Coagulation Process
Schweiz.Z.Hydrol. 24, 253-271 (1962)
- [91] FERGUSON J.F., KING T.:
A Model for Aluminium Phosphate Precipitation
J.Wat.Poll.Contr.Fed. 49, 646-658 (1977)
- [92] KOPPE P.:
Kolloquium "Aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriessigsäure"
Kernforschungszentrum Karlsruhe 29./30.9.1983
- [93] BERNHARDT H., SCHELL H., BERGER M.:
Untersuchungen über den Einfluß kleiner NTA-Konzentrationen
auf den Flockungsprozeß
Z.Wasser Abwasser Forsch. 16, 55-61 (1983)
- [94] HELMER R., SEKOULOV I.:
Weitergehende Abwasserreinigung
Deutscher Fachschriftenverlag Braun & Co Mainz 1977

- [95] WOODIWISS C.R., WALKER R.D., BROWNRIDGE F.A.:
Concentrations of Nitrilotriacetate and Certain Metals in
Canadian Wastewaters and Streams: 1971 - 1975
Wat.Res. 13, 599-612 (1979)
- [96] BERTH P., JAKOBI G., SCHMADEL E., SCHWUGER M.J., KRAUCH C.H.:
Möglichkeiten und Grenzen des Ersatzes von Phosphaten in
Waschmitteln
Angew.Chemie 87, 115-123 (1975)
- [97] KAVANAUGH M.C., KREJCI V., WEBER T., EUGSTER J., ROBERTS P.V.:
Phosphorus Removal by Post-Precipitation with Fe(III)
J.Wat.Poll.Contr.Fed. 50, 216-233 (1978)
- [98] EBERLE S.H., HENNES E.C., DEHNAD F.:
Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen
Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers
Z.Wasser Abwasser Forsch. 15, Nr.5, 217-229 (1982)
- [99] GROHMANN A., ALTHOFF H.W., KOERFER P.:
Geschwindigkeit der Phosphatfällung mit Eisen(III)-Salzen
und der Einfluß von Calciumionen
Vom Wasser 62, 171-189 (1984)
- [100] KAVANAUGH M.C.:
Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane
Precursors
J.Am.Wat.Wks.Ass. 70, Nr.11, 613-620 (1978)
- [101] FUTTERMITTELGESETZ:
Gesetz der Bundesrepublik Deutschland über den Verkehr mit
Futtermitteln vom 4.10.1973
- [102] SANDER R., KÜHN W., SONTHEIMER H.:
Untersuchungen zur Umsetzung von Chlor mit Huminsubstanzen
Z.Wasser Abwasser Forsch. 10, Nr.5, 155-160 (1977)
- [103] SYMONS J.M. ET AL.:
National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics
J.Am.Wat.Wks.Ass. 67, Nr.11, 634-647 (1975)
- [104] ROOK J.J.:
Haloforms in Drinking Water
J.Am.Wat.Wks.Ass. 68, Nr.3, 168-172 (1976)
- [105] STEVENS A.A., SLOCUM C.J., SEEGER D.R., ROBECK G.G.:
Chlorination of Organics in Drinking Water
J.Am.Wat.Wks.Ass. 68, Nr.11, 615-620 (1976)
- [106] HILEMAN B.:
The Chlorination Question - Highlights of the Recent
Conference in California
Environ.Sci.Technol. 16, Nr.1, 15A-18A (1982)
- [107] RANDTKE S.J., JEPSEN C.P.:
Chemical Pretreatment for Activated-Carbon Adsorption
J.Am.Wat.Wks.Ass. 73, Nr.8, 411-419 (1981)
- [108] NARKIS N., REBHUN M.:
Stoichiometric Relationship Between Humic and Fulvic Acids and
Flocculants
J.Am.Wat.Wks.Ass. 69, Nr.6, 325-328 (1977)

- [109] JOSEPHSON J.:
Humic Substances
Environ.Sci.Technol. 16, Nr.1, 20A-24A (1982)
- [110] FRIMMEL F.H.:
Untersuchungen zur Komplexbildung des Eisens mit Huminstoffen
eines Gewässers
Vom Wasser 53, 243-247 (1979)
- [111] KLÖCKING R.:
Stabile Naturstoffe in Gewässern
Fortschritte der Wasserchemie 14 127-135 (1972)
- [112] OBENAU R.:
Huminsäuren natürlicher Gewässer
Schweiz.Z.Hydrol. 26, 74-90 (1964)
- [113] SONTHEIMER H., SPINDLER P., ROHMANN U.:
Wasserchemie für Ingenieure
ZfGW-Verlag, Frankfurt/M 1980
- [114] OLDHAM W.K., GLOYNA E.F.:
Effect of Colored Organics on Iron Removal
J.Am.Wat.Wks.Ass. 61, Nr.11, 610-614 (1969)
- [115] JOBIN R., GHOSH M.M.:
Effect of Buffer Intensity and Organic Matter on the Oxygenation
of Ferrous Iron
J.Am.Wat.Wks.Ass. 64, Nr.7, 590-595 (1972)
- [116] SHAPIRO J.:
Effect of Yellow Organic Acids on Iron and other Metals in Water
J.Am.Wat.Wks.Ass. 56, 1062-1082 (1966)
- [117] SENESI N., GRIFFITH S.M., SCHNITZER M., TOWNSEND M.G.:
Binding of Fe³⁺ by Humic Materials
Geochim.Cosmochim.Acta 41, 969-976 (1977)
- [118] FRIMMEL F.H.:
Komplexbildung durch Huminstoffe eines Braunwassersees
Vom Wasser 49, 1-10 (1977)
- [119] RÜFFER H., MÖHLE K.A., SCHILLING J.:
Versuche zur Aufarbeitung huminsäurehaltigen Oberflächenwassers
Vom Wasser 41, 243-276 (1979)
- [120] ZIECHMANN W., KICKUTH R.:
Die Struktur der Huminsäuren
Kolloid-Zeitschrift 174, Nr.1, 38-46 (1961)
- [121] WELTE E.:
Über die Entstehung von Huminsäuren und Wege ihrer Reindarstellung
Z.Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde 56, 105 -139 (1952)
- [122] ODÉN S.:
Die Huminsäuren
Chemische, physikalische und bodenkundliche Forschungen
Kolloidchem. Beihefte 11, Nr.3-9 75-260 (1919)
- [123] BLACK A.P., CHRISTMAN R.F.:
Chemical Characteristics of Fulvic Acids
J.Am.Wat.Wks.Ass. 55, 897-912 (1963)
- [124] SCHEFFER F., ULRICH B.:
Humus und Humusdüngung Bd.I
Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, III.Teil, 2.Auflage
F.Enke Verlag, Stuttgart 1960

- [125] WILDENHAIN W.:
Chemie der Fulvo- und Huminsäuren
Freiberger Forschungshefte, A 447
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969
- [126] BURGESS N.A., HURST H.M., WALKDEN B.:
The Phenolic Constituents of Humic Acid and their Relation to the
Lignin of the Plant Cover
Geochim.Cosmochim.Acta 28, 1547-1554 (1964)
- [127] CHRISTMAN R.F., GHASSEMI M.:
Chemical Nature of Organic Color in Water
J.Am.Wat.Wks.Ass. 58, 723-741 (1966)
- [128] KICKUTH R.:
Huminstoffe - ihre Chemie und Ökochemie
Chemie für Labor und Betrieb 23, Nr.11, 481-486 (1972)
Chemie für Labor und Betrieb 23, Nr.12, 540-544 (1972)
- [129] SCHNITZER M., KHAN S.U.:
Humic Substances in the Environment
M. Dekker, New York 1972
- [130] DE WALLE F.B., CHIAN E.S.K.:
Kinetics of Formation of Humic Substances in Activated Sludge
Systems and their Effect on Flocculation
Biotechnology and Bioengineering 16, 739-755 (1974)
- [131] MUTATKER V.K., WAGNER G.H.:
Humification of Carbon-14 Labelled Glucose in Soils of Sanborn Field
Soil Sci.Soc.Am.Proc. 31, 66-70 (1967)
- [132] WEBER J.H., WILSON S.A.:
The Isolation and Characterisation of Fulvic Acid and Humic Acid
from River Water
Wat.Res. 9, 1079-1084 (1975)
- [133] FUCHS W.:
Die derzeitigen Kenntnisse über Huminsäuren unter Berücksichtigung
von Störmöglichkeiten in der Speisewasserchemie
Mitteilungen der Vereinig. d. Großkesselbes. 42, 139-142 (1956)
- [134] BORGAARD O.K.:
Titrimetric Determination of Acidity and pK-Values of Humic Acids
Acta Chem.Scand. A28, Nr.1, 121-122 (1974)
- [135] FRIMMEL F.H., IMMERZ A., NIEDERMANN H., SATTLER D.:
Komplexierung von Metallionen durch Gewässerhuminstoffe
II. Charakterisierung der isolierten Huminstoffe
Z.Wasser Abwasser Forsch. 13, Nr.6, 217-226 (1980)
- [136] KRÜGER G.:
Lignin - seine Bedeutung und Biogenese
Chemie in unserer Zeit 10, Nr.1, 21-29 (1976)
- [137] NIMZ H.:
Das Lignin der Buche - Entwurf eines Konstitutionsschemas
Angewandte Chemie 86, 336-344 (1974)
- [138] EBERLE S.H., HOESLE C., HOYER O., KRÜCKEBERG C.:
Analyse organischer Wasserverunreinigungen, besonders von
Ligninsulfonsäure, mittels Differential-Pulspolarographie
Vom Wasser 43, 359-380 (1974)

- [139] RHEINBERICHT 1979/80:
Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR), Amsterdam 1980
- [140] ARW-JAHRESBERICHT '80:
37. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke e.V.
- [141] HAAS H., LANG H.:
Zellstoff
Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie Bd.18,
3. Auflage 1967, 751-792
Verlag Urban & Schwarzenberg, München - Berlin - Wien 1967
- [142] SOHN A.W.:
Lignin
Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie Bd.16,
4. Auflage 1978, 253-260
Verlag Chemie, Weinheim - New York 1978
- [143] ACKERMANN R.:
Untersuchung der Säuredissoziation von hochmolekularen Gewässer-
inhaltsstoffen
Dissertation Universität Karlsruhe 1983
- [144] CHEN Y., SENESI N., SCHNITZER M.:
Chemical and Physical Characteristics of Humic and Fulvic Acids
Extracted from Soils of the Mediterranean Region
Geoderma 20, 87-104 (1978)
- [145] FREUDENBERG K.:
Entwurf eines Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte
Holzforschung 18, Nr.1/2, 3-9 (1964)
- [146] FREUDENBERG K., HARKIN J.M.:
Ergänzung des Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte
Holzforschung 18, Nr.6, 166-168 (1964)
- [147] EBERLE S.H., FEUERSTEIN W.:
On the pK-Spectrum of Humic Acid from Natural Waters
Naturwissenschaften 66, 572-573 (1973)
- [148] ANWAR S.:
BMFT-Forschungsvorhaben, Bericht WT-007 (1981)
- [149] HAHN R.:
Untersuchungen über die Verbesserung von Aktivtonerde-Adsorbentien
Dissertation Universität Karlsruhe 1982
- [150] MAIER D.:
Eine verbesserte Methode zur Bestimmung des chemischen Sauerstoff-
bedarfs mit Dichromat (COD-Methode)
gwf-wasser/abwasser 114, Nr.8, 366-370 (1973)
- [151] ROBERTSON R.S.:
Rapid Method for Estimation of Total Phosphate in Water
J. Am. Wat. Wks. Ass. 52, 483-491 (1960)
- [152] MOSS M.L., MELLON M.G.:
Colorimetric Determination of Iron with 2,2'-Bipyridyl and with
2,2',2''-Terpyridyl
Ind. Eng. Chem. 14, Nr.11, 862-865 (1942)

- [153] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMM-
UNTERSUCHUNG:
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen, C 2
Bestimmung der Trübung DIN 38404, Teil 2
- [154] MONITEK:
Operating and Maintenance Instructions
Manual zum Laboratory Turbidimeter Model 151, 1978
- [155] SHAPIRO J.:
Freezing-Out, a Safe Technique for Concentration of Dilute Solutions
Science 133, 2063-2064 (1961)
- [156] HENNES E.C.:
unveröffentlichter Bericht (1980)
- [157] EBERLE S.H.:
Extraktion von Huminsäure aus Wasser mit Trioctylamin
KfK 1731 UF (1973)
- [158] EBERLE S.H., HOYER O., KNOBEL K.P., v.HODENBERG S.:
Analytische und präparative Abtrennung organischer Säuren aus
Wasser durch Extraktion mit Trioctylamin
KfK 2529 UF (1977)
- [159] KNOBEL K.P.:
Untersuchungen über das Extraktions- und Diafiltrationsverhalten
von organischen Säuren des Wassers
Dissertation Universität Karlsruhe, 1982
- [160] AMICON:
Ultrafiltration - Anleitungen und Katalog (Pub.426)
5810 Witten/Ruhr, Westfalenstr.11
- [161] HOCHMÜLLER K., SIMONETH H.:
Zur Situation bei der Angabe von Ergebnissen im Bereich der
Wasserchemie und -technologie
Teil I: Das Val wurde nicht ersatzlos gestrichen
Z.Wasser Abwasser Forsch. 13, Nr.5, 153-158 (1980)
Teil II: Gesetzliche Einheiten, Größen, Terminologie
Z.Wasser Abwasser Forsch. 13, Nr.6, 227-232 (1980)
- [162] LINK J.:
Untersuchungen über den hochmolekularen Anteil des DOC in
den Abläufen biologischer Kläranlagen
Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1980