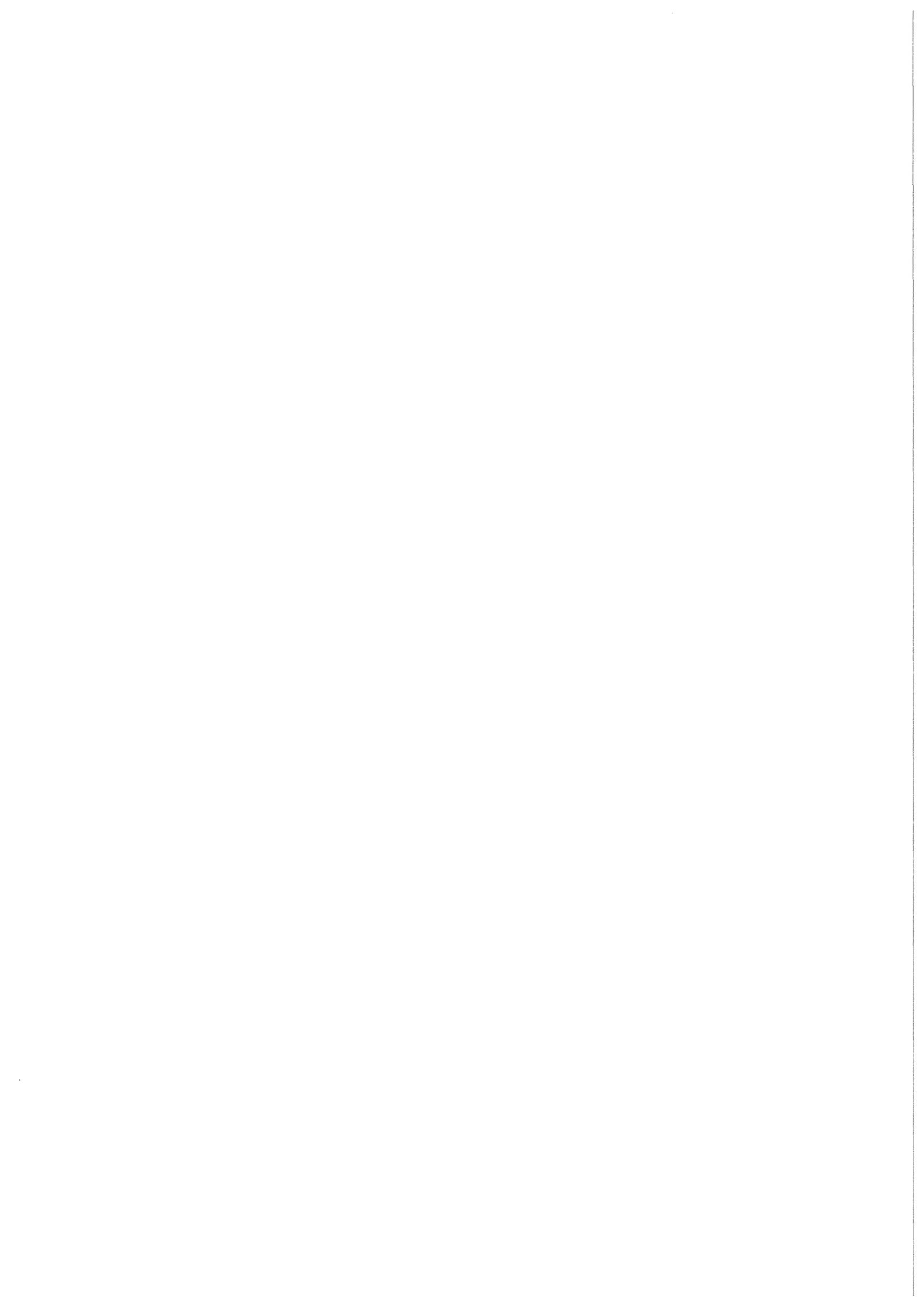


KfK 4290
August 1987

Untersuchungen zur Phosphatentfernung aus Wasser durch Abscheidung von Calciumphosphat

J. A. Rieger
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4290

UNTERSUCHUNGEN ZUR PHOSPHATENTFERNUNG AUS WASSER

DURCH ABSCHIEDUNG VON CALCIUMPHOSPHAT⁺)

JOACHIM A. RIEGER

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurze Zusammenfassung

Zur Untersuchung der P-Elimination aus Wasser durch impfkristallinduzierte Abscheidung von Calciumphosphat wurden Versuche im Becherglas und in Durchflußexperimenten durchgeführt.

Wenn Calciumphosphat, sowohl als Apatit als auch als Tricalciumphosphat als Impfmateriale benützt wird, werden amorphe Fällungsprodukte erhalten, die sich nur sehr langsam in definierte kristallisierte Produkte umwandeln.

In Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert des Wassers können Restkonzentrationen von ca. 0,1 mg/l P erhalten werden, der Prozeß wird aber durch die Anwesenheit von Carbonat- und Magnesiumionen im Wasser stark behindert.

Wenn statt Calciumphosphat Apatit als Impfmateriale eingesetzt wird, tritt keine Verschlechterung der Phosphatelimination auf Grund der Gegenwart von Carbonat- und/oder Magnesiumionen im Wasser ein. Nach den Ergebnissen sowohl von Becherglas- als auch von Durchlaufversuchen mit künstlichem Abwasser war die erreichte Phosphatrestkonzentration nur vom eingestellten pH-Wert des Wassers und dessen Calciumgehalt abhängig.

Diese Ergebnisse wurden in einem über 40 Tage durchgeführten Durchlaufversuch mit dem Biologieablauf einer Kläranlage bestätigt. Bei Einsatz von 500 g/l Kalkstein als Impfmateriale wurde bei Einstellung eines pH-Wertes des Wassers von 9,4 mit Kalkwasser eine Phosphatreduktion von ca. 8,7 mg/l P auf ca. 0,45 mg/l P erreicht.

Die Verwendung von Calcit als Impfmateriale für die direkte Abscheidung von Calciumphosphat stellt eine aussichtsreiche Möglichkeit zur Phosphatelimination aus Abwasser dar, da sie im Gegensatz zu anderen untersuchten Impfmateriale wie Apatit und andere Calciumphosphatverbindungen den großen Vorteil aufweist, daß die Carbonat- und Magnesiumionen im Wasser die Phosphatabscheidung nicht behindern.

Gegenüber der Fällung mit Eisen(III)salzen bietet das Verfahren den Vorteil, keine Aufsalzung zu bewirken, gegenüber dem low/high-lime den Vorteil, daß nur ca. 1/4 der Kalkmenge benötigt wird. Gegenüber beiden Verfahren besteht der Vorteil, daß statt eines Fällungsschlammes ein leicht verwertbares Calciumphosphatprodukt erhalten wird.

**Investigations on Phosphorus Removal from Waste Water
by Precipitation of Calcium Phosphate
Induced by Seeding Crystals**

Abstract

Phosphorus removal by means of direct precipitation of calcium phosphate induced by seeding crystals was investigated. For this, jar tests as well as throughput experiments were carried out.

When calcium phosphate, either as hydroxyapatite or as tricalcium phosphate is used as seeding material, amorphous precipitation products are obtained which transform only extremely slow to defined crystalline calcium phosphate compounds.

Residual concentrations of about 0.1 mg/l P are obtainable in dependence of the pH-value of the water, but the process is strongly retarded when carbonate or magnesium ions are present in the water.

When calcite is used as seeding material instead of a calcium phosphate compound no deterioration of the phosphorus elimination due to the presence of carbonate or magnesium ions in the water takes place. Jar tests as well as throughput experiments with artificial waste water showed that the residual phosphorus concentration depends only on the pH value of the water and on its calcium content.

Throughput experiments with secondary effluent of a sewage treatment plant lasting about 40 days confirmed these results. Using 0.5 kg/l of limestone as seeding material its phosphorus content was reduced from 8.7 mg/l P to 0.44 mg/l P when the pH of the water was adjusted to 9.4 with lime water.

The use of calcite as seeding material for the direct precipitation of calcium phosphate seems to be a very promising method for phosphorus removal from waste waters especially because in contrary to other investigated seeding materials like apatite or other calcium phosphate compounds calcite has the great advantage that the carbonate and the magnesium content of the water does not influence the process.

Regarding the precipitation process using iron or aluminium salts this new concept has the advantage that no additional increase of the salt concentration is obtained, regarding the high/low lime process only about 25 % of the lime used in those processes is necessary. Furthermore, instead of a precipitation sludge a high concentrated calcium phosphate is obtained which allows the reuse of the phosphorus removed from the water.

Zusammenfassung

Zur Untersuchung der P-Elimination aus Wasser durch impfkristall-induzierte Abscheidung von Calciumphosphat wurden Versuche im Becherglas und in Durchlaufapparaturen, rasterelektronenmikroskopische, röntgenspektroskopische, IR-spektroskopische und chemische Analysen sowie kinetische Berechnungen durchgeführt.

1.) Die Ergebnisse der Becherglasversuche bei konstant gehaltenen pH-Werten von 8 und 9 können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Auf den eingesetzten Impfkristallen "reines Hydroxylapatit (HAP)" und "verunreinigtes Tricalciumphosphat (TCP)" wird ein röntgenamorphes Calciumphosphat abgeschieden, das keinem der bekannten Calciumphosphate sicher zugeordnet werden konnte.
- Die Stöchiometrie des erhaltenen Produkts war von der Temperatur, der Impfkristallkonzentration, vereinzelt auch von der Reaktionszeit, sowie vom pH-Wert abhängig, sie liegt im Bereich $\text{Ca/P}=1.2-2.0$. Sehr häufig wurde ein molares Verhältnis $\text{Ca/P}\approx 1.3$ gefunden.
- Das amorphe Produkt wandelt sich nur sehr langsam in kristalline definierte Calciumphosphate um. Nur bei pH 8 und 0.2 g/l Impfmateriale wurden nach längeren Reaktionszeiten schwache Röntgenreflexe des HAP erkennbar.
- Eine Reihe von Beobachtungen weist darauf hin, daß der Abscheidvorgang, besonders seine Kinetik, sich ändert, wenn die abgeschiedene Calciumphosphatmenge zur monomolekularen Belegung der Impfmaterialeoberfläche ausreicht.
- Bei mehrfacher Verwendung des HAP-Impfmateriale stellt sich eine konstante Abscheidgeschwindigkeit ein. Als "Halbwertszeit" der Phosphatelimination wurde ca. 20 min für 1 g/l HAP und folgende Lösungszusammensetzung gemessen: 1.033 mmol/l Ca, 0.257 mmol/l Phosphat, pH 8. Für die Verhältnisse in technischen Reaktoren sind nur die Eigenschaften des beladenen Impfmateriale von Bedeutung, d.h. die des abgeschiedenen Produkts selber.

II

- Magnesium und Carbonat verlangsamen die Abscheidung von Calciumphosphat, wobei letzteres sich in dieser Hinsicht stärker auswirkt. Der Effekt scheint bei 5 mmol/l Gesamtcarbonat einen Grenzwert zu erreichen.
- Die kleinste erreichte Phosphatendkonzentration entsprach ca. 0.1 mg/l P bei pH 9 und 1 g/l HAP. Damit vermag die impfkristall-induzierte Calciumphosphatabscheidung die Anforderungen an eine weitergehende P-Elimination zu erfüllen, wenn sich eine ausreichende Abscheidegeschwindigkeit erreichen läßt. Die gemessenen Endkonzentrationen entsprechen etwa dem Löslichkeitsprodukt von Tricalciumphosphat.

2.) Bei Versuchen zur Vorabentfernung von Carbonat wurde gefunden, daß sich Calcit sowie Kalksteinmehl mit etwa gleichem Wirkungsgrad wie Apatit und Tricalciumphosphat zur Phosphatelimination durch Calciumphosphatabscheidung einsetzen lassen. Die Untersuchung dieses neuen Konzeptes ergab:

- Mit einem künstlich hergestelltem Abwasser ergaben 100 g/l Calcit bei pH 9 im batch-Versuch eine Restkonzentration von 0.05 mmol/l Phosphat nach 30 min Reaktionszeit. Im Durchlaufversuch mit 0.5-1 h Aufenthaltszeit wurde bei pH 9 eine noch niedrigere Restkonzentration von 0.03 mmol/l Phosphat erhalten.
- Bei Mehrfachverwendung desselben Calcitimpfmateri als wird die Abscheideleistung besser und erreicht schnell einen stationären Wert.
- Von wesentlicher Bedeutung für den Wirkungsgrad ist eine ausreichend hohe Ca-Konzentration, die mit Kalkwasser oder einer Lösung von Ca(OH)_2 und CaCl_2 erreicht werden kann.
- Im Rahmen eines 40 Tage laufenden Dauerversuchs mit dem Ablauf einer biologischen Kläranlage in einem 40 l-Durchlaufreaktor (Reaktionsteil 30 l) und 0.5 kg/l Kalksteinmehl als Impfmateri als wurde eine Verminderung der Phosphatkonzentration von 0.28 mmol/l auf 0.014 mmol/l bei pH 9.7 erhalten.

Die Verwendung von Calcit als Impfmateri als stellt eine aussichtsreiche Möglichkeit zur Phosphatelimination aus Abwasser dar. Sie bietet gegenüber der Fällung mit Eisen(III)salzen den Vorteil keine Aufsalzung

III

zu bewirken und gegenüber dem low/high-lime-Prozess den Vorteil, daß nur ca. 1/4 der Kalkmenge gebraucht wird. Gegenüber beiden Verfahren besteht der Vorteil, daß ein leicht verwertbares Calciumphosphatprodukt entsteht.

INHALTSVERZEICHNIS

=====

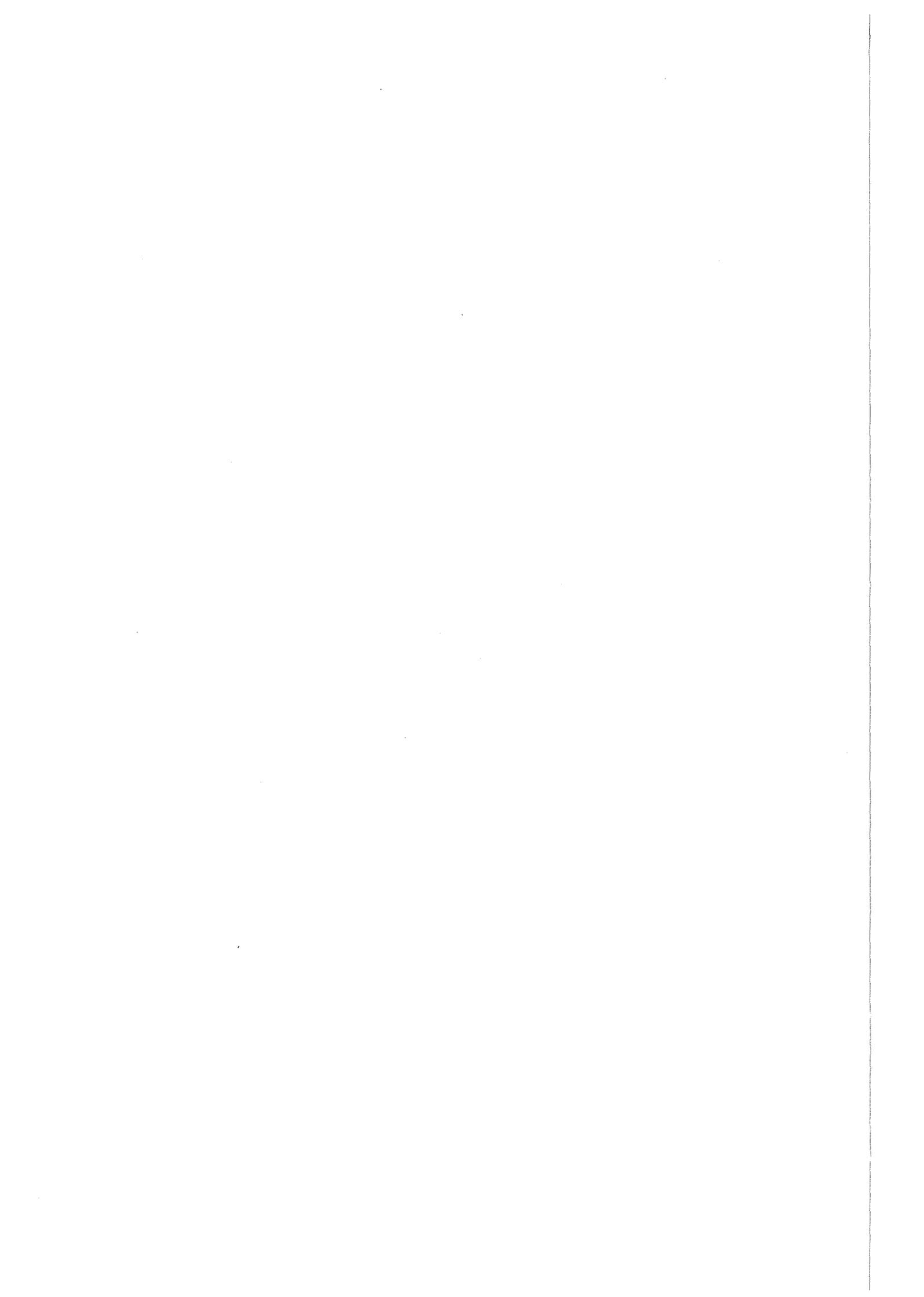
	Seite
Zusammenfassung	I
Verzeichnis der Größensymbole und besonderen wasserchemischen Begriffe	IX
1. Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung	4
2. Theorie der Kristallisation	
2.1 Keimbildung	5
2.2 Kristallwachstum	8
3. Bisheriger Kenntnisstand über die Kristallisation von Calciumphosphat aus übersättigten Lösungen	
3.1 Löslichkeitsverhalten der Calciumphosphate	11
3.2 Bildung von Calciumphosphaten	14
3.3 Stabilität und Umwandlung der Calciumphosphate	17
3.4 Der Einfluss von Fremdionen auf die Bildung und Umwandlung der Calciumphosphate	19
3.5 Resumee	20
4. Experimenteller Teil	
4.1 Allgemeine Versuchsdurchführung und Analytik	21
4.2 Präparative Herstellung von Calciumphosphaten	27
5. Übersichtsversuche zur P-Elimination durch Abscheidung von Calciumphosphat	
5.1 Die Abscheidung von Calciumphosphat ohne Impfkristallzugabe	30
5.1.1 Versuchsdurchführung und Analytik	30
5.1.2 Ergebnisse und Diskussion	31
5.2 Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Calciumphosphatimpfkristalle für die P-Elimination	32

VI

6.	Der Einfluss verschiedener Parameter auf die P-Elimination mit HAP-Impfkristallen	32
6.1	Der Einfluss der Impfkristallkonzentration	35
6.2	Der Einfluss des Anfangskonzentrationsverhältnisses in der Lösung	40
6.3	Der Einfluss der Temperatur	44
6.4	Der Einfluss des pH-Werts	45
6.5	Vergleich der P-Elimination mit 1 g/l HAP frischem und mit mehrfach verwendetem Impfmateri al	48
6.5.1	Durchführung der Experimente	49
6.5.2	Ergebnisse und Diskussion	51
6.6	Der Einfluss von Fremdsbstanz en auf die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen	53
6.6.1	Durchführung der Versuche	54
6.6.2	Der Einfluss von Magnesium	55
6.6.3	Der Einfluss von Carbonat	57
6.6.4	Der Einfluss von Chlorid	60
6.6.5	Der Einfluss von Ligninsulfonsäure	61
6.7	Untersuchung der Vorgänge bei der Abscheidung mittels mechanistischen Kinetikgleichungen	62
6.8	Zusammenfassung der Ergebnisse über die Abscheidung von Calciumphosphaten mit HAP-Impfkristallen	67
7.	Untersuchung der P-Elimination mit TCP-Impfkristallen	70
7.1	Eigenschaften des TCP-Impfmateri als	70
7.2	Orientierende Untersuchungen zur P-Elimination mit TCP-Impfkristallen	
7.2.1	Der Einfluss verschiedener Parameter auf die P-Elimination mit TCP	73
7.2.2	Der Einfluss von Fremdionen auf die P-Elimination mit TCP	77
7.3	Zusammenfassung und Diskussion der bisherigen Ergebnisse	79

VII

8.	Untersuchungen zur Vorabentfernung von Carbonat aus Abwasser.....	82
8.1	Entfernung von Carbonat durch Ausblasen	
8.1.1	Ausblasversuche ohne Konstanthaltung des pH-Werts	82
8.1.2	Ausblasversuche bei konstantgehaltenem pH-Wert 8	84
8.1.3	Calciumcarbonatfällung mit Calcit-Impfkristallen bei pH 9	85
9.	Voruntersuchungen zur P-Elimination mit Calcit-Impfkristallen aus Abwasser	88
9.1	Eigenschaften des künstlichen Abwassers	88
9.2	Batch-Versuche zur P-Elimination mit Calcit	90
9.2.1	Der Einfluss der Calcit-Impfkristallkonzentration	90
9.2.2	Der Einfluss der verwendeten Lauge	91
9.2.3	Mehrfachverwendung derselben Calcit-Impfkristalle	93
9.2.3.1	Durchführung der Versuche	93
9.2.3.2	Ergebnisse	94
9.3	Versuche in einem kontinuierlich betriebenen Modellreaktor mit künstlich hergestelltem Abwasser	
9.3.1	Durchführung der Versuche	95
9.3.2	Der Einfluss der verwendeten Lauge	96
9.3.3	Der Einfluss des pH-Werts	99
10.	Versuche in einem Modellreaktor mit Abwasser der Kläranlage des Kernforschungszentrums Karlsruhe	
10.1	Durchführung der Versuche	101
10.2	Ergebnisse und Diskussion der Phosphateliminationsversuche	104
10.3	Versuche zur nachgeschalteten "Recarbonisierung"	113
11.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse über die P-Elimination durch Abscheidung	115
	Anhang A: Tabellen und Graphiken	118
	Anhang B: Das Rechenprogramm WASAN	127
	Literaturverzeichnis	134



VERZEICHNIS DER SYMBOLE UND BESONDEREN
WASSERCHEMISCHEN BEGRIFFE

Feste Phasen:

DCPA	Calciumhydrogenphosphatanhydrid (Dicalciumphosphatanhydrid) ¹⁾	CaHPO_4
DCPD	Calciumhydrogenphosphatdihydrat (Dicalciumphosphatdihydrat) ¹⁾	$\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
OCP	Tetracalciummonohydrogentriphosphat (Octacalciumphosphat) ¹⁾	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \times 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$
TCP	Tricalciumphosphat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
ATCP ²⁾	amorphes "Tricalciumphosphat"	" $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times x\text{H}_2\text{O}$ "
HAP	Hydroxylapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Abkürzung:

KAW künstlich hergestelltes Abwasser (Tabelle 2, Kapitel 4.1)

1) Diese nicht-systemgerechten Namen werden in der Literatur über Calciumphosphate ganz überwiegend verwendet, ebenso die hier angeführten Abkürzungen. Deswegen wurden in dieser Arbeit die o.a. Kurzbezeichnungen beibehalten.

2) Der Name "amorphes Tricalciumphosphat, ATCP" sowie die dem Namen entsprechende stöchiometrische Formel wurde aus der Literatur übernommen und beibehalten, obwohl inzwischen bekannt ist, daß die stöchiometrische Zusammensetzung des amorphen Calciumphosphats $c(\text{Ca})/c(\text{P})$ stark variieren kann.

X

Analytik:

DOC	Dissolved Organic Carbon gelöster organischer Kohlenstoff in mg/l C
tX	Summe aller Spezies des Elements oder der Verbindung X
c(X)	Konzentration des Elements oder der Verbindung X in mg/l oder mmol/l
c(X) ⁰	Konzentration der Verbindung X zur Zeit t=0
c(X) [∞]	Gleichgewichts- bzw. Sättigungskonzentration
ΔX	Differenz der Konzentration des Elements oder der Verbindung X zur Zeit t=0 - Konzentration des Elements oder der Verbindung X zur Zeit t z.B. $\Delta Ca/\Delta P = (c(Ca)^0 - c(Ca))/(c(tPO_4)^0 - c(tPO_4))$
a(X)	Aktivität des Elements X in mmol/l
Ca/P	Quotient von c(Ca) zur Zeit t : c(P) zur Zeit t
R	universelle Gaskonstante
k ₀	Boltzmannkonstante

Allgemeine Symbole:

L(X)	Löslichkeitsprodukt der Verbindung X
AP(X)	Aktivitätsprodukt der Verbindung X
Ω	Übersättigung = AP(X)/L(X)
SI(X)	Sättigungsindex der Verbindung X = lg(Ω)
I	Ionenstärke in mol/l
λ	Leitfähigkeit in mSi/m
A	spezifische Oberfläche
σ	freie Oberflächenenergie
k ₁	Geschwindigkeitskonstante
t	Zeit in sec, min, oder Stunden
h	Stunde
T	Temperatur
v	stöchiometrische Indizes = Anzahl der Ionen, aus denen ein Molekül X besteht
K, K _i	Konstanten (i=1,2,3 usw.)
r _k	kritischer Keimradius
v	Molekül- oder mittleres Ionenvolumen
ΔG	freie Energie
n	Reaktionsordnung
n ₁	Anzahl von Partikeln im Keim
n ₂	Exponent
s	Oberfläche pro "Formeleinheit" ("formula unit")

XI

E_k	freie Kantenenergie ("edge free energy")
n_{so}	Gleichgewichts-Oberflächenkonzentration von Wachstumseinheiten (von "growth units")
a	Abstand zwischen den Wachstumseinheiten im Kristall
τ_k	Einfügungszeit der Wachstumseinheiten
y_o	Entfernung zwischen den Stufen in der Wachstumsspirale
b	Produkt verschiedener Konstanten
\approx	ungefähr gleich

In der vorliegenden Arbeit wurden die Einheiten vorwiegend gemäß den durch das SI-System vorgegebenen Konventionen beibehalten. Nur die Konzentrationen wurden in mmol/l (entsprechend mol/m³) bzw. in mg/l (entsprechend g/m³) belassen, da sie in dieser Form in der Wasserchemie fast ausschließlich vorzufinden sind. Ferner wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Einheiten Minute, Stunde und Tag verwendet.

Wasserchemische Größen:

Sättigungsindex	s. allg. Symbol "SI"
Übersättigung	s. allg. Symbol "Ω"
Elimination	Entfernung eines Stoffes aus dem Wasser durch Abbau, Umwandlung oder Übergang in eine andere Phase.

1. Einleitung

Abwasser enthält im Durchschnitt ca. 8 mg/l Phosphat-P entsprechend 0.26 mmol/l P /1/. Der größte Teil des Phosphateintrags kommt aus Haushalten. Im häuslichen Rohschmutzwasser beträgt die einwohnerspezifische Phosphormenge 3.85 g/(Einwohner×Tag). Sie entsteht zu ca. 50% durch menschliche Ausscheidung, zu ca. 9% durch die Verwendung von Spül- und Reinigungsmitteln und zu ca. 41% durch die von Waschmitteln (Stand 1986) /2/. Der Phosphatgehalt in Wasch- und Reinigungsmitteln wurde durch die Phosphathöchstmengenverordnung vom 4. Juni 1980 auf die Hälfte beschränkt /3/, seit Januar 1984 dürfen Waschmittel nur noch maximal 20% Pentanatriumtriphosphat enthalten. Darauf ist hauptsächlich der Rückgang der einwohnerspezifischen Phosphormenge seit 1978 von 4.9 /4/ auf ca. 3.9 g/(Einwohner×Tag) (1986) zurückzuführen. Selbst beim Einsatz völlig phosphatfreier Reinigungs- und Waschmittel verbliebe aber eine Phosphatfracht von ca. 1.9 g/(Einwohner×Tag), die durch die menschliche Ausscheidung verursacht wird und daher nicht unterschritten werden kann.

Phosphate üben auf Lebewesen keine toxische Wirkung aus, im Gegenteil, sie sind essentielle Nährstoffe für Menschen, Tiere und Pflanzen. Sie bewirken aber in Wässern ein verstärktes Pflanzenwachstum, dessen nachteilige Folgen unter dem Begriff Eutrophierung zusammengefaßt werden. Daher ist die Phosphatentfernung aus Abwasser von grosser Bedeutung. Die Maximalkonzentration der Abläufe aus Kläranlagen wurde an einigen Stellen der Bundesrepublik auf ca. 1 mg/l P begrenzt, und zwar an langsam durchflossenen oder stehenden Gewässern, z.B. für den Bodensee und die Berliner Seen. Diese Grenzwerte erweisen sich jedoch als zu hoch, weshalb in anderen Ländern bereits wesentlich strengere Auflagen bzgl. der P-Ablaufkonzentrationen in Kraft (≤ 0.2 mg/l P) sind, so z.B. in der Schweiz und in Schweden. Somit wird die Entfernung von Phosphat aus Abwässern ein Aufgabengebiet der Abwasserreinigung bleiben, an das bzgl. der erreichbaren P-Ablaufkonzentrationen zunehmend höhere Anforderungen gestellt werden.

Die P-Elimination aus Abwasser erfolgt derzeit durch Flockung bzw. Fällung mit Eisen-, Aluminiumsalzen bzw. Kalk /5,6/, wobei eine überstöchiometrische Fällmitteldosierung notwendig ist. Diese wird meist durch den sogenannten "β-Faktor" angegeben, dem molaren Verhältnis von Fällmittelmenge/Phosphat. Rest-P-Konzentrationen von 1 mg/l können bei

der Fällung mit dreiwertigen Metallsalzen bei $\beta \approx 1.5$ erreicht werden, eine Phosphatelimination bis auf $10 \mu\text{g/l P}$ erfordert $\beta \approx 20$, also eine sehr hohe Fällmitteldosierung, wodurch der pH-Wert des Abwassers auf ca. 6 absinken kann und eine anschließende pH-Korrektur notwendig wird.

Bei der P-Elimination mit "Kalk" ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sind zur Erzielung von Ablaufkonzentrationen $\approx 1 \text{ mg/l P}$ $0.2-0.4 \text{ kg/m}^3$ Kalk, und pH-Werte von 9.5-10.5 erforderlich. Diese Kalkdosierung entspricht einem Vielfachen der stöchiometrischen Menge ($\beta > 10$). Neuere Verfahren zur Phosphatentfernung sind die Adsorption auf Aktivtonerde /7/ oder die P-Elimination durch biologische Verfahren /8,9/.

Ausgangspunkt der hiermit vorgelegten Untersuchung ist die Erkenntnis, daß die kommunalen Abwässer stets neben Phosphat auch Calcium in einer Konzentration enthalten, so daß sie in Bezug auf einige Calciumphosphate sehr stark übersättigt sind. Wenn sich ein chemisches Gleichgewicht einstellen würde, müßte das meiste Phosphat bereits in der Kläranlage ausfallen. Die für eine repräsentative Abwasserzusammensetzung (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 2) berechnete Gleichgewichts-Phosphatkonzentration ist z.B. bei 15°C und pH 8:

Abwasser ist	$0.262 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$	$\approx 8.1 \text{ mg/l P}$
Gleichgew. mit HAP:	$6.0 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$	$\approx 0.002 \text{ mg/l P}$

HAP steht für Hydroxylapatit. Würde sich also das Gleichgewicht mit Hydroxylapatit einstellen, so wäre die Phosphatelimination aus Abwasser kein aktuelles Problem, da die Konzentration mit $2 \mu\text{g/l}$ weit unter der geforderten Rest-P-Konzentration, ja sogar unter der derzeit erreichbaren Phosphatkonzentration läge. Tatsächlich aber fällt aus Abwasser oder dementsprechend synthetischer Lösung auch bei längerem Stehen kein Calciumphosphat aus. Eine naheliegende Vermutung ist, daß es an Kristallisationskeimen fehlt. Es gibt zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten, die zeigen, daß mit geeigneten Impfkristallen Calciumphosphate auskristallisieren können, und daß das im menschlichen Körper sogar eine sehr wichtige Reaktion ist /10,11/.

Diesem Gedankengang entsprechend sind an mindestens zwei Stellen Untersuchungen ausgeführt worden, um die Calciumphosphatausscheidung durch Zugabe von Impfkristallen zu initiieren, nämlich in Japan von Okuno+Furuhata /12/ und in Holland von Trentelmann /13/. Das Verfahrensprinzip ist dabei von der üblichen Kalkfällung dadurch

verschieden, daß mit Kalk oder NaOH ein geeigneter pH eingestellt und dann in einen "Reaktor" mit Impfmateriel zur Kristallisation eingeleitet wird. Ziel ist es, als Produkt ein reines Calciumphosphat zu erhalten. Die Fällung mit Kalkmilch ist demgegenüber zumindest teilweise eine Phosphatbindung auf der Oberfläche der Kalkpartikel, die nicht ganz durchreagieren.

Über die japanische Arbeit wird seit 1987 von der Japan Sewage Agency sporadisch berichtet, wobei der Bau einer größeren Anlage als bevorstehend seit 1982 bezeichnet wird. Soweit aus den zugänglichen (internen) Berichten erkennbar ist, findet ein spezielles Phosphaterz als Impfmateriel Anwendung und es wurde als notwendig erachtet, vor der Entphosphatung die Kohlensäure zu entfernen. Dazu wird mit H_2SO_4 angesäuert und Gips zugegeben, der pH mit Kalkmilch auf 8.5-9.2 angehoben, durch Sand filtriert und dann in einen "Crystallization reactor", der das Impfmateriel enthält, geleitet. Verschiedene Impfmaterielien wurden erprobt, wobei Kalkstein und Marmor praktisch keine, "Knochenkohle" eine wesentlich bessere und "Phosphorus Rock" eine gute Phosphatelimination ergab. Der 7-monatige Betrieb einer technischen Versuchsanlage (500 m³/h) ergab im Mittel eine Verminderung der Phosphatkonzentration von 1.4 mg/l P auf 0.35 mg/l P. Die Kosten wurden mit 4 Yen/m³ (=5 Dpf/m³) angegeben. Das japanische Verfahren ist in der Bundesrepublik mit größter Wahrscheinlichkeit nicht anwendbar, weil einerseits die Carbonat- und P-Konzentrationen unserer Wässer mindestens doppelt so groß sind als in Japan, andererseits die Erhöhung der Sulfatkonzentration auf ca. 250 mg/l nicht akzeptabel ist (Betonkorrosion) und weil der ganze Prozess apparativ zu aufwendig erscheint.

Bei dem "Trentelmann-Verfahren", das bisher (1979-1981) in einer kleinen Testanlage (Reaktor 0.2x4 m) untersucht wurde, wird das Abwasser mit NaOH auf pH 9-9.5 eingestellt und dann in ein Sand-Wirbelbett geleitet. Bei Zulaufkonzentrationen von 3-13 mg/l P wurde im Ablauf 2.5-4.0 mg/l Gesamt-P und 0.6-1.2 mg/l P in der filtrierten Probe gemessen. Die Kosten werden mit 10 Dpf/m³ angegeben. Die angegebenen Reinigungsergebnisse sind jedoch völlig unzureichend.

Beiden Verfahren ist gemeinsam, daß der Natur des Impfmateriels größte Bedeutung beigemessen wird und keine konkreten Angaben dazu gemacht werden. Ferner wird davon ausgegangen, daß die Bildung von "amorphem Calciumphosphat" vermieden werden müsse.

Der aus chemischer Sicht attraktive Ansatz, das Phosphat durch "Kristallisation" zu entfernen, hat wegen dieser Problematik bisher keine weiteren Anhänger gefunden.

1.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung geht von dem Faktum aus, daß bei keinem der bisherigen Ansätze zur Phosphatelimination durch Kalkzusatz auch nur annähernd die Restkonzentration erreicht wurde, die der Löslichkeit von Apatit zugrunde liegt. Wirklich technisch eingesetzt wird nur die Fällung mit einer hohen Überdosierung von Kalk, wobei auch mehr Kalk zugegeben wird als dessen Löslichkeit entspricht.

Ziel dieser Arbeit war insbesondere:

- Untersuchung der bei der P-Elimination durch Abscheidung von Calciumphosphat auf Calciumphosphatimpfkristallen unter den Bedingungen der Abwasserentphosphatung entstehenden Produkte sowie Untersuchung der Einflüsse verschiedener Parameter wie Art der Impfkristalle, Temperatur, Impfkristallkonzentration, Fällungs-pH-Wert und die Anwesenheit von Fremdionen auf die P-Elimination.
- Als Konsequenz der überraschenden Beobachtung, daß bei Verwendung von Calciumcarbonat als Impfkristalle ebenfalls eine gute P-Elimination erzielt werden kann, sollte der Einfluss verschiedener Parameter auf die P-Elimination mit künstlich hergestelltem Abwasser unter Verwendung von Calciumcarbonatimpfkristallen untersucht werden.
- Prüfung der Möglichkeit einer mit Kalksteinmehlimpfmaterial induzierten P-Elimination mit etwa stöchiometrischer Dosierung von Kalk in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor mit dem biologisch vorgeklärten Ablauf einer Kläranlage.

2 Theorie der Kristallisation

2.1 Keimbildung

Die Voraussetzung für eine Keimbildung ist die Übersättigung einer Lösung mit einer Verbindung X, d.h. der Sättigungsindex SI einer Lösung muß positiv sein (Gleichung 2.1-1).

$$SI(X) = \lg\left(\frac{AP(X)}{L(X)}\right) \quad (2.1-1)$$

AP(X) = Aktivitätsprodukt der Verbindung X in der Lösung

L(X) = thermodynamisches Löslichkeitsprodukt der Verbindung X

Unter der Annahme, daß die Lösung frei von Keimen ist, erfolgt bei Überschreitung einer Mindestübersättigung eine homogene Nukleierung, d.h. die spontane Bildung von Kristallisationskeimen. Diese Kristallkeime müssen eine kritische Größe überschreiten, damit sie sich nicht wieder auflösen. Dieser kritische Radius ist durch die für Lösungen modifizierte Gibbs-Kelvin-Gleichung gegeben (Gleichung 2.1-2) /14/.

$$r_K = \frac{2 \times \sigma \times v}{k_o \times T} \times \ln(\Omega) \quad (2.1-2)$$

r_K = kritischer Keimradius

σ = freie Oberflächenenergie

v = Molekül - oder mittleres Ionenvolumen

k_o = Boltzmannkonstante

T = absolute Temperatur

Ω = Übersättigung = AP(X)/L(X)

Die freie Energie für die Keimbildung ist gegeben durch Gleichung 2.1-3 /15/:

$$\Delta G = - n_1 \times k_o \times T \times \ln\left(\frac{AP(X)}{L(X)}\right) + \sigma \times \alpha \times n_1^{2/3} \quad (2.1-3)$$

- ΔG = freie Energie
- n_1 = Anzahl von Partikeln im Keim
- k_o = Boltzmannkonstante
- T = absolute Temperatur
- $AP(X)$ = Aktivitätsprodukt der Verbindung X
- α = Proportionalitätsfaktor

Bei Übersättigung der Lösung durchläuft diese Funktion ein Maximum, welches die kritische Keimgröße repräsentiert. Aus Gleichung 2.1-3 kann mit Hilfe einiger Vereinfachungen die Bildungsgeschwindigkeit der kritischen Keime hergeleitet werden (Gleichung 2.1-4) /16/.

$$\frac{d a(X_n)}{dt} = K \times a(X)^{n_2} \quad (2.1-4)$$

- $a(X_n)$ = Aktivität der entstandenen Keime
- K = Konstante (beinhaltet die Sättigungskonzentration)
- n_2 = Exponent (ungefähr gleich der kritischen Keimgröße)

Die Kristallisation aus übersättigten Lösungen kann auch durch Zugabe von Impfkristallen eingeleitet werden, wofür sowohl artgleiche als auch Fremdkeime eingesetzt werden können. Letzterer Fall wird auch als heterogene Nukleierung bezeichnet, das heißt, daß die Keimbildung auf einem Fremdkeim stattfindet. Die freie Energie der heterogenen Nukleierung wird ebenfalls durch Gleichung 2.1-3 wiedergegeben. Dabei ergibt sich die freie Oberflächenenergie σ aus $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_o - \sigma_1 + \sigma_2)$, wobei σ_o die Oberflächenenergie zwischen Kristall und Lösung, σ_1 die Oberflächenenergie zwischen dem Fremdkeim und der Lösung, sowie σ_2 die Oberflächenenergie zwischen den beiden Festkörpern darstellen. Wenn das Kristallgitter des Fremdions ähnlich dem des kristallisierenden Produkts ist, wird die freie Energie niedriger, da dann die Oberflächenenergie σ_2 zwischen den beiden festen Phasen niedriger ist als bei unterschiedlichen Kristallstrukturen /15/.

Können aus einer Lösung verschiedene Phasen mit unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten kristallisieren, dann errechnet sich die freie Energie als treibende Kraft für die Kristallisation der Phase X aus dem Löslichkeitsprodukt von X und dem Aktivitätsprodukt der Lösung gemäß Gleichung (2.1-5):

$$\Delta G(X) = - \frac{R \times T}{\nu} \times \ln \frac{AP(X)}{L(X)} \quad (2.1-5)$$

R = universelle Gaskonstante

ν = Anzahl der Ionen, aus denen das Molekül X besteht

Die Art der entstehenden Produkte wird jedoch nicht ausschließlich durch die freie Energie ΔG bestimmt, sondern auch durch die Kristallisationskinetik /17/.

2.2 Kristallwachstum

Eine Übersicht über die verschiedenen Theorien zur Beschreibung der Kristallisationskinetik sowie weiterführende Literatur sind in /14/, /15/, /18/ und /59/ angegeben. Nach Madsen /59/ kann man folgende Mechanismen der Kristallisation von Calciumphosphaten, die er am Beispiel von Tetracalciummonohydrogentriphosphat (OCP) abgehandelt hat, heranziehen:

- Der "surface-nucleation mechanism"
- Der "surface-diffusion mechanism"
- Der "volume-diffusion mechanism"
- Der "direct-integration mechanism"

Die "volume diffusion" und "direct integration" führen zu zwei verschiedenen Gleichungen, die sich durch das "saturation ratio" unterscheiden ("saturation ratio" = Ω). Im ersten Fall bezieht es sich auf die

freie Lösung, im zweiten ist es eine Funktion des "Abstandes" von einem "kink"; diese Funktion wird in der Arbeit näher beschrieben, sie enthält u.a. die Dicke der Diffusionsschicht /59/. Madsen hat jedoch gezeigt, daß für diese beiden Mechanismen durch Vereinfachungen dieselbe Gleichung erhalten wird. Somit können die 4 Mechanismen durch 3 Gleichungen beschrieben werden. Die Geschwindigkeit wird im folgenden mit "rate" bezeichnet.

- Der "surface-nucleation mechanism" (2.2-1):

$$\text{rate} = k_1 \times c(\text{Ca}) \times c(\text{tPO}_4) \times \exp(-4 \times E_k^2 \times s / 3 \times k_o^2 \times T^2 \times \ln \Omega) \quad (2.2-1)$$

rate = Abscheidegeschwindigkeit = $(-dc(P)/dt)/c(\text{HAP})$
mit $c(\text{HAP}) = \text{Impfkristallkonzentration in mmol/l}$
 E_k = freie "Kanten-"Energie ("edge free energy")
s = Oberfläche einer "Formeleinheit" ("formula unit")

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird eine bimolekulare Reaktion angenommen (Zweierstoß), bei dem z.B. bei Calciumphosphaten ein Ca- mit einem Phosphation reagiert. Als Phosphatkonzentration darf die Gesamt-P-Konzentration eingesetzt werden, da die Deprotonierung sehr schnell ist, so daß sie kaum geschwindigkeitsbestimmend sein kann.

- Der "surface-diffusion mechanism" (2.2-2)

$$\text{rate} = 2 \frac{n_{so} \times v \times a}{\tau_k \times y_o} (\Omega - 1) \quad (2.2-2)$$

n_{so} = Gleichgewichts-Oberflächenkonzentration von Wachstumseinheiten ("growth units")
v = Volumen einer "growth unit" im Kristall
a = Abstand zwischen den "growth units" im Kristall
 x_s = mittlere Entfernung, die von einer "growth unit" auf der Oberfläche zurückgelegt wird
 τ_k = Einfügungszeit der "growth units"
 y_o = Entfernung zwischen den Stufen in der Wachstumsspirale

- Der "volume-diffusion"- und "direct-integration mechanism" (2.2-3)

$$\text{rate} = b \times (\Omega - 1) \ln \Omega \quad (2.2-3)$$

b = Produkt verschiedener Konstanten

Die Anwendung der Gleichungen (2.2-1) - (2.2-3) wird in Kapitel 6. und 6.7 ausführlich dargestellt.

In der Literatur wird sehr häufig eine empirische Gleichung zur Auswertung experimenteller Wachstumskurven verwendet /14/:

$$- \frac{d c(X)}{dt} = k_1 \times A \times (AP(X) - L(X))^n \quad (2.2-4)$$

k_1 = Geschwindigkeitskonstante

n = Reaktionsordnung

Die kinetischen Betrachtungen anhand einer Modifikation von Gleichung (2.2-4) weisen darauf hin, ob mehrere Phasen abgeschieden werden bzw. ob sich das Abscheideverhalten ändert und ob ein Löslichkeitsgleichgewicht angenähert wird (vgl. Kapitel 6).

3. Bisheriger Kenntnisstand über die Kristallisation von Calciumphosphaten aus übersättigten Lösungen

3.1 Löslichkeitsverhalten der Calciumphosphate

Aus übersättigten calcium- und phosphathaltigen Lösungen können folgende schwerlöslichen Calciumphosphate entstehen:

Name	Formel (Abkürzung)	Ca/P
Calciumhydrogenphosphatdihydrat (Dicalciumphosphatdihydrat)	$\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD)	1.0
Calciumhydrogenphosphatanhydrid (Dicalciumphosphatanhydrid)	CaHPO_4 (DCPA)	1.0
Tetracalciummonohydrogentriphosphat	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \times 2.5\text{H}_2\text{O}$ (OCP)	1.33
Amorphes "Tricalciumphosphat"	" $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times x\text{H}_2\text{O}$ " (ATCP)	1.5
β -Tricalciumphosphat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP)	1.5
Hydroxylapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAP)	1.67

Die gängigen Bezeichnungen der Calciumphosphate entsprechen zum Teil nicht der systematischen Nomenklatur, sondern sind an dem molaren Verhältnis Ca:P hergeleitet. Das Tetracalciummonohydrogentriphosphat wird in der Literatur überwiegend als "Octacalciumphosphat" bezeichnet, weswegen dafür im Folgenden das Symbol OCP verwendet wird.

Diese Verbindungen entstehen bei schneller Fällung zunächst in röntgenamorpher Form, zeigen aber beim Stehen in der Mutterlauge zunehmend diskrete Linien. Auch bei TCP konnten röntgenkristalline Fällungsprodukte erhalten werden. Der Einfachheit halber wird im Folgenden darauf bei Verwendung des Begriffs "Kristallisation" nicht besonders hingewiesen.

Die Löslichkeitsprodukte der wichtigsten schwerlöslichen Calciumphosphate sind in Tabelle 1 gemäß der Abnahme der Löslichkeit in neutralem bis alkalischem Medium dargestellt. ATCP besitzt kein definiertes Löslichkeitsprodukt, worauf im folgenden noch näher eingegangen werden wird, und ist daher in Tabelle 1 nicht angeführt. In der Tabelle sind auch die "reduzierten Löslichkeitsprodukte" angegeben, die einen Vergleich bei pH 7 ($c(\text{H}) \approx c(\text{OH})$) erlauben. Unter diesen Bedingungen ist Apatit das schwerlöslichste Calciumphosphat.

Tabelle 1: Löslichkeitsprodukte der wichtigsten schwerlöslichen Calciumphosphate in (mol/l)^v
 (v=Summe der stöchiometrischen Indizes
 $=v(\text{Ca})+v(\text{P})+v(\text{H})+v(\text{OH})$)

Phase	Löslichkeits- produkt bei 20°C	Formel	reduziertes Löslichkeits- produkt $L^{1/v}$	Lit.
DCPD	2.570×10^{-7}	$\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	6.4×10^{-3}	/96/
DCPA	9.12×10^{-8} 1)	CaHPO_4	4.5×10^{-3}	/22/
OCP	1.268×10^{-47}	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \times 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.4×10^{-6}	/59/
TCP	1.574×10^{-30}	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times x\text{H}_2\text{O}$	1.7×10^{-6}	/95/
HAP	3.192×10^{-59}	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	3.2×10^{-7}	/94/
1) bei 37°C .				

Die Löslichkeit der schwerlöslichen Calciumphosphate ist außer von den thermodynamischen Faktoren wie Temperatur, Ionenstärke usw. vor allem auch sehr stark vom pH-Wert abhängig, da die Konzentrationsverteilung der Phosphorsäurespezies eine Funktion des pH-Werts ist. Bei niedrigen pH-Werten können die Löslichkeiten von HAP, TCP und OCP sogar die des DCPD übersteigen.

3.2 Bildung von Calciumphosphaten

Aus der Literatur liegt eine Vielzahl von zum Teil widersprüchlichen Angaben über die Art der aus übersättigten Lösungen kristallisierenden Calciumphosphatphasen vor. Insbesondere hat sich G.H. Nancollas mit der Bildung von Calciumphosphaten aus Lösungen unter Verwendung verschiedener Impfkristalle befaßt; seine Untersuchungen zielen auf den Nachweis der Bildung von OCP als intermediäre Phase bei der Calciumphosphatabscheidung ab. Demgegenüber vertreten A.L. Boskey und A.S. Posner, daß bei der spontanen Abscheidung von Calciumphosphaten primär ATCP entsteht. Im folgenden werden diese bisher veröffentlichten

Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Da die Kristallisation von DCPD und DCPA nur bei niederem pH ($\ll 7$) erfolgt und wegen ihrer relativ großen Löslichkeitsprodukte hohe End-P-Konzentrationen verbleiben, wird auf diese Calciumphosphatphasen nicht näher eingegangen und auf weiterführende Literaturstellen hingewiesen /20-26/.

Die Bildung von OCP ist bei der Verwendung von Calciumphosphatimpfkristallen auf den pH-Bereich 5.5 - 7.0 begrenzt /27,28,29/, wobei bei pH 5.5. aus stark übersättigten Lösungen auch DCPD gebildet werden kann /27/, da es kinetisch bevorzugt ist. Werden keine Impfkristalle verwendet, so wurde OCP nur bei pH-Werten um 7.4 bei geringer Übersättigung beobachtet /29/. Ansonsten erfolgt im pH-Bereich 7-9 nur die Abscheidung einer OCP-ähnlichen Phase /30,31/. Streulichtexperimente zeigten, daß primär gebildetes ATCP scheibenförmig koaguliert, was als Vorstufe der OCP-Bildung interpretiert wurde /32/. Die Entstehung von OCP anstelle des schwerer löslichen HAP wurde mit der schnelleren Kristallisationsgeschwindigkeit von OCP begründet /28/. Die Wachstumskinetik von OCP entspricht einer Reaktion 4. Ordnung, wobei ein polynuklearer Mechanismus vermutet wird /34/. Allerdings wird die Bildung von OCP von anderen Autoren abgestritten /33/.

TCP, also $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, kristallisiert aus wässrigen Lösungen nur in Gegenwart von Fremdionen wie Mg, Mn(II), Fe(II), die durch Einbau in das Kristallgitter eine Stabilisierung der Kristallstruktur bewirken /35/. Das in der Natur als Mineral vorkommende TCP "Whitlockit" enthält stets Mg und Fe. Reines TCP kann aus gefällttem, röntgenamorphem ATCP durch Erhitzen auf 1120-1470°C hergestellt werden /36,37/. Die α -Modifikation von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entsteht aus ATCP bei Temperaturen bis 1120°C /38,39/.

Die Bildung von ATCP ohne Verwendung von Impfkristallen ist im pH-Bereich 7-12.8 berichtet worden /31,40,41/. Dabei sollen zunächst Cluster der Formel $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ /42/ mit einem Durchmesser von ca.

$9.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ entstehen, die dann zu dicht gepackten Teilchen von 3-10 μm Durchmesser koagulieren /42,43,44/. Der Restwassergehalt nach Gefrier-trocknen von 15-20% ist in die Zwischenräume der Cluster eingelagert /44/ ohne Bestandteil der Struktur zu sein. Die Struktur und somit auch die Stabilität von ATCP ist stark vom pH-Wert abhängig und es konnte in Lösungen kein konstantes Löslichkeitsprodukt ermittelt werden /40/. Die maximale Stabilität wird bei pH 10.25 angenommen /40/. Auch variiert das molare stöchiometrische Verhältnis $c(\text{Ca})/c(\text{tPO}_4)$ von gefällttem ATCP zwischen 1.33 und 1.67 /45/, was mit der Adsorption von Phosphationen

bzw. auf Einschluß von Ca-Ionen begründet wird /42/. Ein theoretisches Modell erklärt die variable Stöchiometrie des ATCP mit der unterschiedlichen Zusammensetzung aus $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_4^-$ und $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5\text{H}_3$ -Clustern, auf die Schichten aufwachsen, deren stöchiometrische Zusammensetzung von Ca- zu PO_4 -Ionen aus der minimalen freien Bildungsenergie gegenüber der Lösung resultieren, wobei für die Berechnungen angenommen wurde, daß ATCP als ideale Lösung vorliege /46/. In Versuchen mit HAP, ATCP und Zahnstein als Impfmateriale wurde durch Wiederauflösen des abgeschiedenen Produkts ein stöchiometrisches "Rücklöseverhältnis" $c(\text{Ca})/c(\text{tPO}_4)$ zwischen 1.33 und 1.45 ermittelt /47,48,49,50/. Es wurde zwar von den Autoren OCP als Kristallisationsprodukt bezeichnet, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowie Röntgenstrukturanalysen konnten dies aber nicht beweisen, weshalb anhand der veröffentlichten Ergebnisse ATCP als primäres Produkt nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Kristallisation von HAP soll nur dann erfolgen, wenn die Lösung bezüglich der anderen schwerlöslichen Calciumphosphate TCP, OCP und DCPD unter- bzw. leicht übersättigt ist, d.h. bei Übersättigungen bzgl. HAP von 10^5 bis 10^9 /44/. Versuche mit DCPD, TCP, OCP, HAP oder Calcit als Impfkristalle zeigen eine gute Kristallbildung und Wachstum auf DCPD, OCP, HAP und Calcit, während TCP weniger geeignet ist /22,25/. Speziell auf HAP-Impfkristallen ist die HAP-Kristallisation im pH-Bereich 5-8.5 nachgewiesen /51/. Ebenso erfolgt die direkte Kristallisation von HAP ohne Impfkristalle bei geringen Übersättigungen /44,52/. Allgemein ist die Kristallinität des entstehenden HAP stark von den Versuchsbedingungen wie Übersättigung und Wachstumsgeschwindigkeit abhängig, gleichgültig, ob Impfkristalle verwendet wurden /17,27/ oder nicht /44/. Entsprechend der Kristallinität variiert auch das Löslichkeitsprodukt /53/, die spezifische Oberfläche /54/, sowie die Reaktivität der HAP-Oberfläche /44/. HAP adsorbiert z.B. Wasser sehr stark in zwei Schichten /55/. Daher wird HAP als Trägermaterial in der Chromatographie zur Trennung gewisser Polynukleotide und Proteinen eingesetzt /56,57/. Das Kristallwachstum von HAP erfolgt eindimensional /20/ und konnte durch eine Reaktion der Ordnung 1.25 mathematisch beschrieben werden /20,50,58/. Ferner wurde eine gute Übereinstimmung mit der BCF-Theorie gefunden /17,19/.

3.3 Stabilität und Umwandlung der Calciumphosphate

OCP hydrolisiert sehr leicht zu HAP, weshalb der Nachweis von OCP als Kristallisationsprodukt aus calcium- und phosphathaltigen Lösungen erst vor kurzem unter spezifischen Reaktionsbedingungen gelang /27,28,29/. Es wurde jedoch schon lange als Vorläufer der HAP-Kristallisation /47,48,49,50/ bzw. als Zwischenprodukt bei der Umwandlung von DCPD, ATCP /41/ oder TCP in HAP vermutet. Weitere Hinweise für die Existenz von OCP als Zwischenprodukt ergaben Versuche, in denen DCPD /59,60/ oder $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /61/ zu OCP hydrolisiert werden konnten. Röntgenstrukturanalysen zeigten, daß die Kristallgitter von OCP und HAP sehr ähnlich sind /62/, weshalb zwischen OCP und HAP sogenannte "interlayered structures" möglich sind /63,64/.

Die Umwandlung von ATCP in HAP wurde eingehend untersucht /40,65,66/. Die Umwandlungskinetik läßt sich mit einer Reaktion 1. Ordnung beschreiben /53/. Ferner wurden die freie Enthalpie und die Aktivierungsenergie /65/, sowie die Verzögerung der Umwandlung /67/ bestimmt. Im pH-Bereich 7-9 erfolgt die Umwandlung wahrscheinlich über OCP als Zwischenstufe /41,45,68/. Die Umwandlungsgeschwindigkeit kann durch Zugabe von HAP-Kristallen zu der ATCP-Suspension beschleunigt werden /69/. Die stöchiometrische Zusammensetzung des entstehenden HAP hängt von der Konzentration der ATCP-Suspension ab; mit zunehmender Verdünnung stimmt die Stöchiometrie des entstehenden Produkts immer besser mit der von HAP überein /44/. Streulichtexperimente zeigten, daß die Umwandlung von ATCP in HAP mit einer Spaltung der ATCP-Agglomerate verbunden ist, die auf die Ausrichtung der Bindungen für die HAP-Struktur zurückgeführt wird /70/.

Die Kristallinität von gefällttem HAP ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Bei geringer Übersättigung und langsamer Kristallisationsgeschwindigkeit entsteht direkt gut kristallisiertes HAP /17,20,51/, während bei schneller Abscheidung aus Lösung ein amorphes Produkt entsteht, das gleichwohl als HAP angesprochen wurde /27/. Auch das durch Umwandlung von ATCP entstandene HAP ist zunächst mikrokristallin und entspricht ähnlich wie ATCP nicht unbedingt der Stöchiometrie von reinem, gut kristallisiertem HAP /53/. Dabei wurde festgestellt, daß unstöchiometrisches HAP auch einen Mangel an OH-Ionen aufweist /71/. Die Varianz der Stöchiometrie von amorphem HAP wird damit begründet, daß bei den "interlayered structures" zwischen HAP und

OCP je nach Hydrolysegrad des OCP die Anzahl der HAP-Einheitszellen pro Kristallit sowie der Wassergehalt verschieden ist, wodurch rechnerisch eine Stöchiometrie des "amorphen" HAP zwischen 1.33 und 1.65 resultiert /63/. Die Kristallinität des defekten HAP nimmt im Laufe der Zeit zu und parallel damit nähert sich die Zusammensetzung der HAP-Stöchiometrie /72/. Damit ist auch eine Abnahme der Löslichkeit und der spezifischen Oberfläche verbunden /54/ (vgl. Kapitel 3.2).

3.4 Der Einfluss von Fremdionen auf die Bildung und Umwandlung der Calciumphosphate

Als Fremdionen können zunächst alle anderen im Wasser vorkommenden Ionen außer Calcium und Phosphat angesehen werden. Kalium, Nitrat und Sulfat üben auf die Calciumphosphatkristallisation keinen Einfluß aus (Sulfat nur bei DCPD), während Natrium in größeren Mengen in das Kristallgitter eingebaut werden kann /63/. Fluorid wird anstelle von Hydroxylionen im HAP eingebaut, wodurch Fluorapatit (FAP) gebildet wird, der noch schwerer löslich als HAP ist /63,73/. Als Ursache für die größere Stabilität von FAP wird die stärkere elektrostatische Anziehung zwischen Calcium- und Fluoridionen angesehen, woraus eine kompaktere Struktur resultiert, während in Chlorapatit die Struktur verglichen mit HAP noch stärker geweitet ist. Daher ist Chlorapatit instabiler bzw. leichter löslich als HAP /44/. Chlorid beeinflusst die HAP-Kristallisation insofern, daß anstelle von nadelförmigen Kristallen das HAP in Anwesenheit von Chlorid plättchenförmig kristallisiert /17,51/. Besonders großen Einfluß üben Magnesium und Carbonat sowohl auf die Kristallisationsgeschwindigkeit als auch auf die Umwandlung der leichter löslichen Calciumphosphatphasen in das thermodynamisch stabilste Endprodukt, HAP, aus.

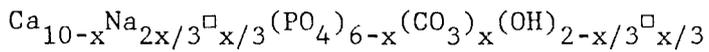
In Versuchen, bei denen die Abscheidung von OCP auf Calciumphosphatimpfkristallen untersucht wurde, verlangsamte Mg die Kristallisationsgeschwindigkeit von OCP, als Erklärung wird angegeben, daß Mg-Ionen auf der Impfkristalloberfläche adsorbiert werden /74/. Das gebildete OCP scheint durch Mg stabilisiert zu werden /75/, d.h. die Hydrolyse von OCP zu HAP wird inhibiert /62,74/. Während von manchen Autoren bei der spontanen Abscheidung von ATCP aus impfkristallfreier Lösung in Abwesenheit von Mg eine Umwandlung von ATCP in HAP über OCP als

Zwischenprodukt beobachtet wurde (vgl. Kapitel 3.3), konnte in Mg-haltigen Lösungen OCP als Zwischenprodukt nicht mehr identifiziert werden /76/.

Durch Mg wird auch die Umwandlungsgeschwindigkeit von ATCP in HAP stark verlangsamt /70/, bei einem molaren Verhältnis von Mg:Ca > 0.2 in der Lösung wird die sie ganz unterdrückt /77/. Gleichzeitig erhöht Mg die Löslichkeit von ATCP /76/.

Entgegen früheren Vermutungen, daß Mg im HAP-Kristallgitter Ca teilweise substituieren kann /78/, kommen andere Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß Mg nicht in die HAP-Struktur eingebaut /79,80/, sondern vom HAP-Gitter sogar abgestoßen /81/ wird. Es wird angenommen, daß die Mg-Ionen im ATCP bei der Umwandlung in HAP an die Oberfläche der ATCP-Agglomerate diffundieren und dort vermutlich starke H₂O-Komplexe bilden (analog zu Fe und Mn), wodurch die weitere Hydrolyse des ATCP zu HAP beeinträchtigt wird /69/. Die direkte Kristallisation von HAP auf Impfkristallen wird durch Mg noch stärker behindert als die von OCP, was ebenfalls auf Adsorption der Mg-Ionen auf der Impfkristalloberfläche zurückgeführt wird /80/.

Bei der Umwandlung von OCP in HAP in Gegenwart von Carbonat werden Carbonationen in das Apatitgitter eingebaut /62/. Bei der Fällung von ATCP entsteht in Anwesenheit von Carbonat ein amorphes Calcium-Carbonat-Phosphat /82/, dessen Umwandlung in HAP verzögert ist /69/. Während früher angenommen wurde, daß Carbonat in HAP eine separate Phase bildet bzw. nur auf der Oberfläche adsorbiert wird, haben neuere Untersuchungen nachgewiesen, daß das Carbonat als Strukturbestandteil in das HAP-Gitter sowohl während der Umwandlung von OCP bzw. ATCP als auch bei der direkten Kristallisation von HAP eingebaut werden kann /63/. Die Carbonationen können Hydroxylionen (A-Modifikation) oder Phosphationen ersetzen (B-Modifikation). Während die A-Modifikation nur unter extremen Reaktionsbedingungen erhalten wurde (900°C im CO₂-Strom), wird die B-Modifikation in mineralischem und biologischem Apatit vorgefunden. Dabei können pro Einheitszelle höchstens 2 Phosphationen durch Carbonationen ersetzt werden, woraus die Grenzformel für maximale Substitution $\text{Ca}_8\Box_2(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_2\Box_2$, entsprechend einem Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=2.0$, resultiert. Die Symbole \Box stehen für Calcium- und Hydroxylionen, die infolge des Ladungsausgleichs in carbonathaltigem Apatit fehlen /69/. Bei Anwesenheit von Natriumionen werden diese zusätzlich in die Struktur eingebaut. Die Zusammensetzung des carbonat und natriumhaltigen Apatits kann durch die Formel



angegeben werden /69/. Entsprechend dem Carbonatgehalt im Apatit wird die Gitterstruktur verändert /83,84/, die spezifische Oberfläche /63/ und ihre Reaktivität nehmen zu /44/.

Weitere Inhibitoren der Calciumphosphatkristallisation sind in /85/-/87/ beschrieben.

3.5 Resumee

Die vorliegenden Arbeiten und Informationen zur Bildung der Calciumphosphate aus Lösungen sind verwirrend und zum Teil widersprüchlich. Das System $\text{Ca}/\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ist offensichtlich sehr komplex, so daß es kein Wunder ist, daß die Theorie bisher für die Entwicklung eines P-Eliminationsverfahrens durch Calciumphosphatfällung wenig hilfreich war, und ein derartiges Verfahren ist, soweit bekannt, auch nicht in befriedigender Form gefunden worden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Versuchsdurchführung und Analytik

- Künstliches Abwasser

Die Konzentrationen der zur Untersuchung der Abscheidung von Calciumphosphat hergestellten Lösungen orientierten sich an den Durchschnittswerten der Biologieabläufe von zwölf Kläranlagen in Baden Württemberg /1/, die in Tabelle 2 dargestellt sind. Eine nach Tabelle 2 hergestellte "Lösung" wird im folgenden als "künstliches Abwasser" (=KAW) bezeichnet. Es repräsentiert die anorganischen Hauptkonstituenten eines Abwassers; Nebenbestandteile und "organische Substanz" fehlen.

Tabelle 2: Mittlere Konzentration von Abwasser und die Salzeinwaagen zur Herstellung eines Wassers dieser Zusammensetzung (BMFT-Bericht WT-007,1981)

Kationen		Anionen		Salz	
Ion	mmol/l	Ion	mmol/l		mg/l
Na ⁺	3.7318	Cl ⁻	2.4560	NaCl	5.30
K ⁺	0.4870	tCO ₃	4.9890	NaHCO ₃	245.40
NH ₄ ⁺	2.0782	NO ₃ ⁻	0.1879	Na ₂ SO ₄	14.60
Mg ²⁺	0.8670	SO ₄ ²⁻	0.9698	Na ₂ HPO ₄	37.25
Ca ²⁺	1.0331	tPO ₄	0.2624	KCl	22.30
				KNO ₃	19.00
				NH ₄ HCO ₃	164.30
				MgSO ₄ ×7H ₂ O	213.70
				CaCl ₂ ×2H ₂ O	151.90

Die Ergebnisse der Berechnung der physikalisch-chemischen Daten (Konzentrationsverteilung der Spezies, Ionenstärke, m-Wert, pH-Wert, Pufferungsintensität, Sättigungsindizes usw.) eines Abwassers dieser Zusammensetzung mit dem in Anhang B dargestellten Rechenprogramm WASAN sind in Abbildung B2 (Anhang B) zusammengestellt. Die für die Berechnung verwendeten Konstanten sind in Tabelle B3 (Anhang B)

aufgeführt. Es errechnete sich ein pH-Wert von 7.94. Auch wurden die oben angeführten Größen für pH 9 berechnet, der durch rechnerische "Zugabe" von 1.1387 mmol/l NaOH eingestellt wurde. Beim Vergleich wird ersichtlich, wie sich die Wassereigenschaft "Übersättigung" mit dem pH-Wert verändern kann. Die Sättigungsindizes des KAW bei den beiden pH-Werten, 20°C und Ionenstärke 0.01 mol/l sind:

Phase	pH 7.94	pH 9.00
CO ₂	0.98	-0.11
Calcit	0.39	1.35
Gips	-1.89	-1.96
DCPD	-12.64	-13.02
TCP	2.98	4.28
OCP	1.84	2.76
HAP	11.91	14.88
Ca(OH) ₂	-10.52	-8.47
Brucit	-4.55	-2.49

Bei pH 7.94 ist KAW bzgl. Luft an CO₂ übersättigt. Darauf ist zurückzuführen, daß der pH-Wert des künstlich hergestellten Abwassers durch Ausgasen von CO₂ stets höher lag, als die Berechnung ergibt (pH 8-8.1). Obwohl das Wasser bzgl. Calcit, OCP, TCP und besonders stark bzgl. HAP übersättigt ist, wurde auch nach mehreren Stunden keine Bildung einer festen Phase beobachtet. Die besondere Stabilität ist wahrscheinlich unter anderem darauf zurückzuführen, daß die Calcitkristallisation durch Phosphat und die Abscheidung eines Calciumphosphats durch die Anwesenheit von Carbonat inhibiert wird.

Bei pH 9 ist KAW bzgl. Luft an CO₂ untersättigt. Durch die pH-Wert-erhöhung ist das Kohlensäuregleichgewicht in Richtung CO₃²⁻ verschoben worden, die Kohlensäurekonzentration bzw. CO₂-Konzentration ist niedriger. Die Übersättigung bzgl. Calcit und der Calciumphosphatphasen, außer DCPD, hat sich stark erhöht. Praktisch zeigt sich dies dadurch, daß es sehr schwer ist, das Abwasser auf pH 9 zu bringen, ohne die Abscheidung einer festen Phase zu initiieren. Die Ausscheidung von DCPD ist bei beiden pH-Werten unmöglich, da die Lösung um 12-13 Zehnerpotenzen bzgl. dieser Phase untersättigt ist. Die Untersättigung bzgl. "Kalk" (Ca(OH)₂) und Brucit (Mg(OH)₂) nimmt mit steigendem pH-Wert stark ab -eine Folge der Erhöhung der OH⁻-Konzentration. Dagegen bleibt der Sättigungsindex des Gipses von der pH-Änderung nahezu unverändert, da das Gleichgewicht von Sulfat-Hydrogensulfat im

Alkalischen keine Auswirkung mehr hat; die etwas grössere Untersättigung bei höherem pH ist auf die stärkere Komplexbildung des Calciums mit Carbonat und Phosphat zurückzuführen (Erniedrigung der "freien" Ca-konzentration).

Lösungen

10 ml einer Phosphorsäurelösung, die 5.76 g/l Orthophosphorsäure (Merck, Nr.573) enthielt, wurden mit ca. 1 l destilliertem Wasser verdünnt und 20 ml einer 0.1 molaren $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Stammlösung zugegeben. Sollten außer Calcium, Phosphat, Natrium und Nitrat weitere Ionen in der Lösung vorhanden sein, wurde aus entsprechenden Stammlösungen die gewünschte Menge ebenfalls zupipettiert und anschließend mit destilliertem Wasser auf 2 l aufgefüllt. Der pH-Wert der Lösung betrug ca. 3.6, d.h. sie war bzgl. der schwerlöslichen Calciumphosphate untersättigt, so daß beim Ansetzen noch keine Abscheidung erfolgen konnte. Anschließend wurde 1 l der Lösung in ein thermostatisierbares Glasgefäß von 1.1 l Inhalt gefüllt, ein kontinuierlicher Ar-Strom über die Lösung geleitet und bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 250 Umdrehungen/min mit einem Glasflügelrührer mindestens 30 min gerührt, wodurch einerseits eventuell gelöstes CO_2 durch Ar verdrängt wurde und andererseits eine Thermostatisierung auf die eingestellte Temperatur erfolgte. Dann wurde die Lösung mit 0.1 molarer NaOH langsam auf den Anfangs-pH-Wert titriert. Anschließend wurde aus den Anfangskonzentrationen und dem Verbrauch an NaOH mit dem Rechenprogramm "WASAN" (Anhang B) die Ionenstärke der Lösung bei dem eingestellten pH-Wert unter Berücksichtigung der Komplexbildung errechnet und die Differenz zur Ionenstärke 0.01 mol/l durch Zugabe von NaNO_3 ausgeglichen.

Durchführung der Kristallisationsversuche

Die Versuche wurden durch Zugabe der Impfkristalle gestartet, die als 20 Gew.%ige Suspension zugegeben wurden. Der pH-Wert wurde mit der pH-Elektrode GK2402C (Radiometer) gemessen und mit folgender Gerätekombination der Fa. Radiometer konstant gehalten: Die Steuerung erfolgte über den "TTT80 TITRATOR", der durch Dosierung von NaOH mit der "ABU80 AUTOBURETTE" den pH-Wert, der von dem "PHM84 RESEARCH pH-METER" gelesen wurde, konstant hielt. Die Geräte waren über ein BCD-Interface an den Personalcomputer HP85B von Hewlett Packard angeschlossen, der mit einem Rechenprogramm den pH-Wert, den NaOH-Verbrauch und die zugehörige Versuchsdauer dokumentierte.

Nach bestimmten Reaktionszeiten wurden mit einer pneumatischen Pumpe (Schleicher&Schuell, SP 050/2) ca. 50 ml aus der gerührten Reaktionslösung entnommen und über einen Membranfilter der Porenweite 0.1 μm (Sartorius, SM 11358) in einem Filterhalter (Schleicher&Schuell, FP 050/0) filtriert.

Bestimmung der Phosphatkonzentration

Die Analyse des Filtrats auf Phosphat erfolgte nach der "Molybdänblau-Methode" /88/. Dazu wird ein der P-Konzentration entsprechendes Probenvolumen (z.B. Lösungen mit P-Konzentrationen zwischen 2 und 20 mg/l P werden 5 ml entnommen) mit 1 ml Reduktionsreagenz und 5 ml Säure-Molybdat-Reagenz versetzt und auf 50 ml aufgefüllt, wodurch sich die Lösung entsprechend der Phosphatkonzentration mehr oder weniger intensiv blau färbt. Das spektrale Absorptionsmaß wurde bei einer Wellenlänge von 700 nm auf einem Spektrometer (UVIKON 810 der Fa. Kontron) in einer 1 cm-Küvette nach einer Reaktionszeit zwischen 15 min und 60 min bestimmt. Die P-Konzentration sollte so eingestellt sein, daß die Extinktion ("spektrales Absorptionsmaß") in dem Bereich zwischen 0.100 bis 1.500 liegt. Die Umrechnung in Phosphatkonzentration erfolgte anhand einer Eichgeraden unter Berücksichtigung der Verdünnung. Die Eichgerade wurde durch Einwaage von getrocknetem KH_2PO_4 (Merck, Nr. 4881) als Stammlösung, Messung der Absorption von definierten Verdünnungen und Angleich der Messwerte als Funktion der Konzentration nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats an eine lineare Gleichung alle 3 Monate bestimmt. Die Reagenzien wurden wie folgt hergestellt:

Säure-Molybdat-Reagenz: 9.15 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und 191 ml 65%ige HNO_3 werden mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Reduktionsreagenz: 0.375 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, 20.96 g Na_2SO_3 und 34 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ werden mit destilliertem Wasser auf 500 ml ergänzt.

Bestimmung der Ca-, Mg-, Sulfat-, Nitrat- und Chloridkonzentration

Die Ca- und Mg-Konzentrationen wurden durch komplexometrische Titration bestimmt. Dazu wurden 5 ml Probe mit 10 ml einer Pufferlösung versetzt und die Potentialänderung während der Titration mit alkalischer

0.01 molarer Titriplex-III-Lösung (Titriplex III = Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure) über eine Ca-Selektrode (Radiometer, F2002) gegen eine Kalomel-Bezugselektrode (Radiometer, K401) des pH-Meters PHM84 gemessen /89/. Titration und Auswertung erfolgten ebenfalls durch den Personalcomputer HP85B, der die Titration durch Lesen der Potentialänderung und Dosierung entsprechender Inkremente an Titriplex-III-Lösung mit einem geeigneten Rechenprogramm steuerte. Bei Ca-Titrationsen enthielt die Titrationskurve 1 Wendepunkt, der der Ca-Konzentration entsprach. Bei gleichzeitiger Titration von Ca und Mg resultierten 2 Wendepunkte, wovon der erste wieder der Ca-Konzentration und der zweite der Summe der Ca+Mg-Konzentrationen entsprach. Der Bereich der Titrationskurve am zweiten Wendepunkt ist relativ flach, daher ist die Bestimmung der Mg-Konzentration ungenauer als die der Ca-Konzentration. Die Lösungen wurden wie folgt hergestellt:

0.01 molare Titriplex-III-Lösung: 100 ml 0.1 molare Titriplex-III-Lösung (Merck, Nr.8431) und 400 ml 1 molare NaOH (Merck, Nr.9137) werden mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Pufferlösung: 9.70 g Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Merck, Nr. 8382) und 4.00 g Acetylaceton (Merck, Nr. 9600) werden mit destilliertem Wasser zu 2 l ergänzt.

Die Analysen auf Chlorid, Nitrat und Sulfat erfolgten mit dem Ionenchromatographen IC 1000 der Fa. Biotronic.

Ermittlung der Zusammensetzung des abgeschiedenen Calciumphosphats

Bei den meisten Versuchen wurden Impfkristalle verwendet, und die darauf abgeschiedene Menge war weit kleiner als die der Impfkristalle. Daher wurde die Zusammensetzung des "Produktes" aus den Differenzen der Anfangs- und Endkonzentrationen der Lösung berechnet, d.h. als $\Delta c(\text{Ca})/\Delta c(\text{P})$, im folgenden in Anlehnung an die Literatur kurz mit $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ bezeichnet. Eine Änderung von $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ während der Versuchsdauer ist ein Hinweis darauf, daß entweder verschiedene Calciumphosphate abgeschieden werden oder daß eine Umwandlung stattfindet.

pH-Messung

Vor jedem Versuch wurde das pH-Meter durch eine Zweipunkteichung

geeicht. Dazu wurde unter Ar bei der Versuchstemperatur der Nullpunkt mit Phosphatpuffer pH 6.88 (Merck, Nr. 7294) und die Steilheit mit Acetatpuffer pH 4.66 (Merck, Nr. 7827) am pH-Meter eingestellt. Frühere Kalibrierungen durch eine Vierpunkteichung mit DIN-Standardpuffern /90/ zeigten, daß die am pH-Meter angezeigte maximale pH-Differenz zu der erwähnten Eichung $\Delta\text{pH} < 0.002$ beträgt.

Auswertung von Kinetikdaten

Die Wertepaare der Phosphatkonzentration $c(\text{P})$ als Funktion der Zeit t wurden an ein Polynom 5. Grades angeglichen, und davon die Tangenten $dc(\text{P})/dt$ an den Meßpunkten in Form der 1. Ableitung des Polynoms errechnet. Die Genauigkeit der Berechnungen wurde sowohl durch Vergleich der errechneten mit den gemessenen Phosphatkonzentrationen als auch durch graphische Darstellung des Polynoms überprüft, letzteres vorwiegend, um Schwingungen der Funktion zu erkennen. In diesem Fall wurden die Exponenten des Polynoms geändert und die Rechnung wiederholt. Bei den kinetischen Auswertungen mit der modifizierten empirischen Gleichung (2.2-4) (Kapitel 2.2) wurden $-dc(\text{P})/dt$ und die Phosphatkonzentrationen $c(\text{P})$ logarithmiert und $-\log(-dc(\text{P})/dt)$ über $-\log(c(\text{P}))$ aufgetragen.

Für "mechanistische" Auswertungen wurde die "rate"-Funktion

$(\text{rate} = (-dc(\text{P})/dt)/c(\text{HAP}), c(\text{HAP}) = \text{Impfkristallkonzentration in mmol/l})$ über der durch Gleichungen (2.2-1) bis (2.2-3) (vgl. Kapitel 2.2) gegebenen entsprechenden Funktion der Übersättigung Ω aufgetragen. Die "rate"-Funktionen (=y-Werte) und die zugehörigen Übersättigungswerte (=x-Werte) wurden mit einem Rechenprogramm an eine lineare Gleichung angeglichen.

Allgemeines

Die Reaktionslösungen enthielten ca. 1 mmol/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ca. 0.26 mmol/l H_3PO_4 , ca. 0.52 mmol/l NaOH und 6.45 mmol/l NaNO_3 . Die Durchführung der P-Elimination erfolgte bei 20°C und einem konstant gehaltenen pH-Wert von 8.0. Abweichungen von der eben beschriebenen Versuchsdurchführung und Analytik werden in den entsprechenden Kapiteln besonders erwähnt und dort beschrieben.

4.2 Präparative Herstellung von Calciumphosphaten

TETRACALCIUMMONOHYDROGENTRIPHOSPHAT (OCTACALCIUMPHOSPHAT)

OCP besitzt ein stöchiometrisches Verhältnis Ca/P von 1.33. Zur Herstellung werden in der Literatur verschiedene Methoden vorgeschlagen /57,59,60/, die zum Teil nur mangelhaft beschrieben sind. Beim Nacharbeiten resultierten äußerst verschiedene Versuchsergebnisse. Die Schwierigkeiten, die mit der Herstellung von OCP verbunden sind, veranlassen übrigens manche Autoren /27,34/, OCP-Impfkristalle von BROWN und TUNGS in der "American Dental Association Health Foundation Research Unit at the National Bureau of Standards, Washington D.C. 20234" zu beziehen.

Versuche zur Herstellung von OCP durch Hydrolyse von DCPD erfolgten in 0.5 molarer bzw. 1 molarer Natriumacetatlösung bei 40°C, bei Reaktionszeiten von 24 h bzw. 48 h und bei pH-Werten <6 bzw. <7 /60/. Die erhaltenen Produkte waren sowohl bzgl. ihres stöchiometrischen Verhältnisses Ca/P=1.13-1.30 als auch ihres unzutreffenden oder äußerst schwachen Röntgenspektrums unbefriedigend.

Die Hydrolyse von DCPD in 10⁻⁴ molarer Phosphorsäure bei pH-Werten <6 und Raumtemperatur /59/ führte nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen zu einem röntgenamorphen Produkt der Stöchiometrie Ca/P=0.90.

Bessere Ergebnisse erbrachten Versuche der Hydrolyse von DCPD bei einem konstanten pH-Wert von 6.00 und 70°C nach /57/. Durch Variation der Reaktionszeiten von 5 h bis zu 5 Tagen, Waschen mit destilliertem Wasser bzw. in manchen Versuchen zusätzlich mit Ethanol und anschließendem Trocknen bei 40°C bzw. 70°C gelang es, ein Produkt herzustellen, dessen stöchiometrische Zusammensetzung Ca/P=1.32 betrug und dessen Röntgen- und IR-Spektren mit dem von OCP übereinstimmten, wengleich die Intensitäten im Röntgenspektrum niedriger als bei gut kristallisierten Substanzen waren.

Die genaueren Arbeitsbedingungen waren: Zur Hydrolyse einer Suspension von 20 g DCPD (Merck) in 500 ml destilliertem Wasser wurde mit 25%iger Ammoniaklösung (Merck Nr.5432) über eine Reaktionszeit von 3 h unter Rühren der pH-Wert von 6.00 bei einer Reaktionstemperatur von 70°C konstant gehalten. Anschließend wurde das Produkt über eine Glasfritte mit Vakuum abgesaugt und mit 1 l destilliertem Wasser gewaschen. Das OCP wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Längere Reaktionszeiten als 3 h führten zu einer Erhöhung des stöchiometrischen Verhältnisses Ca/P und zu einer Verschlechterung des Röntgenspektrums des erhaltenen Produkts.

HYDROXYLAPATIT

HAP besitzt ein stöchiometrisches Verhältnis $\text{Ca/P}=1.67$. Da HAP die thermodynamisch stabilste Phase der Calciumphosphate ist, kann es bei hohen Temperaturen in Wasser durch Umwandlung aus OCP, TCP oder amorphen Calciumphosphaten hergestellt werden.

Das HAP-Präparat der Fa. Riedel de Haën hatte ein stöchiometrisches Verhältnis $\text{Ca/P}=1.60$, war jedoch nahezu röntgenamorph und das IR-Spektrum entsprach dem von TCP. Nach 3-tägigem Kochen in destilliertem Wasser unter Rückfluß erfolgt eine Erhöhung von Ca/P auf 1.63, und das Röntgenspektrum zeigt deutliche HAP-Peaks. Ähnlich konnte aus ATCP, das bei 70°C und pH 9 durch langsames Zutropfen aliquoter Teile einer 0.3 molaren Na_2HPO_4 zu 0.5 molarer CaCl_2 -Lösung gefällt wurde /50/ und ein stöchiometrisches Verhältnis $\text{Ca/P}=1.45$ aufwies, durch Kochen in destilliertem Wasser bis zu 14 Tagen eine Änderung der Stöchiometrie von $\text{Ca/P}=1.37$ nach 2 Tagen auf 1.58 nach 14 Tagen und ein zunehmend ausgeprägteres HAP-Röntgen- und IR-Spektrum festgestellt werden. Das Verhältnis $\text{Ca/P}=1.58$ zeigt, daß eine Reaktionszeit von 14 Tagen in destilliertem Wasser bei ca. 100°C zur Bildung eines reinen HAP nicht ausreichen muß.

Das käuflich erhältliche TCP der Fa. Merck zeigte im Röntgenspektrum keine TCP- sondern schwache HAP-Peaks, außerdem besaß es ein stöchiometrisches Verhältnis $\text{Ca/P}=1.67$, also exakt das von HAP. Demgegenüber entsprach das IR-Spektrum dem von TCP. Somit war es in dieser Form weder als TCP noch als HAP verwendbar. Die Herstellung von TCP erfolgt laut Auskunft der Fa. Merck durch schnelle Fällung aus stark übersättigten Calciumphosphatlösungen. Die langen Lagerzeiten und die

Luftfeuchtigkeit genügen offensichtlich bereits, um das TCP, wenn auch nur zu einem geringen Teil, in HAP umzuwandeln. Durch 14-tägiges Kochen in destilliertem Wasser resultierte ein Produkt mit ausgeprägtem HAP-Röntgenspektrum, während das Verhältnis Ca/P auf 1.60 abgesunken war.

Da eine pH-Werterhöhung ebenso wie eine Temperaturerhöhung die Umwandlungsgeschwindigkeit beschleunigen, wurde folgende Herstellungsmethode für HAP ausprobiert: 60 g TCP (Merck) wurden in 1 l 0.5 molarer KOH 72 h in Argonatmosphäre unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unter Argon wurde 5 mal mit 1 l destilliertem Wasser dekantiert. Das Produkt wurde in einer Glassäule im Gegenstrom mit 30 l destilliertem Wasser gereinigt. Anschließend wurde das HAP als 20 Gew.%ige Suspension unter Argon aufbewahrt. Das Produkt besitzt ein stöchiometrisches Verhältnis $Ca/P=1.67$ und zeigt ein intensives HAP-Spektrum. Ein Löslichkeitsversuch in destilliertem Wasser ergab, daß die Calciumkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze durch Titration (<0.05 mmol/l Ca) lag, die P-Endkonzentration betrug 0.002 mmol/l, die mit der berechneten Konzentration von 0.0023 mmol/l P gut übereinstimmt.

Von den in diesem Abschnitt vorgestellten Methoden zur Herstellung von HAP führt nur die durch Kochen in KOH unter den angegebenen Reaktionsbedingungen zu einem reinen HAP, während die anderen Produkte trotz guter Röntgen- und IR-Spektren eine Löslichkeit aufwiesen, die über dem Löslichkeitsprodukt der reinen Substanz lag und hier nicht ausführlich dargestellt werden soll. Zur Beurteilung der Reinheit von HAP muß demzufolge neben spektroskopischen Untersuchungen und dem des molaren Verhältnisses Ca/P unbedingt auch die Löslichkeit des erhaltenen Produkts herangezogen werden.

5. Übersichtsversuche zur P-Elimination durch Abscheidung von Calciumphosphat

5.1 Die Abscheidung von Calciumphosphat ohne Impfkristallzugabe

Zunächst wurde untersucht, welche Calciumphosphatphase aus übersättigten calcium- und phosphathaltigen Lösungen abgeschieden wird und welchen Einfluß der pH-Wert ausübt.

5.1.1 Versuchsdurchführung und Analytik

Die Durchführung der Versuche erfolgte in einem nicht thermostatisierbaren Glasgefäß von 10 l Inhalt bei 25°C. In den Versuchen wurden 10 l 0.26 molarer Phosphorsäure unter Argon mit 0.05 molarer NaOH auf den gewünschten pH-Wert titriert. Anschließend wurden Portionen von 0.5 mmol/l einer 1 molaren $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Zeitabständen von 5 min zugegeben und nach jeder Ca-Dosierung der pH-Wert mit NaOH erneut eingestellt. Die Ca-Zugabe erfolgte bis zum Beginn der Calciumphosphatabscheidung, die sich dadurch anzeigte, daß ein ständiger Natronlaugeverbrauch zur Konstanthaltung des pH-Werts nötig wurde. Zu bestimmten Reaktionszeiten wurde der Niederschlag mit einer kontinuierlich arbeitenden Ultrazentrifuge (25000 Umdrehungen/min) abgetrennt, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Exsikkator über Kieselgel im Vakuum getrocknet. Die Niederschläge waren flockig und schwer filtrierbar, ähnlich wie Aluminiumhydroxid. Proben der Niederschläge wurden in 1 molarer HNO_3 gelöst und auf ihr stöchiometrisches Verhältnis Ca/P analysiert. Ferner wurden von den getrockneten Niederschlägen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Röntgenspektren aufgenommen.

Es wurden Versuche bei pH 8 und pH 9 durchgeführt. Der Natronlaugeverbrauch als Funktion der Zeit wurde über ein Rechenprogramm dokumentiert. Über die Reaktionslösung wurde ständig Ar geleitet, um ein Lösen von CO_2 aus der Atmosphäre im Wasser zu verhindern.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Der NaOH-Verbrauch zur Konstanthaltung des pH-Werts über die Dauer der Versuchszeit ist in Abbildung 1 dargestellt.

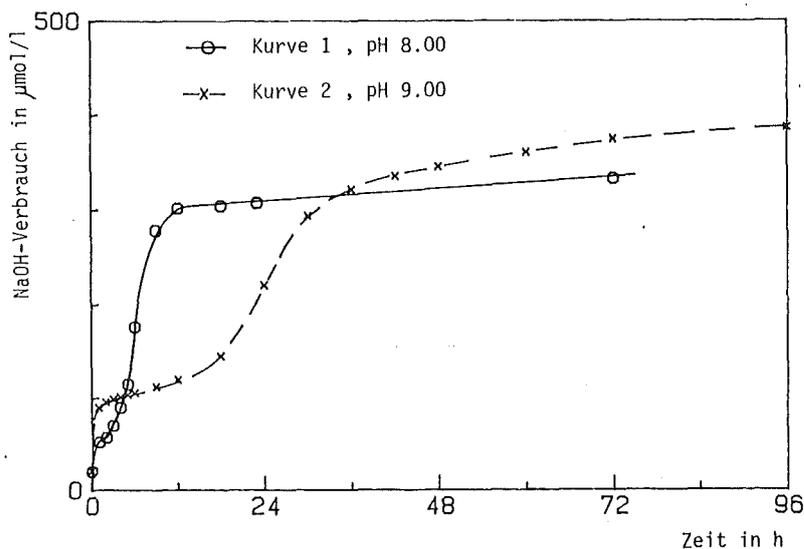


Abbildung 1: Natronlaugeverbrauch zur Konstanthaltung des pH-Werts bei der Kristallisation ohne Impfkristallzugabe bei 25°C.

Kurve 1: pH 8.00 , $c(\text{Ca})^0=4.50 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.26 \text{ mmol/l}$

Kurve 2: pH 9.00 , $c(\text{Ca})^0=1.00 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.26 \text{ mmol/l}$

Nach einem anfangs steilen Anstieg des Natronlaugeverbrauchs flachen die Kurven nach ca. 1 h ab, bei pH 8 erfolgt bereits nach ca. 5 h erneut ein Anstieg des NaOH-Verbrauchs, der bei pH 9 erst nach 18 h auftritt. Ein erneuter Rückgang des NaOH-Verbrauchs, entsprechend einer erneuten Abflachung der Kurve, erfolgt bei pH 8 nach weiteren 5 h, bei pH 9 nach 15 h. Anschließend bleibt in beiden Versuchen ein geringer konstanter NaOH-Verbrauch. Die Analyse der Niederschläge bei pH 8 nach 3, 20 und 72 h ergaben ein stöchiometrisches Verhältnis Ca/P von 1.49, 1.52 und 1.58. Die Niederschläge der Versuche bei pH 9, die nach 3, 18 und 82 h entnommen wurden, hatten ein Verhältnis Ca/P von 1.46, 1.60 und 1.66. Die Röntgenspektren der Produkte wiesen keine Peaks auf.

Bei der Calciumphosphatabscheidung ohne Impfkristallzugabe entsteht also zunächst, unabhängig vom pH-Wert, ein Produkt, dessen stöchio-

metrische Zusammensetzung ungefähr der von TCP ($\text{Ca/P}=1.50$) entspricht. Wie röntgenspektroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, ist das Produkt amorph. Mit zunehmender Reaktionszeit erhöht sich sein stöchiometrisches Verhältnis in Richtung auf HAP ($\text{Ca/P}=1.67$), d.h. es deutet sich eine Phasenumwandlung an. Diese koinzidiert mit einem erneuten steilen Anstieg des NaOH-Verbrauchs. Bei pH 8 erfolgt die Umwandlung früher als bei pH 9, dafür ist die Stöchiometrie von HAP bei hohem pH-Wert eher erreicht. Obwohl jedoch bei pH 9 der nach 82 h entnommene Niederschlag die Stöchiometrie von HAP aufweist, ist die Kristallinität des entstandenen Produkts noch so gering, daß weder Röntgenspektren noch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ein kristallines Produkt anzeigten. Diese Versuche bestätigen die Literaturangaben, in denen festgestellt wird, daß zunächst ATCP entsteht, das sich langsam in HAP umwandelt, wobei die Induktionsperiode für den Beginn der Umwandlung vom pH-Wert abhängt /40/. Im pH-Bereich 9-12 wurde eine maximale Verzögerung der Umwandlungsreaktion beobachtet, woraus geschlossen werden kann, daß ATCP bei diesem pH-Wert seine größte Stabilität aufweist.

5.2 Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Calciumphosphatimpfkristalle für die P-Elimination

Wie in den Kapiteln 3.2 und 3.3 bereits dargestellt wurde, existieren verschiedene Calciumphosphatformen, die als Impfkristalle eingesetzt werden können. Ihre Reaktivität hängt von der Art der sich abscheidenden Phase ab. Während z.B. TCP ein guter Keimbildner für die OCP-Kristallisation ist, kristallisiert HAP auf TCP-Impfkristallen schlecht. Um einen Überblick über die Reaktivität verschiedener Impfkristalle zu gewinnen, wurden Apatiterze aus Norwegen (Kraggerø) und zwei verschieden reine Erze aus Mexico (Cerra de Mercado), sowie Kalksteinmehl (Ulm) als Impfkristalle eingesetzt. Außerdem wurde DCPD (Merck, Nr. 2146), das durch Hydrolyse aus DCPD hergestelltes OCP, TCP (Merck, Nr. 2143), HAP (Riedel de Haën, Nr. 30406) und das aus TCP (Merck) selbst hergestellte HAP als Impfkristalle verwendet. Die Herstellung von OCP und HAP sowie die Analysendaten der eingesetzten Substanzen wurden in Kapitel 4.2 beschrieben.

Die Reaktionszeit betrug nach Zugabe von 1 g/l Impfkristallen 1 h. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Die Abscheidung von Calciumphosphat auf verschiedenen Impfkristallen. (RdH=Riedel de Haën)
 $T=20^{\circ}\text{C}$, $I=0.01 \text{ mol/l}$, $\text{pH}=8.00$, Impfkristallkonz.=1 g/l
 Reaktionszeit=1 h , $c(\text{Ca})^0=1.004 \text{ mmol/l}$,
 $c(\text{P})^0=0.258 \text{ mmol/l}$, SSA=spez. Oberfläche in m^2/g

Impfkristalle	SSA m^2/g	P_{end} mmol/l	Ca_{end} mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	NaOH mmol/l
HAP Kragerø	1.8	0.244	0.981	1.64	0.000
HAP Mexico unrein	0.1	0.206	0.920	1.60	0.033
HAP Mexico rein	0.6	0.201	0.890	2.00	0.048
Kalksteinmehl	0.6	0.254	0.984	----	0.000
DCPD Merck	11.1	0.577	1.319	0.99	0.000
OCP selbst herg.	42.9	0.252	0.998	----	0.000
TCP Merck	40.0	0.031	0.568	1.92	0.401
HAP RdH	25.1	0.144	0.777	1.99	0.180
HAP selbst herg.	40.6	0.023	0.692	1.33	0.166

Die in Tabelle 3 angeführte Größe $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ errechnet sich aus dem Quotienten der Differenzen zwischen den Anfangskonzentrationen und den Konzentrationen zur Zeit t von Ca bzw. P. Sie gibt die stöchiometrische Zusammensetzung der entstandenen Calciumphosphatphase wieder. Dabei ist zu beachten, daß bei sehr kleinen Konzentrationsdifferenzen von ΔCa bzw. ΔP bereits geringe analytische Fehler eine große Abweichung verursachen, weshalb in allen Versuchen so genau wie möglich gemessen werden mußte. In den Versuchen mit OCP und Kalksteinmehl wurde auf eine Berechnung von $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ verzichtet, da wegen der zu kleinen Konzentrationsdifferenzen nach 1 h Reaktionszeit diese Größe mit einem zu großen Fehler behaftet ist und keine Aussage über die Zusammensetzung der entstandenen Produkte zuließ. HAP Kragerø ergibt ein Produkt, das mit $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.64$ nahe dem stöchiometrischen Verhältnis von HAP liegt. Bei den Versuchen mit HAP RdH, Mexico rein und TCP ist das Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ größer als das von HAP. Da unter den Versuchsbedingungen keine Phase mit dem entsprechenden überhöhten Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ entstehen sollte, wird angenommen, daß das Impfmateriale stöchiometrisch "defekt" ist und sich unter Aufnahme von Ca-Ionen in eine Ca-reichere Phase umwandelt. Dieser Effekt wird in Kapitel 7 am Beispiel von TCP diskutiert.

DCPD ergibt keine Abscheidung schwer löslicher Calciumphosphate, sondern es löst sich auf, da die Lösung bzgl. DCPD untersättigt ist. Die Erhöhung der Ca- und P-Konzentration durch die Auflösung erfolgt im Verhältnis $Ca/P \approx 1$, also dem von DCPD, wie zu erwarten war. Auf OCP, den Apatiterzen und Kalksteinmehl wurden nur geringe Mengen an Calciumphosphat abgeschieden, wobei in dem Versuch mit Kalksteinmehl der pH-Wert langsam auf 8.69 anstieg, was auf ein Rücklösen von Calcit und/oder gleichzeitiges Entweichen von CO_2 aus der Lösung zurückzuführen sein kann. HAP RdH bewirkte eine P-Elimination von ca. 45%. Die besten Ergebnisse wurden mit TCP und selbst hergestelltem HAP erzielt, wobei P-Eliminationen von ca. 88% (TCP) und ca. 91% (HAP) erreicht wurden.

Aus den Versuchen war zu schliessen, daß die P-Elimination nur durch bestimmte Calciumphosphate in genügend grossem Umfang initiiert wird. Leicht lösliche Calciumphosphate wie DCPD und OCP konnten die Abscheidung schwerer löslicher Calciumphosphate nicht (DCPD) bzw. kaum (OCP) initiieren. Die untersuchten Erze bewirken ebenfalls keine gute P-Elimination. Als Impfkristalle wurden wegen ihrer erwartbaren guten P-Elimination TCP (Merck) und selbst hergestellter HAP eingesetzt.

6. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die P-Elimination mit HAP-Impfkristallen

Die in der Literatur beschriebenen Kristallisationsversuche wurden bei Impfmaterialekonzentrationen bis 0.2 g/l, nur vereinzelt bis 0.4 g/l, unter Verwendung verschiedener Impfkristalle durchgeführt. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Abscheidung sehr langsam, wodurch die Bildung kristalliner Produkte unterstützt wird. Neuere Untersuchungen der Kristallisationskinetik verschiedener Calciumphosphate wurden unter Konstanthaltung der Anfangskonzentrationen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die P-Elimination aus Abwasser untersucht werden, wobei bei der Zielsetzung, ein möglichst phosphatfreies Abwasser zu gewinnen, der Einsatz hoher Impfmaterialekonzentrationen zur Erzielung hoher Eliminationsgeschwindigkeiten notwendig ist. Während einer schnellen P-Elimination können die Gleichgewichtskonzentrationen mehrerer Calciumphosphatphasen unterschritten werden, woraus die Entstehung nicht einheitlicher kristalliner oder amorpher Produkte infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit gefördert werden könnte.

Die Versuche erfolgten wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Nach Reaktionszeiten von 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 und 960 min (=16 h) wurden Proben entnommen, die Calcium- und Phosphatkonzentrationen bestimmt und das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ errechnet. Dieses Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ gibt die Stöchiometrie der sich abscheidenden Calciumphosphatphase Ca/P an, wie in Kapitel 4.1 bereits erwähnt wurde.

Die Messergebnisse werden mit verschiedenen Beziehungen für den zeitlichen Verlauf der Abscheidung ausgewertet und zwar jeweils bei dem Versuch anhand der empirischen Kinetikgleichung (siehe unten) und zusammenfassend in Abschnitt 6.7 nach mechanistischen Beziehungen.

- Auswertung anhand der empirischen Kinetikgleichung

Zur Klärung der praktischen Anwendbarkeit der impfkristallinduzierten Calciumphosphatabscheidung und der Art des entstehenden Produkts wurde die P-Elimination bzw. ihre Kinetik anhand Gleichung (2.2-4) (vgl. Kapitel 2.2) ausgewertet. Unter Kinetik sei hier aber zunächst nicht die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten oder Reaktionsordnung gemeint. Dafür geeignete Versuchsbedingungen sind, wie oben erwähnt, bei der Calciumphosphatkristallisation aus Abwasser nicht gegeben,

darüberhinaus liegen aus Untersuchungen, wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt wurde, sowohl die thermodynamischen als auch die kinetischen Größen für alle Calciumphosphate sowie für ihre Umwandlung bereits vor. Als Kinetikkurve sei hier die zeitliche Änderung der Phosphatkonzentration $dc(P)/dt$ als Funktion der aktuellen Phosphatkonzentration $c(P)$ verstanden. Die Gleichung (2.2-4) der Kristallisationsgeschwindigkeit lautet in logarithmierter Form

$$\lg\left(\frac{-dc(X)}{dt}\right) = \lg(k \times A) + n \times \lg(AP(X) - L(X))$$

Trägt man $\lg(-dc(X)/dt)$ gegen $\lg AP(X)$ auf, so entsteht eine Gerade mit der Steigung n , wenn man weit von der Sättigungskonzentration entfernt ist. Je mehr man sich dieser nähert, umso mehr biegt diese Gerade zur Ordinate ($= -\lg dc(X)/dt$ -Achse) ab und nähert sich asymptotisch einer Ordinaten-Parallelen, welche die Abszisse bei $L(X)$ schneidet, unabhängig davon, welcher Mechanismus für die Abscheidereaktion zutrifft. Ein davon abweichender Kurvenverlauf deutet auf das Vorliegen von mehr als einer Abscheidereaktion hin, z.B. dem Auftreten einer zweiten festen Phase mit einem anderen Löslichkeitsprodukt. Derartige Darstellungen werden im folgenden zur Analyse der Kinetik der Abscheidung verwendet, wobei vereinfachend nur gegen $\lg c(P)$ aufgetragen wird, statt gegen $\lg AP(X)$. Dann ist die Kurvensteigung aber nicht mehr das durch Gleichung (2.2-4) definierte "n", sondern

$$n' = n + \nu_P + \nu_{Ca}$$

worin ν_P und ν_{Ca} die Exponenten der Konzentration an Phosphat und Calcium in der Definitionsgleichung des Ionenaktivitätsproduktes sind. Wenn die Ca-Konzentration ungefähr konstant ist, wird $n' = n + \nu_P$, d.h. man könnte aus dem Zahlenwert ein wahrscheinliches n ableiten unter der Voraussetzung eines bestimmten ν_P .

Dieses Verfahren ist jedoch unzureichend für eine Abschätzung der Abscheidegeschwindigkeitskonstante, da diese durch Extrapolation der (eventuell) erhaltenen Kinetikgeraden bis zum Schnittpunkt mit der "y-Achse" erhalten wird ("y"-Achsenabschnitt entspricht $\lg(k \times A)$) und bereits geringe Änderungen der Steigung der Kinetikgeraden innerhalb der Fehlergrenze zu sehr großen Unterschieden des Ordinaten Schnittpunktes führen.

Der zur Ermittlung von $dc(P)/dt$ ausgeführte Polynomgleich für die

Phosphatkonzentration als Funktion der Reaktionszeit erfolgte für die Reaktionszeiten bis zu 960 min (16 h). Die aus dieser Funktion für eine Reaktionszeit von 16 h berechneten Steigungen an die Phosphatkonzentrations-Zeit-Kurve ($dc(P)/dt$) sind nicht verwendbar, da für längere Reaktionszeiten keine weiteren Messpunkte vorhanden sind und daher der weitere Kurvenverlauf unbestimmt ist. Die Meßpunkte bei 16 h sollten nur Auskunft geben, ob Gleichgewichtskonzentrationen erreicht werden, wenn ja, welchen Wert diese besitzen, und ob nach so langen Reaktionszeiten noch eine Änderung der Stöchiometrie der entstehenden Phase beobachtet wird, was bereits auf Umwandlungsreaktionen hinweisen würde.

- Auswertungen auf Basis bekannter Abscheidemechanismus-Beziehungen

Die in Kapitel 2.2 durch Gleichungen (2.2-1) bis (2.2-3) beschriebenen Kinetikgleichungen wurden herangezogen, um einen Hinweis auf den Mechanismus der Calciumphosphatabscheidung zu erhalten. Die o.a. Gleichungen müßten bei folgenden graphischen Auftragungen eine Gerade ergeben:

- "surface nucleation" : $\ln \text{rate}/(c(\text{Ca}) \times c(\text{tPO}_4))$ über $1/\ln \Omega$
- "surface diffusion" : rate über $\Omega-1$
- "volume diffusion" oder "direct integration" : rate über $(\Omega-1) \times \ln \Omega$

Die Übersättigung Ω wurde für alle Versuche, die mit einer HAP-Impfkristallkonzentration von 1 g/l und pH 8 durchgeführt wurden, unter der Annahme von TCP bzw. HAP als "Kristallisations"-Produkt berechnet. "rate" wurde in Anlehnung an Madsen /59/ als $-dc(P)/dt$ pro Impfkristallkonzentration (Impfkristallkonzentration= $c(\text{HAP})$ in mmol/l) definiert.

Erfolgt die Abscheidung nach dem "surface-nucleation mechanism", dann kann nach linearem Angleich der "x"- und "y"-Werte aus dem "y"-Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante $\ln k_1$ erhalten werden, die Steigung ist proportional zur Wurzel der freien "Kanten"-Energie E_k ("edge free energy"). Wie Gleichung (2.2-1) zeigt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit "rate" umso kleiner, je größer E_k ist.

Gemäß den Gleichungen für die "surface diffusion" (2.2-2) und der "volume diffusion" bzw. "direct integration" (2.2-3) müßten die Kinetikgeraden die "Y"-Achse bei $\text{rate}=0$ schneiden, sofern diese Theorie zutrifft.

6.1 Der Einfluss der Impfkristallkonzentration

Es wurde die P-Elimination mit selbst hergestelltem HAP bei Impfkristallkonzentrationen von 0.2 g/l, stellvertretend für langsame P-Eliminationsgeschwindigkeiten, und 1 g/l, schnelle P-Eliminationsgeschwindigkeiten repräsentierend, eingesetzt. Die Reaktionszeiten betragen bis zu 16 h. Die Ergebnisse sind in Tabelle A1 (Anhang A) und in Abbildung 2 dargestellt. Außer der P-Elimination als Funktion der Reaktionszeit ist in Abbildung 2 auch die berechnete Gleichgewichts-P-Konzentration für OCP eingetragen, die bei Annahme der Kristallisation dieser Phase erreicht werden könnte. Sie beträgt $c(P)^\infty=0.055$ mmol/l für OCP und $c(P)^\infty=0.009$ mmol/l für TCP.

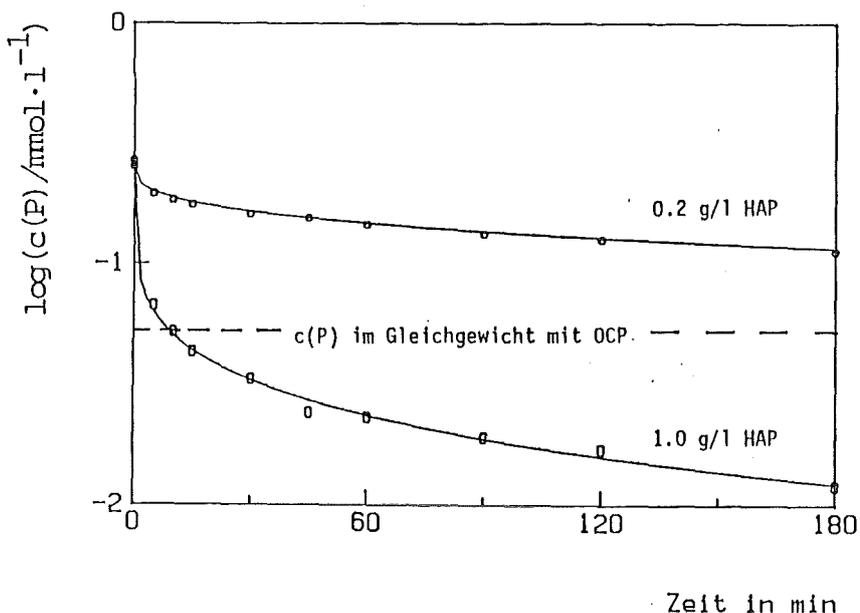


Abbildung 2: Die Phosphatelimination bei verschiedenen Impfkristallkonzentrationen

pH=8.00 , I=0.01 mol/l , T=20°C,

1 g/l HAP : $c(\text{Ca})^0=0.989$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.264$ mmol/l

0.2 g/l HAP: $c(\text{Ca})^0=0.989$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.259$ mmol/l

- Zusammensetzung der abgeschiedenen Produkte

Bei einer Impfkristallkonzentration von 0.2 g/l HAP wird nach 16 h Reaktionszeit die Gleichgewichtskonzentration von OCP erreicht. Das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ der entstehenden Phase erhöht sich von ca. 1.27 während der ersten 30 min auf 1.45 nach 2 h und bleibt dann bis zum Versuchsende konstant. In den Versuchen mit 1 g/l HAP-Impfkristallen erhöht sich während der ersten 15 min das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ von 1.23 auf 1.33 und bleibt dann über 16 h konstant. Bereits nach 10 min ist das Löslichkeitsprodukt von OCP unterschritten, das von TCP wird nach 16 h gerade erreicht (vgl. Tabelle A1, Anhang A).

Die in dem Versuch mit 1 g/l HAP-Impfkristallen festgestellte Erhöhung von $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ zu Versuchsbeginn wurde auch in den in der Literatur beschriebenen Versuchen beobachtet und konnte bisher noch nicht erklärt werden. Offenbar wird in der ersten Phase nach Zugabe von Impfkristallen stets ein Ca-ärmeres Produkt (oder überschüssiges Phosphat) abgeschieden.

Die Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ bei den Versuchen mit 0.2 g/l Impfkristallen weist darauf hin, daß nacheinander zwei verschiedene "Calciumphosphate" abgeschieden werden oder sich im Verlauf der Reaktion unter Aufnahme von Ca-Ionen ineinander umwandeln. Als entstehende Phase kommt aufgrund der Ca- und P-Analysen sowohl OCP als auch ein Ca-defizitäres ATCP in Betracht.

Das bei einer HAP-Impfkristallkonzentration von 1 g/l entstehende Produkt besitzt zwar ein stöchiometrisches Verhältnis $\text{Ca}/\text{P}=1.33$, was dem von OCP entspricht, hat aber eine bedeutend niedrigere Löslichkeit. Die Endkonzentration 0.003 mmol/l P entspricht etwa dem von TCP, ist aber weit über dem von HAP. Es könnte sich um ein Ca-defizitäres amorphes TCP (=ATCP) handeln, das so stabil ist, daß auch nach 16 h keine Umwandlung bemerkbar ist, die durch eine allmähliche Erhöhung von $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ angezeigt würde.

- Kinetik-Kurven

Um die Verhältnisse möglichst noch weiter aufzuklären, wurde die Kinetik der P-Elimination näher anhand der "Kinetikkurve" betrachtet. Diese ist für beide Versuche in Abbildung 3 dargestellt; die senkrechte Linie ist die Gleichgewichtskonzentration für OCP.

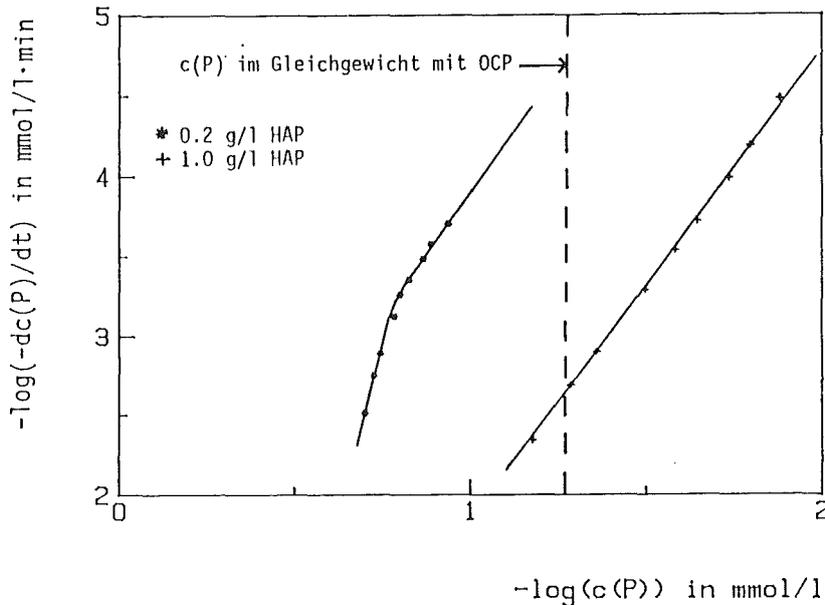


Abbildung 3: Die P-Eliminationskinetik der Versuche bei verschiedenen HAP-Impfkristallkonzentrationen

$I=0.01 \text{ mol/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.00$,

1 g/l HAP : $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.264 \text{ mmol/l}$

0.2 g/l HAP : $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$

Die Messwerte bei der Impfkristallkonzentration von 1 g/l liegen recht genau auf einer Geraden mit der Steigung 2.7, was als ein Indiz für die Abscheidung eines einheitlichen Produkts während der ganzen Versuchszeit gelten kann. Damit stimmt die Konstanz des Verhältnisses $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.33$ während des betrachteten Versuchsabschnittes überein.

Bei der Impfkristallkonzentration 0.2 g/l HAP verläuft die Kurve anfangs steil ($n' \approx 9$) und flacht anschließend auf $n' \approx 3$ ab. Somit zeigt die Kinetikkurve ebenso wie die Produktzusammensetzung einen Wechsel des "Vorgangs" während des Versuchs an.

- Diskussion der Bedeckung der Impfkristalloberfläche

Die Abweichung von der Linearität in der Kinetikkurve für den Versuch mit 0.2 g/l HAP-Impfkristallen könnte auf die Bedeckung der Impfkristalloberfläche mit einem von dem Grundmaterial verschiedenen Produkt zurückzuführen sein. Nach der Belegung der Oberfläche würde dann dieses Produkt das Abscheideverhalten bestimmen. Den Berechnungen zur Abschätzung der für eine monomolekulare Bedeckung erforderlichen Menge an Phosphat wurde sowohl die Fläche eines OCP-Moleküls, kristalline Calciumphosphate repräsentierend, als auch die von ATCP, stellvertretend für amorphe Produkte, zugrunde gelegt.

Aus dem Molvolumen von OCP /62/ errechnet sich der Platzbedarf eines $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls, entsprechend 6 Phosphatmolekülen, zu ca. $4.6 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ /59/. Also könnten bei monomolekularer Belegung mit OCP 0.02 mmol P/m² abgeschieden werden. Das eingesetzte HAP-Impfmaterial besaß eine spezifische Oberfläche von ca. 40.6 m²/g. In den Versuchen mit 0.2 g/l HAP wäre nach einer P-Elimination von ca. 0.16 mmol/l P eine monomolekulare Oberflächenbedeckung erreicht (bei 1 g/l HAP nach 0.81 mmol/l).

Bei der Abscheidung von ATCP ohne Impfkristallzugabe fanden Betts und Posner /42/, daß zunächst kugelförmige ATCP-Cluster der Formel $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ mit einem Durchmesser von $9.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ gebildet werden /42/, entsprechend einem Flächenbedarf von $7.1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ für 6 Phosphatmoleküle. Die mit diesem Zahlenwert durchgeführten Berechnungen ergaben, daß in den Versuchen mit 0.2 g/l bereits 0.11 mmol P-Abscheidung für eine monomolekulare Oberflächenbedeckung ausreichen würden (bei 1 g/l HAP 0.57 mmol).

Aus der Kinetikkurve für den Versuch mit 0.2 g/l HAP (Abbildung 3) wurde abgeschätzt, daß die Abweichung von der Linearität nach einer P-Elimination von ca. 0.09-0.1 mmol/l (nach ca. 30 min) auftritt. Dies entspricht ca. 60% des für monomolekulare Belegung mit OCP und ca. 85% von dem für ATCP-Cluster berechneten Bedeckungsgrades.

Wenn man voraussetzt, daß die Abscheidung überwiegend auf den Impfkristallen stattfindet, tritt der Knickpunkt dann auf, wenn die Oberfläche der HAP-Impfkristalle schon weitgehend mit abgeschiedenem Phosphat belegt ist. Wichtig ist auch, daß bis zum Auftreten des Knickpunktes ($\approx 30 \text{ min}$) $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ praktisch gleichbleibend den Zahlenwert 1.27 hat, dann ansteigt und nach 120 min, also wenn die Kinetikkurve wieder

linear ist, einen konstanten Wert von jetzt 1.45 erreicht (zu den Daten vgl. Tabelle A1). Damit erscheint die Annahme eines Wechsels des Abscheidvorgangs infolge Bedeckung der Oberfläche mit Produkt berechtigt.

Bei 1 g/l HAP wird während der ganzen Versuchszeit die rechnerische Oberflächenbedeckung nicht überschritten und bleibt auch ständig unter dem Wert des Knickpunktes, d.h. unter 85% bezogen auf ATCP-Cluster. Dieser Versuch spiegelt also Verhältnisse bei überwiegend noch freier Original-Impfkristalloberfläche wieder.

Die bisherigen Versuchsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) Bei niederen Impfkristallkonzentrationen scheidet sich nur wenig Calciumphosphat ab, und zwar deutet die Veränderung von $\Delta Ca/\Delta P$ während der Reaktion auf das Entstehen verschiedener Produkte bzw. auf eine Umwandlung hin. Die Endzusammensetzung der Produkte liegt zwischen der von OCP und TCP, die Endkonzentration entspricht der Löslichkeit von OCP.
- b) Bei höherer Impfkristallkonzentration scheidet sich insgesamt innerhalb der Versuchszeit viel mehr Calciumphosphat ab. Die Endkonzentration entspricht etwa der Löslichkeit von TCP, während die Zusammensetzung in allen Phasen des Versuchs etwa mit der von OCP bzw. der in der Literatur angegebenen (variablen) Zusammensetzung von amorphem Calciumphosphat übereinstimmt.
- c) Der Versuch bei niederer Impfkristallkonzentration entspricht insoweit dem Versuch ohne Impfkristallzugabe (vgl. Kapitel 5.1.2), als innerhalb der Versuchszeit von 16 h eine Umwandlung des Produktes bzw. eine Änderung der sich abscheidenden Phase angezeigt wird.
- d) Die Versuche mit einer Impfkristallkonzentration von 1 g/l unterschieden sich von denen mit 0.2 g/l HAP dadurch, daß kein Anzeichen für eine Änderung des Abscheidvorgangs erkennbar wird, was aus der Betrachtung der hier vorliegenden kleinen Oberflächenbedeckung verständlich wird. Eine weitergehende Auswertung der Abscheidkinetik erscheint daher besonders für die Versuche mit der hohen Impfkristallkonzentration und die Anfangszeit der Versuche berechtigt. Für die technische Phosphatelimination sind andererseits die Verhältnisse bei hoher Oberflächenbedeckung maßgebend.

6.2 Der Einfluss des Anfangskonzentrationsverhältnisses in der Lösung

Aus den Anfangs-Ca- und P-Konzentrationen der in Kapitel 6.1 beschriebenen Versuche errechnet sich ein Anfangskonzentrationsverhältnis von $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$. Bei den nachstehend beschriebenen Experimenten wurde die Anfangs-P-Konzentration etwa verdoppelt, woraus sich ein Anfangskonzentrationsverhältnis von $\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$ errechnet (Tabelle A2, Anhang A). Die berechneten Gleichgewichts-P-Konzentrationen betragen $c^\infty(\text{P})=0.105 \text{ mmol/l}$ für OCP und $c^\infty(\text{P})=0.032 \text{ mmol/l}$ für TCP. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 4 dargestellt.

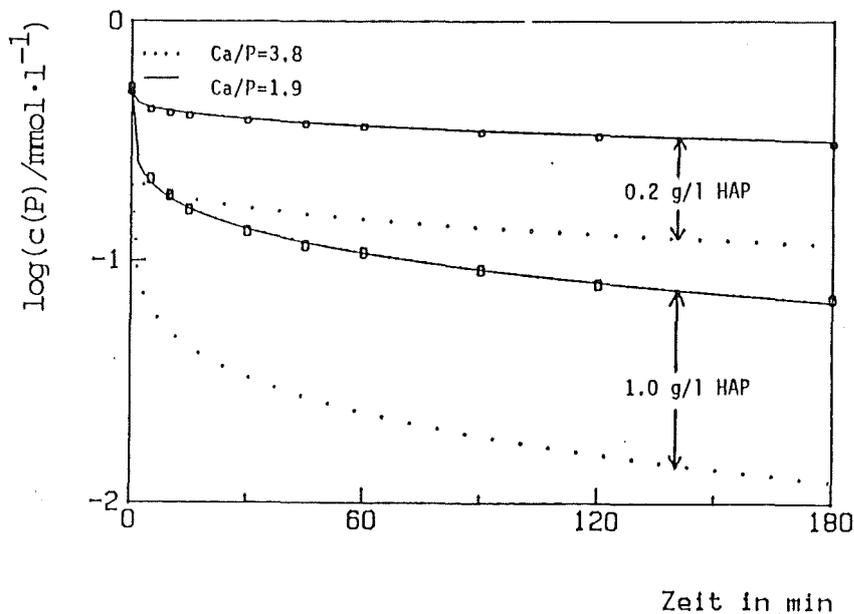


Abbildung 4: Die P-Elimination bei Anfangskonzentrationsverhältnissen $\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$ und $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$ mit 0.2 g/l und 1 g/l HAP-Impfkristallen

$I=0.01 \text{ mol/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.00$,

$\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$: $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.264 \text{ mmol/l}$ (1 g/l HAP)
 $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$ (0.2 g/l HAP)
 $\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$: $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.530 \text{ mmol/l}$ (1 g/l HAP)
 $c(\text{Ca})^0=0.995 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.516 \text{ mmol/l}$ (0.2 g/l HAP)

Bei einer Impfkristallkonzentration von 0.2 g/l HAP entsteht bei beiden Anfangskonzentrationsverhältnissen ($\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$ und $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$) zunächst eine Phase der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Ca}/\text{P}=1.33$.

Dann folgt ein Anstieg von $\Delta Ca/\Delta P$, der bei $Ca^0/P^0=1.9$ erst nach 1 h Reaktionszeit beginnt und geringer als in Versuchen mit $Ca^0/P^0=3.8$ ist (Endwert $\Delta Ca/\Delta P=1.43$). Das Löslichkeitsprodukt von OCP wird bei $Ca^0/P^0=1.9$ selbst nach einer Reaktionszeit von 16 h nicht erreicht.

In dem Versuch mit 1 g/l HAP-Impfkristallen entspricht bei $Ca^0/P^0=1.9$ die stöchiometrische Zusammensetzung des entstehenden Produkts $Ca/P=1.33$ und bleibt bis zu 16 h Reaktionszeit konstant. Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus dem Versuch bei einem Anfangskonzentrationsverhältnis $Ca^0/P^0=3.8$ überein. Bei $Ca^0/P^0=1.9$ wird das Löslichkeitsprodukt von OCP erst nach 45 min unterschritten, das von TCP wird selbst nach einer Reaktionszeit von 16 h nicht erreicht.

- Diskussion der Versuche mit 0.2 g/l HAP

Die Kinetik der P-Elimination bei $Ca^0/P^0=3.8$ und $Ca^0/P^0=1.9$ ist in Abbildung 5 vergleichend dargestellt. Die gestrichelten vertikalen Linien stellen die Gleichgewichts-P-Konzentrationen für OCP bei den verschiedenen Anfangskonzentrationsverhältnissen dar.

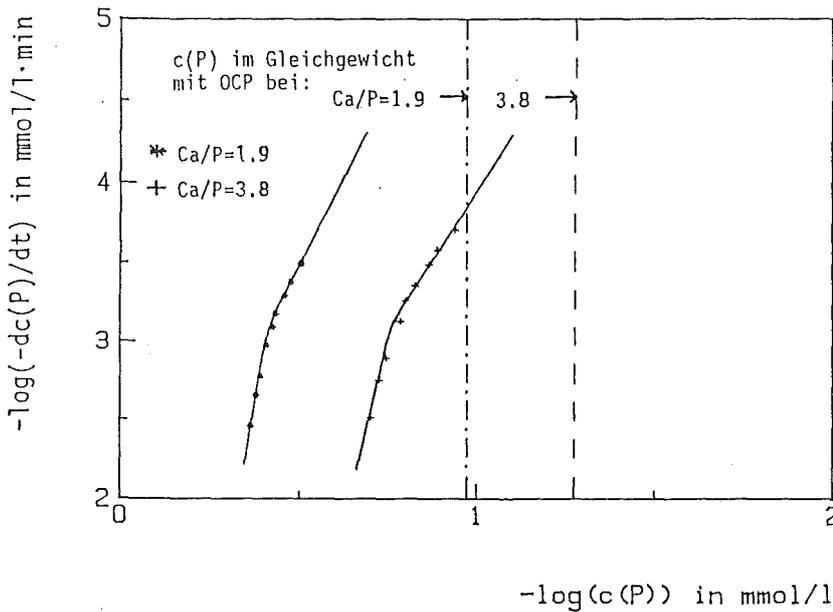


Abbildung 5: Kinetikkurve der P-Elimination mit 0.2 g/l HAP-

Impfkristallen bei Anfangskonzentrationsverhältnissen

$Ca^0/P^0=3.8$ und 1.9 pH=8.00 , I=0.01 mol/l , T=20°C ,

$Ca^0/P^0=3.8$: $c(Ca)^0=0.989$ mmol/l , $c(P)^0=0.264$ mmol/l (1 g/l HAP)

$c(Ca)^0=0.989$ mmol/l , $c(P)^0=0.259$ mmol/l (0.2 g/l HAP)

$Ca^0/P^0=1.9$: $c(Ca)^0=0.989$ mmol/l , $c(P)^0=0.530$ mmol/l (1 g/l HAP)

$c(Ca)^0=0.995$ mmol/l , $c(P)^0=0.516$ mmol/l (0.2 g/l HAP)

Der Versuch bei $\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$ zeigt ein ähnliches Verhalten wie der bei $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$ diskutierte: Anfangs ist die Steigung der Kinetikkurve $n' \approx 13$, also steil, und flacht auf $n' \approx 4$ ab. Aus der Graphik ist zu erkennen, daß die Abweichung von der Geraden mit der größeren Steigung ungefähr nach der gleichen Reaktionszeit beginnt wie bei $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$, nämlich nach 15-30 min. Die P-Elimination bis zu diesem Zeitpunkt betrug bei $\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$ 0.11-0.13 mmol/l P. Die in Kapitel 6.1 diskutierte Abweichung von der Linearität (bei $\text{Ca}^0/\text{P}^0 \approx 3.8$) trat bereits nach einer P-Elimination von ca. 0.1 mmol/l P auf. Bei $\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$ ist eine Erhöhung von $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ nach Reaktionszeiten ≥ 30 min feststellbar (P-Elimination ≈ 0.13 mmol) und ist frühestens ab 60 min (P-Elimination ≈ 0.15 mmol) wieder bis 3 h konstant. Im Rahmen der Genauigkeit der Auswertbarkeit der Kinetikkurven und der Abschätzung einer Änderung von $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ stellt man also für beide Impfkristallkonzentrationen etwa gleiches Verhalten bei gleicher rechnerischer Oberflächenbedeckung fest.

- Diskussion der Versuche mit 1 g/l HAP

In Abbildung 6 ist die Kinetik der P-Elimination für 1 g/l HAP-Impfkristalle bei den Anfangskonzentrationsverhältnissen $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$ und 1.9 vergleichend dargestellt. Die gestrichelten vertikalen Linien repräsentieren wieder die Gleichgewichts-P-Konzentration von OCP unter den Versuchsbedingungen.

Die kinetische Auswertung beider Versuche liefert Geraden mit gleicher Steigung. In dem Versuch mit einem Anfangskonzentrationsverhältnis $\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$ wird das Löslichkeitsprodukt von TCP nach einer Reaktionszeit von 16 h erreicht (bei $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$ nach 10 Minuten). Eine Abweichung von der Linearität der Kinetik ist nicht zu erkennen. Unabhängig von dem Anfangskonzentrationsverhältnis und der Reaktionszeit, entsteht ein einheitliches Produkt, dessen stöchiometrische Zusammensetzung bei pH 8.00 $\text{Ca}/\text{P}=1.33$ ist und sich bis zu 16 h nicht ändert. Insgesamt gesehen ergeben die Versuche, daß die Produktbildung vom Verhältnis Ca^0/P^0 nicht grundsätzlich verändert wird. Die in 16 h erreichte End-P-Konzentration ist jedoch bei geringem Anfangskonzentrationsverhältnis Ca^0/P^0 höher, d.h. die Abscheidung ist weniger vollständig, was der Erwartung entspricht.

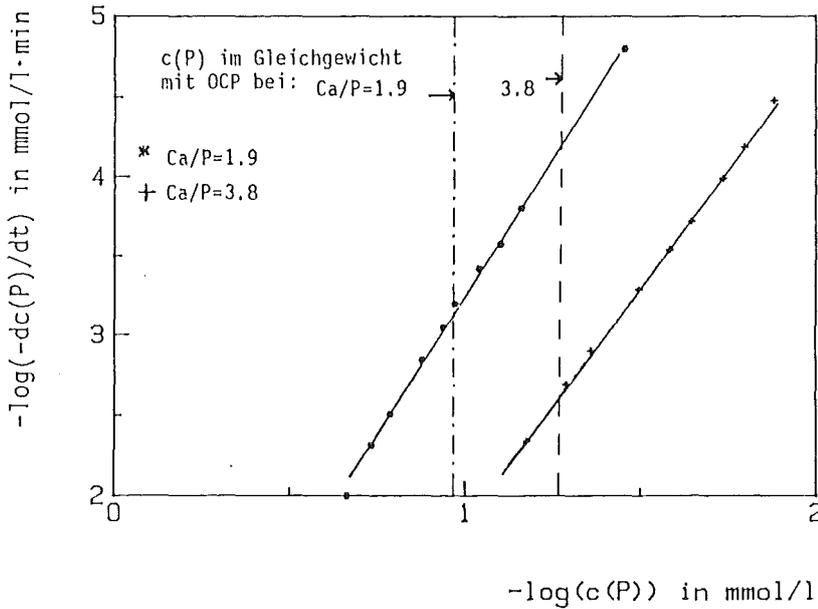


Abbildung 6: Kinetikkurve der P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen bei Anfangskonzentrationsverhältnissen $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$ und 1.9

$\text{pH}=8.00$, $I=0.01 \text{ mol/l}$, $T=20^\circ\text{C}$,

$\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$: $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.264 \text{ mmol/l}$ (1 g/l HAP)

$c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$ (0.2 g/l HAP)

$\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$: $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.530 \text{ mmol/l}$ (1 g/l HAP)

$c(\text{Ca})^0=0.995 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.516 \text{ mmol/l}$ (0.2 g/l HAP)

Aufgrund der Ergebnisse bei den unterschiedlichen Anfangskonzentrationsverhältnissen kann vermutet werden, daß die Löslichkeit der bei hohen Impfkristallkonzentrationen entstehenden Phase der von TCP entspricht, wobei TCP selbst als Produkt nicht erkennbar wird. Vielmehr ist anzunehmen, daß das entstehende Produkt und TCP eine ähnliche Löslichkeit besitzen. Da in der Literatur angegeben ist, daß amorphes TCP (=ATCP) stark Ca-defizitär sein kann, kann man das amorphe Produkt mit ATCP gleichsetzen. Die Löslichkeit von OCP steht nach den Versuchsergebnissen in keinem Zusammenhang mit dem Verlauf der Abscheidung oder der erzielten P-Endkonzentration.

6.3 Der Einfluss der Temperatur

Die Ergebnisse von Versuchen mit 1 g/l HAP-Impfkristallen bei 20°C, 10°C und 5°C bei einem Anfangskonzentrationsverhältnis von $\text{Ca}^0/\text{P}^0=3.8$ sind in Abbildung 7 dargestellt, die gesamten Daten befinden sich in Tabelle A3 (Anhang A). Die berechneten Gleichgewichts-P-Konzentrationen bei 10°C betragen $c^\infty(\text{P})=0.028$ mmol/l für OCP bzw. $c^\infty(\text{P})=0.009$ mmol/l für TCP und bei 5°C $c^\infty(\text{P})=0.020$ mmol/l für OCP bzw. $c^\infty(\text{P})=0.008$ mmol/l für TCP.

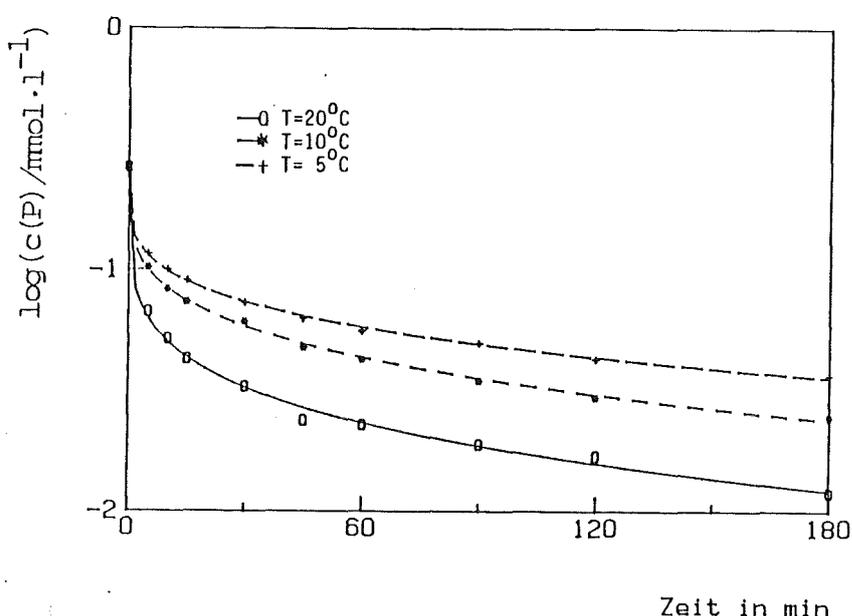


Abbildung 7: Die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen bei verschiedenen Temperaturen

pH=8.00 , I=0.01 mol/l ,

20°C: $c(\text{Ca})^0=0.989$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.264$ mmol/l

10°C: $c(\text{Ca})^0=1.002$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.262$ mmol/l

5°C: $c(\text{Ca})^0=0.997$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.262$ mmol/l

Mit sinkender Temperatur verringert sich die P-Eliminationsrate, wie zu erwarten war. Dadurch werden die Gleichgewichtskonzentrationen von OCP bei 10°C erst nach 180 min und bei 5°C erst nach 960 min (=16 h) unterschritten. Die Stöchiometrie des entstehenden Produkts ist, unabhängig von der Temperatur, mit $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.33$ bis zu einer Reaktionszeit von 3 h konstant. Das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ nach einer Reaktionszeit von 16 h steigt mit sinkender Temperatur von 1.33 bei 20°C auf 1.55

bei 5°C an. Bei tieferer Temperatur bilden sich also zusammensetzungsmässig "apatitähnlichere" Produkte.

- Kinetikkurven

Die P-Eliminationskinetik (Abbildung 8) zeigt die bekannte lineare Anordnung der Meßpunkte für Reaktionszeiten bis 3 h bei allen Temperaturen. Somit ist auch bei niedrigen Temperaturen nur eine Abscheidereaktion zu erkennen. Die Steigung n' wird mit abnehmender Temperatur etwas größer (20°C: $n'=2.7$, 5°C: $n'=2.9$).

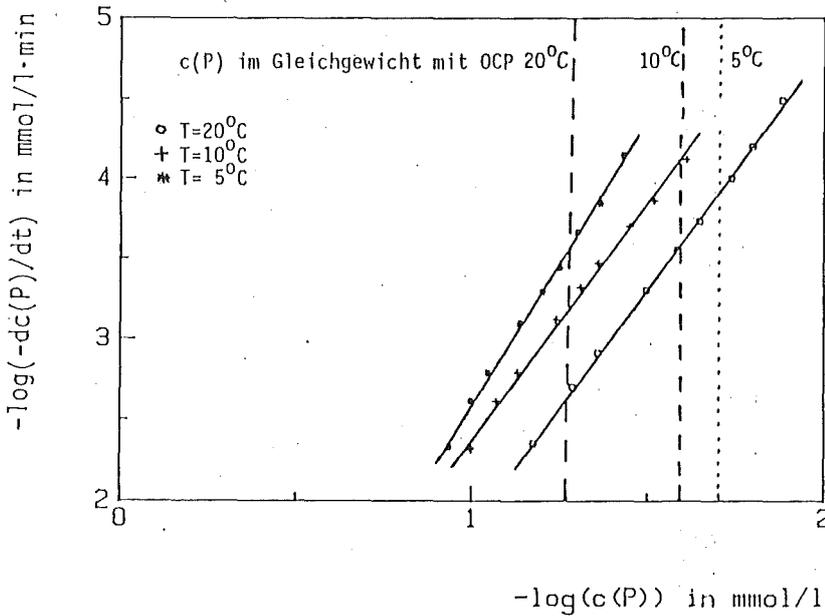


Abbildung 8: Kinetikkurve der P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen bei verschiedenen Temperaturen

pH=8.00 , I=0.01 mol/l ,

20°C: $c(\text{Ca})^0=0.989$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.264$ mmol/l

10°C: $c(\text{Ca})^0=1.002$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.262$ mmol/l

5°C: $c(\text{Ca})^0=0.997$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.262$ mmol/l

6.4 Der Einfluss des pH-Werts

Zur Identifizierung des pH-Einflusses wurden Versuche bei einem konstanten pH-Wert von 9.00 mit 0.2 g/l und 1 g/l HAP-Impfkristallen bei 20°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A4 (Anhang A) und Abbildung 9 dargestellt. Die berechneten Gleichgewichts-P-

Konzentrationen bei pH 9.00 betragen $c^\infty(\text{P})=0.020 \text{ mmol/l}$ für OCP und $c^\infty(\text{P})=0.001 \text{ mmol/l}$ für TCP.

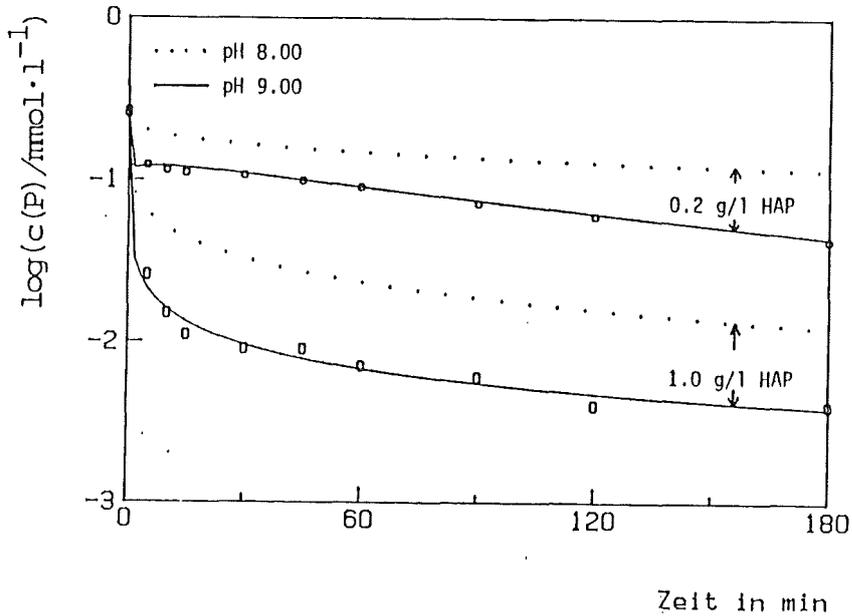


Abbildung 9: Die P-Elimination bei pH 9.00 mit 0.2 g/l und 1 g/l HAP-Impfkristallen
 $T=20^\circ\text{C}$, $I=0.01 \text{ mol/l}$,
1 g/l HAP : $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$
0.2 g/l HAP: $c(\text{Ca})^0=0.991 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$

Eine Erhöhung des pH-Werts bewirkt eine Erhöhung des P-Eliminationsgrades. Als Ursache dafür ist die Zunahme der Übersättigung bzgl. OCP, TCP oder HAP anzusehen, da die Konzentration der Phosphorsäurespezies PO_4^{3-} bei gleicher Gesamtphosphatkonzentration mit zunehmendem pH-Wert steigt.

Bei einer Impfkristallkonzentration von 0.2 g/l beträgt anfangs $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.50$, was dem von TCP entspricht, und ist bis 2 h konstant, anschließend erhöht sich das stöchiometrische Verhältnis allmählich und erreicht nach 16 h einen Wert von $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.59$. Bemerkenswert ist, daß bei pH 9 das Löslichkeitsprodukt von OCP nach einer Reaktionszeit von 16 h unterschritten ist, bei pH 8 wurde dieser Zustand nicht erreicht. Auch zeigt die P-Eliminationskurve in Abbildung 9 nach der schnellen Anfangsphase eine fast lineare weitere Abnahme der P-Konzentration.

Bei einer Impfkristallkonzentration von 1 g/l HAP ist das stöchio-

metrische Verhältnis $\Delta Ca/\Delta P$ bereits vom Anfang der Reaktion an und bis 3 h mit 1.55 fast schon über dem von TCP und nach einer Reaktionszeit von 16 h mit 1.63 wurde Ca/P von HAP bereits nahezu erreicht. Nach 10 min wird das Löslichkeitsprodukt von OCP unterschritten, nach 30 min beträgt die End-P-Konzentration nur noch 0.009 mmol/l, sie verringert sich innerhalb von 2 h auf 0.004 mmol/l P, also etwa bis zu dem Löslichkeitsprodukt des TCP, und bleibt dann bis 16 h konstant. Die entstehende Phase erreicht ungefähr die Gleichgewichtskonzentration von TCP, hat aber eine Stöchiometrie zwischen TCP und HAP. Die Löslichkeit wird von der Zunahme des Verhältnisses $\Delta Ca/\Delta P$ nicht merkbar beeinflusst.

- Kinetikkurven

In Abbildung 10 sind die Kinetikkurven der P-Elimination in doppelt logarithmischem Masstab dargestellt. Sie unterscheiden sich von den bei pH 8 erhaltenen erheblich. Bei niedriger Impfkristallkonzentration ist zwar wieder eine allmähliche Abflachung zu registrieren, wobei jedoch ein Maximum in der Kinetikkurve resultiert. Allerdings streuen

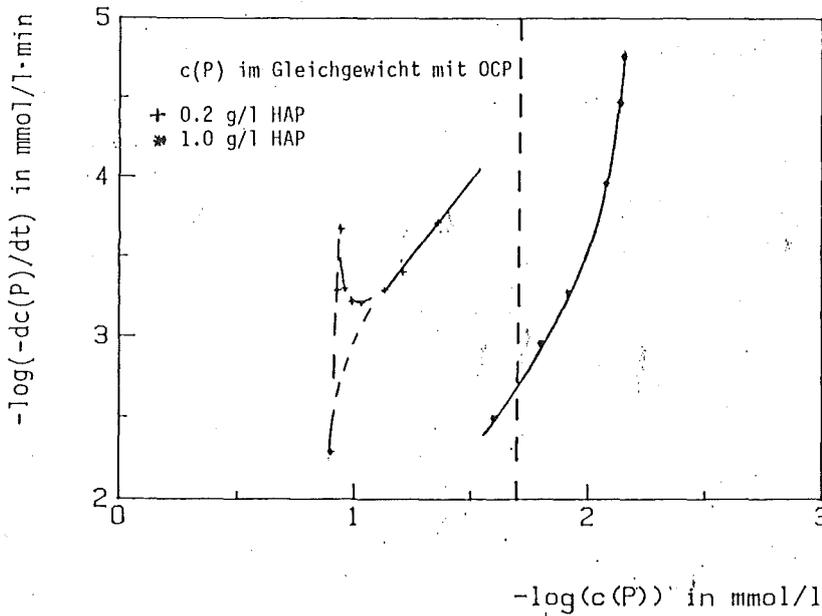


Abbildung 10: Kinetikkurve der P-Elimination bei pH 9.00 mit 0.2 g/l und 1 g/l HAP-Impfkristallen
T=20°C , I=0.01 mol/l ,
1 g/l HAP : $c(Ca)^0=0.989$ mmol/l , $c(P)^0=0.259$ mmol/l
0.2 g/l HAP: $c(Ca)^0=0.991$ mmol/l , $c(P)^0=0.259$ mmol/l

in dem betreffenden Bereich die Meßpunkte relativ stark bzw. die Abscheidung ist sehr klein. Eine Zuordnung zu einer Linearität ist innerhalb der ersten Minuten nicht möglich.

In diesem Fall entspricht bereits der erste Messpunkt einer weitgehenden Oberflächenbedeckung. Die bei allen bisherigen Versuchen beobachtete Unstetigkeit der Abscheidekinetik zeigt sich hier besonders drastisch.

Bei der höheren Impfkristallkonzentration steigt die Kinetikkurve kontinuierlich an und biegt augenscheinlich in eine Ordinatenparallele ein. Wie zuvor angeführt, ist das ein Verhalten, das bei der Annäherung an den Sättigungszustand beobachtet werden sollte.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Versuche ist, daß bei höherem pH-Wert Ca-reichere Produkte entstehen, deren Zusammensetzung zwischen TCP und HAP liegen und mit zunehmendem Eliminationsgrad (d.h. längeren Reaktionszeiten) von TCP auf HAP zugehen. Die Rest-P-Konzentration gleicht aber der des TCP. Genau betrachtet ist sie stets etwas größer, wie man auch für ein amorphes Produkt auch erwarten würde.

6.5 Vergleich der P-Elimination mit 1 g/l HAP frischem und mit mehrfach verwendetem Impfmateri

Bei den vorstehend geschilderten Experimenten war jeweils frisches Impfmateri verwendet worden, dessen Oberfläche sich in einem nicht einwandfrei feststellbaren Ausmaß mit dem abgeschiedenen röntgenamorphem Calciumphosphat belegte. In einer technischen Anlage würde das "Impfmateri" lange Zeit im Kontakt-Reaktor verbleiben müssen und sich vollständig mit dem ausgeschiedenen Calciumphosphat bedecken. Nach einiger Zeit kann deswegen die ursprüngliche Impfmateri Oberfläche praktisch nicht mehr zur Auswirkung kommen. Das ist aber auch bei nur teilweise bedeckter Oberfläche möglich, wenn diese durch Adsorptionseffekte verändert wird. Deswegen wurde in speziellen Versuchen die "Alterung" des Impfmateri untersucht.

6.5.1 Durchführung der Experimente

In den Versuchen wurde wegen der schlechten Sedimentierbarkeit der HAP-Impfkristalle keine kontinuierliche Apparatur verwendet, sondern in einem kleinen Reaktor die Reaktionsflüssigkeit nach bestimmten Versuchszeiten abgetrennt und die Impfkristalle wiederholt mit einer frischen Calciumphosphatlösung zur P-Elimination beaufschlagt. Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abbildung 11 dargestellt.

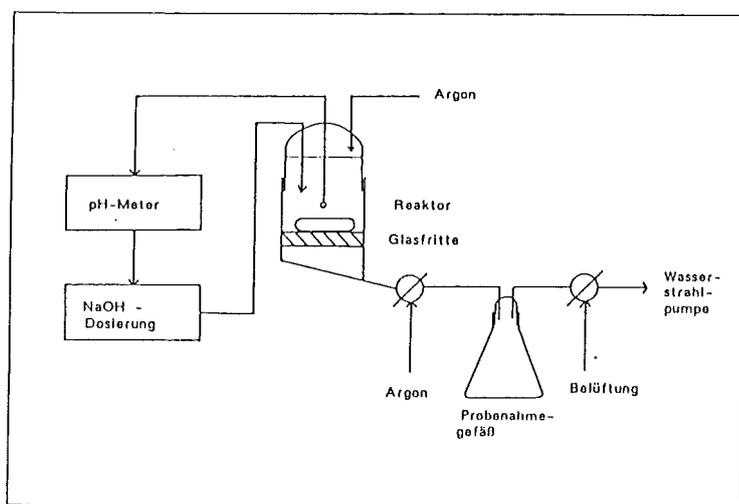


Abbildung 11: Apparatur zur Untersuchung der P-Elimination bei mehrfacher Verwendung derselben HAP-Impfkristalle

Um die HAP-Impfkristalle nach den Reaktionszeiten vollständig und unter Ausschluß von Luft-CO₂ von der Reaktionslösung abzutrennen, wurde diese durch eine Glasfritte, die in dem Reaktorboden eingeschmolzen war, abgesaugt. Zur Erreichung möglichst kurzer Absaugzeiten wurde das Reaktorvolumen zu 30 ml gewählt, das 25 ml Calciumphosphatlösung aufnehmen kann. Der Reaktor bestand aus einem Reaktoroberteil, das Öffnungen für eine pH-Elektrode, eine Kapillare zur NaOH-Dosierung, eine Ar-Zufuhr und eine Füllöffnung für die Reaktionslösung besaß, und einem Reaktorunterteil, in das eine Glasfritte der Porengröße GIV eingeschmolzen war. Reaktorober- und -unterteil waren mit einem NS 45-Schliff, der mit Silikonfett gegen Eindringen von Flüssigkeit imprägniert war, miteinander verbunden. Der Glasboden des Reaktors war etwas abgeschrägt, um ein möglichst vollständiges Abfließen der Flüssigkeit beim Absaugen zu gewährleisten.

Der Ablauf des Glasbodens war über einen Dreiwegehahn an das Glasrohr eines NS 45-Kerns angeschlossen. An diesen Kern konnte nach jedem Versuch ein neues Probengefäß (mit NS 45-Schliff) angebracht werden. Ein zweites Glasrohr des NS 45-Kerns war über einen weiteren Dreiwegehahn mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Dieser diente nur zur Belüftung der Wasserstrahlpumpe und des Probengefäßes nach Beendigung des Absaugens. Mit dem Dreiwegehahn zwischen Reaktorablauf und dem NS 45-Kern wurde in den Reaktor nach dem Absaugen der Reaktionsflüssigkeit und während der Füllung mit frischer Calciumphosphatlösung Argon durch den Frittenboden des Reaktorunterteils geleitet, um Reaktor und Leitungssystem CO_2 -frei zu halten und das in den Poren der Glasfritte festgesetzte HAP freizublasen.

Der Reaktor war an einem Stativ über einem Magnetrührer befestigt. Die Reaktionslösung wurde mit einem in Glas eingeschmolzenen Rührfisch gerührt, da Teflonrührer durch Abrieb die Poren der Glasfritte zusetzen. Während dem Füllen, der Reaktion und dem Absaugen wurde über die vorgesehene Öffnung im Reaktoroberteil ständig Argon in den Reaktor geleitet.

Zu Versuchsbeginn wurden 150 μl einer 20 Gew.%igen HAP-Suspension zu 20 ml destilliertem Wasser, das in dem Reaktor vorgelegt war, gegeben und kurz durchmischt. Anschließend wurde das Wasser abgesaugt und das HAP durch Einleiten von Argon durch die Glasfritte aus den Poren der Fritte gedrückt. Dann wurden 25 ml einer Lösung, die 1.033 mmol/l Ca, 0.257 mmol/l P enthielt und mit 6.45 mmol/l NaNO_3 auf die Ionenstärke 0.01 mol/l sowie mit NaOH auf pH 8.00 eingestellt war, unter Rühren zugegeben und über die in Kapitel 4 beschriebenen Geräte mit 0.1 molarer NaOH der pH-Wert konstant gehalten. Die resultierende HAP-Konzentration liegt bei ca. 1 g/l. Nach bestimmten Reaktionszeiten wurden der Rührer und die NaOH-Zufuhr abgeschaltet und durch die Wasserstrahlpumpe die Reaktionslösung in den an den NS 45-Kern angeschlossenem Erlenmeyerkolben gesaugt. Dann wurde mit dem Dreiwegehahn am Reaktorablauf der Reaktor von dem Probenahmeteil der Apparatur abgetrennt, wieder Argon durch die Glasfritte in den Reaktor geleitet und eine neue Reaktion durch Zugabe von 25 ml einer frischen Calciumphosphatlösung gestartet. Während der nun ablaufenden Reaktion konnte die Wasserstrahlpumpe und das Reaktionsgefäß über den zweiten Dreiwegehahn belüftet und ein neues Probengefäß angeschlossen werden.

Es wurden 3 Versuchsserien mit jeweils 10, 30 bzw. 60 min Reaktionszeit durchgeführt. Vom Absaugen der Reaktionslösung bis zum Neustart der

Reaktion vergingen 5-11 min. Somit wurde das Impfmateriale in Abständen von 15-21, 35-41 und 65-71 min mit neuer Lösung beaufschlagt. Die Reaktionstemperatur betrug 25°C. Die Analyse der abfiltrierten Reaktionslösung auf Calcium und Phosphat erfolgte durch Titration bzw. mit der Molybdänblauemethode (vgl. Abschnitt 4.1).

6.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst sei erwähnt, daß die zeitliche Genauigkeit der Untersuchung mit größeren Fehlern behaftet ist als die der früheren Kapitel, da die Zeiten zum Absaugen der Reaktionsflüssigkeit, wie oben erwähnt wurde, zwischen 5 und 11 min schwankten. Ferner ist durch die Glasfritte als Filtrationsmedium nicht ausgeschlossen, daß geringe Mengen von HAP-Impfkristallen in die Probelösung gelangen und somit eine Erhöhung der Ca- und P-Konzentration bewirken. Außerdem konnte das Leitungssystem zwischen Reaktorablauf und Probegefäß nicht vollständig trockengesaugt

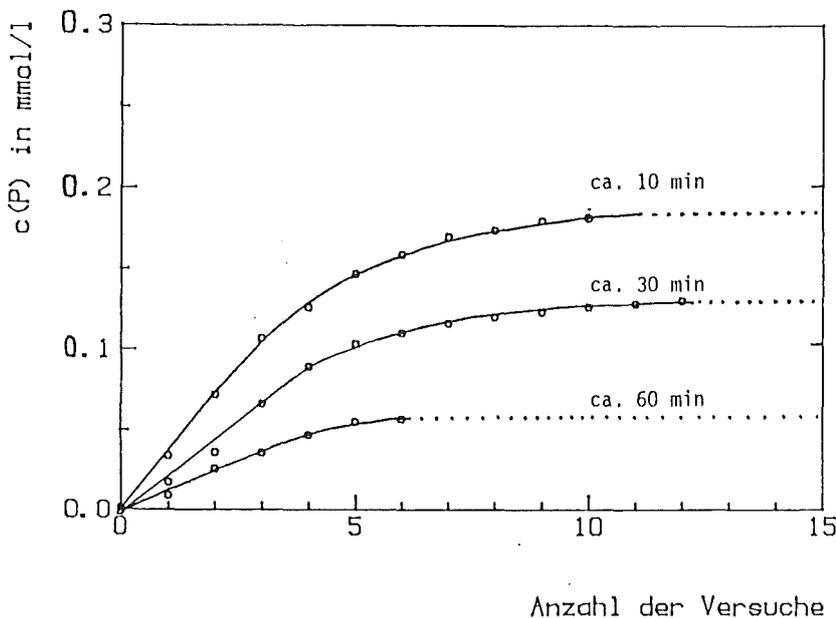


Abbildung 12: Phosphatkonzentrationen bei mehrfacher Beaufschlagung von HAP-Impfmateriale mit jeweils frischer Calciumphosphatlösung (1 g/l HAP) für verschiedene Reaktionszeiten. ($c(P)^0 \approx 0.257$ mmol/l)

werden, wodurch stets eine leichte Kontamination der Proben mit der in der Leitung verbliebenen Restflüssigkeit stattfand.

Die Messergebnisse sind in Abbildung 12 aufgetragen (Daten in Tabelle A5 Anhang A). Man erkennt, daß von Versuch zu Versuch die Elimination kleiner wird, aber einem Grenzwert zustrebt. Nach ca. 5-10 Beladungsschritten wird offenbar ein stationärer Zustand erreicht (100-300 min). Nur die diesem Zustand entsprechende Eliminationsrate läßt sich technisch ausnutzen.

Der Unterschied zwischen frischem und "gealtertem" Impfmateriail wird besonders deutlich durch den Vergleich der gemessenen Eliminationskurve mit frischem HAP und der aus den vorgenannten Messungen konstruierten Eliminationskurve in Abbildung 13. Der anfänglich sehr steile Abfall der P-Konzentration nach Zugabe von frischen HAP-Impfkristallen tritt bei einer Mehrfachverwendung der Impfkristalle nicht mehr auf. Vielmehr verläuft die P-Eliminationskurve während der ersten 30 min flach und nahezu linear und geht dann allmählich in eine Kurve noch geringerer Steigung über. Der Konzentrations-endwert, der mit frischen Impf-

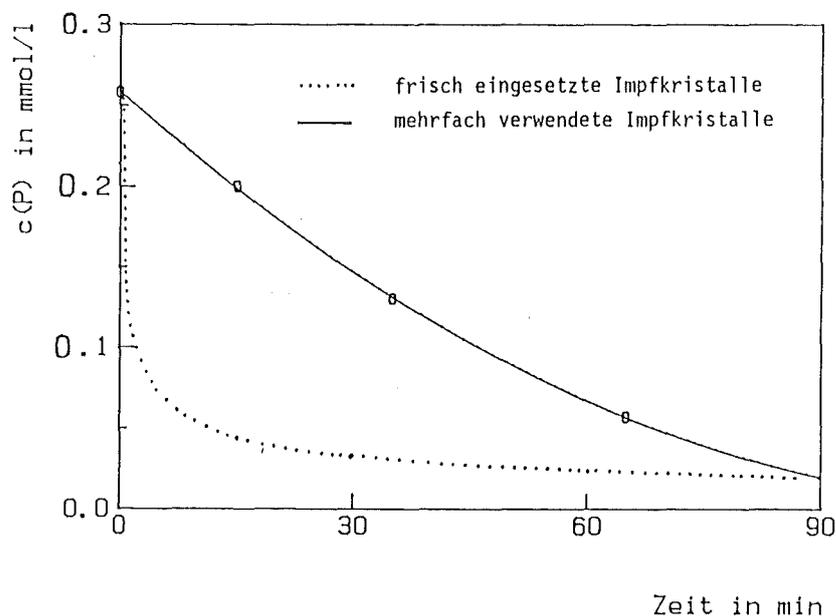


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der P-Elimination bei Verwendung von frischen und mehrfach benutzten HAP-Impfkristallen
 $c(\text{Ca})^0 = 1.033 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0 = 0.257 \text{ mmol/l}$,
 $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8.00$, 1 g/l HAP

kristallen nach ca. 50 min erreicht ist, wird mit dem mehrfach verwendeten Material erst nach etwa der doppelten Zeit erreicht.

Betrachtet man andere Endkonzentrationen (z.B. 20% der Anfangskonzentration), so ist die Reaktionsverlangsamung allerdings viel extremer. Die mittlere relative Abscheidegeschwindigkeit der drei Versuchsserien $dc(P)/dt \times c(P)$ errechnet sich zu etwa 0.04 min^{-1} (Bereich 0.03-0.05), d.h. die P-Konzentration vermindert sich in ca. 20 min jeweils um die Hälfte, wobei die Experimente Endkonzentrationen bis 0.05 mmol/l P ($\approx 2 \text{ mg/l P}$) erreichten.

Das wesentliche Ergebnis dieser Versuche ist, daß zwar die Eliminationseigenschaften des HAP-Impfmaterials durch mehrfachen Einsatz schlechter werden, aber schnell ein stationärer Zustand erreicht wird, der immer noch zu einer End-Konzentration nahe der Sättigungskonzentration von TCP in 1 bis 2 Stunden führt. Durch höhere Impfkristallkonzentrationen sollten sich technisch realisierbare Reaktionszeiten ($<30 \text{ min}$) ergeben.

6.6 Der Einfluss von Fremdstoffen auf die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen

Die bisher vorgestellten Versuche wurden in Lösungen durchgeführt, die nur Calcium-, Phosphat-, Natrium- und Nitrationen enthielten. In Abwasser sind daneben auch organische Substanzen sowie Magnesium-, Carbonat- und Chloridionen enthalten (vgl. Tabelle 2). Mg und Carbonat sind als Inhibitoren der Abscheidung von Calciumphosphat bekannt, Chlorid verändert nur die Kristallform der bei der HAP-Kristallisation entstehenden Kristalle, wie in Kapitel 3.4 bereits erwähnt wurde. Kalium- und Ammoniumionen sollen die Kristallisation nicht beeinflussen, Sulfat kann in hohen Konzentrationen die Entstehung von Calciumsulfat ermöglichen, dabei ist aber keine Wechselwirkung mit der Calciumphosphatkristallisation bekannt.

Daher wird bei dem in Japan entwickelten Verfahren zur P-Elimination mit Calciumphosphaterz-Impfkristallen vor der P-Abscheidung das Abwasser mit Schwefelsäure angesäuert, um Carbonat in Form von CO_2 auszublasen, und bei calciumarmen Abwässern sogar anschließend durch Calciumsulfat die Calciumkonzentration erhöht /9/.

Im folgenden sind die Versuche über den Einfluss von Fremdionen wie Magnesium, Carbonat, Chlorid und Ligninsulfonsäure, stellvertretend für organische Substanzen, auf die Calciumphosphatabscheidung zusammengestellt.

6.6.1 Durchführung der Versuche

Wie in den bisherigen Versuchen wurden Lösungen verwendet, die ca. 1 mmol/l Ca, ca. 0.26 mmol/l P und 0.828 bzw. 1.683 mmol/l Mg enthielten. Anschließend wurde unter Berücksichtigung des NaOH-Verbrauchs zur Titration auf pH 8.00 mit dem Rechenprogramm WASAN (Anhang B) die Ionenstärke dieser Lösung errechnet, die ergab, daß durch Zugabe von 1.8 mmol/l NaNO_3 zu der Lösung mit 1.683 mmol/l Mg, bzw. 4 mmol/l NaNO_3 zu der Lösung mit 0.828 mmol/l Mg die Ionenstärke 0.01 mol/l erreicht wird.

In den Versuchen zur Untersuchung des Einflusses von Carbonat auf die Calciumphosphatabscheidung wurde mit dem Rechenprogramm WASAN (Anhang B) die Ionenstärke der sauren Calciumphosphatlösung zuzüglich 1 mmol/l bzw. 5 mmol/l NaHCO_3 und dem NaOH-Verbrauch für eine Titration auf pH 8.00 errechnet und die Differenz der so errechneten Ionenstärke zu der von 0.01 mmol/l als NaNO_3 ermittelt. Die errechnete Menge an NaNO_3 wurde zu der sauren Calciumphosphatlösung gegeben und anschließend in dem Reaktionsgefäß unter Argonatmosphäre auf einen pH-Wert von 7.00 titriert. Dann wurde 1 mmol/l bzw. 5 mmol/l NaHCO_3 zugegeben und das Reaktionsgefäß luftdicht verschlossen, um einen Austausch von CO_2 mit der Atmosphäre zu vermeiden. Nach ca. 5 min wurde ein konstanter pH-Wert erreicht, und die Lösung wurde mit NaOH auf pH 8.00 eingestellt. Selbstverständlich wurde in den Versuchen mit Carbonat während der P-Elimination kein Argon über die Reaktionslösung geleitet.

In dem Versuch mit Chloridionen wurde zu der sauren Calciumphosphatlösung 5 mmol/l NaCl und 1.45 mmol/l NaNO_3 gegeben, woraus nach Titration auf pH 8.00 eine Ionenstärke von 0.01 mmol/l resultiert.

Zur Untersuchung des Einflusses organischer Substanzen auf die Calciumphosphatabscheidung wurde zu der in Kapitel 4 beschriebenen Calciumphosphatlösung 100 mg/l Ligninsulfonsäure (Roth, Nr. 8998) gegeben.

Die Analytik und Steuerung des Versuchsablaufs wurde in Kapitel 4 beschrieben.

6.6.2 Der Einfluss von Magnesium

Die Ergebnisse der P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen bei Magnesiumkonzentrationen von 0.828 mmol/l bzw. 1.683 mmol/l sind in Tabelle A6(Anhang A) und Abbildung 14 dargestellt.

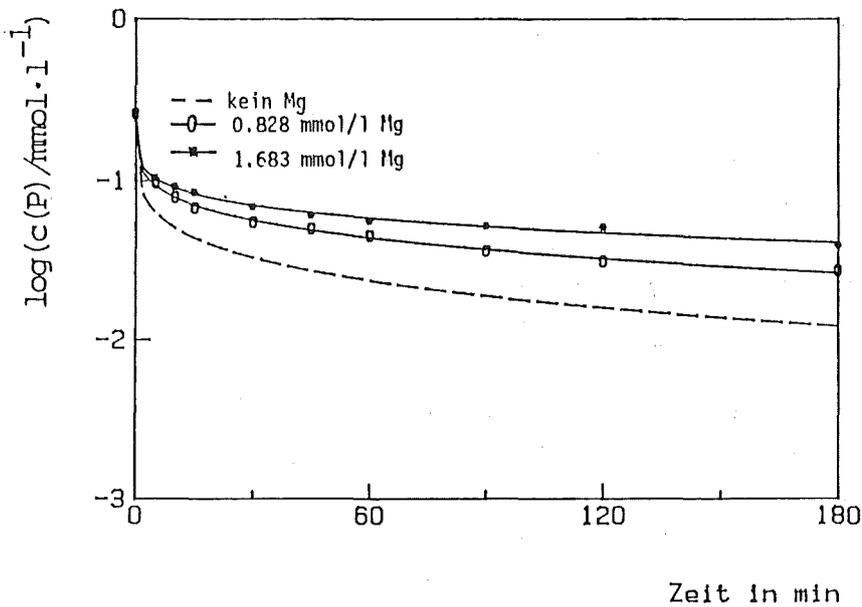


Abbildung 14: Der Einfluss der Magnesiumkonzentration auf die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen
 $T=20^{\circ}\text{C}$, $I=0.01 \text{ mol/l}$, $\text{pH}=8.00$,
0.828 mmol/l Mg: $c(\text{Ca})^0=0.986 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$
1.683 mmol/l Mg: $c(\text{Ca})^0=0.987 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$

Durch Magnesium wird die P-Elimination verringert, wobei mit zunehmender Mg-Konzentration die abgeschiedene Menge P abnimmt. Ferner wird das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ umso kleiner, je höher die Mg-Konzentration in der Lösung ist.

Bei einer Mg-Konzentration von 0.828 mmol/l beträgt das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ ungefähr 1.15 und nimmt während der ersten 3 h Reaktionszeit kontinuierlich zu, bis es nach 3 h $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.26$

erreicht hat. Dieser Wert bleibt über 16 h konstant. Ferner wurde festgestellt, daß auch eine Mg-Elimination stattfindet. Diese beträgt nach 10 min ca. 0.06 mmol/l Mg, danach ist die Mg-Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen der Mg-Analytik konstant. Wird zu der Calciumelimination ΔCa die Magnesiumelimination $\Delta Mg=0.06$ mmol/l addiert und daraus $(\Delta Ca+\Delta Mg)/\Delta P$ errechnet, resultiert ein durchschnittliches Verhältnis von 1.50, das bis 16 h konstant ist. Die Abscheidung erfolgt langsam, so daß das Löslichkeitsprodukt von OCP erst nach 30 min unterschritten wird.

Bei einer Anfangskonzentration von 1.683 mmol/l Mg wird ein stöchiometrisches Verhältnis $\Delta Ca/\Delta P=1.02$ während der ersten 10 min festgestellt, das noch niedriger ist als bei einer Mg-Konzentration von 0.828 mmol/l. Dieser Wert erhöht sich während der ersten Stunde auf ca. 1.13, bleibt bis zu einer Reaktionszeit von 3 h konstant, und erhöht sich nach 16 h auf 1.21. Die Mg-Elimination ΔMg von ca. 0.1 mmol/l war in den ersten 10 min erkennbar und ändert sich anschließend nicht mehr. Mit $\Delta Mg=0.1$ mmol/l errechnet sich ein Verhältnis $(\Delta Ca+\Delta Mg)/\Delta P=1.60$, das ebenfalls über die gesamte Versuchsdauer konstant ist. Bei dieser höheren Mg-Konzentration resultiert eine noch langsamere P-Elimination, das Löslichkeitsprodukt von OCP wird erst nach 2 h unterschritten.

Haupteffekt der Anwesenheit von Mg ist eine deutliche aber doch nicht sehr große Verringerung der P-Eliminationsrate. Dementsprechend nehmen die nach 16 h Reaktionszeit erreichten P-Konzentrationen mit steigender Mg-Konzentration zu. In der Literatur wird beschrieben /76/, daß durch Mg die Löslichkeit von amorphem Calciumphosphat erhöht wird. Bei den Versuchen dieser Arbeit war aber nach 16 h offensichtlich das Gleichgewicht nicht erreicht, so daß eine Aussage diesbezüglich nicht möglich ist.

- Kinetikkurven (Abbildung 15)

Die Meßpunkte liegen fast im ganzen untersuchten Bereich auf einer Geraden. Nur die jeweils ersten Meßpunkte, die einer Reaktionszeit von 5 min entsprechen, liegen geringfügig ab von der Geraden. Aus der Mg-Analyse war ersichtlich, daß nur in den ersten Minuten eine messbare Abnahme der Mg-Konzentration eintrat. Diese Resultate widersprechen den Aussagen in der Literatur nicht, daß Magnesium auf der Impfkristalloberfläche adsorbiert, aber nicht in die sich abscheidenden Produkte eingebaut wird.

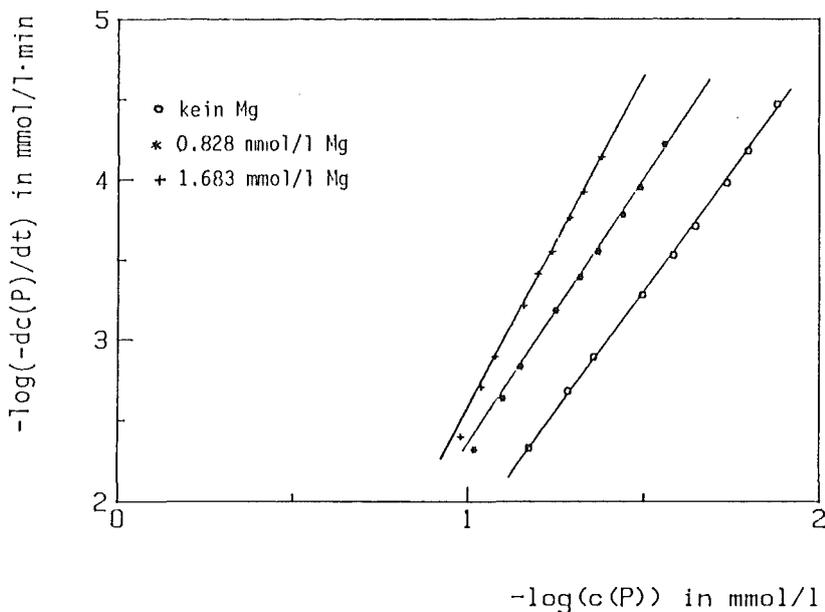


Abbildung 15: Kinetische Darstellung der P-Elimination
in Gegenwart von Mg

$T=20^{\circ}\text{C}$, $I=0.01 \text{ mol/l}$, $\text{pH}=8.00$,

0.828 mmol/l Mg : $c(\text{Ca})^0=0.986 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$

1.683 mmol/l Mg : $c(\text{Ca})^0=0.987 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.259 \text{ mmol/l}$

Zusammenfassend ist festzustellen, daß in Anwesenheit von Mg-Ionen die Abscheidung von Calciumphosphat auf HAP-Impfkristallen verlangsamt wird, aber die Versuche lassen kein grundsätzlich anderes Abscheideverhalten als in Mg-freier Lösung erkennen. Der in der Literatur beschriebenen Verzögerung des Beginns der P-Elimination /70,76/, d.h. einer Abweichung des Abscheideverhaltens zu Beginn der Reaktion, widersprechen diese Versuche nicht.

6.6.3 Der Einfluss von Carbonat

Die Ergebnisse der P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen in Gegenwart von 1 bzw. 5 mmol/l Carbonat sind in Tabelle A7 (Anhang A) und Abbildung 16 dargestellt. Mit zunehmender Carbonatkonzentration verlangsamt sich die P-Elimination. Der Effekt ist größer als der durch eine gleich große Mg-Konzentration bewirkte. Außerdem wird durch Carbonat das stöchiometrische Verhältnis der entstehenden Phase $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ mit fortschreitender Reaktionszeit erhöht.

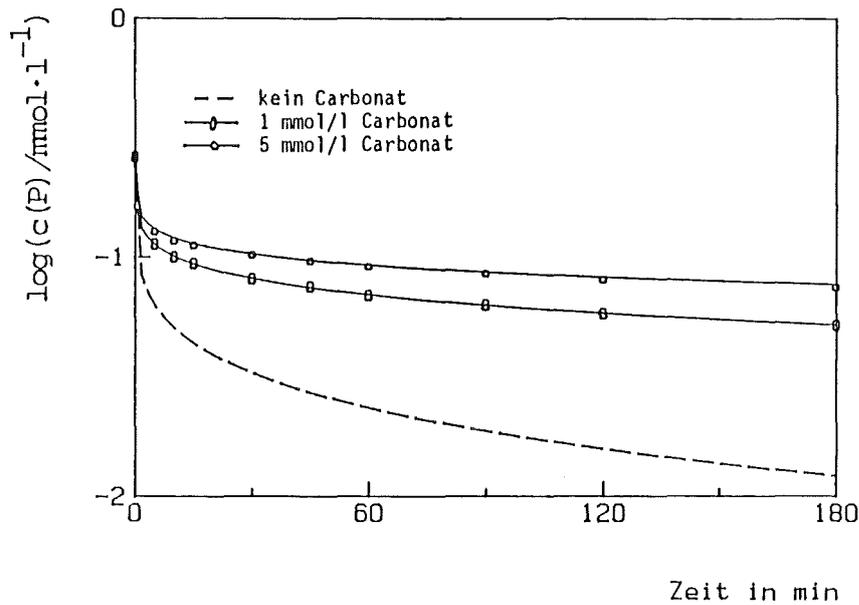


Abbildung 16: Der Einfluss der Carbonatkonzentration auf die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen
 $T=20^{\circ}\text{C}$, $I=0.01 \text{ mol/l}$, $\text{pH}=8.00$,
 1 mmol/l tCO_3 : $c(\text{Ca})^0=0.985 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.262 \text{ mmol/l}$
 5 mmol/l tCO_3 : $c(\text{Ca})^0=0.986 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.262 \text{ mmol/l}$

Bei einer Carbonatkonzentration von 1 mmol/l Carbonat beträgt nach 5 min Reaktionszeit $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.36$ und erhöht sich während 3 h auf 1.57. Nach 16 h beträgt $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.55$. NaOH wurde zur Anhebung und Konstanthaltung des pH-Werts 8 nur bis zu einer Reaktionszeit von 2 h benötigt, anschließend erhöhte sich der pH-Wert ohne NaOH-Zugabe langsam, bis er nach 16 h pH 8.12 erreichte. Diese pH-Zunahme kann als CO_2 -Verlust der leicht übersättigten Lösung interpretiert werden. Es kann sich nicht um eine Folge des ausfallenden Calcits handeln, da die Lösung diesbezüglich untersättigt ist. Über einen eventuellen Einbau von Carbonat in das Fällungsprodukt läßt sich anhand der ermittelten Analysenwerte nichts aussagen.

Bei einer Carbonatkonzentration von 5 mmol/l beträgt nach 5 min Reaktionszeit das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.66$ und steigt nach 3 h auf 1.92 an. Nach einer Reaktionszeit von 16 h betrug das Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=2.01$, was etwa der Grenzzusammensetzung von carbonathaltigem HAP ($\text{Ca}/\text{P}=2.00$) /69/ entspricht. NaOH wurde zur Konstanthaltung des pH-Werts nur in den ersten beiden Minuten der Reaktion verbraucht, anschließend stieg der pH-Wert innerhalb von 16 h von allein auf pH 8.63. Die Lösung war bzgl. Luft und Calcit stark über-

sättigt. Die pH-Werterhöhung von pH 8.00 auf pH 8.63 entspricht einem Entzug von 0.28 mmol/l CO_2 aus der Reaktionslösung, was weit mehr ist, als dem rechnerischen Einbau von Carbonat in das ausgefallene Calciumphosphat bei Annahme einer Carbonat-Apatit-Stöchiometrie von $\text{Ca/P}=2$ entspricht. Es muß also entweder ein Ausgasen von CO_2 oder die Ausfällung von Calcit oder beides stattgefunden haben. Somit läßt sich auch in diesem Fall aus den vorliegenden Messwerten nichts in Bezug auf einen eventuellen Einbau von Carbonat in das Calciumphosphat-Fällungsprodukt aussagen. Die hier und auch an anderen Stellen des Textes vorkommende kritische "Inspektion" auf die Calciumcarbonat-abscheidung hat den Grund, daß diese Abscheidung ein wichtiger Punkt für die Phosphatelimination ist - z.B. geht dadurch Ca verloren. Daß sich Calcit bildet wurde allerdings erst bei den Durchlaufversuchen in Abschnitt 10 einwandfrei beobachtet. Das Ausmass war aber für die Phosphatelimination ohne praktische Bedeutung.

- Kinetikkurven

Die in Abbildung 17 dargestellte Kinetikkurve zeigt allerdings für die Versuche in Gegenwart von Carbonat einen anderen Verlauf als für die in carbonatfreien Lösungen. Man erkennt eine allmähliche Abflachung in Richtung der Abszisse, wie sie schon bei den Versuchen mit niedrigen Impfkristallkonzentrationen auftrat.

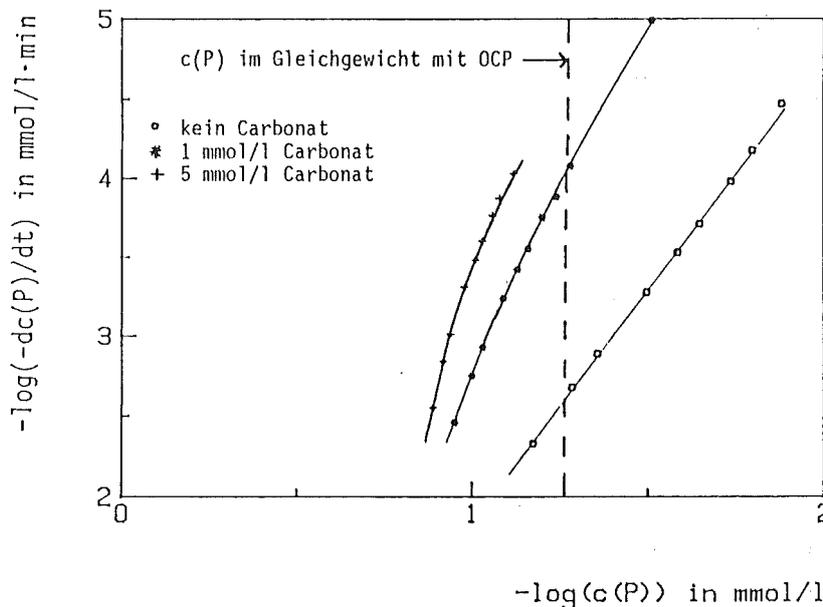


Abbildung 17: Die P-Eliminationskinetik mit 1 g/l HAP-Impfkristallen bei verschiedenen Carbonatkonzentrationen

$T=20^\circ\text{C}$, $I=0.01 \text{ mol/l}$, $\text{pH}=8.00$,

1 mmol/l tCO_3 : $c(\text{Ca})^0=0.985 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.262 \text{ mmol/l}$

5 mmol/l tCO_3 : $c(\text{Ca})^0=0.986 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.262 \text{ mmol/l}$

Die nach 180 min erreichte Endkonzentration ist in Gegenwart von Carbonat erheblich größer als die in carbonatfreier Lösung. Bei 1 mmol/l $t\text{CO}_3$ wird das Löslichkeitsprodukt des OCP nach 3 h unterschritten, bei 5 mmol/l $t\text{CO}_3$ erst nach 16 h. Das dürfte eine Folge der sehr langsamen Reaktion sein, da keine der Kinetikkurven eine Annäherung an eine Sättigungskonzentration zeigt.

6.6.4 Der Einfluss von Chlorid

Die Ergebnisse der P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen in Gegenwart von 4.975 mmol/l Chlorid sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Der Einfluss von Chloridionen auf die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen
I=0.01 mol/l , pH=8.00 , T=20°C

Zeit min	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	Cl mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	0.000	0.260	0.988	4.975	----
5	0.117	0.067	0.743	4.950	1.27
10	0.137	0.050	0.717	4.940	1.29
15	0.148	0.041	0.698	4.970	1.32
30	0.164	0.028	0.673	4.930	1.36
45	0.171	0.023	0.656	4.940	1.40
60	0.173	0.019	0.658	4.930	1.37
90	0.179	0.021	0.649	4.930	1.42
120	0.182	0.018	0.646	4.950	1.41
180	0.185	0.012	0.641	4.930	1.40
960	0.188	0.006	0.624	4.930	1.43

Wie der Vergleich mit Tabelle A1 (Anhang A) zeigt, beeinflusst die Anwesenheit von Chlorid die P-Elimination nicht, während die Ca-Elimination etwas größer ist als in den Versuchen ohne Chlorid, d.h. das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ steigt von 1.29 nach 10 min Reaktionszeit auf 1.41 nach 45 min an und bleibt dann bis 16 h ungefähr konstant. Ferner wurde eine leichte Erniedrigung der Chloridionenkonzentration um ca. 0.04 mmol/l festgestellt, die bereits nach 5 min beendet ist. Die Differenz der Ca-Elimination zwischen den Versuchen ohne und mit 5 mmol/l Chlorid ist nur ungefähr 0.02 mmol/l (vgl. Tabelle A1 und Tabelle 4), d.h. der Chloridverlust und die Ca-Mehrabscheidung stehen gerade im stöchiometrischen Verhältnis von CaCl_2 . Natürlich können Kationen und Anionen nur im ausgewogenen

Verhältnis aus der Lösung abgeschieden werden, um die elektrostatische Neutralität zu gewährleisten.

Die P-Eliminationskinetik entspricht nicht genau der der Calciumphosphatabscheidung ohne Chloridionen, also einer linearen P-Eliminationskinetik, da die Kurve in Richtung der Ordinate abbiegt, also das Erreichen einer Sättigungskonzentration anzeigt. Die Phosphatkonzentration nach 960 min (=16 h) ist mit 0.006 mmol/l P ungefähr doppelt so groß als bei den Versuchen in chloridfreier Lösung. Insgesamt wurde jedoch die P-Elimination durch Chlorid bzgl. der erreichbaren End-P-Konzentration und der Abscheidegeschwindigkeit nicht wesentlich verändert, so daß keine weiteren Untersuchungen erfolgten.

6.6.5 Der Einfluss von Ligninsulfonsäure

Die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen in Gegenwart von 100 mg/l Ligninsulfonsäure ist in Tabelle 5 dargestellt. Die angewandte Ligninsulfonsäurekonzentration entspricht einem DOC von 24.2 mg/l, wie er in biologischen Abläufen von Kläranlagen durchschnittlich vorliegt.

Tabelle 5: Der Einfluss von 100 mg/l Ligninsulfonsäure auf die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen
I=0.01 mol/l , pH=8.00 , T=20°C

Zeit min	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	0.000	0.262	1.042	----
5	0.104	0.076	0.781	1.40
10	0.123	0.058	0.747	1.45
15	0.135	0.048	0.728	1.47
30	0.151	0.034	0.709	1.46
45	0.160	0.027	0.697	1.47
60	0.166	0.023	0.686	1.49
90	0.175	0.018	0.674	1.51
120	0.181	0.015	0.670	1.51
180	0.188	0.012	0.668	1.50
960	0.223	0.011	0.663	1.51

Ligninsulfonsäure verringert etwas die P-Elimination zu Beginn des

Versuchs, ferner ist die End-P-Konzentration nach 16 h mit 0.011 mmol/l höher als bei den Versuchen ohne Zusätze. Auch ist das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ gegenüber DOC-freien Lösungen etwas erhöht, nach 5 min Reaktionszeit beträgt es 1.45 und steigt in 90 min auf 1.51 an. Dieser Wert bleibt über 16 h konstant. Somit entsteht ein Ca-reicheres Produkt in Gegenwart von Ligninsulfonsäure, und die P-Elimination wird geringfügig nachteilig beeinflusst. Insgesamt ist jedoch der Einfluß der Ligninsulfonsäure verglichen mit dem von Magnesium oder Carbonat gering. Ligninsulfonsäure ist zwar nicht sehr repräsentativ für die organischen Wasserinhaltsstoffe, aber das Ergebnis gibt der Befürchtung, daß die organischen Stoffe die Phosphatelimination wesentlich verringern, keine Unterstützung.

6.7 Untersuchung der Vorgänge bei der Abscheidung mittels mechanistischen Kinetikgleichungen

Die Auswertung der bisherigen Versuche anhand der in Kapitel 2.2 vorgestellten Theorien über die Mechanismen der "Kristallisation" könnte weitere Hinweise zur Identifizierung des entstehenden Produkts geben, da die Geschwindigkeit "rate" eine Funktion der Übersättigung Ω einer Lösung bzgl. der ausfallenden festen Phase ist. Kommen mehrere feste Phasen als Produkte in Betracht, sollte nur dann eine Gerade resultieren, wenn das richtige Löslichkeitsprodukt in Ω eingesetzt wird. Zudem dürfte Linearität nur bei der Auftragung auftreten, die den Abscheidemechanismus richtig beschreibt. Im Idealfall ließe sich also "aussortieren", welche Phase ausfällt, und welcher Mechanismus der Reaktionsrate entspricht.

Speziell bei den Calciumphosphaten müßte sich theoretisch ein "Aussortieren" der in die Übersättigung Ω eingesetzten Löslichkeitsprodukte erübrigen, da die Stöchiometrie der ausfallenden Phase Ca/P bereits ein Indiz zur Produktidentifikation sein sollte. Daraus ergibt sich auch, daß wegen der unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzung nur das mit der sich abscheidenden Phase korrespondierende Löslichkeitsprodukt in Ω eingesetzt werden darf.

In den Versuchen mit 1 g/l HAP und bei pH 8 entstand unabhängig von der Temperatur und dem Anfangskonzentrationsverhältnis Ca^0/P^0 ein Produkt mit ungefähr stöchiometrischer Zusammensetzung von OCP. Es wurde jedoch

festgestellt, daß die Löslichkeit von OCP in allen Versuchen unterschritten bzw. zumindest erreicht (bei 5°C) wurde. Daher darf in die Kinetikgleichungen das Löslichkeitsprodukt von OCP nicht eingesetzt werden. Die Versuche wiesen jedoch darauf hin, daß ein Produkt, das ungefähr der Löslichkeit von TCP entspricht, entsteht.

Prinzipiell beschreiben die durch Gleichungen (2.2-1) bis (2.2-3) repräsentierten Funktionen die Abhängigkeit der "rate" von der Übersättigung, also davon, wie weit die Lösung vom Sättigungszustand entfernt ist. Solange man genügend weit vom Gleichgewicht entfernt ist, hat der Zahlenwert des Löslichkeitsproduktes keinen Einfluss auf den allgemeinen Kurvencharakter. Daher wurde die Übersättigungen bzgl. TCP und HAP berechnet und die Graphiken gemäß den o.a. Gleichungen erstellt (vgl. Kapitel 6., "Untersuchungen zum Abscheidemechanismus"). Daraus resultierenden Kinetikdiagramme für den in Kapitel 6.1 beschriebenen Versuch (1 g/l HAP, pH=8, $Ca^0/P^0=3.8$) sind in Abbildung 18 dargestellt.

Die 3 Diagramme in der linken Hälfte sind berechnet in Bezug auf die Übersättigung bzgl. TCP, die in der rechten Hälfte bzgl. HAP. Von oben nach unten sind die "volume-diffusion-" bzw. "direct-integration-", dann der "surface-diffusion-" und zuletzt der "surface-nucleation mechanism" dargestellt.

Man sieht, daß für Ω bzgl. HAP am besten dem "surface nucleation" und bzgl. TCP den "volume-diffusion" bzw. "direct-integration mechanism" eine Linearität der Messpunkteanordnung zugeordnet werden kann. Entsprechend wurden für die in Kapitel 6.1 bis 6.3 ausgeführten Versuche sowie für diejenigen, die den Einfluss von Mg und Carbonat (Kapitel 6.6.2 und 6.6.3) mit 1 g/l HAP-Impfkristallen und bei pH 8 beschreiben, die verschiedenen Kinetikdiagramme erstellt und auf ihre Linearität überprüft. Ein Vergleich aller Graphiken zeigte, daß nur der "surface-nucleation mechanism" bei Ω bzgl. HAP in allen Fällen ein befriedigendes Ergebnis liefert. Er ergab aber auch, daß keiner der Mechanismen ganz ausgeschlossen werden darf. Das "Geradenkriterium" reicht nicht aus, Aussagen und vor allem eine Auswahl über den wirklich vorliegenden Mechanismus zu machen. Dennoch werden nachstehend die Meßergebnisse anhand des "surface nucleation mechanism" diskutiert, da sich damit Parameter ableiten lassen, die zumindest einen Vergleich innerhalb der Meßreihen und mit den Ergebnissen von Madsen /59/ zulassen.

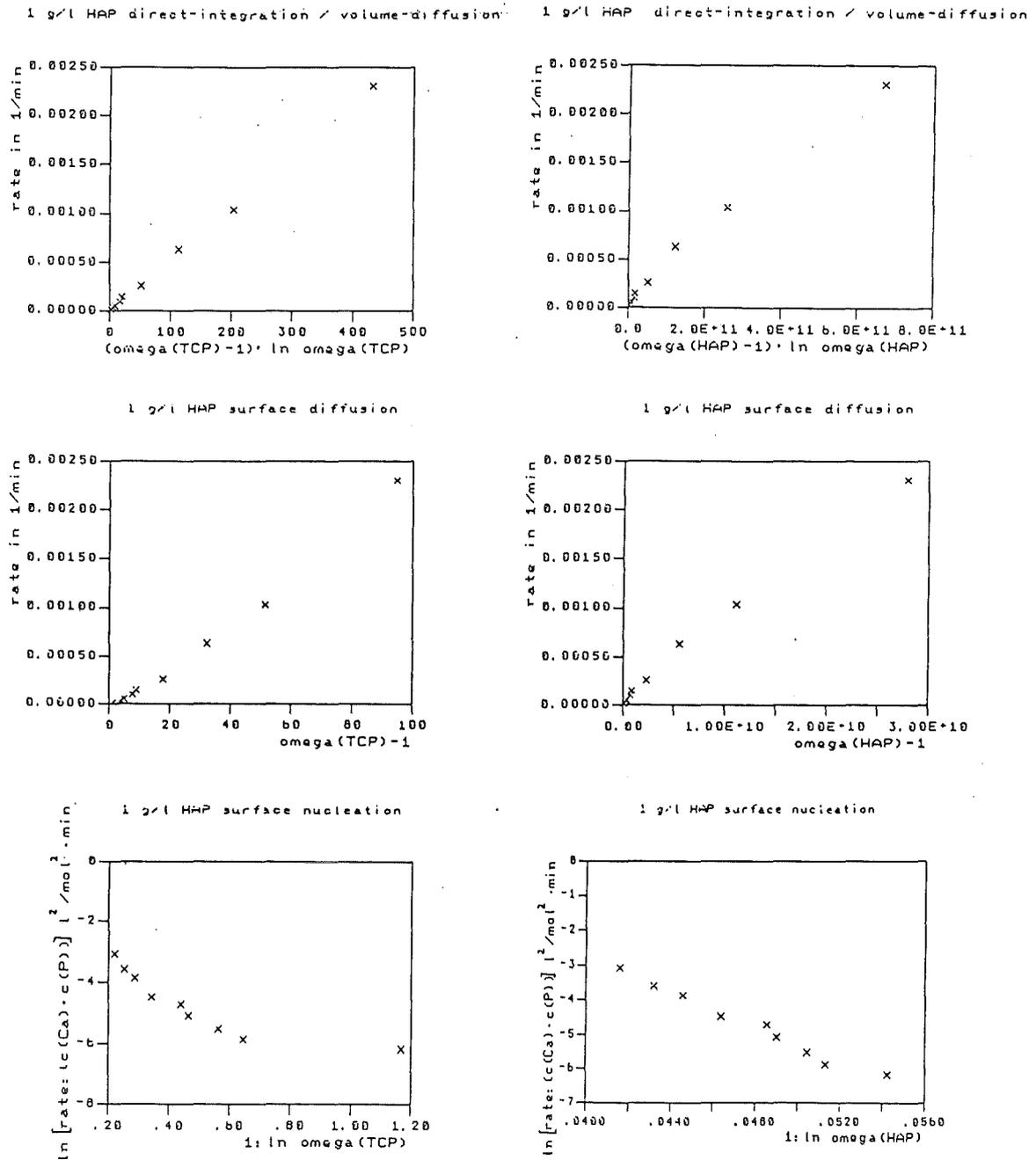


Abbildung 18: Auswertung des Versuchs mit 1 g/l HAP auf Basis mechanistischer Gleichungen für die Reaktionsrate, $c(\text{Ca})^0=0.989 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.264 \text{ mmol/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $I=0.01 \text{ mol/l}$ (vgl. Kapitel 6.1) $\text{rate} = (-dc(\text{P})/dt)/c(\text{HAP})$ mit $c(\text{HAP}) = \text{Impfkristallkonzentration in mmol/l}$
 links: Übersättigung bzgl. TCP rechts: bzgl. HAP
 Oben : "volume-diffusion-" bzw. "direct-integration mechanism" (Gln. 2.2-3)
 Mitte: "surface-diffusion mechanism" (Gln. 2.2-2)
 Unten: "surface-nucleation mechanism" (Gln. 2.2-1)

Der Ordinatenschnittpunkt liefert die Geschwindigkeitskonstante $\ln k_1$ und die Steigung, die $-4 \times E_k^2 \times s / 3 \times k_O^2 \times T^2$ entspricht. Die Relevanz der erhaltenen Daten wurde zunächst abgeschätzt, indem aus den Steigungen die "edge free energy" E_k für $T=293$ K, $s=4.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2 / 59/$ berechnet wurde. Da "s" für das abgeschiedenen Calciumphosphat nicht bekannt ist, wurde analog zur Berechnung der monomolekularen Oberflächenbedeckung (vgl. Kapitel 6.1-6.6) die Oberfläche einer "formula unit" von OCP als Näherungswert verwendet. Die Berechnungen mit s von ATPC ergäben niedrigere E_k -Werte, ihre relative Größe zueinander bliebe jedoch unverändert. Die lineare Regression lieferte folgende Ergebnisse:

Versuch	$\ln k_1$	Steigung	E_k J/m	Standardabweichung
Ca ⁰ /P ⁰ =3.8 20°C	7.50±0.64	-255±14	8.2×10^{-11}	0.03
Ca ⁰ /P ⁰ =1.9 20°C	6.55±0.43	-261±10	8.3×10^{-11}	0.02
Ca ⁰ /P ⁰ =3.8 10°C	6.28±0.60	-245±13	7.8×10^{-11}	0.03
Ca ⁰ /P ⁰ =3.8 5°C	9.40±0.83	-331±19	8.9×10^{-11}	0.03
0.8 Mg 1) 20°C	9.37±0.81	-322±18	9.2×10^{-11}	0.03
1.7 Mg 1) 20°C	14.35±1.36	-448±31	10.9×10^{-11}	0.03
1 tCO ₃ 1) 20°C	16.83±1.19	-538±29	11.9×10^{-11}	0.03
5 tCO ₃ 1) 20°C	20.35±1.79	-641±44	13.0×10^{-11}	0.05

1) Konzentration (gerundet) in mmol/l

Madsen fand in seinen Versuche mit OCP ein $E_k=3.06 \times 10^{-11} \text{ J/m} / 59/$. Die berechneten E_k für die Versuche bei 20°C und ohne Fremdioneneinfluss ergaben ca. $8 \times 10^{-11} \text{ J/m}$. Der Zahlenwert ist also höher als der von Madsen, jedoch ist ermutigend, daß E_k in der gleichen Grössenordnung liegt. Die Geschwindigkeitskonstanten $\ln k_1$ bei verschiedenen Temperaturen nehmen von 20°C auf 10°C ab, sind aber bei 5°C viel höher. Das ist ein Widerspruch zu der zumeist gefundenen Abhängigkeit von $\exp(-1/T)$. Ebenso wurde festgestellt, daß Mg und Carbonat die P-Elimination verringern, das berechnete k_1 ist jedoch grösser als bei Abwesenheit dieser Ionen. In allen Fällen wird das "zu große" k_1 durch ein grösseres E_k kompensiert, wodurch $-dc(P)/dt (=rate \times c(Ca) \times c(P))$ doch "langsamer" wird. Allerdings muß man berücksichtigen, daß k_1 durch eine Extrapolation von Messpunkten, die sehr weit von der y-Achse entfernt liegen, auf "x=0" erhalten wird, wodurch bereits kleine Abweichungen in der Steigung große Veränderungen des Ordinatenschnittpunkts bewirken.

Die Werte der "edge free energy", die aus der Steigung errechnet wurden, sind insofern wesentlich zuverlässiger, als daß Ungenauigkeiten bei deren Bestimmung sich weniger gravierend auf die daraus ermittelbaren Größen auswirkt, zumal E_k nur proportional zur Wurzel der Steigung ist. Die berechneten E_k -Werte zeigen eine interessante Tendenz auf. Unter der Annahme, daß die Reaktionen durch die "surface nucleation" beschrieben werden können, und daß die Steigungen trotz der "falschen" Übersättigung bzgl. HAP zumindest eine halbquantitative Interpretation zulassen, wird in Gegenwart von Mg oder Carbonat bei der P-Elimination E_k auf der Impfkristalloberfläche erhöht (Abbildung 19). Dabei ist die Auswirkung von Carbonationen wesentlich grösser als von Mg. In dem untersuchten Konzentrationsbereich wäre demnach E_k eine lineare Funktion der Mg-Konzentration. Der Verlauf von E_k mit der Konzentration des Mg bzw. Carbonat entspricht einer Sättigungsfunktion. Mg ist noch im linearen Bereich, während Carbonat eine derart große Wirksamkeit besitzt, daß bereits durch 1 mmol/l tCO_3 der "Sättigungsbereich" nahezu erreicht ist. Man kann daraus die praktische Schlussfolgerung ziehen, daß die Entfernung von Carbonat schon sehr weitgehend sein muß, um sich den Verhältnissen carbonatfreier Lösungen wesentlich zu nähern.

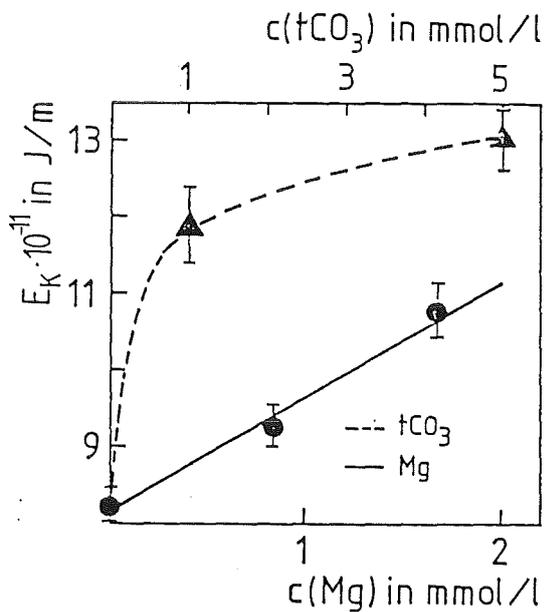


Abbildung 19: Änderung der berechneten "edge free energy" E_k in Gegenwart von Carbonat und Magnesium. $c(Ca)^0 \approx 1$ mmol/l, $c(P)^0 \approx 0.26$ mmol/l $T=20^\circ C$, $I=0.01$ mol/l, 1 g/l HAP-Impfkristalle

Abschliessend sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, daß für die

Herleitung dieser Interpretation bereits einige Annahmen getroffen wurden, die nicht dem "mechanistischen" Modell der "surface nucleation" entsprechen. Deswegen und weil ja auch die anderen Ansätze die Ergebnisse mindestens bei einigen Versuchen gleich gut beschreiben, sind Interpretationen hinsichtlich des Mechanismus nicht gerechtfertigt.

6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse über die Abscheidung von Calciumphosphaten mit HAP-Impfkristallen

Der für das Ziel dieser Arbeit wichtigste Befund ist, daß mit kristallinem HAP als Impfmateriale schon bei nur 1 g/l HAP eine relativ schnelle und vor allem weitgehende Phosphatelimination, nämlich bis zu 0.003 mmol/l (≈ 0.1 mg/l), erreicht werden kann.

In der Literatur wird angegeben, daß je nach Reaktionsbedingungen OCP, HAP oder ein amorphes Produkt (ATCP) entsteht, wobei letzteres nicht näher charakterisiert wurde. Die in der Literatur beschriebene ATCP-Bildung erfolgte vorwiegend bei spontaner Abscheidung ohne den Einsatz von Impfkristallen. Die Experimente wurden meistens unter physiologischen Reaktionsbedingungen ausgeführt bzw. bei Anfangskonzentrationsverhältnissen Ca^0/P^0 , die mit der Stöchiometrie des zu erwarteten Produkts übereinstimmen.

In den hier vorgestellten Versuchen mit HAP-Impfkristallen hat sich ergeben, daß aus übersättigten calcium- und phosphathaltigen Lösungen bei konstant gehaltenen pH-Werten von 8.00 und 9.00 und Anfangskonzentrationen, die der mittleren Zusammensetzung eines Abwassers entsprachen, ein Calciumphosphat abgeschieden wird, dessen stöchiometrische Zusammensetzung bei pH 8 $Ca/P=1.3-1.4$ beträgt, unabhängig von der Impfkristallkonzentration, der Temperatur und dem Anfangskonzentrationsverhältnis Ca^0/P^0 . Diese Zusammensetzung liegt in der stöchiometrischen Breite des in der Literatur für amorphes "Tricalciumphosphat" (=ATCP) angegebenen Verhältnisses Ca/P , sie ist aber auch die des OCP. Die Produkte sind amorph und konnten mit keinem der bekannten kristallinen Phosphate wirklich identifiziert werden. Daß nur amorphe Produkte erhalten werden ist aber nicht verwunderlich, da die Reaktionszeiten kurz waren und alle Literaturangaben ausweisen, daß

die Bildung kristalliner Calciumphosphatphasen ein langsamer Prozeß ist. Bei einer technischen Anwendung von Apatit zur Phosphatelimination "durch Kristallisation" wird man ebenfalls mit der Abscheidung von amorphen Calciumphosphatphasen rechnen müssen, da ja die Reaktionszeiten (Kontaktzeiten des Wassers) noch kürzer als die hier angewandten Versuchszeiten sind. Das einmal abgeschiedene Produkt kann sich aber durchaus allmählich in Apatit umwandeln, da es ja lange Zeit in Kontakt mit "Lösung" bleibt.

Die "Kinetikkurven" und auch die Veränderung des Ca/P-Verhältnisses des abgeschiedenen Produkts vermitteln den Eindruck eines Wechsels des Abscheidvorgangs nach einer P-Elimination, die einer (berechneten) monomolekularen Bedeckung der spezifischen Oberfläche des HAP-Impfmaterials von 60%-80%, bezogen auf OCP, und 85-120% bezogen auf ATCP entsprechen. Der "Wechsel" besteht praktisch gesehen vor allem in einer wesentlich geringer werdenden Abscheidegeschwindigkeit.

Die erreichte Endkonzentration an Phosphat in den Reaktionslösungen lag zumeist unter der Gleichgewichtskonzentration von OCP. Selbst in den Fällen, in denen das nicht zutraf, muß vermutet werden, daß bei längerer Reaktionszeit eine niedrigere Endkonzentration erreicht worden wäre. Darauf deutet direkt der Verlauf der Kinetikkurven hin. In den Fällen, in denen ihre Form eine Annäherung an eine Gleichgewichtskonzentration anzeigt, liegt die Endkonzentration im Bereich des Löslichkeitsgleichgewichts von TCP. Endkonzentrationen, die der Löslichkeit von Apatit entsprechen, wurden in keinem Fall beobachtet. Weil aber nur amorphe Calciumphosphate erhalten wurden, kann man die erreichte Endkonzentration nicht als Indiz für die Bildung von TCP ansehen, denn die Löslichkeit von amorphem TCP sollte merklich grösser sein als von kristallinem TCP.

Von den untersuchten anderen Wasserinhaltsstoffen beeinflussen vor allem Magnesium und Carbonat die P-Elimination, sie verringern die Abscheiderate. Da beide im Abwasser immer vorliegen, sind kinetische Untersuchungen in ihrer Abwesenheit nicht sehr relevant für die Abwasserentphosphatung. Diesbezüglich ist besonders interessant, daß anscheinend die erreichbare Endkonzentration nicht sehr beeinflusst (d.h. vergrößert) wird, zumindest deutet der Verlauf der Kinetikkurve nicht auf eine Annäherung an einen anderen Sättigungszustand hin. Weitere Untersuchungen diesbezüglich wurden nicht durchgeführt, da Abwasser stets ein komplexes Gemisch ist und deswegen besser direkt die Abscheidekinetik darin bzw. damit gemessen werden sollte.

Magnesium und Carbonat beeinflussen nicht nur die Abscheidetkinetik, sondern auch die Zusammensetzung des Produkts. Carbonat bewirkt eine Erhöhung, Mg eine Erniedrigung des Ca/P-Verhältnisses. Bei Magnesium wurde nur zu Beginn der Reaktion eine Mg-Elimination festgestellt. Im Falle hoher Carbonatkonzentrationen ist eine Abscheidung von Calcit nicht auszuschließen und eigentlich auch wahrscheinlich. Der Einfluss von Carbonat auf die Verringerung der P-Elimination ist wesentlich größer als der von einer gleichen Mg-Konzentration bewirkte. Auswertungen anhand des "surface-nucleation mechanism" ergaben, daß Carbonat die "edge free energy" E_k , eine die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussende Größe, bereits bei Konzentrationen von 1 mmol/l sehr stark erhöht, während eine Verfünffachung E_k kaum noch weiter verändert. Dagegen scheint Mg bis zu Konzentrationen von ca. 1.7 mmol/l eine lineare, langsame Erhöhung von E_k zu verursachen. Insgesamt erscheint nach den Resultaten und in Übereinstimmung mit den japanischen Informationen Carbonat als ein Problem des Kristallisationsverfahrens, da es zudem in weit größeren Konzentrationen als Magnesium vorliegen kann. Man müsste aber Carbonat schon sehr weitgehend entfernen, um die Abscheiderate carbonatfreier Lösungen zu erreichen. Die Abscheiderate verringert sich aber auch bei mehrfacher Verwendung der Impfkristalle, wobei diesbezügliche Rechnungen zeigen, daß das relevant wird, wenn die abgeschiedene Menge Calciumphosphat einer monomolekularen Belegung der Impfmaterialeoberfläche entspricht.

Es erscheint zwar nicht unmöglich, die beschriebenen Einflüsse separat so weit zu quantifizieren, daß sich die Verhältnisse bei einer technischen Anwendung vorhersagen lassen, der Aufwand wäre aber sicher groß und die Aussagekraft doch beschränkt. Somit erscheint es zweckmäßiger für eine Verfahrensentwicklung gleich Experimente mit Abwasser in einem kontinuierlichen Prozess zu machen.

7. Untersuchung der P-Elimination mit TCP-Impfkristallen

In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, daß außer mit HAP auch durch TCP der Fa.Merck eine gute P-Elimination erzielt wird. Dabei wurde festgestellt, daß mit TCP-Impfkristallen eine Ca- und P-Elimination im stöchiometrischen Verhältnis $Ca/P=2$ erfolgt. TCP wurde als ein leicht zugängliches Impfmateriale angesehen. Vor allem aber haben die bisher beschriebenen Untersuchungen gezeigt, daß bei der Abscheidung von Calciumphosphat mit und ohne HAP-Impfkristalle sich ein Produkt bildet, das zumindest hinsichtlich der Löslichkeit (bzw. der P-Restkonzentration) noch am ehesten dem TCP verwandt ist. Man konnte also hoffen, daß TCP besonders gute Eigenschaften als Impfmateriale aufweist. IR- und Röntgenspektroskopische Untersuchungen sowie das analytisch bestimmte Ca/P-Verhältnis des TCP hatten allerdings gezeigt, daß das Merck-Präparat kein reines Tricalciumphosphat ist, sondern zumindest einen merklichen Anteil an HAP enthält, wie in Kapitel 4.2 bereits angeführt wurde. Es erschien aber als richtig, ein derartiges Material zu untersuchen, da wirklich "reines" TCP für eine technische Anwendung sicher zu teuer wäre. Vor dem Einsatz als "Impfkristalle" sollten aber seine Eigenschaften wie z.B. seine Löslichkeit in Wasser untersucht werden.

7.1 Eigenschaften des TCP-Impfmateriale

Zur Untersuchung des Löseverhaltens wurden in Erlenmeyerkolben von 100 ml Inhalt 100 ml destilliertes Wasser mit 0.1 bis 5 g TCP bei 20°C über eine Reaktionszeit von 2 h gerührt. Anschließend wurde mit Membranfiltern der Porengröße 0.1 µm unter Ar-Druck abfiltriert. Die Analyse des Filtrats auf die Na-Konzentration erfolgte durch Atomadsorptionsspektroskopie, die Ca- und P-Bestimmung erfolgte durch Titration bzw. mit der Molybdänblaumethode.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Das verwendete TCP-Materiale gibt an Wasser Phosphat bis zu Konzentrationen ab, die etwa in der Größenordnung der Ausgangskonzentrationen der Abwässer liegen. Das muß aber nicht unbedingt für den Einsatz als Impfmateriale hinderlich

sein, wenn es sich um geringe Mengen einer Verunreinigung handelt. Deswegen wurde das Auswaschverhalten untersucht.

Tabelle 6: Löslichkeitsverhalten von TCP (Merck) in destilliertem Wasser bei verschiedenen Impfkristallkonzentrationen
T=20°C , Reaktionszeit = 2 h

Impfkristallkonz. g/l		1	5	10	20	50
P	mmol/l	0.072	0.156	0.214	0.287	0.428
Ca	mmol/l	0.070	0.094	0.109	0.100	0.103
Na	mmol/l	<0.09	0.135	0.196	0.326	0.735
pH-Wert		7.45	7.12	6.97	6.85	6.71

2 g TCP wurden in eine Glassäule von 1.8 cm Durchmesser und 130 cm Länge gegeben, mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und mit einem Vorratsgefäß auf diesem Niveau gehalten, während der Ablauf über einen Probenwechsler gesammelt und anschließend die Ca-, Na- und P-Konzentrationen der Proben analysiert wurden. Die Durchflußgeschwindigkeit des destillierten Wassers betrug 25 ml/h, die Probenahme erfolgte alle 2 h über einen Zeitraum von 2 Tagen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

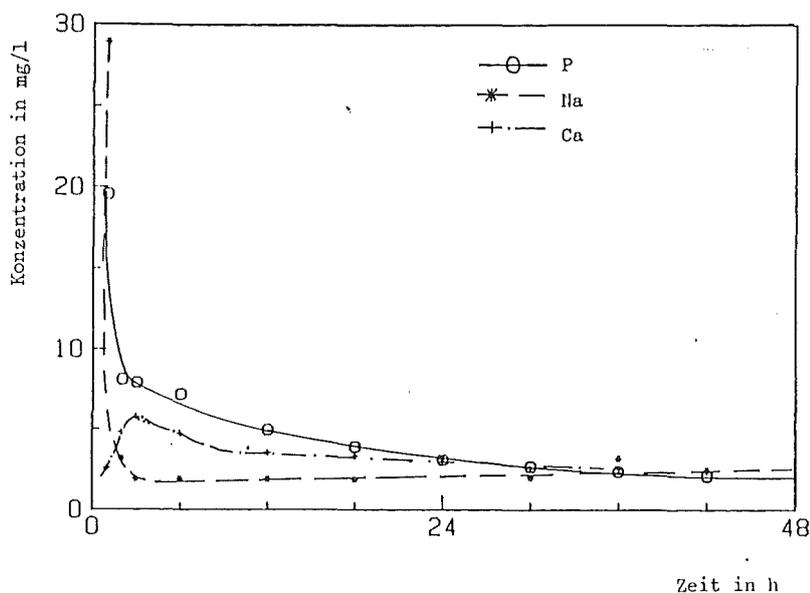


Abbildung 20: Auswaschversuch von 2 g/l TCP mit destilliertem Wasser bei T=25°C

Die Konzentrationen im Ablauf nahmen innerhalb der ersten sechs Stunden schnell ab und blieben anschließend nahezu konstant. Nach 48 h betragen die Konzentrationen im Eluat 0.058 mmol/l P, 0.058 mmol/l Ca und 0.085 mmol/l Na. Das Verhältnis Ca/P im Ablauf beträgt also ≈ 1 . Auch nach 48 h enthält die Lösung noch Na, es liegt also vermutlich nicht nur eine geringe Beimengung vor.

Die erreichte Endkonzentration liegt deutlich über dem angestrebten Reinigungsziel (< 0.5 mg/l P). Der Kurvenverlauf deutet jedoch an, daß bei längerem Auswaschen die P-Konzentration noch weiter zurückgeht. Da ein Impfmateriale in einer technischen Anlage wochenlang verbleibt und eine Verunreinigung durchaus im Bereich des Möglichen liegt, wurde untersucht, ob sich die Eigenschaften durch Behandeln mit Ca-Salzen verbessern läßt.

In den Untersuchungen wurde in einer thermostatisierbaren Meßzelle von 100 ml Inhalt bei 20°C unter Argon zu 100 ml destilliertem Wasser 0.5-2 g TCP zugegeben, mit NaOH auf pH 8.00 titriert und über eine Reaktionszeit von 1 h unter Konstanthaltung des pH-Werts gerührt. Anschließend wurde nach Zugabe von 0.1 mmol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ der pH-Wert unter Rühren für weitere 30 min konstant gehalten. Dann wurde die Suspension durch einen Membranfilter der Porenweite $0.1 \mu\text{m}$ mit Argondruck filtriert und das Filtrat auf die Ca- und P-Konzentrationen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Sie zeigen, daß das Material Calcium aufnimmt, und vor allem, daß mit bzw. nach dieser Behandlung nur noch soviel Phosphat in Lösung geht, als etwa dem Löslichkeitsgleichgewicht von TCP entspricht.

Tabelle 7: Die Reaktion von TCP (Merck) mit 1 mmol/l Ca-Ionen bei verschiedenen Impfkristallkonzentrationen
 $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=8.00$, Reaktionszeit=30 min

TCP-Konzentr. g/l	NaOH Verbrauch mmol/l	ΔCa mmol/l	P mmol/l	Sättig. index bez. auf TCP
5	0.47	0.42	0.006	0.09
10	0.83	0.75	0.020	0.23
20	0.99	0.94	0.117	0.01

7.2 Orientierende Untersuchungen zur P-Elimination mit TCP-Impfkristallen

7.2.1 Der Einfluss verschiedener Parameter auf die P-Elimination mit TCP

Als Parameter wurde der Einfluss der Impfkristallkonzentration und der Ionenstärke auf die P-Elimination untersucht. Wie schon bei den bisher beschriebenen Versuchen, wurden 0.2 g/l und 1 g/l TCP angewandt (Ionenstärke 0.01 mol/l). Die Variation der Ionenstärke wurde bei einer Impfkristallkonzentration von 1 g/l in dem Bereich 0.005 mol/l-2 mol/l, die mit NaNO_3 eingestellt wurde, untersucht. Die Versuche wurden bei einem konstanten pH-Wert von 8.00 und einer Reaktionstemperatur von 20°C mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt.

- Abscheideuntersuchungen

Tabelle 8 zeigt einen Vergleich von HAP und TCP als Impfmateriale. Die P-Elimination mit TCP verläuft anfangs langsamer als die mit HAP. Das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ steigt über eine Reaktionszeit von 2 h von 1.90 auf 2.00 an und bleibt bis 3 h konstant, während mit HAP-Impfkristallen $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.33$ über die ganze Reaktionszeit konstant bleibt. Das schon in den Vorversuchen beobachtete höhere stöchiometrische Verhältnis tritt hier ebenfalls auf und ist auch nicht nur ein Anfangseffekt. Die verbleibende P-Konzentration der Lösung ist anfangs bei TCP deutlich höher als bei HAP. Mit längeren Reaktionszeiten werden die P-Konzentrationen der Versuche mit TCP- und HAP-Impfmateriale ähnlicher, sie nähern sich dem Gleichgewichtswert von TCP.

Tabelle 8: Vergleich der P-Elimination mit TCP- und HAP-Impfkristallen bei Impfkristallkonzentrationen von 1 g/l
T=20°C , pH=8.00 , I=0.01 mol/l

1 g/l TCP					1 g/l HAP			
Zeit min	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	NaOH mmol/l	Ca mmol/l	P mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	0.000	0.256	1.023	----	0.000	0.989	0.264	----
5	0.289	0.102	0.726	1.93	0.117	0.746	0.067	1.23
10	0.321	0.072	0.673	1.90	0.136	0.717	0.052	1.28
15	0.339	0.069	0.662	1.93	0.145	0.694	0.043	1.33
30	0.370	0.049	0.629	1.90	0.158	0.681	0.033	1.33
45	0.388	0.037	0.595	1.95	0.163	0.677	0.024	1.30
60	0.401	0.031	0.591	1.92	0.166	0.668	0.023	1.33
90	0.417	0.024	0.562	1.98	0.170	0.666	0.019	1.32
120	0.428	0.022	0.554	2.00	0.173	0.665	0.017	1.31
180	0.444	0.018	0.549	1.99	0.177	0.664	0.012	1.29

Wie Tabelle 9 zeigt, nimmt mit zunehmender Ionenstärke die P-Elimination ab. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei längeren Reaktionszeiten, z.B. ab 2 h, bei denen bereits niedrige P-Konzentrationen vorliegen. Eine Verdoppelung der Ionenstärke bewirkt ungefähr eine doppelt so hohe P-Konzentration nach längeren Reaktionszeiten. Bei einer Ionenstärke von 0.02 mol/l ist außerdem das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ auf ca. 1.86 abgesunken und bleibt zudem über eine Reaktionszeit von 3 h konstant.

Tabelle 9: Der Einfluss der Ionenstärke auf die P-Elimination mit
1 g/l TCP-Impfkristallen
T=20°C , pH=8.00

Ionenstärke=0.005 mol/l					Ionenstärke=0.02 mol/l			
Zeit min	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	0.000	0.254	1.040	----	0.000	0.256	1.034	----
5	0.312	0.073	0.712	1.80	0.251	0.116	0.777	1.84
10	0.344	0.049	0.664	1.83	0.289	0.098	0.739	1.86
15	0.360	0.045	0.640	1.91	0.298	0.086	0.729	1.79
30	0.389	0.029	0.604	1.93	0.332	0.069	0.692	1.83
45	0.405	0.022	0.590	1.93	0.365	0.061	0.660	1.92
60	0.415	0.017	0.584	1.92	0.371	0.054	0.653	1.88
90	0.429	0.013	0.572	1.93	0.378	0.046	0.649	1.83
120	0.439	0.011	0.559	1.97	0.385	0.042	0.642	1.83
180	0.452	0.007	0.553	1.97	0.402	0.033	0.619	1.86

Der Einfluss der Impfkristallkonzentration auf die P-Elimination bei einer Ionenstärke von 0.005 mol/l ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Der Einfluss der Impfkristallkonzentration auf die
P-Elimination
T=20°C , pH=8.00 , I=0.005 mol/l

0.2 g/l TCP					1 g/l TCP			
Zeit min	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	0.000	0.258	1.023	----	0.000	0.254	1.040	----
5	0.039	0.205	0.927	1.82	0.312	0.073	0.712	1.80
10	0.046	0.194	0.911	1.75	0.344	0.049	0.664	1.83
15	0.051	0.184	0.890	1.80	0.360	0.045	0.640	1.91
30	0.062	0.166	0.862	1.75	0.389	0.029	0.604	1.93
45	0.070	0.153	0.850	1.65	0.405	0.022	0.590	1.93
60	0.076	0.143	0.819	1.77	0.415	0.017	0.584	1.92
90	0.085	0.128	0.805	1.67	0.429	0.013	0.572	1.93
120	0.093	0.117	0.795	1.62	0.439	0.011	0.559	1.97
180	0.106	0.099	0.760	1.65	0.452	0.007	0.553	1.97

Die Phosphatelimination ist, was zu erwarten war, bei 1 g/l TCP wesentlich schneller als bei 0.2 g/l TCP. Auffällig ist der Unterschied bei dem stöchiometrischen Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$. Dieses ist für 1 g/l TCP während des dreistündigen Versuchs praktisch konstant bzw. nimmt leicht zu (Endwert $\text{Ca}/\text{P}=1.97$). Bei 0.2 g/l TCP nimmt es im Lauf des Versuchs von 1.82 auf 1.65 ab. Das könnte als eine anfänglich erhöhte Ca-Aufnahme interpretiert werden. Dieser Frage wurde aber nicht näher nachgegangen, da mit den verfügbaren Methoden keine wirklichen Aufschlüsse über die Verhältnisse zu erwarten war. Ferner ist das verwendete TCP-Impfmaterial für grundsätzliche Untersuchungen zu wenig definiert bzw. reproduzierbar. Als zusätzliche Information über die abgeschiedenen Produkte wurden jedoch Röntgenaufnahmen und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Impfkristalle nach einer Reaktionszeit von 18 h aufgenommen und Röntgenspektren nach Reaktionszeiten von 3 h und 18 h gemacht.

- Röntgenspektroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Röntgenspektren der nach 3 h entnommenen Impfkristalle zeigten keine Peaks, während bei der nach 18 h und einer Impfkristallkonzentration von 0.2 g/l TCP entnommenen Probe der HAP-Peak bei 2.814 Å der relativen Intensität 100 ganz schwach aus dem Untergrundrauschen hervortritt. Das entstehende Produkt ist röntgenamorph, es deutet sich aber eine langsame Umwandlung in HAP an.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der unbehandelten TCP-Impfkristalle, der TCP-Impfkristalle bei Impfkristallkonzentrationen von 0.2 g/l und 1 g/l nach Reaktionszeiten von jeweils 18 h sind in den Abbildungen 21-23 dargestellt. Alle Aufnahmen zeigten amorph aussehende "Beläge" auf dem Impfmaterial, in der freien Lösung gewachsene "Kristalle" sind nicht erkennbar. Offensichtlich erfolgt die Abscheidung zumindest überwiegend auf dem Impfmaterial.

- Zusammenfassung

Die geschilderten Versuche haben hauptsächlich gezeigt, daß die P-Elimination mit TCP-Impfkristallen langsamer verläuft als die mit HAP-Impfkristallen. Es wurde eine vermehrte Abscheidung von Calcium beobachtet, d.h. das Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ ist größer als bei HAP. Die erreichbare End-P-Konzentration scheint jedoch die gleiche wie bei HAP

zu sein. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung unterstützt den röntgenographischen Befund, daß ein amorphes Produkt entsteht.

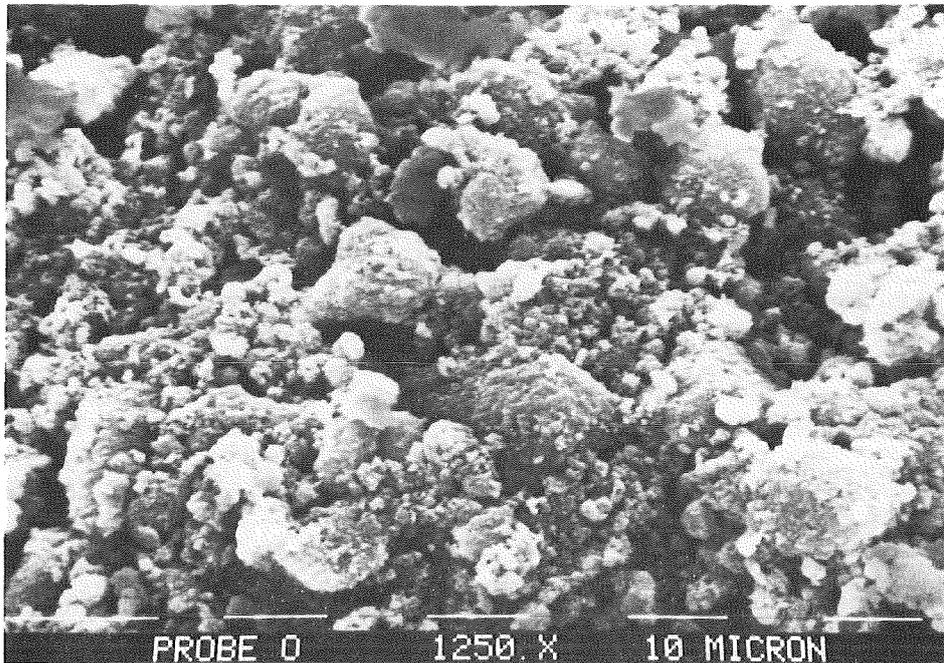


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelten TCP-Impfkristallen

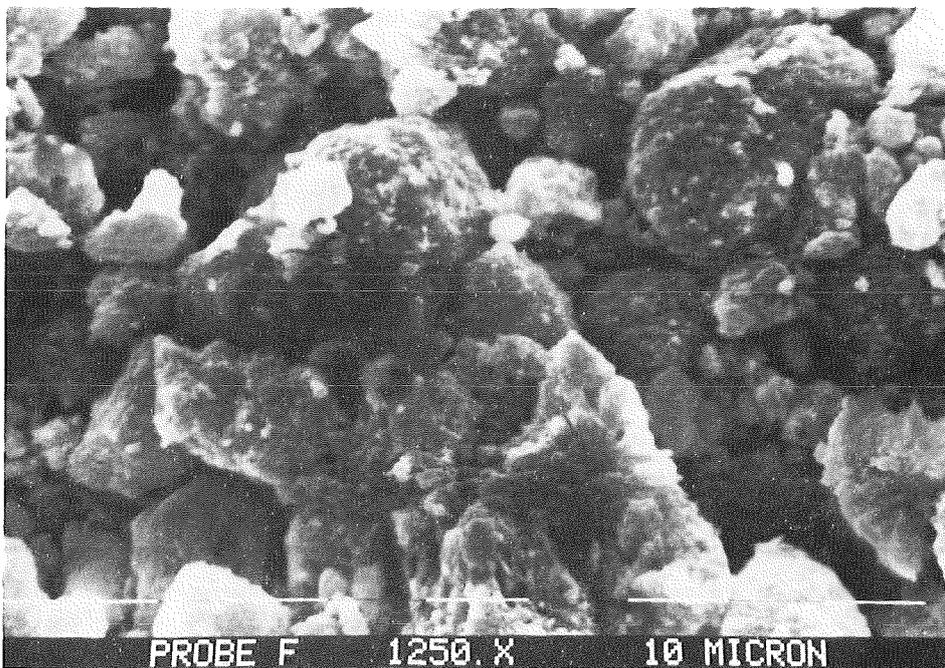


Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von TCP-Impfkristallen bei einer Impfkristallkonzentration von 0.2 g/l nach einer Reaktionszeit von 18 h bei 20°C und pH 8.00.

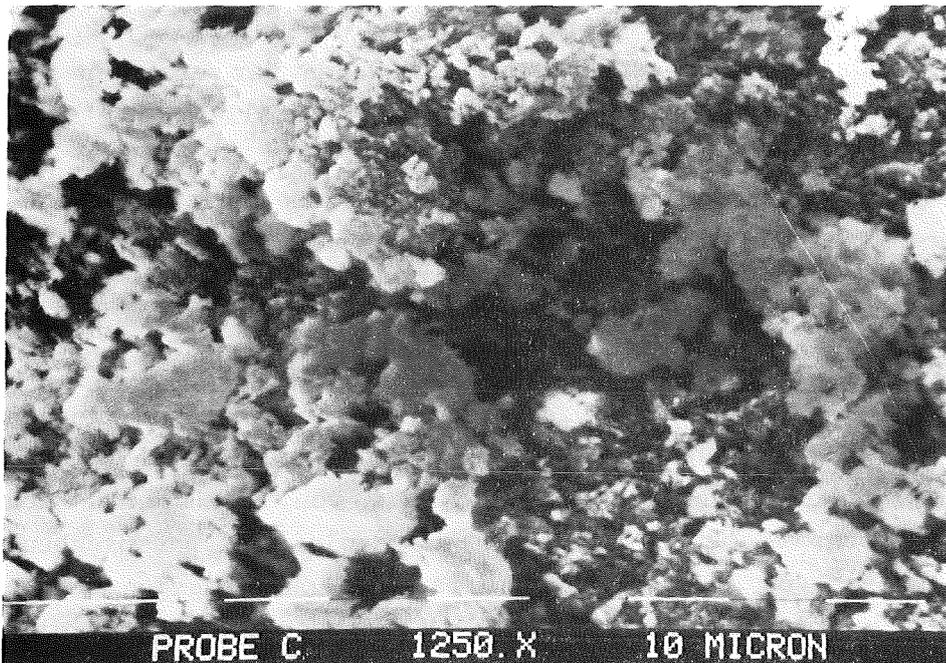


Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von TCP-Impfkristallen bei einer Impfkristallkonzentration von 1 g/l nach einer Reaktionszeit von 18 h bei 20°C und pH 8.00.

7.2.2 Der Einfluss von Fremdionen auf die P-Elimination mit TCP

Der Einfluss der Fremdionen auf die P-Elimination mit TCP-Impfmaterial wurde zwar auch im Einzelnen untersucht, ergab jedoch grundsätzlich keine anderen Ergebnisse wie bei den in Kapitel 6.2 beschriebenen Versuchen mit HAP-Impfkristallen. Daher werden diese Versuchen nur kurz abgehandelt, um einen Leitfaden für die im Anhang A tabellarisch dargestellten Versuchsergebnisse zu geben.

Der Einfluß der Sulfatkonzentration wurde untersucht, da die freie Ca-Konzentration durch die starke Komplexbildung zwischen Calcium- und Sulfationen herabgesetzt ist, und somit eine geringere P-Elimination resultieren könnte. Sulfat zeigte jedoch keinen Einfluss auf die P-Elimination, weder bei einer TCP-Impfkristallkonzentration von 0.2 g/l (Tabelle A8, Anhang A) noch bei 1 g/l (Tabelle A9, Anhang A).

Mit zunehmender Magnesiumkonzentration wird sowohl die P-Eliminationsgeschwindigkeit verlangsamt als auch das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ erniedrigt (Tabelle A10 Anhang A), d.h. es wird das gleiche

beobachtet wie bei HAP. Bei der Verwendung von TCP-Impfkristallen ist das Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ in Anwesenheit von Mg wegen der erhöhten Ca-Aufnahme größer als bei den Versuchen mit HAP-Impfkristallen.

In einem weiteren Versuch wurde die P-Elimination aus künstlich hergestelltem Abwasser (KAW) untersucht, dessen Zusammensetzung in Tabelle 2 zusammengestellt ist. Da dieses keine organischen Stoffe enthält, ist der für diese Untersuchungen relevante Hauptunterschied zu den bisherigen Versuchen die Anwesenheit von Carbonat (Ca. 5 mmol/l) und etwas Magnesium (ca. 0.9 mmol/l). Die Versuche wurden in einem kleinen Durchlaufreaktor mit einem Reaktions- und Absetzteil durchgeführt. Das KAW wurde mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 2 l/h durch den Reaktorteil, dessen Volumen 1 l betrug, durchgeleitet, entsprechend einer Reaktionszeit von 30 min. Die Impfmaterialekonzentration betrug 10 g/l TCP, es wurde der pH-Wert 8.00 mit NaOH eingestellt und über eine Reaktionszeit von 24 h konstant gehalten. Nach 4 h und 24 h wurden Proben entnommen und nach der Filtration die Ca- und P-Konzentration des Filtrats bestimmt. Einige repräsentierende Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Die P-Elimination aus künstlich hergestelltem Abwasser mit 10 g/l TCP-Impfmateriale in einem kontinuierlich betriebenen Durchlaufversuch
T=25°C , pH=8.00 , I=0.01 mol/l , Reaktionszeit=30 min

Zeit Stdn	Ca mmol/l	P mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	1.003	0.268	----
4	0.670	0.119	2.24
24	0.923	0.228	2.03

Es wurde eine Phosphatelimination von ca. 50% nach 4 h festgestellt, was ein enttäuschendes Ergebnis ist. Es ist deutlich schlechter als das mit mehrfach verwendeten HAP-Kristallen und als das von jeweils frischem HAP-Materiale in Gegenwart von 5 mmol/l Carbonat. Nach 24 h betrug die P-Elimination nur noch 15%. Das Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ war auch nach 24 h noch größer als 2. Die erhöhte Ca-Abscheidung ist also jedenfalls nicht nur ein kurzfristig abklingender Effekt.

7.3 Zusammenfassung und Diskussion der bisherigen Ergebnisse

Die bisherigen Versuchsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Das beste Eliminationsergebnis bei Abwesenheit störender Faktoren war eine Endkonzentration von ca. 0.004 mmol/l Phosphat (0.1 mg/l P), was den Anforderungen an eine weitergehende Phosphatelimination entspricht.
- HAP eignet sich gut als Kristallkeim für die Phosphatelimination. Es scheidet sich ein amorphes Calciumphosphat mit einer Zusammensetzung zwischen OCP und TCP ab. Die Abscheidung erfolgt zumindest überwiegend auf der Oberfläche des Impfmaterials; es ergab sich kein Anhaltspunkt für eine Abscheidung in der freien Lösung.
- Das verwendete TCP ist HAP als Impfmateriale in keiner Hinsicht überlegen.
- Die im Becherglasversuch erreichbare Phosphatendkonzentration entspricht etwa dem Löslichkeitsprodukt von TCP. Endkonzentrationen, die der Löslichkeit von Apatit entsprechen, konnten in keinem Fall beobachtet werden.
- Magnesium und vor allem Carbonat beeinträchtigen die P-Elimination. Carbonat erscheint als der wesentliche negative Faktor für die P-Elimination aus Abwasser.
- Für eine den technischen Anforderungen genügende P-Elimination aus Abwasser genügt eine Impfkristallkonzentration von 10 g/l TCP und ein pH-Wert von 8.00 nicht.

Um zu einem aussichtsreicheren Verfahrenskonzept zu kommen, bieten sich folgende Ergänzungen der impfkristallinduzierten P-Elimination an:

- a) Aus Abwasser wird vor der P-Elimination Carbonat entfernt. Eine Variante davon wird derzeit in Japan erprobt, wobei das Abwasser zunächst mit Schwefelsäure angesäuert wird, und anschließend mit Luft Carbonat in Form von CO_2 ausgeblasen wird. Dieses Verfahren ist nur bei niedrigen Carbonatkonzentrationen anwendbar, da bei hohen Carbonatgehalten der Säureverbrauch so hoch ist, daß eine starke

Aufsalzung des Wassers erfolgt. Die Salzkonzentration des Abwassers wird ohnehin nach dem Ausblasen erhöht, da mit Lauge der Fällungs-pH-Wert eingestellt wird, der im alkalischen Bereich liegen muß, um eine genügend große Übersättigung des Abwassers bzgl. den schwerlöslichen Calciumphosphaten einzustellen. Nebenbei sei erwähnt, daß das in Japan verwendete Abwasser mit nur ca. 0.1 mmol/l P und ca. 2 mmol/l Carbonat substanziell "dünner" ist, als die mittlere Abwasserzusammensetzungen in der Bundesrepublik sind (\approx 0.3 mmol/l P, 5 mmol/l Carbonat).

- b) Eine Alternative stellt das direkte Ausblasen von Carbonat als CO_2 mit Luft dar. Durch diese Art der Carbonatentfernung steigt der pH-Wert entsprechend der Menge an ausgeblasenem CO_2 an. Daraus ergibt sich gleichzeitig eine Einsparung an Lauge zur Anhebung des pH-Werts für die sich anschließende P-Elimination durch Impfkristalle. Der Nachteil dieses Verfahrens wäre, daß die Löslichkeit von CO_2 in Wasser mit steigendem pH-Wert zunimmt, d.h. die ausblasbare Menge nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab.
- c) Auch bietet sich ein Mittelweg zwischen Ansäuern mit anschließendem Ausblasen und Ausblasen ohne Säuredosierung an, nämlich die Konstanthaltung des pH-Werts (z.B. pH 8) mit Säure. Zwar kann bei diesem vorgeschlagenen Verfahren weniger CO_2 ausgeblasen werden als im Säuren, aber quantitativ könnte mehr Carbonat entfernt werden als durch Ausblasen ohne Konstanthaltung des pH-Werts. Allerdings verursacht dieses Verfahren wiederum eine Aufsalzung des Abwassers durch die Dosierung der Säure.
- d) Eine weitere Möglichkeit zur Carbonatentfernung wäre die Fällung als Calcit auf Calciumcarbonatimpfkristallen. Dieses Verfahren scheint zunächst nicht besonders aussichtsreich, da Phosphationen die Calcitkristallisation stark behindern. So wird beispielsweise hartem Trinkwasser manchmal Phosphat zugesetzt, um ein Verkalken der Rohrleitungen zu verhindern. Außerdem verarmt durch die Calcitfällung das Abwasser an Calciumionen, so daß für die anschließende P-Elimination ein Ca-Mangel auftreten kann. Ein Ausweg wäre, die Calcitkristallisation unter Konstanthaltung des pH-Werts mit einer Lauge durchzuführen, die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCl_2 in äquimolaren Mengen enthält. Der Unterschied zur Phosphatentfernung mit Kalkmilch wäre der, daß eine klare $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCl}_2$ -Lösung eine weitaus bessere pH-Kontrolle ermöglicht, und die bei einer Kalkmilchsuspension beobachteten Effekte, nämlich daß sich die Kalkpartikel

oberflächlich mit Calciumphosphat belegen und so nur zu einem kleinen Teil ausgenutzt werden, nicht auftreten können. Außerdem kann die Calcitkristallisation auf Impfkristallen erfolgen, wodurch kein Schlamm sondern ein leicht abtrennbares grobkörniges Produkt entsteht.

- e) Schließlich könnte die negative Beeinflussung der Calciumphosphatabscheidung dadurch vermindert werden, daß eine wesentlich höhere Impfkristallmenge eingesetzt wird, d.h. mehr reaktive "Kristallisationszentren" angeboten werden, bei höheren pH-Werten gefällt wird, was die P-Elimination verbessert, und anstelle von NaOH eine klare, gesättigte Ca(OH)_2 -Lösung zur Einstellung und Konstanthaltung des pH-Werts verwendet wird, um die Ca-Konzentration in der Lösung und damit auch die Übersättigung bzgl. den schwerlöslichen Calciumphosphaten zu erhöhen.

Die hier vorgestellten Alternativen werden, ausgenommen von dem in Japan untersuchten Verfahren, in den folgenden Kapiteln auf ihre Wirksamkeit und Durchführbarkeit untersucht.

8. Untersuchungen zur Vorabentfernung von Carbonat aus Abwasser

Es wurden folgende Alternativen zur Vorabentfernung von Carbonat erprobt:

- 1.) Ausblasen des CO_2 unter Konstanthaltung von pH 8.
- 2.) Ausblasen des CO_2 ohne Reagenzienzugabe.
- 3.) Fällung von Carbonat als Calcit mit Calcitimpfkristallen unter Konstanthaltung des pH-Wertes mit NaOH.
- 4.) Fällung von Carbonat als Calcit mit Calcitimpfkristallen unter Konstanthaltung des pH-Wertes mit $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Verhinderung der Abnahme der Ca-Konzentration während der Fällung.

Die in Punkt 4.) vorgeschlagene Verwendung von klarer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mag zunächst bzgl. der Herstellung dieser Lauge wegen der schlechten Sedimentierbarkeit von ungelöstem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ problematisch erscheinen. In der letzten Zeit zeigten jedoch noch unveröffentlichte Arbeiten der Landeswasserversorgung Stuttgart, daß "Kalkwasser" anstelle von Kalkmilch eine erhebliche Verbesserung der Enthärtung ermöglicht und technisch billig in großem Maßstab herstellbar ist. Für die Versuche wurde künstliches Abwasser (Tabelle 2) verwendet, das bezüglich Calcit übersättigt ist ($\text{SI}(\text{Calcit})=0.39$). Zur chemischen Speciation siehe Abschnitt 9.

8.1 Entfernung von Carbonat durch Ausblasen

8.1.1 Ausblasversuche ohne Konstanthaltung des pH-Werts

Die Versuche wurden in einem thermostatisierbaren Glasgefäß mit 1 l Inhalt bei 20°C durchgeführt. Als Abwasser wurde mit den in Tabelle 2 dargestellten Salzeinwaagen 1 l KAW hergestellt. Der pH-Wert stellte sich nach ca. 1 h auf 8.10 ein. Dann wurde mittels einer Aquariumpumpe durch eine Fritte unter maximaler Rührgeschwindigkeit über einen Zeit-

raum von 30 min Luft durch die Lösung geblasen und die Änderung des pH-Wertes als Funktion der Zeit mit einem Rechner aufgezeichnet. Die eliminierte Carbonatmenge ließ sich daraus durch simulierte Titration, d.h. rechnerischen Entzug von H_2CO_3 mit dem in Anhang B vorgestellten Rechenprogramm WASAN ermitteln.

Es wurde berechnet, daß theoretisch durch Ausblasen von CO_2 bis zum Gleichgewicht mit Luft $\Delta tCO_3=0.690$ mmol/l Carbonat entfernt werden kann, wobei sich ein Gleichgewichts-pH-Wert von 8.83 einstellt. Die gemessene Änderung des pH-Wertes und die daraus berechnete Carbonatelimination ΔtCO_3 für verschiedene Reaktionszeiten ist in Tabelle 12 dargestellt. Nach 20 min sind 58% des ausblasbaren Carbonats ausgeblasen, während der letzten 10 min nimmt die Ausgasung stark ab. Insgesamt wurden in der angegebenen Reaktionszeit nur 67% der theoretisch möglichen Menge an Carbonat entfernt. Selbst eine Carbonatelimination von 100% (0.690 mmol/l) wäre aber so gering, daß sich der Aufwand des Ausblasens zur Carbonatentfernung unter diesen Verhältnissen nicht lohnt. Allerdings hätte die Verfahrensweise den positiven Nebeneffekt einer Einsparung von ca. 0.5 mmol/l Lauge beim für die Phosphatelimination ohnehin erforderlichen Anheben des pH-Werts.

Tabelle 12: Änderung des pH-Werts und der Carbonatkonzentration beim Ausblasen von Carbonat aus künstlich hergestelltem Abwasser mit Luft

%=prozentual erreichte der ausblasbaren Menge an CO_2

ΔtCO_3 =Carbonatelimination

$T=20^\circ C$, $c(tCO_3)^0=4.894$ mmol/l , $pH^0=8.10$

Zeit min	pH-Wert	ΔtCO_3 mmol/l	% der Theorie 1)
0	8.10	0.000	0
5	8.37	0.191	28
10	8.49	0.290	42
15	8.55	0.352	51
20	8.60	0.400	58
25	8.63	0.430	62
30	8.66	0.461	67

1) berechnete Werte für Gleichgewicht mit Luft:
 $pH=8.834$, $\Delta tCO_3=0.690$ mmol/l

8.1.2 Ausblasversuche bei konstantgehaltenem pH-Wert 8

Infolge der pH-Abhängigkeit der Konzentrationen der Kohlensäurespezies nimmt mit abnehmendem pH-Wert die Konzentration an freier Kohlensäure zu. Somit kann umso mehr CO_2 aus übersättigten Lösungen ausgeblasen werden, je niedriger der pH-Wert ist. Die Vorausberechnungen ergaben, daß beim Ausblasen von CO_2 bei pH 8 bis zum Gleichgewicht mit Luft 4.341 mmol/l tCO_3 entfernt werden könnten, der zur Konstanthaltung erforderliche HCl-Verbrauch errechnete sich zu 4.313 mmol/l.

Die Durchführung der Versuche wurde in Kapitel 8.1.1 beschrieben. Da beim Ausblasen von CO_2 der pH-Wert ansteigt, wurde der pH-Wert 8.00 während der Reaktionszeit von 30 min mit 1 molarer HCl über die in Kapitel 4.1 beschriebenen Geräte konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Änderung der Carbonatkonzentration beim Ausblasen von Carbonat aus künstlich hergestelltem Abwasser mit Luft bei pH 8.
%=prozentual erreichte der ausblasbaren Menge an CO_2
 ΔtCO_3 =Carbonatelimination
 $T=20^\circ\text{C}$, $c(\text{tCO}_3)^0=4.938$ mmol/l , $\text{pH}^0=8.03$

Zeit min	HCl mmol/l	ΔtCO_3 mmol/l	% der Theorie 1)
0	0.000	0.000	0
5	0.352	0.338	8
10	0.670	0.659	15
15	0.956	0.948	22
20	1.216	1.211	28
25	1.452	1.450	34
30	1.670	1.670	39

1) berechnete Werte für Gleichgewicht mit Luft:
HCl-Verbrauch: 4.313 mmol/l ,
 $\Delta\text{tCO}_3=4.341$ mmol/l

Nach 30 min Reaktionszeit wurde die $t\text{CO}_3$ -Konzentration um 1.670 mmol/l vermindert, was einer Carbonat-Elimination von 39 % entspricht. Die Carbonatelimination verläuft während der Versuchszeit linear. Daraus kann abgeschätzt werden, daß nach annähernd 2 h das Gleichgewicht mit der Atmosphäre nahezu erreicht ist. Das Ausblasen von CO_2 mit der beschriebenen Versuchsanordnung erfordert also lange Reaktionszeiten. Man müßte bei Anwendung dieses Verfahrens für einen guten Stoffaustausch zwischen Luft und Wasser sorgen, um eine schnellere Carbonateliminationen zu erzielen. Ein Nachteil des Verfahrens ist die Aufsalzung des Abwassers durch den zur Konstanthaltung des pH-Werts hohen Säureverbrauch. Dieser ist ungefähr gleich der ausgeblasenen CO_2 -Menge.

8.1.3 Calciumcarbonatfällung mit Calcit-Impfkristallen bei pH 9

Die Durchführung der Versuche erfolgte in dem in Kapitel 4.1 beschriebenen thermostatisierbaren Reaktionsgefäß von 1 l Inhalt. Das KAW wurde mit Lauge auf pH 9 titriert und anschließend 10 g/l Calcit (Merck, Nr.2066) als Impfkristalle zugesetzt. Über die Dauer des Versuchs von 30 min wurde der pH-Wert mit Lauge über die in Kapitel 4.1 beschriebene Geräteanordnung konstant gehalten. Dann wurden 200 ml der Lösung über einen Membranfilter der Porenweite 0.1 μm abfiltriert und das Filtrat auf die Konzentration an Ca und P analysiert. Als Lauge zur Einstellung und Konstanthaltung des pH-Werts wurde eine Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCl_2 eingesetzt, die wie folgt hergestellt wurde: 20 mmol/l HCl wurden mit 100 mmol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 h gerührt und anschließend unter Ar-Druck mit einem Membranfilter der Porenweite 0.1 μm abfiltriert. Die Lösung hatte einen pH-Wert von 12.51, die Ca-Konzentration betrug 32 mmol/l, die Cl-Konzentration betrug 20 mmol/l. Dies entspricht einer Mischung aus 10 mmol/l CaCl_2 und 22 mmol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Eine Vorausberechnung ergibt, daß mit einer derartigen Lauge praktisch alles Carbonat (>99%) als Calcit ausfällt -wenn das Gleichgewicht erreicht wird. Die entfernte Menge an Carbonat wurde unter der Annahme berechnet, daß die maximale Stöchiometrie von carbonathaltigem Calciumphosphat durch die des in der Literatur beschriebenen carbonathaltigen Apatit (vgl. Kapitel 3.4), also $\text{Ca}/\text{P}=2.0$, gegeben ist. Aus der Differenz der gemessenen Ca-Elimination und der unter obiger Annahme berechneten, erhält man die Menge an Carbonat, die mindestens als Calciumcarbonat abgeschieden worden sein muß.

Zur Einstellung von pH 9 wurden 0.879 mmol/l Ca, entsprechend 0.604 mmol/l Ca(OH)_2 benötigt. Nach Zugabe von 10 g/l Calcitimpfkristallen wurden während der Reaktionszeit von 30 min weitere 0.126 mmol/l Ca, entsprechend 0.087 mmol/l Ca(OH)_2 zur Konstanthaltung des pH verbraucht. Erkennbar am Laugenverbrauch war die Reaktion nach etwa 25 min nahezu beendet.

Tabelle 14: Die Analysendaten nach 30 minütiger Behandlung von künstlichem Abwasser KAW mit 10 g/l Calcitimpfkristallen unter Konstanthaltung von pH 9 mit $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCl}_2$
 $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}^0=8.09$, Lauge= $32 \text{ mmol/l Ca} + 20 \text{ mmol/l Cl}^-$,
 $c(\text{Ca})^0=1.053 \text{ mmol/l}$ $c(\text{tCO}_3)^0=4.938 \text{ mmol/l}$,
 $c(\text{P})^0=0.274 \text{ mmol/l}$

Konzentr. in mmol/l	
$c(\text{Ca})_{\text{Zugabe}}$	1.005
$c(\text{Ca})_{\text{gesamt}}$	2.058
$c(\text{Ca})_{\text{end}}$	1.560
$c(\text{P})_{\text{end}}$	0.064
$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	2.37
$\Delta\text{Ca}_{\text{Calcit 1)}$	0.08
berechnet unter der Annahme, daß das ausgef. Calc.Phosph. die Stöch. Ca/P=2.0 hat	

Die in Tabelle 14 zusammengestellten Analysendaten zeigen, daß nur wenig Carbonat entfernt wurde, nämlich ca. 2% (statt >99%). Es ist aber der Hauptteil des Phosphats ($\approx 77\%$) ausgefallen. Der angestrebte Effekt ist zwar nicht erreicht worden, aber es hat sich ein neuer Effekt gezeigt - die Möglichkeit, Phosphat mit Hilfe von Calcit-Impfmaterial unter Zugabe von Kalkwasser zu entfernen. Dieser Effekt erschien so interessant, daß die nachfolgenden Untersuchungen darauf konzentriert wurden und die ganze Arbeit so eine unvorhergesehene neue Ausrichtung bekam. Die Abscheidung von Calciumphosphat auf Calcit ist zwar nicht

neu /22,97/, sie wurde z.B. in der Natur beobachtet. Die abgeschiedene Menge an Phosphat ist jedoch weit größer als anfangs vermutet wurde. Dazu ermutigte auch, daß ja schon lange bekannt ist, daß Phosphat die Abscheidung von Calcit behindert oder ganz unterbunden werden kann, was in der Trinkwasserversorgung oft technisch ausgenutzt wird, wodurch eine Verarmung des Wassers an Ca durch eine hohe Calcitelimination vielleicht doch nicht so stark wie befürchtet eintritt.

9. Voruntersuchungen zur P-Elimination mit Calcit-Impfkristallen aus Abwasser

Ziel dieser Versuche war es, den Rahmen der günstigen Arbeitsbedingungen und des erreichbaren Phosphateliminationsgrades des neuen Verfahrensansatzes abzustecken. Es wurden Batch- und Durchlaufversuche mit einem künstlichen Abwasser durchgeführt.

9.1 Eigenschaften des künstlichen Abwassers

Für die Versuche dieses Abschnitts wurde ein "künstliches Abwasser" (=KAW) verwendet, das die anorganischen Hauptionen kommunaler Abwässer enthält, und zwar in Konzentrationen, die dem Mittel aus den Analysen von 10 Kläranlagen entsprechen (s. Tabelle 2, Abschnitt 4.1) Damit sind Versuche unter gleichen Bedingungen möglich, was bei echtem Abwasser höchstens zufällig möglich ist. Ein Aufheben bzw. Speichern von echtem Abwasser ist wegen der fortdauernden biologischen Aktivität und wegen Sedimentations- und Fällvorgängen immer mit einer Veränderung der Eigenschaften verbunden. Allerdings vermag das künstliche Abwasser die Eigenschaften eines echten Abwassers nur unvollkommen zu repräsentieren. Es fehlen die organischen und die suspendierten Stoffe, die vor allem die Kinetik der Bildung fester Phasen beeinflussen können.

KAW ist, wie in Kapitel 4.1 dargelegt, übersättigt bzgl. OCP, TCP, HAP, Calcit und CO_2 . Das experimentell hergestellte Wasser ist jedoch in Bezug auf das Ausfallen fester Phasen metastabil; auch nach Tagen bildet sich ohne Impfkristalle kein Niederschlag. Es verliert jedoch CO_2 , wodurch der pH langsam ansteigt. Einen Einblick in den chemischen Zustand gibt die nachstehende (berechnete) chemische Speciation von Calcium und Phosphat:

Gesamt-Konzentration:		Gesamt-Konzentration	
tPO ₄	0.2624 mmol/l	tCa	1.033 mmol/l
Anteile in % :		Anteile in % :	
PO ₄ ³⁻	0.09	Ca ²⁺	85.248
HPO ₄ ²⁻	59.819	CaCO ₃ ⁰	1.232
H ₂ PO ₄ ⁻	8.041	CaHCO ₃ ⁺	4.363
H ₃ PO ₄	0.000	CaSO ₄ ⁰	5.833
CaPO ₄ ⁻	5.877	CaPO ₄ ⁻	1.493
MgPO ₄ ⁻	6.635	CaHPO ₄ ⁰	1.820
CaHPO ₄ ⁰	7.167	CaH ₂ PO ₄ ⁺	0.010
MgHPO ₄ ⁰	12.299	Ca(OH) ⁻	0.001
CaH ₂ PO ₄ ⁺	0.041		
MgH ₂ PO ₄ ⁺	0.113		

Der Hauptteil des Phosphats ist HPO₄²⁻, wogegen PO₄³⁻ nur in kleinem Anteil vorliegt. Die Komplexe des Ca bzw. Mg mit Phosphat machen je 5-12% des Gesamtphosphats aus. Diesen berechneten Anteilen der Phosphatkomplexe darf allerdings nicht zuviel Gewicht beigemessen werden, weil die Bildungskonstanten z.T. nicht sehr verlässlich sind. Vom Calcium sind ca. 15% in Komplexen gebunden, wobei CaHCO₃⁻ und CaSO₄⁰ zusammen etwa 10% ausmachen. CaCO₃⁰, CaPO₄⁻ und CaHPO₄⁰ liegen in der Größenordnung von 1%. Die Anwesenheit derartiger Komplexe könnte für die Kristallisationsgeschwindigkeit von Bedeutung sein, weil ja die Abscheidung den Transport aller Komponenten durch die Diffusionsgrenzschicht an die Oberfläche der festen Phase erfordert. Dieser Transport muß annähernd simultan erfolgen, weil sich sonst kontraproduktive Konzentrationsgefälle aufbauen können. Gerade bei der Bildung komplex zusammengesetzter fester Phasen könnte da der Transport von Komplexen den Vorgang begünstigen. Aus dieser Sicht bestehen für die Abscheidung von Calciumphosphat und Calcit vergleichbar gute Chancen.

9.2 Batch-Versuche zur P-Elimination mit Calcit

Zweck dieser Batch-Versuche war die Aufklärung der Bedeutung der wichtigsten variablen Versuchsparameter.

9.2.1 Der Einfluss der Calcit-Impfkristallkonzentration

Der Versuch wurde wie in Kapitel 8.2 beschrieben durchgeführt. Die Impfkristallkonzentration betrug 100 g/l Calcit. In Tabelle 15 sind die Versuche mit 10 g/l (vgl. Kapitel 8.2) und mit 100 g/l Calcit als Impfkristalle vergleichend dargestellt.

Tabelle 15: Der Einfluss der Calcit-Impfkristallkonzentration auf die P-Elimination aus künstlich hergestelltem Abwasser.

$T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}^0=8.09$, Reaktionszeit=30 min

Lauge=32 mmol/l Ca + 20 mmol/l Cl^-

$c(\text{tCO}_3)^0=4.938$ mmol/l

	Calcitkonzentration	
	10 g/l	100 g/l
	mmol/l	mmol/l
$c(\text{Ca})^0$	1.053	1.089
$c(\text{Ca})_{\text{Zugabe}}$	1.005	1.469
$c(\text{Ca})_{\text{gesamt}}$	2.058	2.558
$c(\text{P})^0$	0.274	0.271
$c(\text{Ca})_{\text{end}}$	1.560	1.320
$c(\text{P})_{\text{end}}$	0.064	0.051
$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	2.37	5.63

Bei 100 g/l Calcit wurden zur Einstellung von $\text{pH } 9$ 0.848 mmol/l Ca, entsprechend 0.583 mmol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$, und während der Reaktion (30 min)

0.621 mmol/l Ca, entsprechend 0.427 mmol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Konstanthaltung des pH verbraucht. Der wichtigste Befund ist, daß 77% bzw. 81% des Phosphats abgeschieden wurden. Das errechnete Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=5.63$ in dem Versuch mit 100 g/l Calcitimpfkristallen kann mit einer simultanen Abscheidung von Calciumphosphat und Calcit erklärt werden. Geht man von der Annahme aus, daß ein amorphes Calciumphosphat der Stöchiometrie $\text{Ca}/\text{P}=2.0$ abgeschieden wird, so errechnet sich für den Versuch mit 10 g/l Calcitimpfkristallen eine Abscheidung von ca. 0.08 mmol/l Calciumcarbonat und in dem Versuch mit 100 g/l von ca. 0.8 mmol/l Calciumcarbonat. Auch wenn das nur als eine höchst grobe Schätzung angesehen werden kann, macht sich jedoch deutlich, daß mit zunehmender Impfkristallmenge die Carbonatabscheidung ansteigt, aber auch etwas die des Phosphats. Das ist aus den Analysendaten auch ohne Umrechnung ablesbar.

Aus den Analysendaten kann man auch folgern, daß die abgeschiedene Calciumcarbonatmenge etwa proportional der Impfkristallmenge sein muß, wogegen die Verbesserung der Phosphatelimination durch eine Erhöhung der Impfkristallkonzentration um den Faktor 10 nur gering ist (von 77% auf 81%). Diese Abscheidegrade sind nicht ausreichend, aber doch von ermutigender Größe.

9.2.2 Der Einfluss der verwendeten Lauge

In den in Kapitel 9.2.1 beschriebenen Versuchen wurde ein Absinken der Ca-Konzentration während der Fällung durch Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCl_2 verhindert, die Lösung wurde netto sogar etwas an Ca angereichert. In diesem Kapitel werden Versuche beschrieben, bei denen während der Versuchsdurchführung eine geringere Ca-Zufuhr durch Dosierung von reiner $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bzw. keine Ca-Zugabe durch Dosierung von NaOH anstatt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Konstanthaltung des pH-Werts erfolgt. Der Hauptanreiz dazu ist, die Aufsalzung des Abwassers durch Chloridionen zu vermeiden.

Die Durchführung der Versuche erfolgte wie in Kapitel 8.1.3 beschrieben. Anstelle von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit CaCl_2 wurde eine gesättigte, filtrierte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, entsprechend einer Ca-Konzentration von 22.9 mmol/l Ca, bzw. 0.1 M NaOH als Lauge zur Konstanthaltung eines pH-

Werts von 9 bei 20°C eingesetzt. Die P-Elimination wurde mit 100 g/l Calcitimpfkristallen über eine Reaktionszeit von 30 min durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Der Einfluss der Ca-Zufuhr durch Lauge auf die P-Elimination mit 100 g/l Calcitimpfkristallen aus künstlich hergestelltem Abwasser
 $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9.00$, $c(\text{tCO}_3)^0=4.89 \text{ mmol/l}$
 Konzentrationen in mmol/l

Lauge	Ca(OH)_2 + CaCl_2	Ca(OH)_2	NaOH 0.1 M
$c(\text{Ca})_{\text{Lauge}}$	32.0	22.9	0.000
$c(\text{Ca})^0$	1.053	1.064	1.064
$c(\text{Ca})_{\text{Zugabe}}$	1.469	1.390	0.000
$c(\text{Ca})_{\text{gesamt}}$	2.558	2.454	1.064
$c(\text{P})^0$	0.274	0.255	0.255
$c(\text{Ca})_{\text{end}}$	1.320	0.511	0.275
$c(\text{P})_{\text{end}}$	0.051	0.097	0.154
$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	5.63	12.30	7.81
$\Delta\text{Ca}_{\text{Calcit}}^{1)}$	≈ 0.8	≈ 1.6	≈ 0.6
1) berechnet unter der Annahme, daß das ausgefallene Calciumphosphat die Stöchiometrie $\text{Ca}/\text{P}=2.00$ hat.			

Die Daten zeigen, daß je mehr Calcium während der Fällung zugegeben wird, desto höher ist die P-Elimination. Die P-Elimination ist also von der Calciumkonzentration in der Reaktionslösung abhängig -ein plausibles Ergebnis. Mit NaOH fallen nur ca. 40% des Phosphats aus, aber eine recht erhebliche Menge Calciumcarbonat. Auch das zeigt, daß die P-Elimination als Calciumphosphat entscheidend vom Vorhandensein bzw. dem Zusatz von Calcium abhängt. Erstaunlich ist jedoch, daß in den Versuchen mit $\text{Ca(OH)}_2+\text{CaCl}_2$ wesentlich weniger Calciumcarbonat entfernt

wurde als bei Verwendung von Ca(OH)_2 , obwohl die End-Ca-Konzentration nach Versuchsende im ersten Fall mehr als doppelt so hoch war als beim Einsatz von Ca(OH)_2 .

9.2.3 Mehrfachverwendung derselben Calcit-Impfkristalle

Bei Verwendung von Calcit als Impfmateriale wird nach einiger Zeit die Partikeloberfläche völlig mit abgeschiedenem "Produkt", d.h. Calciumphosphat und Calciumcarbonat bedeckt sein. Je nach dem Verhältnis der Abscheidung dieser Stoffe und ihrer lokalen Verteilung können sich völlig verschiedene sekundäre Ausgangszustände für die weitere Abscheidereaktion ergeben. Deswegen mußte untersucht werden, wie sich "Calcit" bei mehrfacher Verwendung verhält.

9.2.3.1 Durchführung der Versuche

Die Durchführung der Versuche erfolgte in einem Becherglas von 2 l Inhalt bei 25°C mit künstlichem Abwasser (KAW). Die Impfkristallkonzentration betrug 100 g/l Calcit, der pH-Wert 9.00 wurde mit gesättigter, filtrierter Ca(OH)_2 -Lösung über die Reaktionszeit von 30 min konstant gehalten. Dann wurde das Abwasser über einen Faltenfilter abfiltriert. In einem anderen Becherglas wurde KAW mit der gesättigten Ca(OH)_2 -Lösung auf pH 9 titriert. Anschließend wurde der Faltenfilter mit dem Calcit in das gerührte Abwasser eingetaucht, wodurch das gesamte Calcit aus dem vorigen Versuch darin suspendiert wurde. Der pH-Wert wurde wieder mit gesättigter Ca(OH)_2 -Lösung über die Reaktionszeit von 30 min konstant gehalten. Dann wurde die Filtration und erneute Resuspension des Calcits wie oben beschrieben noch 2 mal wiederholt, so daß das Calcit insgesamt 4 mal als Impfkristalle eingesetzt wurde. Die Filtrate wurden zur Analyse auf Calcium und Phosphat über ein Membranfilter der Porenweite 0.1µm mit Ar-Druck nachfiltriert. Im Gegensatz zu den in Kapitel 9.1.1 bis 9.1.2 beschriebenen Versuchen wurde hier in einem offenen Reaktionsgefäß gearbeitet, wodurch ein Austausch von CO_2 zwischen der Lösung und Luft erfolgen konnte.

9.2.3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der P-Elimination aus KAW bei pH 9 durch mehrfache Verwendung von Calcitimpfkristallen sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse der Mehrfachverwendung von 100 g/l Calcitimpfkristalle zur Phosphatelimination aus KAW bei Konstanthaltung von pH 9 mit gesättigter Ca(OH)_2 -Lösung
 Laugenkonzentration: 22.9 mmol/l Ca(OH)_2
 $T=25^\circ\text{C}$, $c(\text{Ca})^0=1.036$ mmol/l , $c(\text{P})^0=0.256$ mmol/l

Versuch Nr.	1	2	3	4
Ca(OH)_2 Dos.	mmol/l 1.526	mmol/l 1.192	mmol/l 0.914	mmol/l 0.819
$c(\text{Ca})_{\text{gesamt}}$	2.562	2.228	1.950	1.855
$c(\text{Ca})_{\text{end}}$	0.462	0.932	1.175	1.360
$c(\text{P})_{\text{end}}$	0.087	0.066	0.052	0.052
$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	12.43	6.82	3.80	2.43
$\Delta\text{Ca}_{\text{Calcit}}^{1)}$	1.762	0.916	0.367	0.087
1) berechnet unter der Annahme, daß das ausgefallene Calciumphosphat die Stöchiometrie $\text{Ca}/\text{P}=2.00$ hat				

Die erste Einstellung des KAW auf pH 9 erforderte 0.690 mmol/l Ca(OH)_2 . Die nach der Impfkristallzugabe verbrauchte Menge an Ca(OH)_2 zur Konstanthaltung des pH-Werts nahm von Versuch zu Versuch ab. Außerdem nimmt die End-Ca-Konzentration der Lösung mit zunehmendem Gebrauch des Calcits zu, während die End-P-Konzentration gleichermassen abnimmt, bis sie ab dem 3. Versuch einen konstanten Wert von 0.052 mmol/l P erreicht.

Um einen Anhaltspunkt für die abgeschiedene Menge Calcit zu erhalten,

wurde wie in Kapitel 8.1.3 beschrieben von der Annahme ausgegangen, daß sich ein carbonathaltiges Calciumphosphat der maximalen Stöchiometrie $\text{Ca/P}=2$ abscheidet und die verbleibende Ca-Elimination der Calcitabscheidung entspricht (letzte Zeile Tabelle 17). Der Befund würde bei Annahme einer anderen Calciumphosphatstöchiometrie nicht grundsätzlich anders sein: es scheidet sich zunehmend weniger Calciumcarbonat ab. Man kommt so zu der Schlußfolgerung, daß bei mehrfacher Verwendung der Calcitimpfkristalle die fortschreitende Belegung der Calcitoberfläche mit Calciumphosphat die Calcitabscheidung zugunsten der Calciumphosphatabscheidung zurückdrängt -letztere wird besser. Allerdings entspricht der vierfache Einsatz des Calcits vermutlich noch nicht dem stationären Zustand, der in einer kontinuierlich betriebenen Apparatur erreicht werden kann. Die Ergebnisse zeigen aber die Tendenz auf, daß mit Calcitimpfkristallen unter Konstanthaltung erhöhter pH-Werte mit Ca(OH)_2 eine gute P-Elimination erzielt wird, die den Anforderungen der P-Endkonzentration $<1 \text{ mg/l P}$ für Abläufe aus Kläranlagen gerecht werden könnte. Daher wurden Untersuchungen in einem kontinuierlich betriebenen Modellreaktor durchgeführt.

9.3 Versuche in einem kontinuierlich betriebenen Modellreaktor mit künstlich hergestelltem Abwasser

9.3.1 Durchführung der Versuche

Die Versuche wurden in einer Durchlaufapparatur, bestehend aus einem Rührreaktor mit integriertem Absetzteil durchgeführt. Das Volumen des Reaktionsteils betrug 1300 ml, das Absetzteil hatte ein Volumen von 300 ml. Das Verfahrensschema der Versuchsanordnung ist in Abbildung 24 dargestellt.

Die Reaktionstemperatur war 25°C . Der pH wurde mit Lauge auf 9.00 eingestellt und über die Dauer der Versuche mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Apparatur konstant gehalten. Als "Lauge" wurden 1 molare NaOH oder eine filtrierte gesättigte Lösung von Ca(OH)_2 (23 mmol/l Ca) eingesetzt. Als Impfkristalle wurden 300 g Calcit verwendet, was bei dem Reaktorvolumen von 1.3 l einer Konzentration von 230 mg/l entspricht. Zu verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen, über einen Membranfilter der Porenweite $0.1\mu\text{m}$ unter Ar-Druck filtriert und das Filtrat auf seine Ca- und P-Konzentration untersucht.

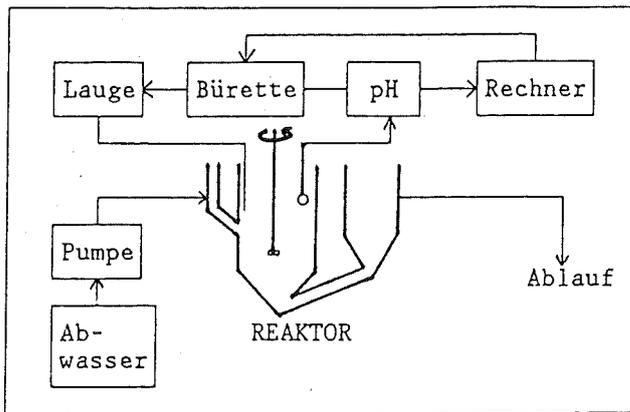


Abbildung 24: Verfahrensschema der kontinuierlich betriebenen Laborversuchsanlage

9.3.2 Der Einfluss der verwendeten Lauge

Die Ergebnisse der P-Elimination bei Verwendung von NaOH bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Lauge zur Konstanthaltung von pH 9 sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Der Ablauf wies eine leichte Trübung auf, die einigen mg Substanz je Liter entspricht, und die bei größeren Durchlaufgeschwindigkeiten zunahm. Beim Drosseln der Pumpe ging die Trübung im Verlauf von mehreren Tagen etwas zurück. Zur Kontrolle, ob die Trübung auf eine spontane Kristallisation zurückgeht, wurden unfiltrierte Proben mit 10 mmol/l HNO_3 versetzt, wodurch die Trübung gelöst wurde, und anschließend die P-Konzentration bestimmt. Sie wiesen dieselben P-Konzentrationen wie die filtrierten Proben auf. Wäre die Trübung hauptsächlich Calciumphosphat, so sollte nach Lösen mit Säure die Phosphatkonzentration messbar höher sein. Aus dem Befund ergibt sich kein Hinweis auf eine Calciumphosphatabscheidung in der freien Lösung. Diese wäre wegen der schlechten Absetzbarkeit feiner Partikel ein Nachteil, ja könnte sogar die Grenze des praktisch erreichbaren Eliminationsgrades bestimmen. Vermutlich besteht die Trübung aus ausgetragenen Feinanteilen des Impfmaterials.

Tabelle 18: Der Einfluss der verwendeten Lauge auf die P-Elimination mit 230 g/l Calcitimpfkristallen aus KAW

T=25°C , pH=9.00 , c(Ca)⁰=1.092 mmol/l,

c(P)⁰=0.265 mmol/l , c(tCO₃)⁰=4.89 mmol/l

Reaktionsvolumen=1.3 l , Volumen d. Absetzteils=0.3 l

1 mol/l NaOH						
Durchfluss	Zeit h	Ca mmol/l	P mmol/l	ΔCa/ΔP	Lauge ml/h	mmol/l KAW
0.351/h	65	0.847	0.116	1.64	0.6	1.71
	113	0.853	0.112	1.56		
0.7 l/h	42	0.865	0.121	1.58	1.1	1.57
	113	0.860	0.127	1.68		
0.023 mol/l Ca(OH) ₂						
Durchfluss	Zeit h	Ca mmol/l	P mmol/l	ΔCa/ΔP	Lauge ml/h	mmol/l KAW
0.7 l/h	106	1.35	0.034	2.01	22	0.723
	146	1.34	0.033	2.04		
	152	1.35	0.034	2.01		
1.5 l/h	20	1.35	0.033	1.66	42	0.644
	44	1.44	0.033	1.28		
	96	1.40	0.032	1.45		

Um den Verbrauch an Lauge während der Fällung bei verschiedenen Verweilzeiten vergleichen zu können, wurde der Laugenverbrauch von ml/h in mmol/l umgerechnet, und dann durch Division durch den Durchsatz der Laugenverbrauch in mmol/l KAW errechnet. Mit abnehmender Durchflussgeschwindigkeit erhöht sich der Laugenverbrauch, vermutlich weil durch die längere Aufenthaltszeit im Reaktor CO₂ aus der Atmosphäre in der Reaktionslösung absorbiert wird, das zusätzlich neutralisiert werden muß.

In den Versuchen mit NaOH als Lauge zur Konstanthaltung des pH-Werts von 9 wurde bei einem Durchsatz von 0.35 l/h KAW eine End-Ca-Konzentration von ca. 0.85 mmol/l, bei 0.70 l/h 0.86 mmol/l Ca erreicht. Die End-P-Konzentration stieg von ca. 0.114 mmol/l bei einem Durchsatz von 0.35 l/h auf ca. 0.127 mmol/l P bei 0.70 l/h KAW an. Das stöchiometrische Verhältnis ΔCa/ΔP ist nahezu unabhängig von dem Durchsatz und mit ΔCa/ΔP≈1.6 im Bereich von TCP und HAP.

In den Versuchen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Lauge wurde eine wesentlich bessere P-Elimination erreicht, die Restkonzentration war mit 0.033 mmol/l P um mehr als den Faktor 3 gesunken. Dies ist auf die Zufuhr von Ca-Ionen zurückzuführen, wodurch in der Reaktionslösung die Ca-Konzentration sogar über die der Ausgangskonzentration im zugeführten Abwasser anstieg, z.B. von 1.09 mmol/l Ca auf z.B. 1.35 mmol/l Ca bei einem Durchsatz von 0.7 l/h. Bemerkenswert ist, daß eine Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit von 0.7 l/h auf 1.5 l/h keine meßbare Verminderung der P-Elimination zur Folge hatte. Nur das Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ ist von der Durchflusgeschwindigkeit abhängig, und zwar nimmt es ab, wenn diese höher ist. Die Veränderung ist aber nicht von einer Größe, die es zuläßt, etwas über die Abscheidung von Calciumcarbonat auszusagen. Es kann aber auf keinen Fall viel Calciumcarbonat ausgefallen sein.

Bei dem Versuch mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Lauge wurde bei einer Verdoppelung der Reaktionszeit keine Veränderung der P-Elimination bewirkt, d.h. einen Effekt, wie er bei Erreichen eines Löslichkeitsgleichgewichts auftritt. Nimmt man dies als zutreffend an, so folgt, daß eine weitere P-Elimination nur noch durch eine Erhöhung des pH-Werts erreicht werden kann.

Diese Ergebnisse sind von erheblicher Bedeutung für die impfkristall-induzierte P-Elimination. Bisher wurde Carbonat als ein Fremdion betrachtet, das vor der P-Elimination entfernt werden muß, weil es die Phosphatelimination verlangsamt. Ein Zusatz von Calcit erschien dabei kontraproduktiv, weil entweder die Carbonatkonzentration durch Auflösung steigt, oder Calcium durch Abscheidung von Calcit verloren geht. Eine Verminderung der Abscheidegeschwindigkeit des Phosphats kann zwar nicht vermieden werden, aber der Ca-Verlust ist offenbar unbedeutend. Eine hohe Ca-Konzentration ist aber, wie der Vergleich von NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Lauge lehrt, von großer Bedeutung. Die Konzentration des Calciums in Abwässern ist fast immer kleiner als die des Carbonats, es könnte alles Calcium als Calciumcarbonat ausfallen, was die Abscheidung von Calciumphosphat völlig verhindern würde. Daß sich bei Verwendung von Calcit als Impfkristall so günstige Verhältnisse einstellen, ist eine Überraschung.

9.3.3 Der Einfluss des pH-Werts

Um die P-Elimination in diesen Versuchen auch bei höheren Durchflußgeschwindigkeiten (1 bzw. 2 l/h) untersuchen zu können, wurde das Volumen des Absetzteils des in Kapitel 9.3.1 beschriebenen Reaktors auf 1 l erhöht. Außerdem wurden 600 g Calcitimpfkristalle verwendet, was bei dem Reaktorvolumen von 1.3 l einer Impfkristallkonzentration von 460 g/l entspricht. Als Lauge wurde 1 molare NaOH zur Einstellung und Konstanthaltung der pH-Werte verwendet. Im Übrigen erfolgte die Versuchsdurchführung wie in Kapitel 9.3.1 beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Der Einfluss des Fällungs-pH-Werts auf die P-Elimination mit 460 g/l Calcitimpfkristallen aus KAW
 $T=25^{\circ}\text{C}$, $c(\text{Ca})^0=1.08 \text{ mmol/l}$
 $c(\text{P})^0=0.256 \text{ mmol/l}$, $c(\text{tCO}_3)^0=4.89 \text{ mmol/l}$
 Reaktionsvolumen=1.3 l , Volumen des Absetzteils=1.0 l

pH	Durchfluss	Zeit h	Ca mmol/l	P mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	Lauge (1M NaOH) ml/h	mmol/l KAW
9.00	1 l/h	114	0.880	0.128	1.56	1.8	1.8
		136	0.879	0.128	1.57		
		159	0.880	0.127	1.55		
	2 l/h	16	0.874	0.128	1.61	3.4	1.7
		40	0.881	0.128	1.56		
		48	0.879	0.128	1.57		
10.00	1 l/h	21	0.643	0.028	1.92	4.9	4.9
		115	0.653	0.028	1.87		
		129	0.658	0.029	1.86		
	2 l/h	21	0.641	0.035	1.93	9.9	4.95
		48	0.640	0.029	1.92		
		119	0.639	0.028	1.93		

Bei pH 9.00 betragen die Ablaufkonzentrationen ca. 0.88 mmol/l Ca und 0.128 mmol/l P, d.h. es wurden praktisch die gleichen Ergebnisse erreicht, wie in den zuvor beschriebenen Experimenten. Die Verdopplung der Durchflussgeschwindigkeit verändert die Ablaufkonzentrationen und das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}\approx 1.6$ nicht.

Bei einem pH-Wert von 10.00 betragen die Ablaufkonzentrationen ca. 0.65 mmol/l Ca und ca. 0.03 mmol/l P, die ebenfalls unabhängig von der Durchflussgeschwindigkeit waren. Bei pH 10 ist das stöchiometrische Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}=1.9$ höher als in den Versuchen bei pH 9. Es läßt sich nicht sagen, ob das auf die Abscheidung oder Mehrabscheidung von Calciumcarbonat zurückzuführen ist, weil wegen des Kontaktes mit der Atmosphäre keine Carbonatbilanz gemacht werden kann und weil die abgeschiedene Substanz selbst auf dem großen Überschuß des Impfmateri- als nur einen mengenmäßig nicht ins Gewicht fallenden Überzug bildet.

Eine Erhöhung des pH-Werts bewirkt eine wesentliche Verbesserung der P-Elimination, wenn NaOH als Lauge zur Einstellung des pH verwendet wird. Versuche mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden nicht mehr angeführt, da kein Zweifel besteht, daß damit bei gleichem pH eine bessere Phosphatelimination erreichbar oder ein niedrigerer pH für gleiche Phosphatelimination ausreichend sein muß.

10. Versuche in einem Modellreaktor mit Abwasser der Kläranlage des Kernforschungszentrums Karlsruhe

10.1 Durchführung der Versuche

Die Versuche wurden mit dem biologisch geklärtem Abwasser des Kernforschungszentrums Karlsruhe und in einem etwas größeren Maßstab als die vorhergehend beschriebenen Experimente durchgeführt. Dieses wurde aus der Kläranlage in zwei Vorratstanks von je 10 m³ Inhalt gepumpt, die nach Absinken auf 50% Füllstand wieder gefüllt wurden. Die Analysenmittelwerte des Abwassers sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Mittlere Analysenwerte von biologisch vorgeklärtem Abwasser des Kernforschungszentrums Karlsruhe.

Na ⁺	3.50 mmol/l
Ca ⁺	2.00 mmol/l
Mg ⁺	0.50 mmol/l
Cl ⁻	2.50 mmol/l
NO ₃ ⁻	1.25 mmol/l
SO ₄ ²⁻	0.80 mmol/l
tCO ₃	2-4 mmol/l
tPO ₄	0.1-0.3 mmol/l
DOC	30 mg/l C
Trübung	40-100 TE/F
pH	7.2-8.0

Der Trübung unterlag starken Schwankungen und überstieg zeitweise 100 Formazineinheiten. Das Zwischenspeichern des Abwassers hatte erhebliche Schwankungen der Phosphat- und Carbonatkonzentrationen zur Folge, die auf Adsorption auf den organischen Trübstoffen, auf langsame, spontane Abscheidung von Calciumcarbonat oder Calciumphosphat und auf Ausgasen von Carbonat zurückzuführen sind. Diese Vorgänge wiederum bewirken eine Veränderung des pH-Werts des Abwassers.

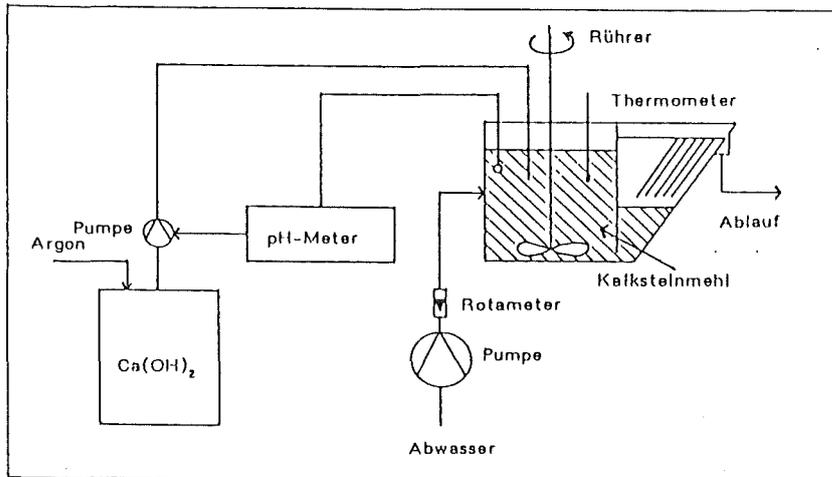


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur P-Elimination aus Abwasser mit Kalksteinmehlimpfkristallen

-Versuchsanlage

Es wurde eine von früheren Versuchen vorhandene Plexiglasapparatur verwendet, die in Abbildung 25 schematisch dargestellt ist. Das gesamte Reaktorvolumen betrug 47 l. Durch eine Trennwand war der Reaktor in einen Reaktionsteil von 30 l Inhalt und einen Absetzteil von 17 l Inhalt unterteilt. In das Absetzteil des Reaktors waren fünf Platten eingebaut, um die Sedimentation der Impfkristalle zu verbessern und Durchflussgeschwindigkeiten bis zu 60 l/h zu ermöglichen.

In dem Reaktor wurden 15 kg Kalksteinmehl, das vom Wasserwerk Langenau (Ulm) freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, vorgelegt. Das Kalksteinmehl besaß eine spezifische Oberfläche von $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$, die mittlere Teilchengröße betrug $6 \mu\text{m}$, bezogen auf die Anzahl der Partikel, bzw. $30 \mu\text{m}$, bezogen auf die Volumina der Partikel. Das Röntgenspektrum war gut ausgeprägt und entsprach dem von Calcit.

Das Abwasser wurde seitlich in den Reaktionsteil des Reaktors geleitet und bei einer Rührgeschwindigkeit von 250 Umdrehungen/min mit der Impfkristallsuspension vermischt. Der pH-Wert wurde über eine pH-Elektrode mit einem Dulcometer (Chemie und Filter GmbH, PHS212F1) gemessen. Dieses regelte entsprechend der Abweichung vom eingestellten pH-Wert die Ca(OH)_2 -Dosierung mit einer CFG-Pumpe (ProMinent A 1002).

- Ca(OH)_2 -Lauge

Die klare Ca(OH)_2 -Lauge wurde wie folgt hergestellt: zu 50 l entsalztem Wasser wurden 6 ml 1 molare HCl zugegeben und ca. 30 min gerührt, während ein Argonstrom durch die Lösung geleitet wurde, um Carbonat in Form von CO_2 auszublasen. Anschließend wurden zuerst 1 mol $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und dann 2 mol NaOH unter schnellem Rühren und fortwährendem Einleiten von Argon gelöst. Die hergestellte Lauge entsprach somit einer Lösung von 20 mmol/l Ca(OH)_2 mit 40 mmol/l NaCl. Sie wurde während der Versuche unter Argonatmosphäre gelagert. Diese Herstellungsweise der Ca(OH)_2 -Lösung erspart die mühsame Filtration großer Mengen gesättigter Ca(OH)_2 -Suspensionen.

- Versuchsdurchführung

Täglich wurden Proben des Zulaufs und des Ablaufs entnommen, der pH-Wert gemessen und ein Teil der Proben sofort über Membranfilter der Porengröße 0.1 μm unter Argondruck filtriert. In den Filtraten wurden die Ca-, Mg- und P-Konzentrationen bestimmt. Außerdem wurde von unfiltrierten Proben die P-Konzentration nach Zugabe von 1 mol HNO_3 zu 5 ml Probe analysiert, um nicht sedimentiertes Phosphat zu lösen. Ferner wurden die Carbonatkonzentrationen des Zulaufs und des Ablaufs bestimmt. Dazu wurden 100 ml der filtrierten Probe mit 0.1 molarer HCl auf pH 4.3 titriert. Aus dem Anfangs-pH-Wert der filtrierten Probe, dem End-pH-Wert nach der Titration, dem Verbrauch an HCl, den Abwasseranalysendaten und der Temperatur wurde mit dem Rechenprogramm WASAN (Anhang B) die Carbonatgesamtkonzentration $c(\text{tCO}_3)$ der filtrierten Probe berechnet. Anschließend wurde aus der pH-Differenz zwischen unfiltrierter und filtrierter Probe mittels des Rechenprogramms die beim Filtriervorgang ausgegaste CO_2 -Menge ermittelt. Diese Korrektur an $c(\text{tCO}_3)$ war meistens < 0.01 mmol/l. Aus den Gesamtanalysendaten konnten dann die Sättigungsindizes des gelösten CO_2 bzgl. Luft und von Calcit mit dem Rechenprogramm berechnet werden.

Der Reaktor wurde am 04.08.1986 erstmals angefahren. Nachdem durch Ausfall der Versorgungspumpe zum Gebäude nach 4 Tagen kein Abwasser zur Verfügung stand, mußte der Versuch abgebrochen werden. Am 20.08. konnte der Reaktor ohne Erneuerung der Impfkristalle wieder in Betrieb genommen werden. Nach 23 Tagen, am 13.09., mußte der Versuch erneut bis 16.09. wegen Ausfall der Förderpumpe im Klärwerk abgeschaltet werden, und war dann bis 24.10. ohne Unterbrechung in Betrieb.

Bis 17.09. erfolgte die P-Elimination in dem offenen Reaktor, wodurch ein Austausch von CO_2 zwischen Luft und Abwasser stattfinden konnte. Dann wurde der Reaktor mit einer Platte abgedeckt, und am 25.09. wurde eine zusätzliche Abdichtung mit einer Knetmasse angebracht, um den Reaktor nahezu vollständig gegen Luft abzuschliessen.

In zusätzlichen Versuchen zur Absenkung des Ablauf-pH-Werts wurde ab 19.09. ein Teilstrom des Ablaufs in ein Reaktionsgefäß gepumpt, in dem mit einer Aquariumpumpe über eine Fritte Luft durch das Abwasser geblasen wurde. Der Ablauf aus dieser Belüftung wurde anschließend in einen Reaktor von 3 l Inhalt geleitet, in dem 200 g/l Kalksteinmehl suspendiert waren, um durch eine erhoffte Abscheidung von Calcit den pH-Wert weiter zu senken und zudem eine Nachenthärtung zu ermöglichen. Die Abläufe aus diesen Reaktoren wurden ebenfalls bzgl. ihrer Ca-, Mg-, P- und Carbonatkonzentrationen analysiert.

10.2 Ergebnisse und Diskussion der Phosphateliminationsversuche

- Betriebserfahrungen

Bei den Analysen der P-Ablaufkonzentrationen wurde eine Differenz zwischen den filtrierten und den unfiltrierten Proben festgestellt, zudem war im Ablauf stets eine erhöhte Trübung im Vergleich zum Zulauf vorhanden. Die P-Konzentrationen der unfiltrierten Proben lagen meist zwischen 1 und 2 mg/l, sie erreichten minimal 0.65 mg/l P (0.02 mmol/l) und maximal 3.5 mg/l P (0.11 mmol/l). Die Analyse der entsprechenden filtrierten Probe ergab 0.59 mg/l P (0.02 mmol/l) bis 0.85 mg/l P (0.03 mmol/l). Die erhöhte P-Konzentration der unfiltrierten Proben ist auf den Austrag von phosphathaltigen Feststoffen zurückzuführen. Zur Aufklärung der Ursache des Austrags wurde der Einfluss verschiedener Versuchsparameter auf die P-Konzentration unfiltrierter Proben quantitativ und qualitativ untersucht. Dabei zeigte sich, daß der pH-Wert und die Zulaufkonzentrationen keinen Einfluss haben. Dagegen bewirkte eine Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit auf über 30 l/h, vor allem eine Zunahme der Trübung im Zulauf, entsprechend der Menge an sehr schwer sedimentierbaren organischen Schwebstoffen, einen Anstieg der P-Konzentration der unfiltrierten Proben.

Als Ursache der erhöhten P-Konzentration des unfiltrierten Ablaufs wird eine unzureichende Dimensionierung des Absetzteils angenommen, das nur ungefähr halb so groß wie das Reaktionsbecken ist, und wird auf die Anwesenheit von organischen Schwebstoffen zurückgeführt, die andere Feststoffe, d.h. auch das Impfmateriale, mitreißen. Die Optimierung des Reaktors stellt jedoch ein verfahrenstechnisches Problem dar, das außerhalb der Zielsetzung dieser Arbeit liegt. Sollte auch in einem verbesserten Absetzteil ein Feinaustrag durch organische Schwebstoffe stattfinden, so bieten sich beispielsweise die Vorabentfernung durch Sandfiltration oder eine Nachflockung des Ablaufs an. Da die Ursachen der erhöhten P-Konzentrationen unfiltrierter Proben als nicht chemischer Natur angesehen werden, sind nachstehend die Werte der P-Konzentrationen unfiltrierter Proben nicht zusätzlich angeführt, zumal sie keine Aussagen über den Einfluss verschiedener Versuchsparameter auf die Elimination des gelösten Phosphats liefern.

Vor der weiteren Diskussion der Ergebnisse sei auf einige Eigenschaften des verwendeten Modellreaktors hingewiesen. Er wurde als kontinuierlich betriebener Rührreaktor verwendet, bei dem jedoch auch eine Rückvermischung mit dem Inhalt des Absetzteils erfolgte. Dadurch stellt sich bei Änderung von Versuchsparametern nur allmählich ein neuer stationärer Zustand ein. Bei der vorwiegend verwendeten Durchflussgeschwindigkeit von 30 l/h, entsprechend 1 Reaktionsteilvolumen pro Stunde, erforderte die Wiedereinstellung des stationären Zustands nach einer Änderung des pH-Werts viele Stunden. Die durch die variierende Füllmenge der Vorrattanks resultierenden unterschiedlichen hydrostatischen Drucke konnten durch die Pumpe nicht ganz ausgeglichen werden, wodurch sich über Nacht die Durchflussgeschwindigkeit oft veränderte. Daraus resultierten andere pH-Werte als der am Vorabend eingestellte, da die Trägheit bzw. Regelsteilheit des Dulcometers für die auftretenden starken Schwankungen nicht ausgelegt war.

- Ergebnisübersicht

Die Messdaten der ganzen Versuchszeit sind in Tabelle A13 im Anhang A zusammengestellt. In dem Zeitraum der letzten 4 Wochen der Experimente (in dem allerdings die Bedingungen zu Versuchszwecken variiert wurden), als das Impfmateriale schon ca. 4 Wochen in dem Reaktor war, sind die Mittelwerte der Hauptdaten:

	Zulauf	Ablauf
Temp. °C	19	--
pH	7.4±0.2	9.7±0.2
c(tPO ₄) mmol/l	0.28±0.02	0.014±0.006
c(tCa) mmol/l	2.0±0.1	1.8±0.1
c(tCO ₃) mmol/l	2.8±0.5	2.0±0.5

Die Phosphatelimination betrug im Mittel 95% und die mittleren Phosphatendkonzentration 0.014 mmol/l (≈ 0.4 mg/l P). Das ist ein im Vergleich mit "Nachfällanlagen" respektables Ergebnis und zeigt, daß deutlich unter 1 mg/l P liegende Endkonzentrationen erreicht werden. Der Zusatz an Ca(OH)₂ betrug im Mittel 1.0 mmol/l, das Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ war 4.4 ± 1.2 . Es wird bei dem neuen Verfahren erheblich weniger Kalk verbraucht als bei dem bekannten "low-lime-Prozeß" (≈ 5 mmol/l), und natürlich noch viel weniger als im "high-lime-Prozeß". Das Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ und die "Elimination" von Carbonat (von 2.8 auf 2.0 mmol/l im Mittel) zeigen, daß auch Calciumcarbonat ausgefallen sein muß. Das Wasser wird durch die Phosphatelimination nicht aufgehärtet, allerdings auch nicht substantiell enthärtet. Der Ablauf ist in Bezug auf Calcit noch stark übersättigt ($\text{SI} \approx 1.7$), da aber ohnehin wieder angesäuert werden muß, um abgeleitet werden zu können, sollten hieraus keine Probleme entstehen.

Das Verhältnis der erreichten Ionenaktivitätsprodukte zum Löslichkeitsprodukt ist:

	L	AP	AP/L	(AP/L) ^{1/v₁}
OCP	1.5×10^{-47}	3.9×10^{-47}	0.5	--
TCP	1.4×10^{-30}	2.8×10^{-26}	2×10^4	≈ 7
HAP	3.1×10^{-59}	7.3×10^{-45}	2×10^{14}	≈ 38

$$1) v = v(\text{Ca}) + v(\text{PO}_4) + v(\text{H}) + v(\text{OH})$$

Das Löslichkeitsprodukt des OCP ist bereits unterschritten, das von TCP und HAP noch bei weitem nicht erreicht. Eine überschlägige Berechnung ergibt, daß etwa 90% des noch vorhandenen Phosphats ausfallen müßten, um das Gleichgewicht mit TCP zu erreichen. Berücksichtigt man, daß feinverteiltetes TCP ein größeres Löslichkeitsprodukt haben muß als grobkristallines Material, so kann man sagen, daß der Ablauf der Calcit-induzierten Phosphatelimination recht nahe dem Gleichgewicht mit TCP ist.

- Der Einfluss der Carbonatkonzentration

Wie Abbildung 26 zeigt, beeinflusst die Carbonatkonzentration im Bereich 2-4 mmol/l die Elimination nicht erkennbar. Daher können nachfolgende Überlegungen ohne Rücksicht auf das bei den Versuchen unterschiedliche $t\text{CO}_3$ bleiben.

Ferner ist aus diesen Daten zu erkennen, daß das Abwasser vor der P-Elimination mit Calcit nahezu im Löslichkeitsgleichgewicht mit Calcit bzw. leicht untersättigt ist ($\text{SI}(\text{CaCO}_3) = -0.11 \pm 0.17$). Im Ablauf ist, unabhängig vom pH im Reaktor und der $t\text{CO}_3$ -Konzentration im Zulauf, der Sättigungsindex bzgl. Calcit mit 1.7 annähernd konstant.

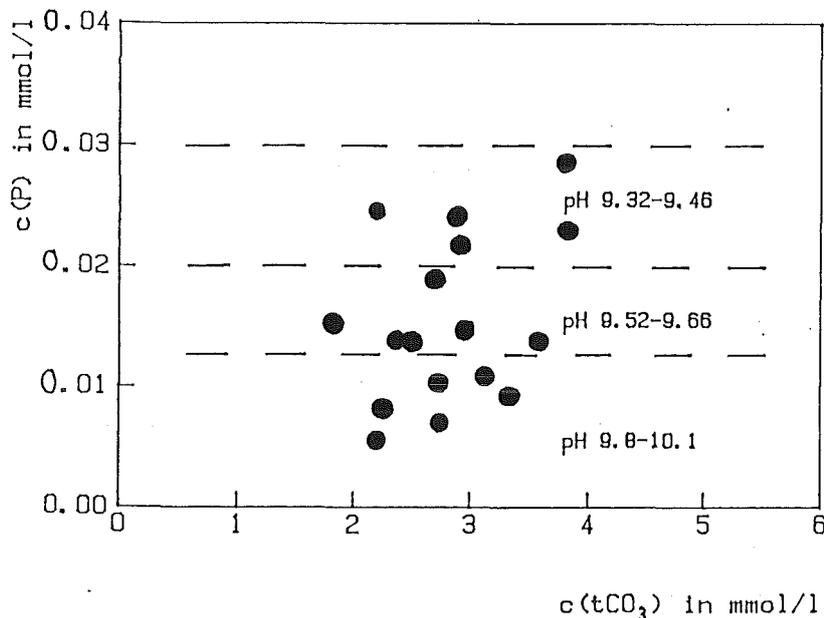


Abbildung 26: Der Einfluss der Carbonatkonzentration auf die Phosphatelimination mit Kalksteinmehl (Durchflussgeschwindigkeit 30 l/h)

- Der Einfluss der Durchflußgeschwindigkeit

Die dafür heranziehbaren Messdaten sind in Abbildung 27 eingetragen. Die Durchflussgeschwindigkeit ist offensichtlich von 30 bis 60 l/h, entsprechend Aufenthaltszeiten von 30-180 min, ohne merkbaren Einfluss auf die Phosphatelimination. Das entspricht der zuvor gemachten Schlussfolgerung, daß der Ablauf des Reaktors nahe einem Löslichkeitsgleichgewicht in Bezug auf Phosphat ist.

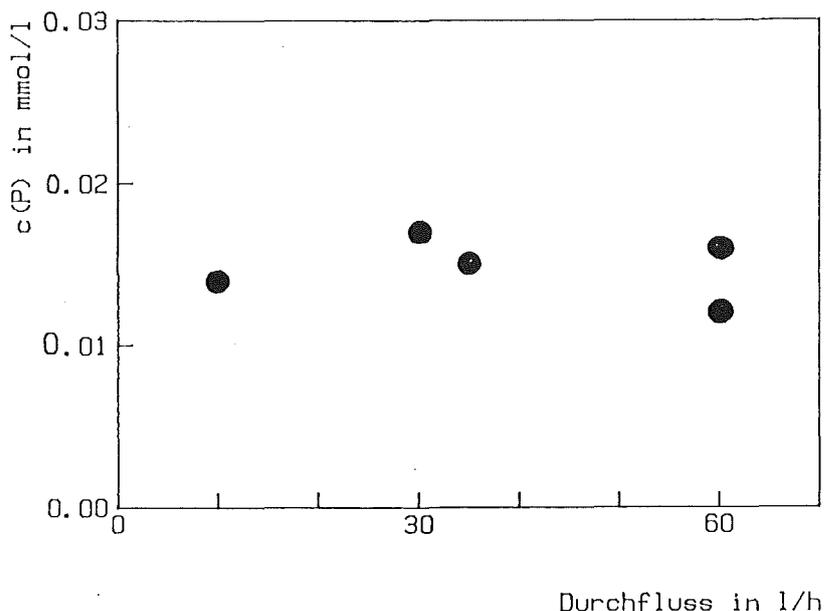


Abbildung 27: Der Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit auf die Phosphat-Elimination aus Abwasser mit Kalksteinmehl (pH 9.5-9.6)

- Der Einfluss des pH

Die Messergebnisse sind in Abbildung 28 zusammengestellt. Bei den Messpunkten um pH 9, die von den ersten Versuchen stammen (kurz nach dem Anfahren des Reaktors), lagen noch keine praktischen Erfahrungen über die Trägheit des Reaktors vor, woraus die große Streuung der ermittelten P-Konzentrationen resultiert. Wie aus Abbildung 28 zu ersehen und ohnehin zu erwarten ist, nimmt die P-Konzentration im Ablauf mit zunehmendem pH-Wert ab. Die geforderte Ablaufkonzentration von 1 mg/l P, entsprechend 0.033 mmol/l P, kann bei pH 9-9.1 erreicht werden. Bei Verwendung der schlechtesten Meßergebnisse zur Abschätzung der erreichbaren End-P-Konzentrationen wäre pH 9.2 erforderlich. Eine Ablaufkonzentration von 0.5 mg/l P (0.016 mmol/l) ist bei pH 9.7 erreichbar, 0.2 mg/l (0.007 mmol/l) können bei pH 10 unterschritten werden.

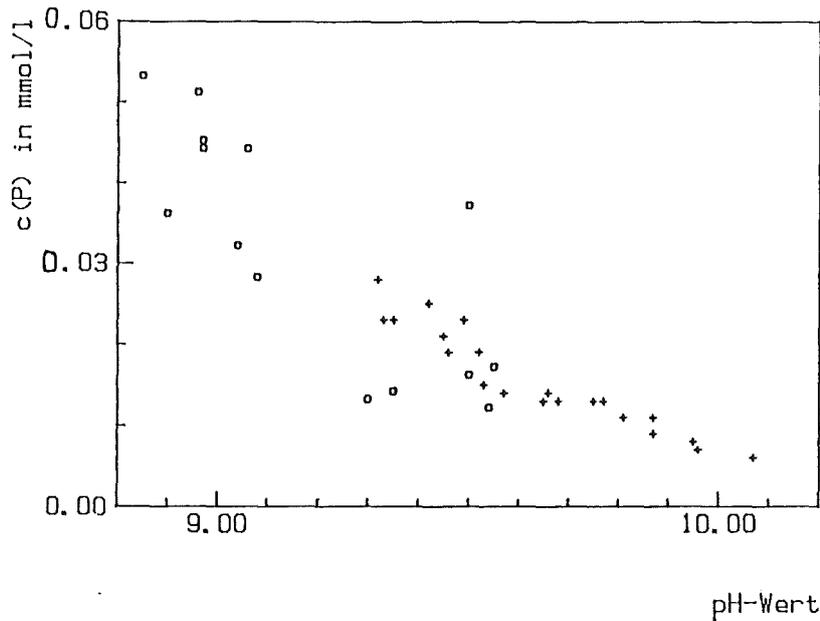


Abbildung 28: Der Einfluss des pH-Werts auf die Phosphat-Elimination aus Abwasser mit Kalksteinmehl

- Untersuchung des Impfmaterials nach Ende der Versuche

Nach Abschluß der Versuche wurde der im Reaktor befindliche Feststoff in verschiedener Hinsicht untersucht, um weitere Informationen über die abgeschiedene Phosphatphase zu gewinnen. Zusätzlich waren am 27.8. und 4.9. Proben entnommen und teiluntersucht worden.

In Abbildung A11 (Anhang A) sind die röntgenspektroskopischen Aufnahmen von Kalksteinmehlimpfkristallen und der Probe vom 24.10. vergleichend dargestellt. Beide Spektren entsprechen dem von Calcit, nur die Intensitäten der Peaks sind etwas verschieden, besonders der bei 48.6° ist wesentlich größer. Ein Vergleich der Daten für OCP und TCP anhand der "ASTM-Kartei" zeigt, daß weder OCP noch TCP an dieser Stelle eine Reflexion zeigen. Für HAP ist an dieser Stelle ein Peak der relativen Intensität 5 ($100 \times I_n / I_{n_{\max}}$) angegeben, er konnte jedoch in den Spektren des selbst hergestellten HAP nicht nachgewiesen werden, da er zu schwach ist. Intensivere benachbarte Peaks erscheinen im HAP-Spektrum bei 48.1° (rel. Intens. 17) bzw. 49.6° (rel. Intens. 39). Sie sind jedoch wenig intensiv. Es erscheint als unwahrscheinlich, daß sie eine derartige Erhöhung vor allem an dieser Stelle des Spektrums der Kalksteinmehlprobe bewirken könnten, zumal sie sich durch Übereinanderlegen der Spektren deutlich von dem des Kalksteinmehls unterscheiden lassen sollten. In der Probe vom 24.10. konnten also keine Peaks von Calciumphosphatphasen entdeckt werden. Da das Impfmateriale nach Ende des

Versuchs doch ca. 2% P aufgenommen hatte (siehe nachstehend), bleibt nur die Schlussfolgerung, daß auch in diesem Versuch innerhalb von 2 Monaten keine Umwandlung in ein kristallines Produkt erfolgt. Die Röntgenspektren der Proben vom 27.08. und 04.09. sind mit denen aus Abbildung A11 identisch und wurden daher nicht zusätzlich abgebildet.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von unbehandeltem Kalksteinmehl und der Probe vom 24.10. sind in den Abbildungen 29 und 30 dargestellt (Proben vom 27.8. und 4.9. siehe Abbildungen A14 und A15, Anhang A).

Das frische Material (Abbildung 29) ist kantig und von sehr unterschiedlicher Partikelgröße. Es zeigt nicht die typische Morphologie des Calcits, was angesichts der Herkunft und den Mahlprozessen verständlich ist. Es weist, abgesehen von Kanten, die durch das Mahlen entstanden sein können, relativ glatte Oberflächen auf. Die Probe vom 24.10. (Abbildung 30) zeigt von amorphem Material bedeckte Oberflächen.

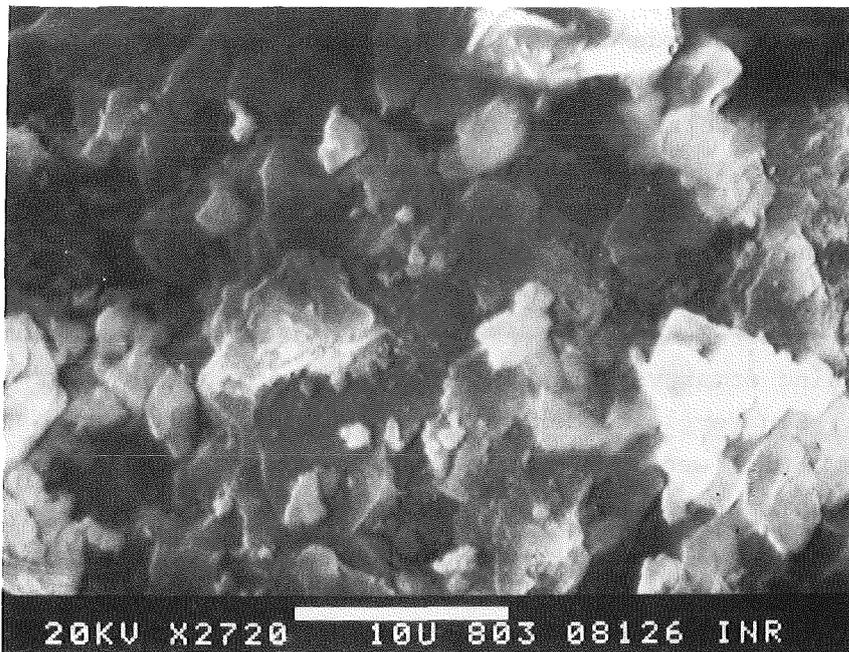


Abbildung 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandeltem Kalksteinmehl.

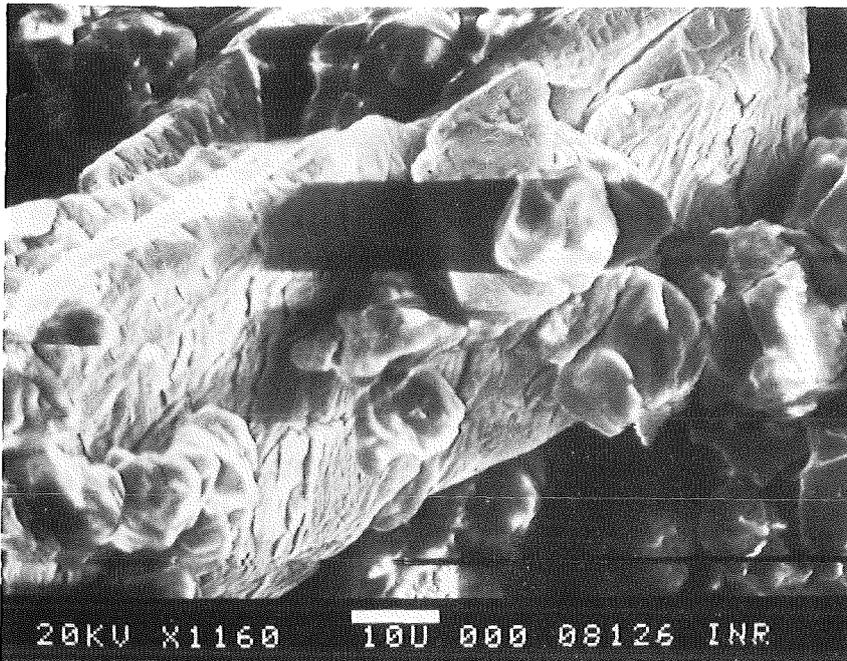


Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Kalksteinmehls zur Phosphatelimination nach 2-monatigem Einsatz

In der Probe vom 4.9. war ein typischer Calcitkristall zu sehen, der nicht erkennbar mit dem Impfmateriäl verbunden war. Man gewinnt aus den Aufnahmen den Eindruck, daß das Phosphat sich auf dem Impfmateriäl abscheidet, wogegen zumindest in einem Fall sich ein Hinweis ergibt, daß Calcit in Form von feinen weißen Nadeln, die sogar mit bloßem Auge erkennbar waren, auch in der freien Lösung auskristallisiert. Der Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt ferner, daß im Verlauf der Versuche die Partikelgröße ansteigt. Dazu können zwei Effekte beitragen: Das Auswaschen des Feinanteils und das Aufwachsen des Calciumphosphats.

Die Analysendaten des Kalksteinmehls sowie der zu verschiedenen Zeiten aus dem Reaktor entnommenen Proben sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Die Summe der gemessenen Ca-, P- und C-Gehalte entspricht ungefähr 520 mg/g. Durch Umrechnung von P in PO_4 und C in CO_3 resultiert eine Gesamtmasse zwischen 999 mg und 1030 mg/g. Das bedeutet, daß keine wesentlichen Mengen anderer Stoffe (z.B. organische Stoffe) mit abgetrennt wurden.

Tabelle 21: Analyse des Kalksteinmehls nach verschiedenen Einsatzzeiten

Analyse	frisches Material	Probe vom:		
		27.08.	04.09.	24.10.
Ca in mg/g	404	396	396	383
P in mg/g	0	5	6	17
C in mg/g	119	118	123	113
Summe: mg/g	523	519	525	513
O aus CO ₃ u.	476	472	492	452
O aus PO ₄	0	10	13	36
Summe: mg/g	999	1001	1030	1001
Spez. Oberf. in m ² /g	0.6	3.9	4.0	9.4

Die IR-Spektren von Kalksteinmehl, Hydroxylapatit und dem nach ca. 2 Monaten behandelten Impfmateriale sind in Abbildung A12 (Anhang A) abgebildet. Die Spektren von OCP, TCP und HAP unterscheiden sich nur in der Feinstruktur, z.B. bei 1100 cm⁻¹ und 600 cm⁻¹, daher ist nur das von HAP stellvertretend dargestellt. Die Intensitäten und Breiten der Kalksteinmehlbanden sind nach dem 2-monatigen Einsatz stark zurückgegangen. Gleichzeitig ist eine schwache Bande bei ca. 1100 cm⁻¹ aufgetaucht, die Calciumphosphat zugeordnet werden könnte. Auch läßt sich bei 600 cm⁻¹ eine schwache Calciumphosphatbande ausmachen. Eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Calciumphosphatphase anhand des IR-Spektrums ist jedoch nicht möglich.

Der Phosphatgehalt des Feststoffs nach Versuchsende betrug 1.7%. Aus den ca. 45 m³ insgesamt behandeltem Abwasser wurden im Mittel ca. 0.26 mmol/l P abgeschieden, also etwa 360 g P. Da 15 kg Kalksteinmehl eingesetzt worden waren, errechnete sich ein P-Gehalt von 2.3%. Der Messwert liegt also in der richtigen Größenordnung. Berechnet man die abgeschiedene Stoffmenge unter der Annahme, daß die Stöchiometrie von TCP bzw. Calcit vorliegt, so ergibt sich ein Zuwachs von 4 kg während der Versuchszeit oder 0.1 kg je m³ Abwasser.

10.3 Versuche zur nachgeschalteten "Recarbonisierung"

Unter "Recarbonisierung" versteht man in der Wassertechnologie die Einleitung von CO_2 zur Herabsetzung des pH. Das ist bei dem hier vorge-tragenen Verfahren erforderlich, weil Abwasser mit $\text{pH} > 8.5$ nicht in Gewässer abgeleitet werden darf.

Für die Versuche wurde ein Teilstrom des Reaktorablaufs belüftet (vgl. Kapitel 10.1). Wie die Analysendaten in Tabelle 22 zeigen, wird mit Luft nur eine unerhebliche pH-Absenkung erreicht, allerdings ergab die verwendete Apparatur keinen besonders effektiven Stoffaustausch. Die Messwerte zeigen eine Zunahme der Phosphatkonzentration durch die Belüftung, was auf ein Rücklösen an mitgerissenem Feststoff in diesen Versuchen zurückgehen dürfte. Man kann das als weiteren Hinweis werten, daß in dem Eliminationsreaktor ein Zustand nahe einem Gleichgewicht erreicht wurde.

Tabelle 22: Ergebnisse der Belüftung vom Ablauf der P-Elimination aus Abwasser zur pH-Wertabsenkung
Belüftungszeit=45min

Datum	A B L A U F nach P-Elimination					A B L A U F nach BELÜFTUNG				
	pH	P mmol/l	tCO_3 mmol/l	SI(CO_2)	SI(CaCO_3)	pH	P mmol/l	tCO_3 mmol/l	SI(CO_2)	SI(CaCO_3)
22.09.	9.65	0.013	2.06	-1.26	1.78	8.93	0.025	2.57	-0.31	1.33
23.09.	9.46	0.019	2.47	-0.93	1.75	8.91	0.034	2.84	-0.27	1.40
24.09.	9.32	0.028	3.27	-0.66	1.77	9.05	0.030	3.54	-0.31	1.60
26.09.	9.35	0.023	3.40	-0.66	1.78	9.23	0.022	3.41	-0.54	1.72
29.09.	9.52	0.019	2.12	-1.09	1.69	9.28	0.021	2.32	-0.76	1.56
01.10.	9.77	0.013	1.74	-1.51	1.75	9.51	0.014	1.96	-1.13	1.65
06.10.	9.45	0.021	2.25	-1.00	1.70	9.25	0.022	2.42	-0.71	1.58
13.10.	9.49	0.023	2.08	-1.05	1.66	9.19	0.025	2.28	-0.68	1.50
15.10.	9.68	0.013	1.89	-1.34	1.74	9.27	0.018	2.21	-0.76	1.52
17.10.	9.81	0.011	2.02	-1.47	1.81	9.12	0.023	2.58	-0.50	1.43
20.10.	9.95	0.008	1.45	-1.83	1.76	9.28	0.015	1.91	-0.84	1.46
21.10.	10.07	0.006	1.32	-2.05	1.77	9.35	0.012	1.79	-0.94	1.48

In den Versuchen zur weiteren pH-Wertabsenkung durch Fällung von Calcit in einem an die Belüftung nachgeschalteten Reaktor mit Kalksteinmehl-impfkristallen konnte eine weitere Erniedrigung des pH-Werts um maximal 0.1 pH erzielt werden. Offenbar findet nahezu keine Calcitkristallisation statt, sonst müßten pH-Werte unter 8 erreicht werden. Man kann das mit der noch vorhandenen Rest-P-Konzentration im Ablauf der Belüftung in Beziehung bringen, da Phosphate die Calcitkristallisation inhibieren. Die Möglichkeit der pH-Werterniedrigung durch Calcitfällung soll aus diesen Ergebnissen jedoch nicht ausgeschlossen werden, da nach Beseitigung des Feinaustrags aus dem P-Eliminationsreaktor kein Phosphat mehr zur Rücklösung vorhanden ist und dann vor allem bei niedrigen End-P-Konzentrationen von 0.5-0.2 mg/l P eine relevante Kristallisation von Calcit mit der damit verbundenen pH-Wertabsenkung stattfinden könnte.

11. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse über die P-Elimination durch Abscheidung

Die Untersuchungen zur Calciumphosphatabscheidung in Abwesenheit von Fremdionen ergaben, daß sowohl durch HAP- als auch durch mit leicht löslichen Phosphaten verunreinigte TCP-Impfkristalle bei Impfkristallkonzentrationen bis 1 g/l gute P-Eliminationen erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, daß ein amorphes Calciumphosphat abgeschieden wird. Sein stöchiometrisches Verhältnis $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ nimmt mit zunehmendem pH-Wert zu, seine Löslichkeit gleichermaßen ab. Mg und Carbonat wirken als Inhibitoren auf die Calciumphosphatabscheidung, wobei eine stärker inhibierende Wirkung von Carbonat ausgeht. In Versuchen zur P-Elimination aus KAW mit 10 g/l TCP-Impfkristallen bei pH 8 haben ergeben, daß unter diesen Reaktionsbedingungen keine technisch aussichtsreiche P-Elimination aus Abwasser erzielt wird.

Die Untersuchungen zur Vorabentfernung von Carbonat durch Kristallisation mit Calciumcarbonatimpfkristallen bei erhöhten pH-Werten ergaben, daß Calciumcarbonate bei hohen Impfkristallkonzentrationen ebenfalls die Calciumphosphatabscheidung zu initiieren vermögen. Dabei muß nicht reines Calcit eingesetzt werden, sondern es genügt bereits die Verwendung eines gemahlten Kalksteinmehles.

Als ein wesentliches Ergebnis der Versuche wird angesehen, daß die Abscheidung auf der Oberfläche des Impfmaterials erfolgt und eine visuell vollständige Bedeckung erreicht wird. Das muß zur Folge haben, daß die Natur des Impfmaterials nur anfänglich von Bedeutung ist, daß aber nach "Bedeckung" nur noch das inzwischen abgeschiedene Calciumphosphat für die weitere Abscheidung bestimmend ist. Die anfängliche Bedeutung besteht darin, daß überhaupt eine Abscheidung auf der Oberfläche erfolgt. Dieses Bild der Vorgänge wird z.B. dadurch deutlich, daß sich bei mehrfachem Einsatz von HAP-Impfmateriale eine asymptotische Verringerung und bei Calcit eine asymptotische Zunahme der Calciumphosphatabscheidung ergibt. Versuche mit hohen Impfkristallkonzentrationen und geringer Phosphatabscheidung ergeben deshalb kein zutreffendes Bild für die Verhältnisse beim langandauernden Einsatz eines Impfmaterials in technischen Reaktoren.

Die Versuche mit reinen Calcitimpfkristallen aus künstlich hergestelltem Abwasser (KAW) ergaben, daß für eine relevante P-End-

konzentration Calcium während der P-Elimination zugeführt werden muß. Dies kann durch Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Lauge erreicht werden. Die erreichten End-P-Konzentrationen sind bei den verwendeten hohen Impfkristallkonzentrationen nur noch von der Art der verwendeten Lauge und dem pH-Wert, aber nicht von der Reaktionszeit im Bereich 30-180 min bzw. der Durchflussgeschwindigkeit abhängig. Die Ergebnisse der Versuche lassen vermuten, daß unter diesen Reaktionsbedingungen sehr schnell ein Gleichgewicht mit der sich abscheidenden Phase erreicht wird. Die Versuche zur P-Elimination mit Kalksteinmehlimpfkristallen aus biologisch vorgeklärtem Abwasser ergaben unabhängig von der Reaktionszeit eine konstante End-P-Konzentration, wie wenn ein Löslichkeitsgleichgewicht des ausgefallenen amorphen Calciumphosphats erreicht würde. Ein weiterer Hinweis dafür ist, daß nach der Absenkung des pH-Werts durch Belüften eine Erhöhung der P-Konzentration durch Rücklösen des Feinaustrags an phosphathaltigen Impfkristallen erfolgte.

Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die Zunahme der spezifischen Oberfläche der Impfkristalle weisen auf die Abscheidung eines amorphen Produkts hin, das sich nicht, zumindest nicht an der Oberfläche, in ein Calciumphosphat kristalliner Struktur umwandelt. Eine Identifizierung anhand von IR-Spektren war ebenfalls nicht möglich.

Die Röntgenspektren und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie die hohen Werte des stöchiometrischen Verhältnisses der entstehenden Phase $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P} > 2.0$ zeigten, daß auch eine Abscheidung von Calcit stattfindet. Die Übersättigung bzgl. Calcit im Ablauf ist unabhängig von der Anfangscarbonatkonzentration, was durch einen Sättigungsindex von 1.7-1.8 angezeigt wird. Ferner war der Sättigungsindex im Ablauf unabhängig vom pH-Wert im Reaktor.

Das hier vorgestellte Verfahren zur P-Elimination zeigt, daß keine Vorabentfernung von Carbonat notwendig ist, um relevante P-Endkonzentrationen erreichen zu können. Das Prinzip ist die Verwendung hoher Konzentrationen an Impfkristallen von kleiner Partikelgröße, d.h. es müssen genügend reaktive Zentren angeboten werden. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten, daß die leichten Impfkristalle keinem sichtbaren Abrieb unterliegen, wie er z.B. in der Literatur bei dem Einsatz von Sand als Impfkristallen beschrieben wird. Die verwendeten kleinen, leichten Partikel werden jedoch durch organische Schwebstoffe an der Sedimentation gehindert und leicht abgetragen. Daher muß für eine gute Abscheidung des Impfmateri- als

gesorgt werden, und eventuell der Zulauf durch Sandfiltration von organischen Schwebstoffen befreit werden.

Obwohl in den durchgeführten Versuchen zur Recarbonisierung keine wesentliche pH-Absenkung erreicht werden konnte, sollte es technisch doch möglich sein, die zum Erreichen von End-P-Konzentrationen $< 0.2 \text{ mg/l P}$ eingestellten hohen pH-Werte (ca. 10) durch Belüftung mit an CO_2 angereicherter Abluft zu senken. Ferner könnte durch eine Calcitkristallisation nach der Belüftung der pH-Wert weiter gesenkt und das Abwasser zudem enthärtet werden. Auch würde sich noch die simultane Belüftung und Calcitkristallisation zur Erniedrigung des Ablauf-pH-Werts anbieten. Bei allen diesen Maßnahmen muß sichergestellt sein, daß keine phosphathaltigen Impfkristalle aus dem P-Eliminationsreaktor ausgetragen werden.

Insgesamt wurden die Grundlagen für ein Verfahren erarbeitet, das als äußerst umweltfreundlich bezeichnet werden kann, da die Salzfracht des Ablaufs niedriger als die des Zulaufs ist, obwohl Ca-Ionen in Form von Ca(OH)_2 als Lauge zugeführt werden. Es unterscheidet sich von dem bekannten "high lime" und "low lime" Prozess dadurch, daß Calciumcarbonat als Impfkristalle eingesetzt wurden, die in dem Reaktor verbleiben, und daß eine klare Ca(OH)_2 -Lösung als Lauge verwendet wird. Dagegen wirkt die im "high lime" und "low lime" Prozess als Lauge zugeführte Ca(OH)_2 -Suspension gleichzeitig als Impfmateriale, und der gebildete Schlamm muß nach der P-Elimination entsorgt werden. Zudem ist der Verbrauch an Ca(OH)_2 im "low lime" und "high lime" Verfahren mit $0.2-0.4 \text{ kg/m}^3$ wesentlich höher als die in dem hier vorgestellten Verfahren benötigte Menge von ca. 0.075 kg/m^3 Abwasser.

Bei stark an Carbonat übersättigten Abwässern kann eine Einsparung an Lauge dadurch erreicht werden, daß durch Ausblasen von CO_2 eine Erhöhung des pH-Werts im Zulauf erfolgt. Die Vorabentfernung von Carbonat ist wahrscheinlich jedoch nicht notwendig. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens aus derzeitiger Sicht ist der äußerst geringe Aufwand zur Regelung der Reaktionsbedingungen, denn es ist nur eine pH-kontrollierte Laugendosierung und Rühren erforderlich. Die aus den Versuchsparametern abgeschätzte Menge von ca. $0.1 \text{ kg Produkt/m}^3$ Abwasser ist nicht nur relativ klein, sondern könnte wegen des hohen Phosphatgehalts sogar eventuell als Düngemittel weiterverwendet werden.

A N H A N G A: Tabellen und Graphiken

Tabelle A1: P-Elimination mit 0.2 g/l und 1 g/l HAP-Impfkristallen
 $I=0.01 \text{ mol/l}$, $T=20^\circ \text{ C}$, $\text{pH}=8.00$

Impfkristallkonzentration 1 g/l HAP					Impfkristallkonzentration 0.2 g/l HAP			
Zeit min	NaOH mmol/l	Ca mmol/l	P mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	NaOH mmol/l	Ca mmol/l	P mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	0.000	0.989	0.264	----	0.000	0.989	0.259	----
5	0.117	0.746	0.067	1.23	0.042	0.913	0.199	1.27
10	0.136	0.717	0.052	1.28	0.051	0.898	0.188	1.28
15	0.145	0.694	0.043	1.33	0.060	0.890	0.180	1.25
30	0.158	0.681	0.033	1.33	0.073	0.869	0.164	1.26
45	0.163	0.677	0.024	1.30	0.082	0.851	0.158	1.37
60	0.166	0.668	0.023	1.33	0.090	0.839	0.149	1.36
90	0.170	0.666	0.019	1.32	0.102	0.815	0.136	1.41
120	0.173	0.665	0.017	1.31	0.112	0.800	0.129	1.45
180	0.177	0.664	0.012	1.29	0.128	0.780	0.115	1.45
960	0.185	0.641	0.003	1.33	0.201	0.692	0.054	1.45

Tabelle A2: P-Elimination bei einem Anfangskonzentrationsverhältnis
 $\text{Ca}^0/\text{P}^0=1.9$ mit 0.2 g/l und 1g/l HAP-Impfkristallen
 $I=0.01 \text{ mol/l}$, $T=20^\circ \text{ C}$, $\text{pH}=8.00$

Impfkristallkonzentration 1 g/l HAP					Impfkristallkonzentration 0.2 g/l HAP			
Zeit min	NaOH mmol/l	Ca mmol/l	P mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	NaOH mmol/l	Ca mmol/l	P mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	0.000	0.989	0.530	----	0.000	0.995	0.516	----
5	0.232	0.591	0.217	1.27	0.056	0.888	0.435	1.32
10	0.266	0.541	0.185	1.30	0.070	0.868	0.420	1.32
15	0.286	0.505	0.163	1.32	0.080	0.859	0.409	1.27
30	0.317	0.466	0.132	1.31	0.099	0.829	0.391	1.33
45	0.334	0.440	0.115	1.32	0.113	0.808	0.378	1.36
60	0.346	0.428	0.107	1.33	0.125	0.792	0.368	1.37
90	0.360	0.410	0.091	1.32	0.146	0.761	0.348	1.39
120	0.370	0.389	0.079	1.33	0.163	0.743	0.335	1.39
180	0.383	0.381	0.069	1.32	0.192	0.715	0.312	1.37
960	0.408	0.341	0.025	1.28	0.382	0.523	0.185	1.43

Tabelle A3: Der Einfluss der Temperatur auf die P-Elimination mit
1g/l HAP-Impfkristallen
I=0.01 mol/l , pH=8.00

T=10°C					T=5°C			
Zeit min	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	ΔCa/ΔP	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	ΔCa/ΔP
0	0.000	0.262	1.002	----	0.000	0.262	0.997	----
5	0.070	0.102	0.811	1.19	0.058	0.116	0.807	1.31
10	0.087	0.083	0.774	1.27	0.074	0.100	0.788	1.29
15	0.099	0.074	0.762	1.28	0.084	0.090	0.785	1.24
30	0.116	0.061	0.733	1.34	0.102	0.073	0.759	1.26
45	0.126	0.048	0.718	1.33	0.112	0.063	0.737	1.31
60	0.133	0.043	0.713	1.32	0.119	0.056	0.728	1.31
90	0.143	0.035	0.702	1.32	0.129	0.050	0.717	1.32
120	0.152	0.030	0.690	1.34	0.136	0.043	0.707	1.33
180	0.163	0.025	0.684	1.34	0.148	0.037	0.684	1.39
960	0.226	0.013	0.642	1.45	0.194	0.019	0.622	1.55

Tabelle A4: P-Elimination bei pH 9.00 mit 0.2 g/l und
1 g/l HAP-Impfkristallen
I=0.01 mol/l , T=20° C , pH=9.00

Impfkristallkonzentration 1 g/l HAP					Impfkristallkonzentration 0.2 g/l HAP			
Zeit min	NaOH mmol/l	Ca mmol/l	P mmol/l	ΔCa/ΔP	NaOH mmol/l	Ca mmol/l	P mmol/l	ΔCa/ΔP
0	0.000	0.989	0.259	----	0.000	0.991	0.259	----
5	0.193	0.634	0.026	1.52	0.068	0.792	0.126	1.50
10	0.208	0.619	0.015	1.52	0.075	0.780	0.118	1.50
15	0.214	0.613	0.011	1.52	0.079	0.773	0.114	1.50
30	0.222	0.600	0.009	1.56	0.089	0.770	0.110	1.48
45	0.226	0.599	0.009	1.56	0.098	0.759	0.102	1.48
60	0.228	0.598	0.007	1.55	0.111	0.748	0.093	1.46
90	0.232	0.596	0.006	1.55	0.134	0.719	0.074	1.47
120	0.234	0.594	0.004	1.54	0.151	0.686	0.062	1.55
180	0.240	0.595	0.004	1.55	0.176	0.663	0.044	1.53
960	0.293	0.573	0.004	1.63	0.286	0.590	0.007	1.59

Tabelle A5: Die Phosphatkonzentrationen bei mehrfacher Verwendung von 1 g/l HAP-Impfkristallen bei verschiedenen Reaktionszeiten
 $I=0.01 \text{ mol/l}$, $\text{pH}=8.00$, $T=20^\circ\text{C}$
 $c(\text{Ca})^0=1.033 \text{ mmol/l}$, $c(\text{P})^0=0.257 \text{ mmol/l}$

Reaktionszeit								
10 min			30 min			60 min		
Nr	Ca mmol/l	P mmol/l	Nr	Ca mmol/l	P mmol/l	Nr	Ca mmol/l	P mmol/l
1	0.695	0.035	1	0.658	0.016	1	0.667	0.010
2	0.762	0.073	2	0.690	0.035	2	0.678	0.027
3	0.815	0.108	3	0.715	0.065	3	0.684	0.037
4	0.835	0.127	4	0.727	0.088	4	0.678	0.048
5	0.870	0.148	5	0.730	0.102	5	0.730	0.056
6	0.880	0.160	6	0.743	0.109	6	0.735	0.058
7	0.905	0.171	7	0.747	0.115			
8	0.920	0.175	8	0.750	0.119			
9	0.935	0.181	9	0.751	0.122			
10	0.942	0.190	10	0.765	0.125			
			11	0.778	0.127			
			12	0.774	0.129			

Tabelle A6: Der Einfluss der Magnesiumkonzentration auf die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen
 $I=0.01 \text{ mol/l}$, $\text{pH}=8.00$, $T=20^\circ\text{C}$

Zeit min	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	Mg mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	Mg mmol/l	$\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$
0	0.000	0.259	0.986	0.828	----	0.000	0.259	0.987	1.683	----
5	0.086	0.097	0.803	0.780	1.13	0.078	0.104	0.831	1.524	1.01
10	0.103	0.079	0.784	0.767	1.12	0.092	0.092	0.816	1.520	1.02
15	0.113	0.068	0.760	0.754	1.18	0.100	0.085	0.796	1.550	1.10
30	0.130	0.055	0.745	0.784	1.18	0.112	0.069	0.778	1.572	1.10
45	0.140	0.050	0.740	0.764	1.18	0.118	0.061	0.768	1.538	1.11
60	0.148	0.045	0.728	0.778	1.21	0.123	0.056	0.756	1.558	1.14
90	0.160	0.036	0.707	0.794	1.25	0.129	0.052	0.753	1.552	1.13
120	0.171	0.031	0.700	0.770	1.25	0.135	0.051	0.751	1.530	1.13
180	0.188	0.027	0.691	0.798	1.26	0.143	0.039	0.741	1.544	1.12
960	0.320	0.017	0.681	0.770	1.26	0.174	0.018	0.695	1.530	1.21

Tabelle A7: Der Einfluss der Carbonatkonzentration auf die P-Elimination mit 1 g/l HAP-Impfkristallen
I=0.01 mol/l , pH=8.00 , T=20°C

1 mmol/l NaHCO ₃					5 mmol/l NaHCO ₃				
Zeit min	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	ΔCa/ΔP	NaOH mmol/l	P mmol/l	Ca mmol/l	ΔCa/ΔP	pH
0	0.000	0.262	0.984	----	0.000	0.262	0.986	----	8.00
5	0.086	0.113	0.781	1.36	0.075	0.130	0.767	1.66	8.00
10	0.096	0.100	0.758	1.40	0.075	0.119	0.745	1.69	8.03
15	0.102	0.094	0.743	1.43	0.075	0.114	0.730	1.73	8.05
30	0.107	0.081	0.724	1.43	0.075	0.104	0.714	1.72	8.09
45	0.112	0.075	0.713	1.45	0.075	0.098	0.690	1.80	8.12
60	0.114	0.069	0.706	1.44	0.075	0.093	0.685	1.78	8.15
90	0.117	0.063	0.691	1.47	0.075	0.087	0.665	1.83	8.20
120	0.118	0.058	0.682	1.48	0.075	0.082	0.648	1.88	8.24
180	0.118	0.052	0.652	1.57	0.075	0.076	0.629	1.92	8.31
960	0.118	0.031	0.626	1.55	0.075	0.039	0.538	2.01	8.63

Tabelle A8: Der Einfluss von Sulfat auf die P-Elimination mit 0.2 g/l TCP-Impfkristallen
I=0.01 mol/l , pH=8.00 , T=20°C

1 mmol/l SO ₄				2 mmol/l SO ₄		
Zeit min	P mmol/l	Ca mmol/l	ΔCa/ΔP	P mmol/l	Ca mmol/l	ΔCa/ΔP
0	0.259	1.018	----	0.258	1.017	----
5	0.203	0.941	1.39	0.206	0.903	2.18
10	0.191	0.915	1.52	0.192	0.877	2.10
15	0.182	0.884	1.75	0.184	0.866	2.04
30	0.165	0.881	1.46	0.166	0.860	1.70
45	0.151	0.848	1.58	0.156	0.845	1.67
60	0.140	0.836	1.53	0.144	0.826	1.67
90	0.127	0.805	1.62	0.130	0.806	1.65
120	0.114	0.795	1.55	0.117	0.785	1.64
180	0.097	0.761	1.58	0.099	0.768	1.56

Tabelle A9: Der Einfluss von Sulfat auf die P-Elimination mit
1 g/l TCP-Impfkristallen
I=0.01 mol/l , pH=8.00 , T=20°C

1 mmol/l SO ₄				2 mmol/l SO ₄		
Zeit min	P mmol/l	Ca mmol/l	ΔCa/ΔP	P mmol/l	Ca mmol/l	ΔCa/ΔP
0	0.259	1.021	----	0.258	1.028	----
5	0.097	0.722	1.85	0.102	0.730	1.90
10	0.078	0.677	1.91	0.082	0.679	1.98
15	0.070	0.644	2.00	0.071	0.664	1.94
30	0.050	0.618	1.93	0.051	0.631	1.91
45	0.042	0.615	1.87	0.043	0.613	1.93
60	0.035	0.605	1.86	0.035	0.607	1.88
90	0.030	0.580	1.93	0.030	0.578	1.97
120	0.025	0.575	1.91	0.026	0.575	1.95
180	0.020	0.545	2.00	0.024	0.544	2.06

Tabelle A10: Der Einfluss von Magnesium auf die P-Elimination mit
1 g/l TCP-Impfkristallen
I=0.01 mol/l , pH=8.00 , T=20°C

0.8 mmol/l Mg					1.6 mmol/l Mg			
Zeit min	P mmol/l	Ca mmol/l	Mg mmol/l	ΔCa/ΔP	P mmol/l	Ca mmol/l	Mg mmol/l	ΔCa/ΔP
0	0.259	1.032	0.823	----	0.258	1.027	1.662	----
5	0.119	0.773	0.803	1.85	0.131	0.809	1.597	1.71
10	0.102	0.747	0.778	1.81	0.119	0.793	1.541	1.68
15	0.090	0.742	0.765	1.71	0.104	0.773	1.550	1.64
30	0.076	0.722	0.764	1.69	0.088	0.755	1.549	1.60
45	0.065	0.691	0.763	1.75	0.081	0.735	1.537	1.65
60	0.059	0.682	0.764	1.75	0.075	0.725	1.534	1.65
90	0.052	0.669	0.760	1.75	0.065	0.713	1.542	1.62
120	0.046	0.664	0.769	1.72	0.063	0.682	1.557	1.76
180	0.038	0.643	0.770	1.76	0.051	0.677	1.549	1.69

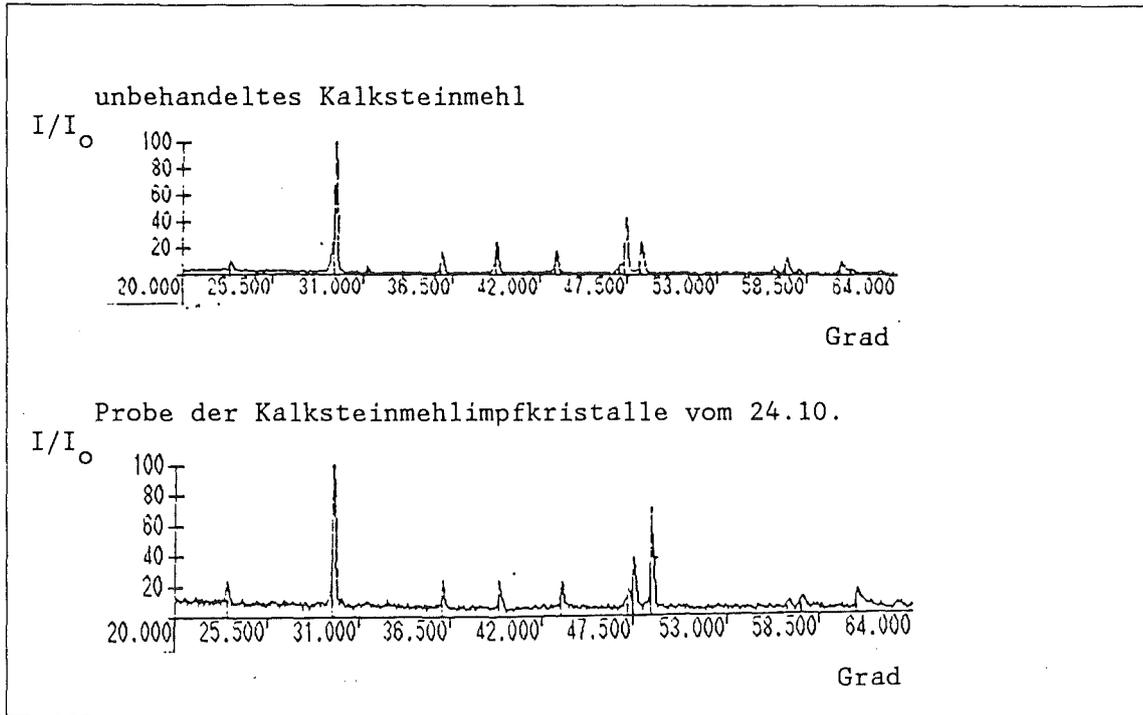


Abbildung A11: Die Röntgenspektren von Kalksteinmehl und der mit Phosphat beladenen Kalksteinmehlprobe von 24.10.

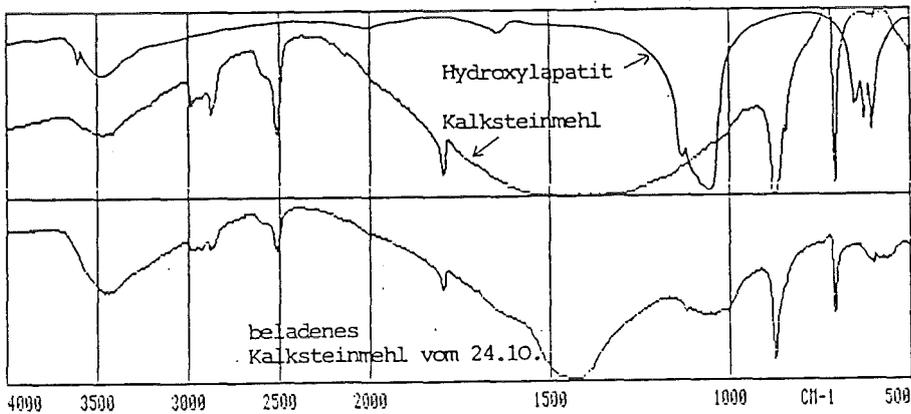


Abbildung A12: Die IR-Spektren von Kalksteinmehl, Hydroxylapatit und der mit Phosphat beladenen Kalksteinmehlprobe vom 24.10.

Tabelle A13: Die P-Elimination aus Abwasser des Kernforschungszentrums
 Karlsruhe mit 500 g/l Kalksteinmehl-Impfkristallen

Datum	Durchfluss l/h	Temp °C	Kalk- dosis mmol/l	Z U L A U F							A B L A U F							ACa/AP
				pH	Ca mmol/l	Mg mmol/l	P mmol/l	tCO ₃ mmol/l	SI(CO ₂)	SI(CaCO ₃)	pH	Ca mmol/l	Mg mmol/l	P mmol/l	tCO ₃ mmol/l	SI(CO ₂)	SI(CaCO ₃)	
21.08.	20	22.5	0.30	8.3	2.062	0.563	0.147	----	----	----	9.3	2.092	0.542	0.013	---	----	-----	3.51
22.08.	100	23.0	0.26	7.75	2.121	0.600	0.169	----	----	----	8.9	2.165	0.583	0.036	---	----	-----	1.62
25.08.	60	22.0	0.23	8.24	2.219	0.552	0.184	2.98	0.46	0.83	9.04	2.144	0.543	0.032	2.98	-0.39	1.55	2.03
26.08.	60	21.5	0.30	8.31	2.234	0.545	0.202	3.01	0.39	0.90	9.08	2.141	0.547	0.028	2.99	-0.42	1.58	2.26
27.08.	60	21.0	0.40	7.79	2.330	0.564	0.246	3.67	0.99	0.47	8.85	2.260	0.568	0.053	3.63	-0.09	1.47	2.44
01.09.	30	19.0	0.67	7.61	2.060	0.540	0.221	3.07	1.09	0.15	9.06	2.230	0.530	0.044	3.12	-0.40	1.58	2.82
02.09.	30	19.0	0.67	7.59	2.110	0.500	0.216	3.14	1.11	0.14	8.97	2.230	0.490	0.044	3.20	-0.28	1.50	3.20
03.09.	30	19.0	0.73	7.47	2.090	0.540	0.250	3.51	1.27	0.05	8.97	2.320	0.540	0.045	3.50	-0.25	1.55	2.44
04.09.	20	19.0	1.30	7.46	1.975	0.528	0.254	3.81	1.32	0.05	8.96	2.216	0.524	0.051	3.82	-0.19	1.55	5.22
08.09.	20	19.0	1.70	7.47	1.890	0.457	0.270	----	-----	-----	9.50	1.909	0.432	0.037	----	-----	-----	7.22
09.09.	30	19.0	1.07	7.51	2.010	0.474	0.235	----	-----	-----	9.55	2.204	0.470	0.017	----	-----	-----	4.02
10.09.	60	19.0	0.47	7.60	2.010	0.487	0.238	----	-----	-----	9.54	2.147	0.457	0.012	----	-----	-----	1.46
11.09.	60	19.0	0.93	7.55	1.908	0.463	0.245	----	-----	-----	9.35	2.228	0.457	0.014	----	-----	-----	2.65
12.09.	60	18.5	0.83	7.51	1.906	0.480	0.266	----	-----	-----	9.50	2.027	0.420	0.016	----	-----	-----	2.85
Der Versuch wurde am 15.09. wegen Unterbrechung der Abwasserzuleitung abgebrochen. Neustart 16.09. abends Der Reaktor wurde am 17.09. abgedeckt																		
17.09.	10	20.0	1.92	7.41	1.765	0.426	0.202	----	-----	-----	9.57	1.800	0.424	0.014	----	-----	-----	10.03
18.09.	35	19.0	1.03	7.30	1.716	0.408	0.201	2.91	1.35	-0.28	9.33	2.011	0.406	0.023	2.86	-0.74	1.70	4.12
19.09.	35	19.0	0.97	7.29	1.700	0.423	0.204	1.83	1.15	-0.49	9.53	1.905	0.427	0.015	2.51	-1.03	1.77	4.05
22.09.	50	18.0	0.84	7.41	1.972	0.479	0.240	2.42	1.15	-0.15	9.65	1.959	0.435	0.013	2.06	-1.26	1.78	3.76
23.09.	30	18.0	0.87	7.30	2.004	0.495	0.244	2.72	1.31	-0.21	9.46	2.164	0.482	0.019	2.47	-0.93	1.75	3.14
24.09.	30	18.0	0.60	7.41	2.087	0.574	0.267	3.77	1.36	0.03	9.32	2.162	0.564	0.028	3.27	-0.66	1.77	2.20
Der Reaktor wurde gegen Luft abgedichtet																		

Datum	Durchfluss l/h	Temp °C	Kalk- dosis mmol/l	Z U L A U F							A B L A U F							ΔCa/ΔP
				pH	Ca mmol/l	Mg mmol/l	P mmol/l	τCO ₃ mmol/l	SI(CO ₂)	SI(CaCO ₃)	pH	Ca mmol/l	Mg mmol/l	P mmol/l	τCO ₃ mmol/l	SI(CO ₂)	SI(CaCO ₃)	
25.09.	30	19.0	1.07	7.26	2.047	0.506	0.257	3.04	1.40	-0.22	9.66	1.941	0.509	0.014	2.15	-1.26	1.79	4.83
26.09.	30	18.0	1.07	7.43	2.059	0.564	0.278	3.84	1.36	0.05	9.35	2.049	0.539	0.023	3.40	-0.66	1.78	4.22
29.09.	30	17.0	0.93	7.42	2.067	0.510	0.262	2.76	1.22	-0.09	9.52	1.857	0.515	0.019	2.12	-1.09	1.69	4.70
01.10.	15	18.0	1.55	7.71	2.086	0.522	0.268	2.49	0.89	0.17	9.77	1.769	0.448	0.013	1.74	-1.51	1.75	7.32
06.10.	30	18.0	0.93	7.58	2.027	0.555	0.227	2.51	1.02	0.03	9.45	1.977	0.467	0.021	2.25	-1.00	1.70	4.77
13.10.	10	16.0	----	7.51	2.060	0.493	0.286	2.40	1.08	-0.06	9.49	1.882	0.484	0.023	2.08	-1.05	1.66	----
14.10.	55	16.5	0.44	7.73	2.002	0.543	0.284	2.29	0.84	0.14	9.42	1.995	0.515	0.025	2.21	-0.96	1.67	1.71
15.10.	20	19.0	1.05	7.42	1.972	0.488	0.291	2.50	1.17	-0.15	9.68	1.834	0.501	0.013	1.89	-1.34	1.74	4.27
16.10.	20	19.0	----	7.46	1.853	0.514	0.287	3.55	1.30	0.01	9.75	1.607	0.406	0.013	2.43	-1.27	1.81	----
17.10.	30	19.0	0.87	7.35	1.912	0.506	0.290	3.10	1.34	-0.15	9.81	1.725	0.443	0.011	2.02	-1.47	1.81	3.78
20.10.	30	19.0	0.71	7.40	2.070	0.552	0.312	2.31	1.16	-0.19	9.95	1.766	0.490	0.008	1.45	-1.83	1.76	3.33
21.10.	15	19.0	1.25	7.51	2.082	0.575	0.318	2.23	1.04	-0.09	10.07	1.720	0.478	0.006	1.32	-2.05	1.77	5.17
22.10.	30	19.0	0.80	7.35	2.281	0.519	0.312	3.29	1.36	-0.06	9.87	1.619	0.519	0.009	1.66	-1.60	1.73	4.83
23.10.	30	18.0	0.82	7.23	2.140	0.625	0.309	2.76	1.39	-0.29	9.96	1.657	0.534	0.007	1.41	-1.79	1.71	4.31
24.10.	35	16.0	0.74	7.29	2.130	0.516	0.300	2.79	1.34	-0.22	9.87	1.700	0.446	0.011	1.51	-1.67	1.72	4.05

Fortsetzung von Tabelle A13:

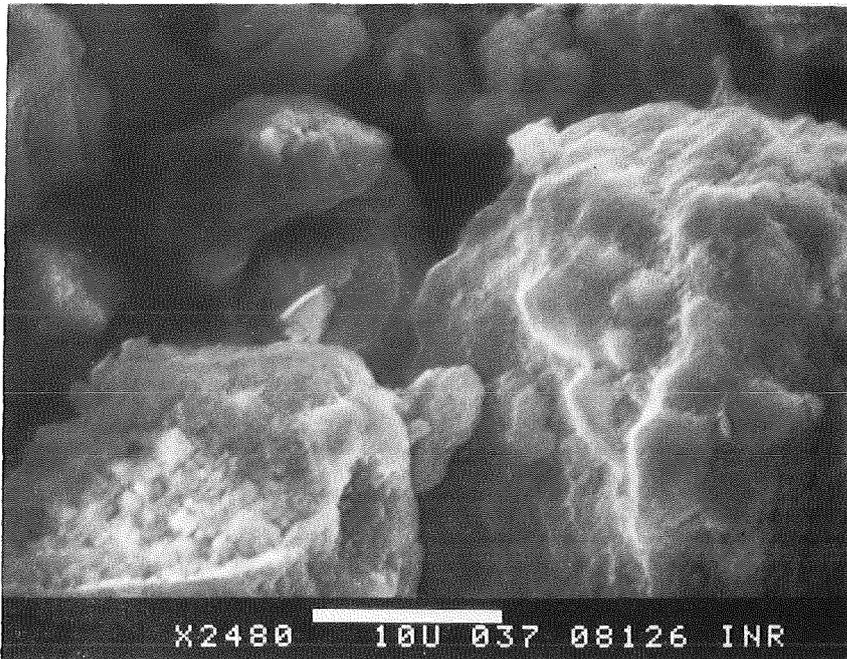


Abbildung A14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der mit Phosphat beladenen Kalksteinmehlimpfkristalle vom 27.08.

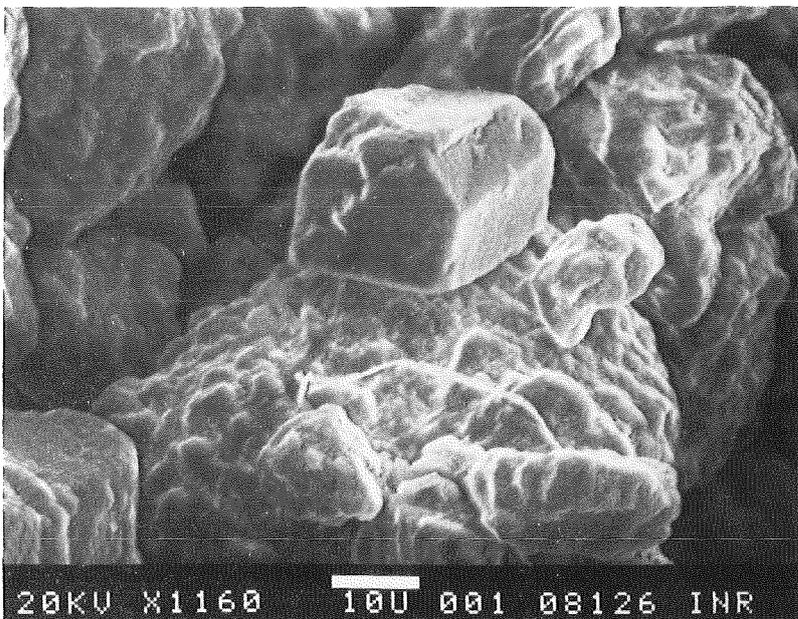


Abbildung A15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der mit Phosphat beladenen Kalksteinmehlimpfkristalle vom 04.09.

A N H A N G B: Das Rechenprogramm WASAN

Das in dieser Arbeit für Auswertungen verwendete Rechenprogramm WASAN ermöglicht die Berechnung wasserchemischer und physikalisch-chemischer Größen wie pH-Wert, m-Wert, Pufferungsintensität, Ionenstärke, Sättigungsindizes usw. aus eingegebenen Analysendaten und/oder bis zu 10 Titrationsdaten eines Wassers. Als Grundlage für die Berechnungen wurde das Rechenprogramm WASA2T herangezogen /92/. Da in /92/ eine ausführliche Beschreibung der physikalisch-chemischen Hintergründe für die Berechnungen und der Rechenweg selbst dargestellt sind, wird im Folgenden nur auf die Besonderheiten von WASAN hingewiesen.

Mit WASAN kann durch Eingabe von bis zu 10 Titrationsdaten der m-Wert und die Carbonat-, Phosphat- und Ammoniumkonzentration eines Abwassers einzeln oder in beliebigen Kombinationen berechnet werden. Durch praktische Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß die Berechnung des m-Werts und die gleichzeitige Analyse der Carbonat- und Phosphatkonzentration aus 3 Titrationsdaten möglich ist. Dabei ist nicht die Anzahl der eingegebenen Titrationsdaten für die erreichbare Genauigkeit maßgebend, sondern vielmehr, daß die pH-Werte der eingegebenen Titrationsdaten im pH-Bereich 6.5-5.3 liegen. Derzeit werden Untersuchungen zur Analyse von m-Wert, Carbonat-, Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen aus 4 Titrationsdaten erfolgreich durchgeführt /93/.

Ferner ermöglicht WASAN die Berechnung von Titrationsdaten eines Wassers sowohl durch Eingabe eines End-pH-Werts oder durch die Vorgabe der Anzahl und der Menge an Inkrementen. Als Titrant können beliebige anorganische Salze, Säuren oder Laugen verwendet werden, deren Zusammensetzung in der Eingabe definiert werden müssen. Daher kann auch mit schwerlöslichen oder gasförmigen Verbindungen "titriert" werden.

Schließlich kann die Zusammensetzung des Wassers im Gleichgewicht mit Luft, Calcit, CaSO_4 , DCPD, OCP, TCP, HAP, Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 und Quarz entweder mit einer oder mit mehreren dieser Komponenten berechnet werden. Da oft die Gleichgewichtskonzentrationen bei bestimmten pH-Werten von Interesse sind, kann die Gleichgewichtsberechnung auch unter Konstanthaltung eines eingegebenen pH-Werts durchgeführt werden. Dabei kann als Titrant zur Konstanthaltung des pH-Werts wieder jede in der Eingabe definierte Verbindung verwendet werden.

Die Eingabe erfolgt durch die in Abbildung B1 dargestellte Datei. In

dem dort angeführten Beispiel soll das wasserchemische Gleichgewicht des KAW, dessen Zusammensetzung in Tabelle 2 dargestellt ist, für eine Temperatur von 20°C berechnet werden. Anschließend soll das KAW mit HCl auf pH 4.3 titriert werden. Außerdem sollen 5 Inkremente zu je 0.1 mmol NaHCO_3 in 1 l KAW gegeben werden. Ferner soll das Löslichkeitsgleichgewicht des KAW mit Calcit und TCP unter Konstanthaltung von pH 9 mit Ca(OH)_2 berechnet werden. Am Ende der Eingabedatei befindet sich eine Tabelle, in der die in dem Programm verwendeten Verbindungen definiert werden müssen. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung B2 dargestellt.

Das Programm WASAN ist in der Programmiersprache FORTRAN 77 geschrieben und müsste mit jeder anderen Großrechenanlage kompatibel sein. Es erfordert eine Speicherkapazität von 1500 KByte. Die Rechenzeit für das hier angeführte Beispiel beträgt ca. 3.6 sec auf der Siemens-Großrechenanlage des Kernforschungszentrums Karlsruhe. Trotz zahlreicher Verbesserungen des Programms können in seltenen Fällen die Iterationen bei den Gleichgewichtsberechnungen oder Titrationsen auf vorgegebene End-pH-Werte zu keinem Ergebnis führen, weshalb als Abbruchkriterium 1000 Iterationen einprogrammiert ist. Neben WASAN existiert auch das Rechenprogramm WASALL, das zusätzlich die Gleichgewichte und die Komplexbildung von Nitritotriessigsäure (NTA) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) berücksichtigt.

Fortsetzung der Abbildung B1:

TITRATIONEN :

1 <= TITRATIONEN ? 0=NEIN ; 1=JA

EINGABE: TITRAND UND PH-WERTE

ODER : TITRAND UND INKREMENT (MMOL/L) UND ANZAHL DER INKREMENTE

< INKREM >< ANZ >

< TITRAND>< END-PH >< MMOL/L >< INK >

HCL	4.3			1.
NAHCO3		0.1	5	2.
				3.
				4.
				5.
				6.
				7.
				8.
				9.

GLEICHGEWICHTSBERECHNUNGEN MIT FESTSTOFFEN BZW CO2:

1 <= GLEICHGEWICHTE ? 0=NEIN ; 1=JA

EINGABE: FESTSTOFFMENGE (MMOL/L) , CO2 (MILLIBAR)

0. = KEINE BERUECKSICHTIGUNG DER PHASE ; -1.=RECHNUNG FUER SI=0

0. CO2-PARTIALDRUCK ,MBAR (LUFT : NEGATIVE EINGABE)

- 1. CALCIT = CACO3
- 0. GIPS = CASO4
- 0. DCPD = CAHPO4
- 1. TCP = CA3(PO4)2
- 0. OCP = CA4H(PO4)3
- 0. HAP = CA5(PO4)3OH
- 0. KALK = CA(OH)2
- 0. BRUCIT = MG(OH)2
- 0. QUARZ = SI(OH)4

GLEICHGEWICHTSBERECHNUNG BEI PH-STAT ?

9. <= PH-STAT (0.=KEIN PH-STAT)

EINGABE : TITRAND FUER PH-STAT

< TITRAND>

CA(OH)2

DEFINITION DER SALZE BZW TITRANDEN:

18 <= ANZAHL DER SALZE/TITRANDEN

NAME	SO4	NO3	CL	F	NA	K	CA	MG	TC	TP	TN	TB	TSI
HCL			1										
NAOH					1								
NACL			1		1								
KCL			1			1							
NA2SO4	1				2								
KNO3		1				1							
MGSO4	1							1					
CACL2			2				1						
NAHCO3					1				1				
NH4HCO3									1		1		
NA2HPO4					2					1			
CA(OH)2							1						
H2CO3									1				
H3PO4										1			
NH3											1		
TCP							3			2			
CALCIT							1		1				
H3BO3												1	

// EXEC TSO

COMPRESS WASAN.FORT NOLIST

Abbildung B2: Die Ergebnisse der Berechnungen mit WASAN für das Eingabebeispiel aus Abbildung B1

*=Feststoffe , /=Gase , AP=Aktivitätsprodukt

 PROGRAMM: WASAN *****
 MITTLERE ABWASSERKONZENTRATIONEN (BNFT-BERICHT WT-007,1981) *****

EINGABEDATEN

TEMPERATUR 20.0 GRD C

KONSTIT	KONZ(MMOL/L)
SO4	0.9698
NO3	0.1879
CL	2.4540
F	0.0
HA	3.7318
X	0.4870
CA	1.0331
MG	0.8470
TCO3	4.9890
TP04	0.2624
TNH3	2.3782
B(OH)4	0.0
TH2SIO4	0.0
LB-	0.0
LB+	0.0

ERGEBNISSE

WASSERBERECHNUNG FUER BERECHNETE IONENSTAEKRE

PH-WERT 7.9400
 TEMPERATUR 20.0 GRD C
 IONENSTAEKRE 0.91222 MMOL/L
 M-WERT 0.00344 MMOL/L
 PUFF. INTENS. 0.00043 DM/DPH

PHASE	SAETT.IND	LOG(CAP)
#CO2	0.980427	
#CALCIT	0.384854	-0.054789
#GIPS	-1.391461	-4.508612
#DCPD	-12.404966	-19.230134
#TCP	3.071498	-25.822736
#GCP	1.467111	-45.052889
#HAP	11.930162	-44.361731
#KALK	-10.520568	-15.895254
#BRUCIT	-4.550441	-15.745047
#QUARZ		

KONSTITUENTENKONZENTRATIONEN

KONSTIT	KONZ(MMOL/L)	AKT.KOEFF	B(T,IS)	LOG(B(T,IS))	TKONZ(MMOL/L)
H	0.0000	0.901734	1.0000+00	0.0	
OH	0.0007	0.893414	6.4580-15	-14.072738	
SO4	0.8668	0.625123	1.0000+00	0.0	0.9698
NO3	0.1879	0.887073	1.0000+00	0.0	0.1879
CL	2.4540	0.895067	1.0000+00	0.0	2.4540
F	0.0	0.895067	1.0000+00	0.0	0.0
HA	3.7318	0.896592	1.0000+00	0.0	3.7318
X	0.4870	0.896592	1.0000+00	0.0	0.4870
CA	0.8807	0.649651	1.0000+00	0.0	1.0331
MG	0.7514	0.657143	1.0000+00	0.0	0.8470
CO3	0.2624	0.437339	1.0000+00	0.0	4.9890
PO4	0.0000	0.373148	1.0000+00	0.0	0.2624
NH3	0.0622	1.000000	1.0000+00	0.0	2.0782
B(OH)4	0.0	0.895067	1.0000+00	0.0	0.0
H2SIO4	0.0	0.437339	1.0000+00	0.0	0.0
LB-	0.0000	0.895067	1.0000+00	0.0	0.0000
LB+	0.0	0.896592	1.0000+00	0.0	0.0
HSO4	0.0000	0.890209	5.7640+01	1.759180	
HCO3	4.7568	0.883372	1.5440+10	10.189091	
H2CO3	0.1174	1.000000	2.9950+16	16.476421	
HPO4	0.1570	0.430859	5.1200+11	11.709254	
H2PO4	0.0211	0.881822	5.4050+18	18.732813	
H3PO4	0.0000	1.000000	5.7680+20	20.759519	
NH4	2.0160	0.891878	2.5450+09	9.405739	
H3BO3	0.0	1.000000	1.5320+09	9.185153	
H3SIO4	0.0	0.890209	1.0840+13	13.035070	
H4SIO4	0.0	1.000000	7.2810+22	22.862182	
CACO3	0.0127	1.000000	5.9790+02	2.774604	
MGCO3	0.0061	1.000000	3.3990+02	2.531305	
CA+CO3	0.0651	0.890209	1.4430+11	11.220910	
MG+CO3	0.0268	0.890209	1.1710+11	11.069409	
CASO4	0.0403	1.000000	7.8940+01	1.697288	
MGSO4	0.3427	1.000000	6.4510+01	1.622896	
CAP04	0.0154	0.890209	7.2720+05	5.861442	
MGP04	0.0176	0.890209	9.7520+05	5.989097	
CAHPO4	0.0188	1.000000	6.9650+13	13.842902	
MGHPO4	0.0323	1.000000	1.4200+14	14.152249	
CAH2PO4	0.0001	0.890209	3.1270+19	19.499596	
MGH2PO4	0.0003	0.890209	1.0260+20	20.011798	
CAOH	0.0000	0.890209	1.2020+01	1.079741	
MGOH	0.0001	0.890209	1.0470+02	2.020027	
#CO2	3.0229	1.000000	7.7150+17	17.887314	
#CALCIT	0.0000	1.000000	8.7360-09	-0.058694	
#GIPS	0.0000	1.000000	5.9640-05	-0.225797	
#DCPD	0.0000	1.000000	1.0870-06	-5.963462	
#TCP	0.0000	1.000000	3.3600-28	-27.473704	
#GCP	0.0000	1.000000	1.5210-45	-44.817947	
#HAP	0.0000	1.000000	5.7720-57	-54.238689	
#KALK	0.0000	1.000000	1.2890-05	-4.889861	
#BRUCIT	0.0000	1.000000	1.1620-11	-10.934780	
#QUARZ	0.0	1.000000	3.3450-27	-24.415055	

Fortsetzung der Abbildung B2:

VERBRAUCH FUER TITRATION BIS EINGEGEBENE PH-WERTE

PH-WERT EINGABE	VERBRAUCH MMOL/L ERRECHNET	TITRAND
4.300000	5.263844	HCL

PH-WERTE FUER TITRATION MIT EINGEGEBENEN INKREMENTEN

TITRAND IST: NAHCO3

PH-WERT	INKR(MMOL/L)
7.940033	0.0
7.942474	0.100000
7.944864	0.200000
7.947199	0.300000
7.949482	0.400000
7.951716	0.500000

ERGEBNISSE DER GLEICHGEWICHTSBERECHNUNGEN

PH-WERT 9.00000
 TEMPERATUR 20.0 GRD C
 IONENSTAERKE 0.00920 MOL/L
 M-WERT 0.00151 MOL/L
 PUFF. INTENS. 0.00139 DM/DPH

*CALCIT EINGABE : SAETTIGUNG
 *CALCIT GEFAELLT : 2.2844 MMOL/L

*TCP EINGABE : SAETTIGUNG
 *TCP GEFAELLT : 0.1020 MMOL/L

VERBRAUCH CA(OH)2 1.4288 MMOL/L

PHASE	SAETT.IND	LOG(AP)
*CO2	-0.352577	-8.441629
*CALCIT	0.000014	-7.633525
*GIPS	-3.016373	-21.238985
*DCPD	-14.613797	-28.894234
*TCP	-0.000000	-30.133219
*OCP	-3.233219	-50.715896
*HAP	7.795996	-16.749090
*KALK	-9.574404	-13.631955
*BRUCIT	-2.417329	
*QUARZ		

KONSTITUENTENKONZENTRATIONEN

KONSTIT	KONZ(MMOL/L)	AKT.KOEFF	B(T,IS)	LOG(B(T,IS))	TKONZ(MMOL/L)
H	0.0000	0.911940	1.0000+00	0.0	
OH	0.0075	0.905454	8.2540-15	-14.083351	
SO4	0.9160	0.441997	1.0000+00	0.0	0.9498
NO3	0.1879	0.900349	1.0000+00	0.0	0.1879
CL	2.4540	0.904445	1.0000+00	0.0	2.4540
F	0.0	0.904445	1.0000+00	0.0	0.0
NA	3.7318	0.907854	1.0000+00	0.0	3.7318
K	0.4870	0.907854	1.0000+00	0.0	0.4870
CA	0.0542	0.682137	1.0000+00	0.0	0.0694
MG	0.7294	0.680335	1.0000+00	0.0	0.8670
CO3	0.1404	0.471998	1.0000+00	0.0	2.7024
PO4	0.0000	0.416944	1.0000+00	0.0	0.0585
MH3	0.3491	1.000000	1.0000+00	0.0	2.0782
S(OH)4	0.0	0.904445	1.0000+00	0.0	0.0
H2SIO4	0.0	0.471998	1.0000+00	0.0	0.0
LB-	0.0000	0.904445	1.0000+00	0.0	0.0000
LB+	0.0	0.907854	1.0000+00	0.0	0.0
HSO4	0.0000	0.902819	4.0650+01	1.782859	
HCO3	2.4968	0.897498	1.4220+10	10.210096	
H2CO3	0.0055	1.000000	3.2300+16	14.509214	
HPO4-	0.0217	0.444687	5.4890+11	11.739524	
H2PO4	0.0003	0.894303	6.0940+18	18.784894	
H3PO4	0.0000	1.000000	4.6620+20	20.823574	
NH4	1.5291	0.904128	2.5390+09	9.404711	
H3BO3	0.0	1.000000	1.5490+09	9.195632	
H3SIO4	0.0	0.902819	1.1400+13	13.056857	
H4SIO4	0.0	1.000000	7.8520+22	22.894975	
CACO3	0.0052	1.000000	4.6190+02	2.820793	
MGCO3	0.0384	1.000000	3.7540+02	2.574443	
CAHCO3	0.0016	0.902819	1.8360+11	11.263889	
MGHCO3	0.0145	0.902819	1.2920+11	11.111336	
CASO4	0.0045	1.000000	8.7770+01	1.943570	
MGSO4	0.0493	1.000000	7.3780+01	1.867927	
CAPO4	0.0017	0.902819	8.4350+05	5.924087	
MGPO4	0.0297	0.902819	1.1280+06	4.052491	
CAHPO4	0.0002	1.000000	8.2860+13	13.918353	
MGHPO4	0.0049	1.000000	1.6850+14	14.225644	
CAH2PO4	0.0000	0.902819	3.7100+19	19.569336	
MGH2PO4	0.0000	0.902819	1.2160+20	20.084987	
CAOH	0.0000	0.902819	1.2600+01	1.100539	
MGOH	0.0006	0.902819	1.0940+02	2.039774	
*CO2	0.1404	1.000000	8.3200+17	17.920107	
*CALCIT	0.0000	1.000000	7.3910-09	-8.102883	
*GIPS	0.0001	1.000000	5.3470-05	-4.271879	
*DCPD	0.0000	1.000000	9.1390-07	-6.039112	
*TCP	0.0000	1.000000	2.3120-28	-27.436004	
*OCP	0.0000	1.000000	8.7960-46	-45.055894	
*HAP	0.0000	1.000000	3.1740-57	-54.498444	
*KALK	0.0000	1.000000	1.1950-05	-4.922483	
*BRUCIT	0.0000	1.000000	1.0810-11	-10.946351	
*QUARZ	0.0	1.000000	3.5640-27	-24.447848	

Tabelle B3: Die Bildungskonstanten (für T=25°C, I=0 mol/l), die Enthalpie, die Molwärmen und die Ionsize-Parameter für die im Programm WASAN verwendeten Berechnungen.

(Bei den Spezies wurden die Ladungen weggelassen)

Spezie	Ion-size-param.	Bildungs-konstante T=20C,I=0	ΔH° J/mol	ΔC_p° J/Kelvin×mol
H	6.8	0.	0.	0.
OH	4.1	-13.996	56532.	-198.
SO4	2.7	0.	0.	0.
NO3	2.1	0.	0.	0.
CL	4.5	0.	0.	0.
F	4.5	0.	0.	0.
NA	5.	0.	0.	0.
K	5.	0.	0.	0.
CA	5.4	0.	0.	0.
MG	6.3	0.	0.	0.
CO3	4.	0.	0.	0.
PO4	4.8	0.	0.	0.
NH3	3.	0.	0.	0.
B(OH)4	4.5	0.	0.	0.
H2SI04	4.	0.	0.	0.
LB-	4.5	0.	0.	0.
LB+	5.	0.	0.	0.
HSO4	3.	2.024	21973.	-95.
HCO3	1.1	10.329	-14933.	288.
H2CO3	3.	16.685	-24182.	617.
HPO4	3.3	11.967	-4377.	441.
H2PO4	.7	19.167	-8463.	670.
H3PO4	3.	21.315	-796.	824.
NH4	3.5	9.245	-52185.	4.
H3BO3	3.	9.234	-14293.	201.
H3SI04	3.	13.1	-41870.	0.
H4SI04	3.	22.960	-62800.	0.
CACO3	3.	3.210	17712.	330.
MGCO3	3.	2.947	12811.	74.
CAHCO3	3.	11.555	-13177.	519.
MGHCO3	3.	11.397	-14158.	331.
CASO4	3.	2.31	7585.	174.
MGSO4	3.	2.263	18016.	14.
CAPO4	3.	6.462	11466.	0.
MGPO4	3.	6.589	12980.	0.
CAHPO4	3.	14.531	8352.	-215.
MGHPO4	3.	14.837	9439.	0.
CAH2PO4	3.	20.165	4618.	-22.
MGH2PO4	3.	20.680	5770.	0.
CAOH	3.	1.304	13857.	361.
MGOH	3.	2.221	7097.	109.
#CO2	3.	18.157	-4137.	456.
*CALCIT	3.	-8.468	-9718.	-357.
*GIPS	3.	-4.618	-1076.	-315.
*DCPD	3.	-6.592	-1869.	-488.
*TCP	3.	-28.923	-55772.	-6153.
*OCP	3.	-46.38	173000.	0.
*HAP	3.	-58.517	-9937.	-1107.
*CA(OH)2	3.	-5.228	-18591.	-298.
*BRUCIT	3.	-11.204	3556.	0.
*QUARZ	3.	-26.966	-88842.	0.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ ANWAR S.:
BMFT-Forschungsvorhaben, Bericht WT-007 (1981)

- /2/ KOPPE P., STOZEK A.:
Kommunales Abwasser
Vulkan-Verlag, Essen 217-225 (1986)

- /3/ PHOSPHATHÖCHSTMENGENVERORDNUNG
Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und
Reinigungsmitteln vom 04.06.1980, BGBI.I 664-666

- /4/ BERNHARDT H.:
Phosphor - Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland
Verlag Chemie, Weinheim - New York 1978

- /5/ 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)

- /6/ GLEISBERG D.:
Phosphatfällung bei der Abwasserreinigung
Umwelt Nr.1, 73-82 (1980)

- /7/ DONNERT D., EBERLE S.H., GRUBER P., METZGER H., SAPANDOWSKI H.P.:
Erfahrungen mit einer halbtechnischen Versuchsanlage zur
Abtrennung von Phosphat aus Abwasser mit Aktivtonerde
Z.Wasser Abwasser Forsch., 14, 188-193 (1981)

- /8/ ARVIN E.:
Phosphatfällung durch biologische Phosphorentfernung
GWf -Wasser/Abwasser 126, 250-258 (1985)

- /9/ PINNEKAMP J.:
Biological Phosphorus Removal. Basic Principles and Application
3rd German-Japanese Workshop on Wastewater and Sludge Treatment
29. Sept. - 05. Oct. 1986, Tsukuba, Japan
- /10/ BARONE J.P., NANCOLLAS G.H., TOMSON M.
The Seeded Growth of Calcium Phosphates. The Kinetics of Dicalcium
Phosphate Dihydrate on Hydroxyapatite
Calcif.Tiss.Res., 21, 171-182 (1976)
- /11/ LONSDALE K.D., SUTOR J.D., WOOLEY S.E.:
Composition of Urinary Calculi by X-Ray Diffraction. Collected Data
from Various Locations
Brit.J.Urol. 40, 402-411 (1968)
- /12/ OKUNO N., FURUHATA Y.:
New Approach to Phosphorus Removal - Crystallization -.
The 2nd Japanese-German Workshop on Waste Water and Sludge Treatment,
Kernforschungszentrum Karlsruhe, 05.10.1984
- /13/ TRENTMANN C.C.M.:
Phosphatentfernung durch Kristallisation von Calciumphosphat
im Wirbelbett
Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer insbesondere zur
Phosphatelimination, Hoechst-Symposium im Werk Knapsack, 15.06.1982
- /14/ NANCOLLAS G.H., PURDIE N.:
The Kinetics of Crystal Growth
The Chem.Soc., Quaterly Reviews 18, 1-20 (1964)
- /15/ NIELSEN A.E.:
Kinetics of Precipitation
Pergamon Press 1964
- /16/ CHRISTIANSEN, NIELSEN A.E.:
On the Kinetics of Formation of Precipitates of Sparingly Soluble Salts
Acta Chem.Scand. 5, 673-674 (1951)

- /17/ NANCOLLAS G.H., KOUTSOUKOS P.G.:
Calcium Phosphate Nucleation and Growth in Solution
Prog.Cryst.Growth Charact. 3, 77-102 (1980)
- /18/ NANCOLLAS G.H.:
The Growth of Crystals on Solution
Adv.Coll.Interf.Sci. 10, 215-252 (1979)
- /19/ MORENO E.C., VARUGHESE K.:
Crystal Growth of Calcium Apatites from Dilute Solutions
J.Cryst.Growth 53, 20-30 (1981)
- /20/ HOHL H., KOUTSOUKOS P.G., NANCOLLAS G.H.:
The Crystallization of Hydroxyapatite and Dicalcium Phosphate Dihydrate;
Representation of Growth Curves
J.Cryst.Growth 57, 325-335 (1982)
- /21/ MARSHALL R.W., NANCOLLAS G.H.:
The Kinetics of Crystal Growth of Dicalcium Phosphate Dihydrate
J.Phys.Chem. 73, 3838-3844 (1969)
- /22/ KOUTSOUKOS P.G., NANCOLLAS G.H.:
Crystal Growth of Calcium Phosphates - Epitaxial Considerations
J.Cryst.Growth 53, 10-19 (1980)
- /23/ KOSAR-GRASIK B., PURGARIC B., FÜREDI-MILHOFER H.:
Precipitation of Calcium Phosphates from Electrolyte Solutions - IV
The Precipitation Diagram of Calcium Hydrogen Phosphate
J.Inorg.Chem. 40, 1877-1880 (1978)
- /24/ LUNDAGER MADSEN H.E., THORVARDARSON G.:
Precipitation of Calcium Phosphate from Moderately Acid Solutions
J.Cryst.Growth 66, 369-376 (1984)
- /25/ NANCOLLAS G.H., WEFEL J.S.:
Seeded Growth of Calcium Phosphates:
Effect of Different Calcium Phosphate Seed Material
J.Dent.Res. 55, 617-624 (1976)

- /26/ BARONE J.P., NANCOLLAS G.H.:
The Seeded Growth of Calcium Phosphates. The Effect of Solid/Solution
Ratio in Controlling the Nature of the Growth Phase.
J.Coll.Interf.Sci 62, 421-431 (1977)
- /27/ DE ROOIJ J.F., HEUGHEBAERT J.C., NANCOLLAS G.H.:
A pH Study of Calcium Phosphate Seeded Precipitation
J.Coll.Interf.Sci 100, 350-358 (1984)
- /28/ HEUGHEBAERT J.C., ZAWACKI S.J., NANCOLLAS G.H.:
The Growth of Octacalciumphosphate on Beta Tricalcium Phosphate
J.Cryst.Growth 63, 83-90 (1983)
- /29/ LUNDAGER MADSEN H.E.:
Heterogenous Nucleation of Calcium Phosphates. I. Kinetics of Nucleation
of Tetracalcium Monohydrogen Phosphate on Crystals of
Calcium Monohydrogen Phosphate Dihydrate
Acta Chem.Scand. 24, 1677-1686 (1970)
- /30/ BROWN W.E.:
Crystal Growth of Bone Mineral
Clin.Orthopaed. 44, 205-220 (1966)
- /31/ MEYER J.L., EANES E.D.:
A Thermodynamic Analysis of the Amorphous to Crystalline
Calcium Phosphate Transformation
Calcif.Tiss. Res. 25, 59-68 (1978)
- /32/ FEENSTRA T.P., DE BRUYN P.L.:
Light Scattering Studies on Solutions Containing Calcium Phosphates
J.Coll.Interf.Sci. 73, 431-437 (1980)
- /33/ WALTON, A.G., BODIN W.J., FUREDI H., SCHWARTZ A.:
Nucleation from Calcium Phosphate from Solution
Canad.J.Chem. 45, 2695-2701 (1967)
- /34/ HEUGHEBAERT J.C., NANCOLLAS G.H.:
Kinetics of Crystallization of Octacalcium Phosphate
J.Phys.Chem. 88, 2478-2481 (1984)

- /35/ HAYEK E., NEWSELY H.:
Über die Existenz von Tricalciumphosphat in wäßriger Lösung
Monatsh. 89, 88-95 (1958)
- /36/ JARCHO M., SALSBURY L., THOMAS M.B., DOREMUS R.H.
Synthesis and Fabrication of β -Tricalcium Phosphate (Whitlockite)
Ceramics for Potential Prosthetic Applications
J.Mater.Sci 14, 142-150 (1979)
- /37/ DICKENS B., SCHROEDER L.W., BROWN W.E.
The Crystal Structure of β -Ca₃(PO₄)₂
J. Solid State Chem. 10, 232-248 (1974)
- /38/ KANAZAWA T., UMEGAKI T., UCHIYAME N.
Thermal Crystallization of Amorphous Calcium Phosphate to
 α -Tricalcium Phosphate
J.Chem.Biotechnol. 32, 399-406 (1982)
- /39/ MATHEW M., SCHROEDER L.W., DICKENS B., BROWN W.E.
The Crystal Structure of α -Ca₃(PO₄)₂
Acta Cryst. 33, 1325-1333 (1977)
- /40/ MEYER J.L., WEATHERALL C.C.:
Amorphous to Crystalline Calcium Phosphate Phase Transformation
at Elevated pH
J.Coll.Interf.Sci. 89, 257-267 (1982)
- /41/ EANES E.D., MEYER J.L.:
The Maturation of Crystalline Calcium Phosphates in Aqueous
Suspensions at Physiologic pH
Calcif.Tiss.Res. 23, 259-269 (1977)
- /42/ BETTS F., POSNER A.S.:
An X-Ray Radial Distribution Study of Amorphous Calcium Phosphate
Mat.Res.Bull. 9, 353-360 (1974)
- /43/ FEENSTRA T.P., DE BRUYN P.L.:
Light Scattering Studies on Solutions Containing Calcium Phosphates
J.Coll.Interf.Sci. 73, 431-437 (1980)

- /44/ POSNER A.S., BETTS F., BLUMENTHAL N.C.:
Formation and Structure of Synthetic and Bone Hydroxyapatites
Prog.Cryst.Growth Charact. 3, 49-64 (1980)
- /45/ TERMINE J.D., EAMES E.D.:
Comparative Chemistry of Amorphous and Apatitic Calcium Phosphate
Preparations
Calcif.Tiss.Res. 10, 171-179 (1972)
- /46/ FEENSTRA T.P., DE BRUYN P.L.:
The Ostwald Rule of Stages in Precipitation from Highly Supersaturated
Solutions: A Model and its Application to the Formation of the
Nonstoichiometric Amorphous Calcium Phosphate Precursor Phase
J.Coll.Interf.Sci. 84, 66-72 (1981)
- /47/ TOMAZIC B., NANCOLLAS G.H.:
The Seeded Growth of Calcium Phosphates. Surface Characterisation
and the Effect of Seed Material
J.Coll.Interf.Sci. 50, 451-461 (1974)
- /48/ NANCOLLAS G.H., TOMAZIC B.:
Growth of Calcium Phosphate on Hydroxyapatite Crystals.
Effect of Supersaturation and Ionic Medium
J.Phys.Chem. 78, 2218-2225 (1974)
- /49/ MEYER J.L., NANCOLLAS G.H.:
The Effect of pH and Temperature on the Crystal Growth of Hydroxyapatite
Archs.Oral Biol. 17, 1623-1627 (1972)
- /50/ NANCOLLAS G.H., MOHAN M.S.:
The Growth of Hydroxyapatite Crystals
Archs. Oral Biol. 15, 731-745 (1970)
- /51/ KOUTSOUKOS P.G., NANCOLLAS G.H.:
The Morphology of Hydroxyapatite Crystals Grown in Aqueous
Solution at 37°C
J.Cryst.Growth 55, 369-375 (1981)

- /52/ BOSKEY A.L., POSNER A.S.:
Formation of Hydroxyapatite at Low Supersaturation
J.Phys.Chem. 80, 40-45 (1976)
- /53/ BOSKEY A.L., POSNER A.S.:
Conversion of Amorphous Calcium Phosphate to Microcrystalline
Hydroxyapatite. A pH-Dependent, Solution-Mediated, Solid-Solid Conversion
J.Phys.Chem. 77, 2313-2317 (1973)
- /54/ BLUMENTHAL N.C., POSNERT A.S., HOLMES J.M.:
Effect of Preparation Conditions on the Properties and Transformation
of Amorphous Calcium Phosphate
Mat.Res.Bull. 7, 1181-1190 (1972)
- /55/ DRY M.E., BEEBE R.A.:
Adsorption Studies on Bone Material and Synthetic Hydroxyapatite
J.Phys.Chem. 64, 1300-1304 (1960)
- /56/ BERNARDI G.:
Chromatography of Nucleic Acids on Hydroxyapatite. I. und II.
Biochim.Biophys.Acta 174, 423-448, (1969)
- /57/ SPENCER M., GRYPAS M.:
Hydroxyapatite for Chromatography. I., II. und III.
J.Chromatography 166, 423-434 (1978)
- /58/ KOUTSOUKOS P., AMJAD Z., TOMSON M.B., NANCOLLAS G.H.:
Crystallization of Calcium Phosphates. A Constant Composition Study
J.Am.Chem.Soc. 102, 1553-1557 (1980)
- /59/ LUNDAGER MADSEN H.E.:
Calcium Phosphate Crystallization. III Overall Growth Kinetics of
Tetracalcium Monohydrogen Phosphate
Acta Chem.Scand. A 36, 239-249 (1982)
- /60/ BROWN W.E., LEHR J.R., SMITH J.P., FRAZIER A.W.:
Crystallography of Octacalcium Phosphate
J.Am.Chem.Soc. 79, 5318-5319 (1957)

- /61/ MONMA H.:
Preparation of Octacalcium Phosphate by the Hydrolysis of
 α -Tricalcium Phosphate
J.Mat.Sci. 15, 2428-2434 (1980)
- /62/ BROWN W.E., SMITH J.P., LEHR J.R., FRAZIER A.W.:
Octacalcium Phosphate and Hydroxyapatite
Nature 196, 1048-1055 (1962)
- /63/ BROWN W.E., MATHEW M., TUNG M.S.:
Crystal Chemistry of Octacalcium Phosphate
Prog.Cryst.Growth Charact. 4, 59-87 (1981)
- /64/ BROWN W.E., SCHROEDER L.W., FERRIS J.S.:
Interlayering of Crystalline Octacalcium Phosphate and Hydroxyapatite
J.Phys.Chem. 83, 1385-1388 (1979)
- /65/ HEUGHEBAERT J.C., MONTEL G.:
Étude de l'Évolution de l'Orthophosphate Tricalcique non Cristallin
en Phosphate Apatitique à la Faveur d'une Réaction Chimique,
à Température Ordinaire
Revue Physique Appliquée 12, 691-694 (1977)
- /66/ PUECH J., HEUGHEBAERT J.C., MONTEL G.:
A New Mode of Growing Apatite Crystallites
J.Cryst.Growth 56, 20-24 (1979)
- /67/ KIBALCZYC W., MELIKHOV I.V., KOMAROV V.F.:
"Relay" Crystallization of Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
from Supersaturated Aqueous Solution
Industr.Cryst. 81, 291-292 (1982)
- /68/ FEENSTRA T.P., DE BRUYN P.L.:
Formation of Calcium Phosphates in Moderately Supersaturated Solutions
J.Phys.Chem. 83, 475-479 (1979)
- /69/ MONTEL G., BONEL G., HEUGHEBAERT J.C., TROMBE J.C., REY C.:
New Concepts in the Composition, Crystallization and Growth of the
Mineral Component of Calcified Tissues
J.Cryst.Growth 53, 74-99 (1981)

- /70/ KIBALCZYK W., BONDARCZUK K.:
Light Scattering Study of Calcium Phosphate Precipitation
J.Cryst.Growth 71, 751-756 (1985)
- /71/ MEYER J.L.:
Hydroxyl Content of Solution Precipitated Calcium Phosphates
Calc.Tiss.Int. 27, 153-160 (1979)
- /72/ EANES E.D., GILLESSEN I.H., POSNER A.S.:
Intermediate Stages in the Precipitation of Hydroxyapatite
Nature 208, 365-365 (1965)
- /73/ AMJAD Z., KOUTSOUKOS P.G., NANCOLLAS G.H.:
The Crystallization of Fluorapatite. A Constant Composition Study
J.Coll.Interf.Sci. 82, 394-400 (1981)
- /74/ SALIMI M.H., HEUGHEBAERT J.C., NANCOLLAS G.H.:
Crystal Growth of Calcium Phosphates in the Presence of Magnesium Ions
Langmuir 1, 119-122 (1985)
- /75/ TOMAZIC B., TOMSON M., NANCOLLAS G.H.:
Growth of Calcium Phosphates on Hydroxyapatite Crystals:
The Effect of Magnesium
Archs.Oral Biol. 20, 803-808 (1975)
- /76/ FEENSTRA T.P., HOP J., DE BRUYN P.L.:
The Influence of Small Amounts of Magnesium on the Formation of
Calcium Phosphates in Moderately Supersaturated Solutions
J.Coll.Interf.Sci. 83, 583-588 (1981)
- /77/ BOSKEY A.L., POSNER A.S.:
Magnesium Stabilization of Amorphous Calcium Phosphate:
A Kinetic Study
Mat.Res.Bull. 9, 907-916 (1974)
- /78/ JENSEN A., TOVBORG A., ROWLES S.L.:
Magnesium Whitlockite, a Major Constituent of dental Calculus
Acta Odontol.Scand. 16, 120-139 (1963)

- /79/ BOULET M., MARIER J.R., ROSE D.:
Effect of Magnesium on Formation of Calcium Phosphate Precipitate
Archs.Biochem.Biophys. 96, 629-636 (1962)
- /80/ AMJAD Z., KOUTSOUKOS P.G., NANCOLLAS G.H.:
The Crystallization of Hydroxyapatite and Fluorapatite in the
Presence of Magnesium Ions
J.Coll.Interf.Sci. 101, 250-256 (1984)
- /81/ NEUMANN W.F., MULRYAN B.J.;
Synthetic Hydroxyapatite Crystals IV: Magnesium Incorporation
Calc.Tiss.Res. 7, 133-138 (1971)
- /82/ BACHRA B.N., TRAUTZ O.R., SIMON S.L.:
Precipitation of Calcium Carbonates and Phosphates. I Spontaneous
Precipitation of Calcium Carbonates and Phosphates under
Physiological Conditions
Archs.Biochem.Biophys. 103, 124-138 (1963)
- /83/ BLUMENTHAL N.C., BETTS F., POSNER A.S.:
Effect of Carbonate and Biological Macromolecules on Formation
and Properties of Hydroxyapatite
Calc.Tiss.Res. 18, 81-90 (1974)
- /84/ LEGEROS R.Z., TRAUTZ O., LEGEROS J.P., KLEIN E.:
Carbonate Substitution in the Apatite Structure
Bull.Soc.Chim.Fr. Special No., 1712-1718 (1968)
- /85/ KOUTSOUKOS P.G., AMJAD Z., NANCOLLAS G.H.:
The Influence of Phytate and Phosphonate on the Crystal Growth
of Fluorapatite and Hydroxyapatite
J.Coll.Interf.Sci. 83, 599-605 (1981)
- /86/ BARNETT B.L., STRICKLAND L.C.:
Structure of Disodium Dihydrogen 1-Hydroxyethylidenediphosphate
Tetrahydrate: A Bone Growth Regulator
Acta Cryst. B35, 1212-1214 (1979)

- /87/ FLEISCH H. :
Inhibitors of Calcium Phosphate Precipitation and their Role
in Biological Mineralization
J.Cryst.Growth 53, 120-134 (1981)
- /88/ ROBERTSON R.S. :
Rapid Method for Estimation of Total Phosphate in Water
J.Am.Wat.Wks.Ass. 52, 483-491 (1960)
- /89/ CHRISTIANSEN T.F., BUSCH J.E., KROGH S.C. :
Gleichzeitige Bestimmung von Calcium und Magnesium in Trinkwasser
mittels Komplexometrisch-Potentiometrischer Digital-Titration
auf zwei Äquivalenzpunkte
Am.Chem.Soc. 48, 1051-1056 (1976)
- /90/ DIN 19266
pH-Messung. Standardpufferlösungen
August 1979
- /91/ FOWLER B.D., MORENO E.C., BROWN W.E. :
Infra-Red Spectra of Hydroxyapatite, Octacalcium Phosphate
and Pyrolysed Octacalcium Phosphate
Archs.Oral.Biol. 11, 477-491 (1966)
- /92/ EBERLE S.H. :
Die Wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter
Berücksichtigung der Komplexierung von Calcium und Magnesium sowie
der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure
KfK-Bericht 3930 UF, Juni 1986
- /93/ HÖFERT N. :
Unveröffentlichte Ergebnisse der Dissertation
(Voraussichtlicher Abschluß: 1989)
Institut für Radiochemie, Abteilung Wassertechnologie des
Kernforschungszentrums Karlsruhe

- /94/ MC DOWELL H., GREGORY T.M., BROWN W.E.:
Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the System
 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25 and 37°C
Journal of Research of the National Bureau of Standards-A
Physics and Chemistry, Vol 81A, No. 2 und 3, March-June 1977
- /95/ GREGORY T.M., MORENO E.C., PATEL J.M., BROWN W.E.:
Solubility of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in the System
 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25 and 37°C
Journal of Research of the National Bureau of Standards-A
Physics and Chemistry, Vol 78A, No. 6, Nov.-Dec. 1974
- /96/ GREGORY T.M., MORENO E.C., BROWN W.E.:
Solubility of $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in the System
 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25 and 37°C
Journal of Research of the National Bureau of Standards-A
Physics and Chemistry, Vol 74A, No. 4, July-August 1970
- /97/ DE KANEL J., MORESE J.W.:
The Chemistry of Orthophosphate Uptake from Seawater on to
Calcite and Aragonite
Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1335-1340 (1978)

Mein Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. S.H. Eberle für die Themenstellung und die Betreuung der Arbeit
- Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert und Herrn Prof. Dr. H.J. Ache für die Unterstützung von Seiten des Instituts für Radiochemie und des Kernforschungszentrums Karlsruhe
- Herrn Dr. E. Karotke vom Institut für Mineralogie der Universität Karlsruhe für die röntgenographischen Messungen und die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen
- Herrn Dr. G. Schumacher und Frau I. Schub vom INR für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die röntgenspektroskopischen Analysen
- allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung Wassertechnologie für ihre freundliche Unterstützung, insbesondere Herrn Dr. D. Donnert und Herrn M. Salecker.
- dem Kernforschungszentrum Karlsruhe für die Förderung der Arbeit durch Vergabe eines Doktorandenstipendiums