

Regeneration von eisenhaltigen Sorbentien und Phosphatrückgewinnung mittels Fällung

Projektarbeit

Technische Universität Berlin
Fakultät für Prozesswissenschaften
Institut für Technischen Umweltschutz
Fachgebiet Wasserreinigung

Mathias Riechel, 217012

Betreuung:
Dipl.-Ing. Alexander Sperlich, TU Berlin
Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel, TU Berlin

Berlin, August 2008

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel für die Bereitstellung des Themas bedanken.

Dipl.-Ing. Alexander Sperlich danke ich für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit. Mit viel Geduld beantwortete er nicht nur meine zahlreichen Fragen, sondern gab im Laufe der Diskussion auch häufig neue interessante Denkanstöße. Sowohl bei der Planung und Durchführung als auch bei der Auswertung der Versuche konnte ich stets auf seine Fachkompetenz und Hilfsbereitschaft zählen.

Für die Unterstützung bei der Fehlerrechnung und bei anderen statistischen Fragestellungen danke ich Carsten Bahr, der mich stets von seinen umfangreichen Kenntnissen - nicht nur auf diesem Gebiet - profitieren ließ.

Allen Laborantinnen und Laboranten danke ich für die große Hilfsbereitschaft bei der praktischen Arbeit im Labor. Besonderer Dank gilt dabei Katrin Noack und Elke Profft für die Phosphatanalytik, ohne deren zahlreiche Messungen die Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Letztlich bedanke ich mich auch bei allen anderen Mitarbeitern, Diplomanden und Projektanden des Fachgebiets Wasserreinhaltung der TU Berlin für die gemeinsame Zeit. Sie alle haben zu einem äußerst angenehmen Arbeitsklima beigetragen.

Zusammenfassung

Aufgrund der gewässerbelastenden Wirkung von Phosphateinträgen und der fortschreitenden Verknappung mineralischer Phosphatvorkommen hat das Interesse an geeigneten Verfahren zur Phosphatentfernung und -rückgewinnung in den letzten Jahren stetig zugenommen. Auch die spezifische Phosphatentfernung durch Adsorption an granuliertem Eisenhydroxid (GEH) wurde in diesem Zusammenhang umfassend erforscht und findet inzwischen praktische Anwendung.

Ziel dieser Arbeit war es, die Regeneration und Wiederbeladung der eisenhaltigen Sorbentien GEH und FerroSorp bei einem möglichst wirtschaftlichen Einsatz des Regenerationsmittels zu untersuchen. Des Weiteren wurde versucht, das desorbierte Phosphat aus den Regeneraten auszufällen und auf diese Weise einen möglichst pflanzenverfügbaren P-Dünger zu gewinnen.

In Batch-Versuchen wurden die gemahlene Sorbentien für 96 h bei $\text{pH} = 7,1$ mit vollentsalztem Wasser zu $c_0 = 6 \text{ mg P l}^{-1}$ beladen und anschließend mit Natronlauge unterschiedlicher Phosphatkonzentration regeneriert. Dabei wurden durchschnittliche Beladungen von $16,5 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ für GEH und $15,0 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ für FerroSorp erreicht. Die Regeneration des GEH war bei Ausgangskonzentrationen im Regenerat bis 10 mg P l^{-1} erfolgreich, während bei einem P-Gehalt von 20 mg P l^{-1} nur 26 % des adsorbierten Phosphates desorbiert werden konnten. Für FerroSorp wurden zum Teil Desorptionsraten von mehr als 100 % beobachtet.

In Differentialkreisläufen wurden beide Sorbentien bei $\text{pH} = 7,1$ mit vollentsalztem Wasser zu $c_0 = 2 \text{ mg P l}^{-1}$ dreimal beladen und jeweils mit frischer Natronlauge regeneriert. Dabei wurden Erstbeladungen von $7,4 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ für GEH und $3,8 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ für FerroSorp erreicht. Der gegenüber den Batch-Versuchen größere Korndurchmesser der verwendeten Sorbentien führt zu einer langsameren Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes und zu einer entsprechend niedrigeren Beladung nach 96 h. Die Regeneration von GEH mit frischer Natronlauge war zwar unvollständig, dennoch konnten Desorptionsraten zwischen 75,5 % und 84,4 % erzielt werden. Die Wiederbeladung nahm nach jeder Regeneration um ca. 15 % ab. Bei der Regeneration von FerroSorp wurde erneut deutlich mehr Phosphat desorbiert als im vorherigen Beladungsschritt adsorbiert wurde. Es ist davon auszugehen, dass FerroSorp - ein aus Wasserwerksschlamm gewonnenes Recyclingprodukt - bereits im frischen Zustand mit Phosphat vorbeladen ist oder eine Störung der Phosphatanalytik durch vom Sorbens freigesetzte Substanzen eintritt. Das ebenfalls in Differentialkreisläufen untersuchte $\gamma\text{-FeOOH}$ ließ sich nicht beladen und ist daher für die Phosphatentfernung ungeeignet.

In Kleinfilterversuchen wurde GEH bei $\text{pH} \approx 8$ mit Trinkwasser zu $c_0 = 2 \text{ mg P l}^{-1}$ mehrfach beladen und unter Wiederverwendung der Natronlauge regeneriert. Für alle drei Beladungszyklen wurde eine Durchbruchkurve aufgenommen. Die Form der Kurven unterscheidet sich jedoch nur geringfügig. Die Phosphatkonzentration steigt zu Beginn des Versuches schnell an und nähert sich dann langsam der Zulaufkonzentration. Die Neubeladung nahm mit jeder Wiederbeladung leicht ab und lag zwischen $18,9$ und $23,7 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$. Aufgrund des positiven Einflusses von Ca^{2+} und Mg^{2+} wurden deutlich höhere Beladungen als bei den Versuchen mit vollentsalztem Wasser erreicht. Durch die dreimalige Verwendung der Natronlauge konnten zudem auf chemikaliensparende Weise gute Regenerationsergebnisse erzielt werden. Die Desorptionsraten lagen bei Ausgangskonzentrationen im Regenerat bis 832 mg l^{-1} zwischen 71 und 86% und sind mit denen der frischen Natronlauge vergleichbar.

In Fällungsversuchen mit Natronlauge unterschiedlicher Phosphatkonzentration wurde schließlich die P-Rückgewinnung aus den Regeneraten untersucht. Dabei konnten durch Zugabe von 10% iger Kalkmilch im $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ -Molverhältnis $2,5:1$ bis zu $99,9 \%$ des gelösten Phosphates als Calciumphosphat ausgefällt werden. Davon waren über 70% in 2% iger Zitronensäure rüchlösbar. Ein direkter Einsatz des so gewonnenen P-Produktes als Pflanzendünger ist demnach denkbar. Andere Fällungsmethoden wie die MAP-Fällung erwiesen sich für die P-Rückgewinnung aus 1 M NaOH als ungeeignet.

Abstract

Due to the adverse environmental impacts of phosphate discharges into surface waters and the increasing scarcity of mineral phosphate reserves, the development of appropriate techniques for phosphate elimination and recovery has become an issue of common interest. In this context extensive research has also been done on specific P-removal by adsorption onto granular ferric hydroxide (GFH).

This work's objective was to study the regeneration and reloading capacity of the adsorbents GFH and FerroSorp along with an economic use of the regenerant. Precipitation of the desorbed phosphate and recovery of a highly plant-available P-fertilizer was also investigated.

In batch experiments the adsorbents were loaded for 96 h with phosphate model solutions of $c_0 = 6 \text{ mg P l}^{-1}$ (pH=7.1, deionized water) and subsequently regenerated with sodium hydroxide solution of different phosphate concentrations. Average adsorption capacities were $16.5 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DM}$ for GFH and $15.0 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DM}$ for FerroSorp. The regeneration of GFH was successful with initial regenerant concentrations of up to 10 mg P l^{-1} . At concentrations of 20 mg P l^{-1} only 26% of the adsorbed phosphate could be desorbed. Regeneration of FerroSorp partially showed a desorption efficiency of more than 100%.

In differential column batch experiments the adsorbents were loaded with phosphate model solutions of $c_0 = 2 \text{ mg P l}^{-1}$ (pH=7.1, deionized water) for three times and were regenerated with phosphate-free sodium hydroxide solution after each adsorption step. Capacities of $7.4 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DM}$ for GFH and $3.8 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DM}$ for FerroSorp were reached for the adsorption onto virgin material. Due to the bigger particle size of the adsorbents compared to the batch experiments, the maximum capacity is still not reached after 96 h. The desorption with fresh sodium hydroxide at pH=13 was incomplete. Nevertheless between 75.5 and 84.4% of the bound phosphate could be desorbed. Hence the reloading capacity decreased by 15% with each step. After regeneration of FerroSorp, the regenerant contained more phosphate than had been loaded in the previous adsorption step. It might be concluded that FerroSorp - a recycled adsorbent made out of waterwork iron sludges - is already preloaded with phosphate before the first use. Alternatively, FerroSorp might release substances that affect the phosphate detection during regeneration. The third examined material, $\gamma\text{-FeOOH}$, has shown negligible adsorption capacities and is therefore not suited as an adsorbent for phosphate removal.

In small column experiments GFH was repeatedly loaded with a phosphate model solution of $c_0 = 2 \text{ mg P l}^{-1}$ (pH \approx 8, drinking water) and was regenerated with a sodium hydroxide solution that was reused during the entire experiment. Breakthrough curves were

determined for all three adsorption steps. The output concentration always increased rapidly in the beginning before it slowly reached the level of input concentration. The reloading capacity slightly decreased after each regeneration step and reached values between 18.9 and $23.7 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DM}$. Due to the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} in drinking water, the adsorption capacity was considerably higher than in experiments with deionized water. In addition the reuse of sodium hydroxide led to satisfying regeneration results. With initial P-concentrations in the regenerant of up to 832 mg P l^{-1} desorption efficiencies varied between 71 and 86 % and are comparable to the results yielded with fresh sodium hydroxide.

Precipitation experiments with sodium hydroxide solutions of different phosphate concentrations were carried out to study the potential of phosphorus recovery directly out of the regenerant. With the addition of lime water in a molar ratio of $\text{Ca} : \text{P} = 2, 5 : 1$ up to 99.9 % of the dissolved phosphate could be precipitated as calcium phosphate. More than 70 % of the precipitate could be dissolved in citric acid at $\text{pH} = 2.5$ afterwards. In conclusion the obtained P-product can be directly used for fertilizing plants. Other techniques like struvite precipitation were proven to be inappropriate for phosphorus recovery out of 1 M sodium hydroxide solution.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund und Problemstellung	1
1.2	Ziel der Arbeit	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Adsorptionsgleichgewicht	3
2.2	Oberflächenkomplexe	4
2.3	Regeneration	5
2.4	Kleinfilterversuche	6
2.5	Phosphatfällung	7
2.5.1	Calciumphosphat-Fällung	8
2.5.2	MAP-Fällung	8
2.5.3	KMP-Fällung	9
2.6	Pflanzenverfügbarkeit von P-Recyclingprodukten	10
3	Material und Methoden	13
3.1	Sorbentien	13
3.1.1	Granuliertes Eisenhydroxid	13
3.1.2	FerroSorp	13
3.1.3	γ -FeOOH	14
3.2	Versuchslösungen	14
3.2.1	Versuchslösung A (Batch-Versuche)	14
3.2.2	Versuchslösung B (Differentialkreislauf-Versuche)	15
3.2.3	Versuchslösung C (Kleinfilterversuche)	15
3.3	Regenerationslösung	15
3.4	Fällungsmittel	15
3.5	Zitronensäure	15
3.6	Versuchsbeschreibung	16
3.6.1	Batch-Versuche	16
3.6.2	Differentialkreislauf-Versuche	17
3.6.3	Kleinfilterversuche	19
3.6.4	Phosphatfällung	20
3.6.5	Phosphatrücklösung und Pflanzenverfügbarkeit	21

4	Ergebnisse und Diskussion	23
4.1	Batch-Versuche	23
4.1.1	Beladung der Sorbentien	23
4.1.2	Regeneration der Sorbentien	24
4.2	Differentialkreislauf-Versuche	24
4.2.1	Beladung der Sorbentien	24
4.2.2	Regeneration der Sorbentien	26
4.2.3	P-Fällung aus dem Regenerat	27
4.3	Kleinfilterversuche	27
4.3.1	Beladung von granuliertem Eisenhydroxid	27
4.3.2	Regeneration von granuliertem Eisenhydroxid	29
4.4	Phosphatfällung	30
4.5	Phosphatrücklösung und Pflanzenverfügbarkeit	32
5	Fazit und Ausblick	33
5.1	Fazit	33
5.2	Ausblick	34
	Abbildungsverzeichnis	35
	Tabellenverzeichnis	37
A	Analytik	39
A.1	Phosphat	39
A.2	pH, Leitfähigkeit, Temperatur	39
A.3	Wassergehalt	40
B	Fehlerbetrachtung	41
B.1	Abschätzung der maximalen Messunsicherheit	41
B.2	Ermittlung der Wiederfindungsfunktion	43
C	Regenerationsparameter	45
C.1	Batch-Versuche	45
C.2	Differentialkreislauf-Versuche	45
C.3	Kleinfilterversuche	46
D	Kleinfilterparameter	47
E	Messergebnisse	49
E.1	Batch-Versuche	49
E.2	Differentialkreislauf-Versuche	51
E.3	Kleinfilterversuche	52
E.4	Fällungs- und Rücklöseversuche	52

Symbole

Abkürzungen

BES	N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure
FER	FerroSorp
FIA	Fließinjektionsanalyse
GEH	Granuliertes Eisenhydroxid, β -FeOOH
pzc	point of zero charge
RSSCT	rapid small scale column test

Formelzeichen

A	m^2	Querschnittsfläche
BV	–	Bettvolumina
c	$mg\ l^{-1}$	Konzentration
c_0	$mg\ l^{-1}$	Ausgangskonzentration
c_{Gl}	$mg\ l^{-1}$	Gleichgewichtskonzentration
c_{GW}	$mg\ l^{-1}$	Grenzwertkonzentration
c_{zu}	$mg\ l^{-1}$	Konzentration im Zulauf
d_K	mm	Korndurchmesser
d_S	mm	Säulendurchmesser
$EBCT$	min	empty bed contact time, Leerbettverweilzeit
h	cm	Filterhöhe
IP	–	Ionenprodukt
K_F	$l^n\ mg\ \mu g^{-n}\ g^{-1}$	Freundlich-Konstante
L	ml	Volumen des Lösungsmittels
LP	–	Löslichkeitsprodukt
$m_{trocken}$	mg, g	Masse des trockenen Sorbens
m_{feucht}	mg, g	Masse des feuchten Sorbens
m_P	mg	Phosphormasse
n	–	Freundlich-Exponent
q	$mg\ g^{-1}$	Beladung
q_0	$mg\ g^{-1}$	Anfangsbeladung

q_{Gl}	$mg\ g^{-1}$	Gleichgewichtsbeladung
SI	–	Sättigungsindex
T	$^{\circ}C$	Temperatur
t	min, h	Zeit
v_F	$m\ s^{-1}$	Filtergeschwindigkeit
\dot{V}	$l\ h^{-1}, ml\ min^{-1}$	Durchfluss / Volumenstrom
w	%	Wassergehalt
ε_B	–	Bettporosität
ρ_S	$g\ ml^{-1}$	Schüttdichte
σ	$mS\ cm^{-1}$	Leitfähigkeit

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Hintergrund und Problemstellung

Phosphor ist ein für alle Lebewesen unverzichtbares Element. Er wird als Baustein der Erbsubstanz (DNS/RNS) und als Energieträger der Zellen (ADP/ATP) benötigt. Wirbeltiere lagern ihn außerdem als Hydroxylapatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ in Knochen und Zähnen ein. Auch für Pflanzen ist er einer der wichtigsten Nährstoffe. In der Natur kommt Phosphor im Wesentlichen in Verbindung mit Sauerstoff, d.h. als Phosphat, in der Erdkruste vor. Ein Großteil des weltweit geförderten Rohphosphates wird für die Düngemittelproduktion verbraucht.

Doch Phosphaterze sind ein knapper Rohstoff. Während in vielen Industrieländern noch immer im Überschuss gedüngt wird, herrscht in weniger entwickelten Ländern eine Phosphat-Unterversorgung vieler Ackerböden vor. Die Phosphatreserven, also die Vorkommen, die unter 35 US-\$ je Tonne marktfähig gefördert und aufbereitet werden können, reichen nach Einschätzung des United States Geological Survey noch etwa 100 Jahre [Pinnekamp u. a., 2003].

Die Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und anderen Stoffströmen ist daher ein zentrales Element einer ressourcenschonenden Abfallwirtschaft und kann zudem einen wichtigen Beitrag zum Gewässerschutz leisten. Zwar ist der Phosphatgehalt in häuslichen Abwässern seit Beginn der 80er Jahre stark zurückgegangen, doch schon die Einleitung geringer Phosphatfrachten in stehende und fließende Gewässer kann zu Algenwachstum und Eutrophierung führen. Vor diesem Hintergrund stellt die Phosphorelimination als dritte Reinigungsstufe einen wichtigen Bestandteil der Abwasserbehandlung dar.

1.2 Ziel der Arbeit

In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung vorgestellt. Die meisten Forschungsvorhaben konzentrieren sich dabei auf die Fällung und Kristallisation des Phosphates direkt aus der wässrigen Phase oder - in Anschluss an ein entsprechendes Aufschlussverfahren - aus dem Klärschlamm oder der Klärschlammasche.

Am Fachgebiet Wasserreinigung der TU Berlin finden seit mehreren Jahren Untersuchungen zur Phosphatentfernung durch Adsorption an granuliertem Eisenhydroxid (GEH)

statt. Dass GEH als Sorbens zur Phosphatentfernung gut geeignet ist, wurde inzwischen vielfach bewiesen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Regeneration des Sorbens und die Rückgewinnung des desorbierten Phosphates aus dem Regenerat zu untersuchen. Dabei wurden neben GEH noch zwei weitere eisenhaltige Sorbentien - FerroSorp und γ -FeOOH - verwendet.

Neben der Regeneration und Wiederbeladung der Sorbentien wurde die Mehrfachnutzung der Regenerationslösung als weitere Möglichkeit der Betriebskostenreduzierung geprüft. Durch Ausfällung des desorbierten Phosphates aus dem Regenerat sollte ein möglichst gut pflanzenverfügbare Ersatzdünger gewonnen werden. Die Qualität des gewonnenen Recyclingproduktes wurde mittels Rücklösung in 2% iger Zitronensäure abgeschätzt. Zur Beurteilung der Versuche wurde die Desorptionsrate, die Wiederbeladungskapazität, die P-Fällung und das Rücklösevermögen der ausgefällten Feststoffe ermittelt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Adsorptionsgleichgewicht

Unter Adsorption wird allgemein die Anlagerung eines gelösten Stoffes (Sorptiv) aus der Gas- oder wäßrigen Phase an eine feste Oberfläche (Sorbens) verstanden. Dabei können zwischen Sorbens und Sorptiv zum einen physikalische Kräfte mit Bindungsenergien $< 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ wirken, die v. a. auf van-der-Waals-Kräften beruhen (Physisorption). Zum anderen können sich auf Grundlage von Elektronentransfers oder gemeinsamen Elektronenpaaren chemische Bindungen mit Bindungsenergien von $60\text{--}450 \text{ kJ mol}^{-1}$ ausbilden (Chemisorption) [Kümmel und Worch, 1990]. Bei den meisten Adsorptionsvorgängen lassen sich die beiden Prozesse nicht klar voneinander trennen.

Die Adsorption ist reversibel, d. h. Stoffe können sich nicht nur an das Sorbens anlagern, sondern werden auch wieder in die Lösung zurückgegeben. In geschlossenen Systemen stellt sich nach hinreichend langer Zeit stets ein dynamisches Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption ein. Die Lage dieses Adsorptionsgleichgewichtes wird von der Beladung q des Sorbens und der Restkonzentration c des Sorptivs in der Lösung bestimmt.

Für die mathematische Beschreibung eines solchen Adsorptionsgleichgewichtes hat sich für die meisten Fälle der empirische Ansatz von Freundlich [1906] durchgesetzt. Dabei kann die Beladung im Gleichgewichtszustand q_{Gl} aus der Gleichgewichtskonzentration c_{Gl} und den freien Parametern n (Freundlich-Exponent) und K_F (Freundlich-Koeffizient) nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$q = K_F \cdot c^n \tag{2.1}$$

Grafisch wird diese Beziehung im Allgemeinen durch Adsorptionsisothermen beschrieben, die gemäß ihrer Bezeichnung nur für konstante Temperaturen gelten. Charakteristisch für die Freundlich-Isotherme ist, dass sich rechnerisch keine Sättigungsbeladung einstellt. Die Funktion ist daher stets nur für einen bestimmten Datenbereich gültig. Die Freundlich-Isothermen für die Adsorption von Phosphat an GEH bei unterschiedlichen pH-Werten sowie die dazugehörigen Messdaten sind in Abb. 2.1 dargestellt.

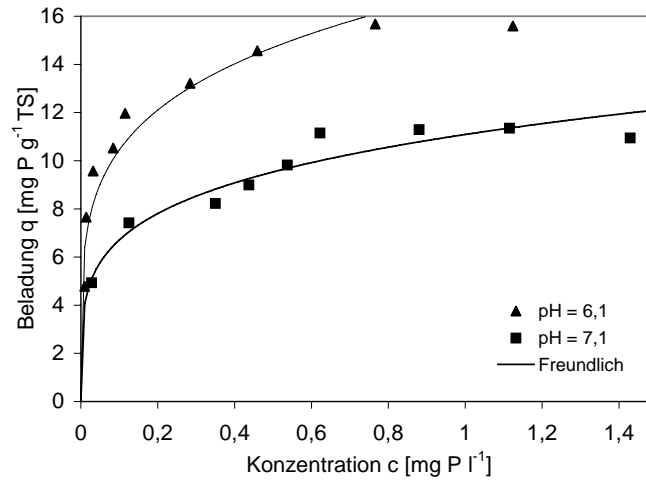
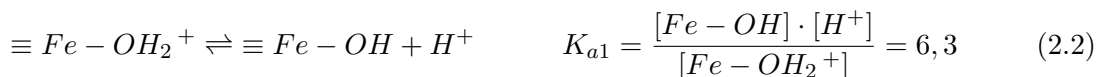


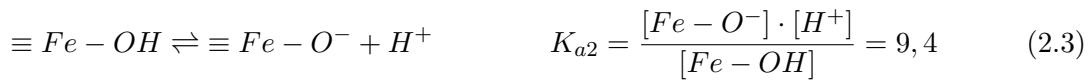
Abbildung 2.1: Adsorptionsisothermen von Phosphat an GEH ($c_0 = 2 \text{ mg P l}^{-1}$, $d_K < 63 \mu\text{m}$, $\frac{L}{m} = 0,04 - 0,32$), nach Sperlich u. a. [2007b]

Mit einem solchen Ansatz kann die Lage des Gleichgewichtes für ein Einzelstoffsystem, also für eine Lösung mit nur einem Sorptiv, relativ einfach beschrieben werden. Die meisten natürlichen Wässer enthalten jedoch mehrere adsorbierbare Substanzen, die miteinander um die Adsorptionsplätze konkurrieren. Bei solchen Mehrstoffgemischen verringert sich im Allgemeinen die bei einer bestimmten Restkonzentration erreichbare Einzelstoffbeladung. Ausschlaggebend für das Adsorptionsgleichgewicht sind dabei Konzentration und Adsorbierbarkeit der gelösten Stoffe. Eine ausführliche Beschreibung der konkurrierenden Adsorption und der dazugehörigen Modelle ist in Sontheimer u. a. [1985] zu finden.

2.2 Oberflächenkomplexe

Nach einem rein mechanistischen Modellansatz ist es auch möglich, die Adsorption an Metalloxiden als Komplexbildungsreaktion der Sorbensoberfläche mit den gelösten Stoffen aus der wässrigen Phase zu beschreiben. Nach diesen sogenannten Oberflächenkomplexmodellen lagern Metalloxide im wässrigen Medium Wassermoleküle an und bilden hydratisierte Oberflächen aus. Die Sorbensoberfläche ist mit OH-Gruppen bedeckt, die je nach pH-Wert der Lösung Protonen anlagern oder abgeben. Sie reagieren entsprechend der Säure-Base-Theorie von Brønstedt amphoter, d. h. sie sind sowohl Säure als auch Base. Das Dissoziationsverhalten der Oberflächengruppen wird durch folgende Reaktionsgleichungen und die von Teermann [2000] bestimmten Säurekonstanten K_{a1} und K_{a2} beschrieben:





Nach den Gleichungen 2.2 und 2.3 ist die Oberflächenladung von Eisenoxidpartikeln in wäßrigen Lösungen pH-abhängig. Der pH-Wert, bei dem die Oberfläche ungeladen ist, wird als Ladungsnullpunkt oder point of zero charge (pH_{pzc}) bezeichnet. Bei pH-Werten in der Lösung oberhalb des pH_{pzc} sind die Oberflächenpartikel vorwiegend negativ geladen, unterhalb des pH_{pzc} tendieren sie zur Protonenaufnahme und sind größtenteils positiv geladen [Sigg und Stumm, 1989]. Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Sorptiv neigen demnach die meisten anionischen Wasserinhaltsstoffe wie Arsenat, Huminstoffe, Fluorid oder Phosphat im sauren bis neutralen pH-Bereich zur Adsorption, während bei hohen pH-Werten die Desorption überwiegt.

2.3 Regeneration

Unter Regeneration versteht man allgemein die Wiederherstellung bestimmter chemischer oder physikalischer Eigenschaften eines Stoffs. Ziel der Regeneration eines Sorbens ist es, im Anschluss an die vollständige Beladung Adsorptionskapazität für eine Wiederbeladung zu gewinnen. Während sich für Aktivkohle die thermische Reaktivierung durchgesetzt hat, gilt für eisenhaltige Sorbentien wie GEH die chemische Regeneration mit Natronlauge als erfolgversprechend. Hintergrund ist die in Kap. 2.2 beschriebene starke pH-Abhängigkeit der Adsorption organischer Säuren an Metalloxide. Durch die pH-Wert-Verschiebung bei der Regeneration mit Lauge wird eine Deprotonierung der Oberflächengruppen des Sorbens ausgelöst. Dies hat eine Umladung der Sorbensoberfläche und die Abstoßung bzw. Desorption der negativ geladenen Sorptivmoleküle zur Folge.

Die Regeneration von beladenen Sorbentien ist in mehrfacher Hinsicht sinnvoll. Zum einen können durch die Mehrfachverwendung des Sorbens Material- und Entsorgungskosten reduziert werden. Zum anderen besteht im Falle der Phosphatadsorption die Möglichkeit, die desorbierten Substanzen als Wertstoff zurückzugewinnen (siehe Kap. 2.5). Der Erfolg einer Regeneration wird durch die Desorptionsrate und die Wiederbeladungskapazität bestimmt. Die Größen betragen im Idealfall 100 % und sind wie folgt definiert:

$$Desorptionsrate = \frac{m_{P \text{ desorbiert}}}{m_{P \text{ adsorbiert}}} \cdot 100 \% \quad (2.4)$$

$$Wiederbeladungskapazität = \frac{q_{\text{Wiederbeladung}}}{q_{\text{Erstbeladung}}} \cdot 100 \% \quad (2.5)$$

In bisherigen Untersuchungen zur Phosphatadsorption an GEH ($d_K < 63 \mu\text{m}$) im Ein-Stoffsystem führte eine Regeneration mit 1 M NaOH im Differentialkreislauf zu einer durchschnittlichen Desorptionsrate von 86 % [Sperlich u. a., 2007a]. Reichwald [2005] konnte mit 0,1 M NaOH 90 % des Phosphats desorbieren. In von Genz u. a. [2004] durchgeführten Versuchen zur Phosphatadsorption aus Membranfiltraten wurden nach der Regeneration mit 0,6 M NaOH Wiederbeladungskapazitäten von nahe 100 % ermittelt. Die Desorptionsrate wurde hierbei nicht ermittelt. Für die Sorption von Fulvinsäuren an GEH erreichten Teermann und Jekel [1999] bei einer zweistufigen Regeneration mit 0,5-1 M Desorptionraten von nahezu 100 %. Auch bei Versuchen zur Phosphatadsorption an Aluminiumoxid konnten mit 0,5-1 M NaOH vergleichbare Regenerationserfolge erzielt werden [Donnert und Salecker, 1999]. Die mehrfache Beladung und Regeneration wurde bei diesen Versuchen jedoch nicht untersucht und soll Teil dieser Arbeit sein.

2.4 Kleinfiltersversuche

Um einen Adsorptionsfilter in der Praxis richtig auslegen zu können, ist es wichtig, den Zeitpunkt des Filterdurchbruchs und die Form der Durchbruchskurve möglichst genau zu kennen. Dafür eignet sich neben der mathematischen Modellierung besonders die Durchführung eines Kleinfiltersversuches bzw. eines Rapid Small-Scale Column Test 's (RSSCT). Es handelt sich dabei um einen praktischen Ansatz, bei dem das reale Durchbruchverhalten eines technischen Adsorptionsfilters im Labormaßstab simuliert wird. Ein solcher Kleinfiler wird mit einer kürzeren Leerbettverweilzeit (empty bed contact time, EBCT), einer höheren Filtergeschwindigkeit und kleineren Sorbenspartikeln als ein realer Filter betrieben. Auf diese Weise entsteht in einem Bruchteil der Zeit und mit einem relativ kleinen Wasservolumen eine realistische Durchbruchskurve. Für eine ausführliche Beschreibung wird auf Crittenden [2005] verwiesen.

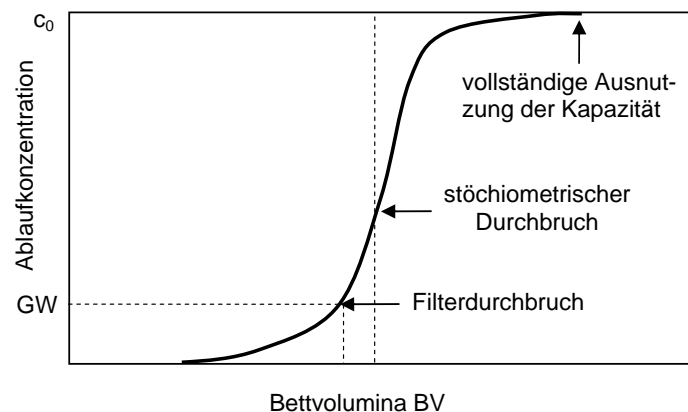


Abbildung 2.2: Reale Durchbruchskurve

Auf der Grundlage eines solchen RSSCT lassen sich wichtige Auslegungsparameter für technische Adsorptionsfilter ermitteln. So geben die bis zum Überschreiten eines bestimmten Ablauf-Grenzwertes durchgesetzten Bettvolumina den Zeitpunkt des Filterdurchbruchs bzw. das einzuhaltende Regenerationsintervall vor. Die Gesamtkapazität des Sorbens ist ausgenutzt, wenn die Ablaufkonzentration den Zulaufwert erreicht. Aus der Form des Konzentrationsprofils können weiterhin Aussagen über die Adsorptionskinetik abgeleitet werden, wie in Sontheimer u. a. [1985] ausführlich beschrieben wird. Eine realen Durchbruchskurve ist in Abb. 2.2 dargestellt.

2.5 Phosphatfällung

Lösung und Fällung können als reversible, heterogene Reaktionen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden. Die Löslichkeit beschreibt dabei die Masse eines Minerals, die in einem Einheitsvolumen eines Lösungsmittels unter Standardbedingungen maximal gelöst werden kann [Merkel und Planer-Friedrich, 2002]. Das Löslichkeitsprodukt LP ist definiert als Produkt der Ionenaktivität der Ionen A^+ und B^- in einer gesättigten Lösung:

$$LP = \{A^+\}_{gesättigt} \cdot \{B^-\}_{gesättigt} \quad (2.6)$$

Das Ionenprodukt IP ist definiert als Produkt der tatsächlichen Ionenaktivität der Ionen A^+ und B^- in der realen Lösung:

$$IP = \{A^+\}_{real} \cdot \{B^-\}_{real} \quad (2.7)$$

Als Sättigungsindex SI gilt der dekadische Logarithmus des Quotienten aus Ionen- und Löslichkeitsprodukt:

$$SI = \log \frac{IP}{LP} \quad (2.8)$$

Zur Charakterisierung einer Lösung hinsichtlich ihrer Ionensättigung unterscheidet man im Allgemeinen drei Fälle:

- $SI = 0$ gesättigte Lösung, sie befindet sich im Löslichkeitsgleichgewicht
- $SI < 0$ untersättigte Lösung, der Stoff kann weiterhin gelöst werden
- $SI > 0$ übersättigte Lösung, es kommt zur Fällung

In der Abwasseraufbereitung hat sich die Fällung mit Aluminium- oder Eisensalzen als wichtiges Verfahren zur Phosphorelimination durchgesetzt. Für eine Rückgewinnung des

Phosphors und eine anschließende Verwertung in der Landwirtschaft ist die Fällung mit Metallsalzen aufgrund der schlechten Pflanzenverfügbarkeit des Fällungsproduktes jedoch nur sehr eingeschränkt einsetzbar. Vor diesem Hintergrund konnte in den letzten Jahren eine rege Forschungsaktivität zur Phosphorrückgewinnung aus verschiedenen Abwasserteilströmen, dem Klärschlamm oder der Klärschlammasche beobachtet werden. Der Erfolg der Fällung kann allgemein wie folgt bestimmt werden:

$$P - \text{Fällung} = \frac{c_{\text{vor Fällung}} - c_{\text{nach Fällung}}}{c_{\text{vor Fällung}}} \cdot 100 \% \quad (2.9)$$

Einige vielversprechende Methoden sind die Ausfällung des Phosphors als Calciumphosphat, Magnesiumphosphat (MAP) oder auch als Kaliummagnesiumphosphat (KMP).

2.5.1 Calciumphosphat-Fällung

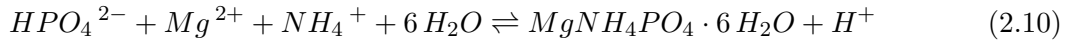
Nach Pinnekamp [2002] führt die P-Fällung mit Kalkhydrat ($Ca(OH)_2$) zu einem weitgehend pflanzenverfügbaren, leicht abfiltrierbaren Feststoff. Bei pH-Werten über 10,5 ist dabei eine nahezu vollständige Phosphorentfernung zu erwarten [Baumann, 1994]. Die dabei entstehenden Fällungsprodukte sind weiterhin Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Zwar gilt Hydroxylapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) als stabilstes $CaPO_4$ -Fällungsprodukt, aufgrund der kinetischen Hemmung wird es jedoch unter normalen Bedingungen nicht zuerst ausfallen. Die sich sofort bildenden, löslicheren Vorstufen sind im Wesentlichen Dicalciumphosphatdihydrat ($CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$), Octacalciumphosphat ($Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2,5 H_2O$) und Tricalciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot x H_2O$), die sich erst nach längerer Zeit in Hydroxylapatit umwandeln [Houwen und E. Valsami-Jones, 2001].

Um die Zudosierung großer Mengen Fällungsmittel zu vermeiden, wird seit den 80er Jahren zunehmend die impfkristallinduzierte Phosphatabscheidung untersucht. Grundgedanke des Verfahrensprinzips ist, dass viele Abwässer zwar in Bezug auf Calciumphosphatverbindungen übersättigt sind, jedoch Calciumphosphat fast nie spontan ausfällt. Durch den Zusatz von Impfkristallen wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt, so dass sich das chemische Gleichgewicht zwischen Calcium und Phosphat allein durch heterogene Nukleation ohne Zusatz von Fällmittel einstellt [Kaschka u. a., 2004]. Als Kristallisationskeime wurden sowohl Sand, Calcit oder auch Calciumsilikathydrat (Tobermorit) erprobt.

2.5.2 MAP-Fällung

Magnesiumammoniumphosphat (MAP oder Struvit) ist ein Mineralsalz, das neben den drei Nährstoffelementen Phosphor, Stickstoff und Magnesium keine weiteren Störionen enthält. Problematischerweise traten Struvit ausfällungen häufig bei der Abwasseraufbereitung oder in häuslichen Sanitäreinrichtungen auf, wo sie Rohrleitungen und Pumpen zusetzten. In den letzten Jahren hat sich die MAP-Fällung jedoch als abwassertechnisches Verfahren zur Stickstoff- und Phosphorrückgewinnung aus hochkonzentrierten Abwasserteilströmen wie

Urin etabliert. Da sowohl Phosphor, als auch Stickstoff und Magnesium wichtige Pflanzennährstoffe sind, lässt sich auf diese Weise ein wertvoller Pflanzendünger gewinnen. MAP bildet sich in wässriger Lösung nach folgender Reaktionsgleichung:

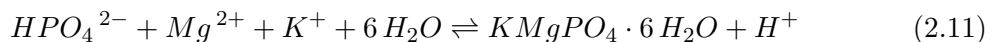


Das Fällungsprodukt MAP ($MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$) bildet einen weissen kristallinen Niederschlag und ist in Wasser fast unlöslich, löst sich jedoch bei schwach saurem pH-Wert. Es ist bei normalen Temperaturen luftbeständig, spaltet aber bei Temperaturen über 50 °C Ammoniak und Wasser ab, so dass Magnesiumhydrogenphosphat ($MgHPO_4 \cdot H_2O$) zurückbleibt.

Wichtigen Einfluss auf den Erfolg der MAP-Fällung haben der pH-Wert und das Molverhältnis der beteiligten Reaktionspartner. Das pH-Optimum liegt nach Wang [2006] zwischen 8,5 und 9. Bei höheren pH-Werten verschlechtert sich aufgrund der Dissoziation von Ammonium zu Ammoniak das Fällungsergebnis. Das optimale P:Mg:N-Molverhältnis beträgt 1:1,5:1 [Kumar u. a., 2007]. Die Zudosierung von Magnesium kann in Form von $MgCl_2$ oder MgO erfolgen, Ammonium kann z. B. als NH_4Cl zugegeben werden. Eine Kontaktzeit von 30 min im Rührreaktor gilt als ausreichend. Der kristalline Niederschlag kann anschließend durch Sedimentation aus dem Reaktor abgetrennt werden.

2.5.3 KMP-Fällung

Eine nur wenig untersuchte Methode der Phosphorrückgewinnung ist die Fällung als Kaliummagnesiumphosphat (KMP oder Kalium-Struvit). Dabei handelt es sich um ein schwer lösliches Mineralsalz, das nach folgender Reaktionsgleichung gebildet wird:



Alle im Feststoff enthaltenen Komponenten sind Hauptnährelemente für Pflanzen und lassen eine gute Düngewirkung des KMP erwarten. Da auf Ammonium als Reaktionspartner verzichtet werden kann, ist ein Einsatz für vollständig denitrifizierte Abwasserströme oder Regenerate der P-Adsorption denkbar. Praktische Erfahrungen wurden bisher in den Niederlanden bei der Phosphorrückgewinnung aus Rindergülle gemacht.

Nach Wilsenach u. a. [2007] gelten ein $\frac{Mg}{P}$ -Molverhältnis von 1:1 und ein pH-Wert von etwa 9 als optimale Reaktionsbedingungen. Auf diese Weise konnten Rückgewinnungsraten von 95 % erreicht werden. Da wie bei der MAP-Fällung während der Fällungsreaktion Protonen frei werden, muss ein Absinken des pH-Wertes gegebenenfalls mit Lauge nachkorrigiert werden. Im Gegensatz zur MAP-Fällung hat ein pH-Wert über 9 jedoch keine Nachteile, da das NH_4^+/NH_3 -Dissoziationsgleichgewicht nicht limitierend wirkt. Die benötigten Fällungsreagenzien können in Form von $MgCl_2$ oder MgO bzw. KCl zudosiert werden.

2.6 Pflanzenverfügbarkeit von P-Recyclingprodukten

Vor dem Hintergrund knapper werdender Rohphosphatvorkommen und steigender Preise für Mineraldünger gab es in den letzten Jahren weltweit Bemühungen, Phosphor aus dem Abwasser zurückzugewinnen und in der Landwirtschaft zu verwerten. Entscheidend für die Düngewirkung eines P-Recyclingproduktes ist neben dem P-Gehalt des Feststoffs v. a. die Löslichkeit des Phosphors im Boden. Dabei ist zu beachten dass viele Phosphatverbindungen zwar nur schlecht wasserlöslich sind, daraus aber nicht immer Rückschlüsse auf die Pflanzenverfügbarkeit gezogen werden können [Johnston und Richards, 2003]. Viele Pflanzen sind nämlich in der Lage, im Boden fixierten Phosphor durch Absonderung von Zitronensäure zugänglich zu machen [Drouillon und Merckx, 2003]. Daher stellt die Zitratlöslichkeit ein weiteres Kriterium für die Düngewirkung P-haltiger Feststoffe dar. Die entscheidende Größe für die Düngewirkung ist dabei die Rücklösung des gebundenen Phosphats als gelöstes Phosphation. Sie beträgt im Idealfall 100 % und kann wie folgt berechnet werden:

$$P - \text{Rücklösung} = \frac{m_{P \text{ rückgelöst}}}{m_{P \text{ im Feststoff}}} \cdot 100 \% \quad (2.12)$$

Experimentell lässt sich die Pflanzenverfügbarkeit von P-Recyclingprodukten neben der Extraktion mit Wasser oder Zitronensäure auch mit Hilfe von Keimpflanzenversuchen ermitteln. Dazu wurden von Römer [2006] Versuche mit Roggenpflanzen durchgeführt und die Düngewirkung von Calcium-, Magnesium-, Magnesiumammonium- sowie Eisen- und Aluminiumphosphaten verschiedener Herkunft mit konventionellen P-Düngern verglichen.

Dabei wurde deutlich, dass Struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) und primäres Calciumphosphat ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) sehr gut von den Pflanzen aufgenommen werden können. Die Netto-P-Aufnahme dieser Recyclingprodukte ist vergleichbar mit der von klassischen Phosphordüngern wie Diammoniumhydrogenphosphat und Triplesuperphosphat. Bei den Calciumphosphaten zeigen die Roggenpflanzen jedoch ein deutliches Absinken der P-Aufnahme vom primären über das sekundäre ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) hin zum tertiären Calciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$). Der im kristallinen Apatit enthaltene Phosphor ist ähnlich dem aus Eisen- und Aluminiumphosphat kaum pflanzenverfügbar. Weiterhin ist zu erkennen, dass die P-Aufnahme durch die Roggenpflanzen deutlich mit dem Rücklösevermögen in 2% iger Zitronensäure korreliert. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 2.3 dargestellt.

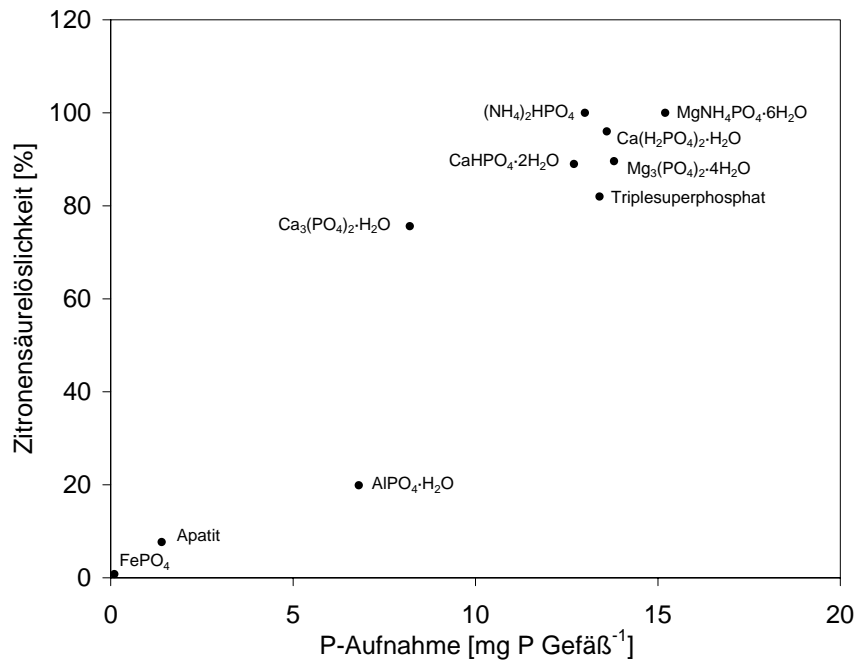


Abbildung 2.3: Zitronensäurelöslichkeit verschiedener P-Produkte und Netto-P-Aufnahme im Keimpflanzenversuch nach Römer [2006]

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Sorbentien

3.1.1 Granuliertes Eisenhydroxid

Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) ist ein poröses Sorbens, das zwischen 1990 und 1994 am FG Wasserreinigung der TU Berlin für die Arsenentfernung aus dem Trinkwasser entwickelt wurde. Seit 1997 wird es von der GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG angeboten und findet inzwischen auch für andere problematische Wasserinhaltsstoffe, z. B. für die Elimination von Phosphaten, Kupfer oder Zink, technische Anwendung. Bei GEH handelt es sich um synthetisch hergestelltes β -FeOOH (Akaganeit).

Für die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Versuche wurde GEH in drei verschiedenen Korngrößen verwendet. Für die Batch-Versuche wurde lufttrockenes GEH mit dem Mörser gemahlen und anschließend die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ abgesiebt und verwendet. Für die Differentialkreislauf-Versuche kam GEH der Korngröße $0,8 - 1 \text{ mm}$ und für die Kleinfilterversuche GEH der Korngröße $0,1 - 0,2 \text{ mm}$ zum Einsatz.

3.1.2 FerroSorp

FerroSorp ist ein bisher nur wenig untersuchtes Sorbens, das aus im Wasserwerk anfallenden Eisenschlämmen gewonnen wird und von der Hego Biotec GmbH kommerziell vertrieben wird. Es besteht aus Eisen(III)-hydroxid und Eisenoxidhydrat und wird unter Zusatz eines Bindemittels zu einem gekörntem Granulat aufbereitet. Es finden in der Wasseraufbereitung bei der Arsen-, Phosphat- und Schwermetallentfernung Anwendung. Pulverförmiges FerroSorp wird außerdem bei der Biogasaufbereitung zur Bindung von Schwefelwasserstoff eingesetzt.

FerroSorp wurde für die Batch-Versuche im Mörser gemahlen und auf eine Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ gesiebt. Für die Differentialkreislauf-Versuche wurde Material der Körnung $0,5 - 2 \text{ mm}$ verwendet. Für die Kleinfilterversuche kam FerroSorp nicht zum Einsatz.

3.1.3 γ -FeOOH

Desweiteren wurde synthetisch hergestelltes γ -FeOOH (Lepidokrokit) untersucht, welches von der National Chiao Tung University in Hsinchu, Taiwan zur Verfügung gestellt wurde. Es wurde in bisherigen Versuchen v. a. in Festbett-Schüttungen zur Entfernung aromatischer und halogenierter Organika mittels katalytischer Oxidation durch Wasserstoffperoxid eingesetzt [Chou und Huang, 1999].

Entgegen den anderen untersuchten Eisenhydroxiden wurde γ -FeOOH bisher nicht für die Phosphatentfernung eingesetzt. Wegen seiner den anderen Materialien ähnlichen chemischen Zusammensetzung wurde im Rahmen dieser Arbeit dennoch die Eignung des γ -FeOOH als Phosphatadsorbens untersucht. Es wurde lediglich für die Differentialkreislauf-Versuche in der Körnung $0,5 - 2\text{ mm}$ verwendet.

Die wichtigsten Materialeigenschaften der verwendeten Sorbentien sind in Tab. 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Materialeigenschaften der verwendeten Sorbentien

		GEH	FerroSorp	γ -FeOOH
Zusammensetzung		100 % $\beta - FeOOH$	$Fe(OH)_3$, $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$, Bindemittel	überwiegend $\gamma - FeOOH$
Eisengehalt	$g\ kg^{-1}$	630	450	135
Korngröße	mm	$0,3 - 2$	$0,5 - 2$	$\approx 0,6$
spezifische Oberfläche	$m^2\ g^{-1}$	251^1	147^1	$5^1 \dots 48$
Wassergehalt ²		$61,1\ %$	$7,3\ %$	$0,8\ %$
Schüttdichte _{feucht}	$kg\ m^{-3}$	1250^3	750^4	1110
pH_{pzc}		$7,5^5 \dots 8,2^6$	-	7,05
Kosten	$\text{€}\ t^{-1}$	4.200	2.000	-

alle Angaben wurden von den Herstellern gemacht, außer ¹Sperlich [2008], ²eigene Messungen, ³Genz [2005], ⁴Kornmüller u. a. [2002], ⁵Driehaus [1994], ⁶Teermann [2000]

3.2 Versuchslösungen

3.2.1 Versuchslösung A (Batch-Versuche)

Für die Batch-Versuche (siehe Kap. 3.6.1) wurde auf je 200 ml vollentsalztes Wasser Kaliumdihydrogenphosphat entsprechend einer Konzentration von $6\ mg\ P\ l^{-1}$ und Natriumchlorid entsprechend einer Ionenstärke von $10\ mmol\ l^{-1}$ zugegeben. Außerdem wurde in allen Ansätzen der biologische Puffer BES (N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure) zu $2\ mmol\ l^{-1}$ eingesetzt und mit 0,1 M Natronlauge und verd. Schwefelsäure ein pH-Wert von 7,1 eingestellt. Mit diesem Vorgehen sollte vor dem Hintergrund des pH-abhängigen Adsorptionsverhaltens die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Batch-Versuche gewährleistet werden.

3.2.2 Versuchslösung B (Differentialkreislauf-Versuche)

Für die Differentialkreislauf-Versuche (siehe Kap. 3.6.2) wurde bei vier Ansätzen auf je 5 l vollentsalztes Wasser Kaliumdihydrogenphosphat entsprechend einer Konzentration von $2 \text{ mg } \text{P l}^{-1}$ zugegeben. Zwei weitere Ansätze mit 5 l vollentsalztem Wasser waren phosphatfrei. Alle Lösungen enthielten weiterhin Natriumchlorid entsprechend einer Ionenstärke von 10 mmol l^{-1} und den biologischen Puffer BES zu 2 mmol l^{-1} . Anschließend wurde mit 0,1 M Natronlauge und verd. Schwefelsäure in allen Ansätzen ein pH-Wert von 7,1 eingestellt.

3.2.3 Versuchslösung C (Kleinfiltersversuche)

Bei den Kleinfiltersversuchen (siehe Kap. 3.6.3) wurde mit Trinkwasser und Kaliumdihydrogenphosphat einer Konzentration von $2 \text{ mg } \text{P l}^{-1}$ beladen. Auf die Salzzugabe und die Verwendung eines pH-Puffers wurde verzichtet. Der pH-Wert der Lösung betrug während des Versuchszeitraumes etwa 8. Die Leitfähigkeit betrug im Mittel $683 \text{ } \Omega \text{S cm}^{-1}$ und blieb weitgehend konstant.

3.3 Regenerationslösung

Bei allen Regenerationsversuchen wurde 1 M Natronlauge mit einem pH-Wert von 13-14 verwendet. Während bei den Differentialkreislauf-Versuchen stets frische, d. h. phosphatfreie Natronlauge zum Einsatz kam, wurde bei den Batch-Versuchen die Wiederverwendung des Regenerates simuliert, in dem den Lösungen vor der eigentlichen Regeneration bereits Phosphat zu 0, 5, 10 bzw. $20 \text{ mg } \text{PO}_4^{3-} \text{-P l}^{-1}$ zugesetzt wurde. Bei den Kleinfiltersversuchen wurde nach jeder Beladung der Säule mit derselben Lösung regeneriert, so dass sich Ausgangskonzentrationen von 0, 432 und $832 \text{ mg } \text{PO}_4^{3-} \text{-P l}^{-1}$ im Regenerat ergaben.

3.4 Fällungsmittel

Nach der Regeneration der GEH- und FerroSorp-Festbettadsorber wurde die Rückgewinnung des desorbierten Phosphates mithilfe verschiedener Fällungsmethoden erprobt. Dafür wurden folgende Reagenzien verwendet: Aus pulverigem Calciumhydroxid und vollentsalztem Wasser wurden 5 bzw. 10 % ige $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspensionen hergestellt, die den Regenerationslösungen wie in Kap. 3.6.4 beschrieben zugegeben wurden. Für die weiteren Fällungsexperimente wurden aus Magnesiumchlorid ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl) 10 % ige Stammlösungen hergestellt und den Regeneraten wie in Kap. 3.6.4 und 3.6.4 erläutert zupipettiert. Ziel der Experimente war die Ausfällung von Calciumphosphat, Magnesiumammoniumphosphat und Kaliummagnesiumphosphat.

3.5 Zitronensäure

Zitronensäure ist eine Hydroxycarbonsäure mit drei Carboxyl- und einer Hydroxygruppe. Das Monohydrat der Zitronensäure ist ein kristalliner, leicht wasserlöslicher Feststoff mit der

Summenformel $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. Sie ist in der Natur weit verbreitet und spielt als Protonendonator und Komplexbildner eine wichtige Rolle im Stoffwechsel zahlreicher Organismen. Nach Gerke [1993] wird sie von vielen Pflanzen in der Rhizosphäre angereichert, um die Nährstofflöslichkeit im Boden, insbesondere die des Phosphates, zu erhöhen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Pflanzenverfügbarkeit verschiedener phosphathaltiger Fällungsprodukte anhand ihrer Zitronensäurelöslichkeit untersucht werden. Dafür wurden 20 g kristalline Zitronensäure $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ in 1 l vollentsalztem Wasser aufgelöst. Die Lösung hatte einen pH-Wert von 2,5 und wurde direkt nach der Herstellung für die in Kap. 3.6.5 geschilderten Rücklöseversuche verwendet.

3.6 Versuchsbeschreibung

3.6.1 Batch-Versuche

Für die Batch-Versuche wurden je 40 mg gemahlene Sorbens der Körnung $< 63 \mu m$ eingewogen und in 250 ml-Schottflaschen gegeben. Dabei enthielten vier Ansätze das Sorbens GEH, während vier weitere mit FerroSorp gefüllt waren. Um Störungen durch Adsorption an Glaswand, Filterpapier oder Rührfisch zu erkennen, wurde ein weiterer Ansatz ohne Sorbens (Blindprobe) betrachtet. Anschließend wurden in jede der neun Flaschen 200 ml der Versuchslösung A gegeben. Ziel dieses ersten Versuchsschrittes war es, das Sorbens möglichst bis zum Gleichgewicht zu beladen. Dazu wurden die Proben für 96 h auf einem Horizontalschüttler der Marke *EB Swift SM 25* des Herstellers *Edmund Bühler* geschüttelt.

Tabelle 3.2: Betriebsparameter der Batch-Versuche

		Batch 1 bis 4	Batch 5 bis 8	Batch 9
Sorbens		GEH	FerroSorp	-
Sorbensmasse (feucht)	g	0,40	0,40	-
Sorbensmasse (trocken)	g	0,34	0,37	-
Korngröße	μm	< 63	< 63	-
Probenvolumen	ml	200	200	200
$\frac{L}{m}$ -Verhältnis	$l g^{-1} TS$	0,59	0,54	-
Anfangskonz. $PO_4^{3-}-P$	$mg l^{-1}$	6	6	6
pH-Wert		7,1	7,1	7,1
Beladungszeit	h	96	96	96

Bei einer zweiten Versuchsdurchführung wurden identische Ansätze vorbereitet, die allerdings nicht geschüttelt, sondern auf einem Magnetrührer (*VarioMag poly*) über 96 h gerührt wurden. Dadurch sollte herausgefunden werden, ob es bei den verschiedenen Verfahrensweisen (Rühren oder Schütteln) zu unterschiedlichen Beladungen kommt. Nach der Beladung wurden die Proben über $0,45 \mu m$ -Cellulose-Nitrat-Filter (Firma *Sartorius*) mit einer Mem-

branvakuumpumpe (*vacuubrand MZ 2C*) filtriert. Aus dem Filtrat wurden Proben genommen, die mit konz. Schwefelsäure auf $\text{pH} = 1\text{-}2$ angesäuert wurden und auf ortho-Phosphat analysiert wurden. Tab.3.2 zeigt die Betriebsparameter der Batch-Versuche.

Im zweiten Versuchsschritt wurden die abfiltrierten Sorbentien inklusive Filterpapier erneut in Schottflaschen gegeben und mit 50 ml 1 M Natronlauge über 2 h auf dem Horizontalschüttler bzw. Magnetrührer im Batch regeneriert. Um herauszufinden, ob verschiedene Phosphatgehalte in der Regenerationslösung das Desorptionsverhalten von GEH und FerroSorp beeinflussen, wurden in den Regeneraten für beide Sorbentien Ausgangskonzentrationen von 0, 5, 10 bzw. $20 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{Pl}^{-1}$ eingestellt. Die Blindprobe, die kein Sorbens enthielt, wurde mit Natronlauge zu $20 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{Pl}^{-1}$ versetzt. Nach der Regeneration wurden alle neun Proben erneut über $0,45 \mu\text{m}$ -Cellulose-Nitrat-Filter filtriert. Der Filtrerrückstand wurde verworfen. Aus den Regeneraten wurden Proben genommen und auf ortho-Phosphat analysiert. Die Betriebsparameter der Batch-Regeneration sind in Anhang C abgebildet.

3.6.2 Differentialkreislauf-Versuche

Für die Differentialkreislauf-Versuche wurden sechs Glassäulen des Durchmessers 2,5 cm mit je 1 g feuchtem Sorbens befüllt. Als Stützsicht wurde über- und unterhalb des Sorbens Glasschrot von 1 mm Korndurchmesser in die Säulen geschichtet.

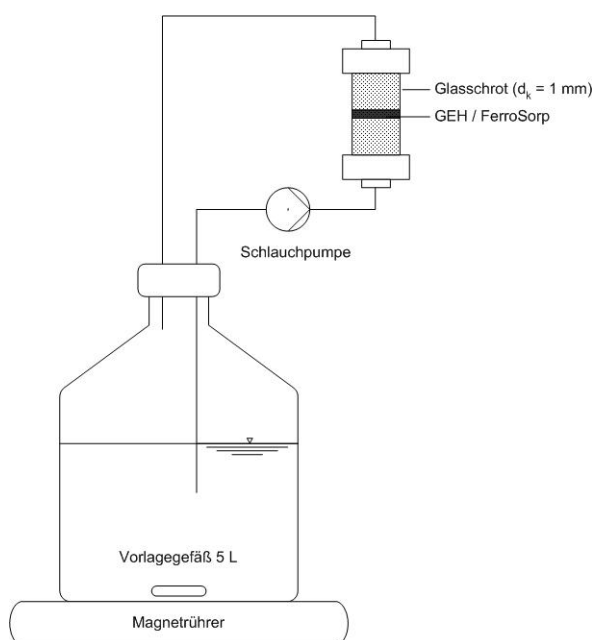


Abbildung 3.1: Fließschema der Differentialkreislauf-Versuche

Zwei der Versuchsaufbauten enthielten GEH der Körnung $0,8 - 1 \text{ mm}$, während vier weitere mit FerroSorp der Körnung $0,5 - 2 \text{ mm}$ gefüllt wurden. Alle Säulen wurden für 30 min mit vollentsalztem Wasser vorgespült und anschließend mit je 5 l der Versuchslösung B bei

Tabelle 3.3: Betriebsparameter der Differentialkreisläufe

		Säulen 1 und 2	Säulen 3 und 4	Säulen 5 und 6
Sorbens		GEH	FerroSorp	FerroSorp
Sorbensmasse (feucht)	g	1,00	1,00	1,00
Sorbensmasse (trocken)	g	0,39	0,93	0,93
Korngröße	mm	0,8 – 1	0,5 – 2	0,5 – 2
Probenvolumen	ml	5000	5000	5000
$\frac{L}{m}$ -Verhältnis	$lg^{-1}TS$	12,8	5,4	5,4
Anfangskonz. PO_4^{3-} -P	$mg\ l^{-1}$	2	2	0
pH-Wert		7,1	7,1	7,1
Durchfluss	$ml\ min^{-1}$	23	23	23
Säulenquerschnitt	cm^2	4,9	4,9	4,9
Filtergeschwindigkeit	$m\ h^{-1}$	2,8	2,8	2,8
Beladungszeit	h	144, 96, 96	144, 96, 96	144, 96, 96

einem Volumenstrom von $23\ ml\ min^{-1}$ im Aufstrom beladen. Die Lösung wurde mit einer Schlauchpumpe (Modell *Ismatec ecoline VC-MS/CA 8-6*) aus dem Vorlagegefäß über die Säulen gepumpt und wieder in das Vorlagegefäß zurückgegeben. Die Lösungen der beiden GEH- und zwei der FerroSorp-Säulen enthielten $2\ mg\ PO_4^{3-}\ l^{-1}$. Zwei weitere FerroSorp-Säulen wurden mit phosphatfreier Lösung beschickt. Dabei galt es herauszufinden, ob FerroSorp bereits im frischen Zustand mit Phosphat vorbeladen ist.

Nach der Beladung wurden alle Säulen für 30 min mit vollentsalztem Wasser vorgepült und für 2 h mit 200 ml phosphatfreier 1 M Natronlauge im Kreislauf regeneriert. Anschließend wurde den Regeneraten eine 5%ige Kalkmilch-Suspension im $\frac{Ca}{P}$ -Molverhältnis 2,5:1 zudosiert, bevor sie für 2 h auf Magnetrührern gerührt wurden. Mit dieser später ausführlich untersuchten Fällungsmethode (siehe Kap. 3.6.4), sollte das Potential der Phosphor-Rückgewinnung aus den Regeneraten von GEH- und FerroSorp-Festbettadsorbentien untersucht werden.

Die Säulen wurden insgesamt dreimal beladen und ohne Wiederverwendung der Natronlauge regeneriert. Die Beladungszeiten betragen 144, 96 und 96 h. Ziel war es, den Einfluss einer Mehrfachverwendung des Sorbens auf die Beladung und das Desorptionsverhalten zu untersuchen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Tab. 3.3 zeigt die Betriebsparameter bei der Beladung der sechs Differentialkreisläufe, wobei je zwei Versuchsaufbauten identisch betrieben wurden. Die Betriebsparameter der Regeneration der Differentialkreisläufe sind in Anhang C dargestellt.

In weiteren Versuchen wurden außerdem zwei Säulen mit je 1 g γ -FeOOH und Glasschrot befüllt und ebenfalls für 96 h im Kreislauf mit Versuchslösung B beladen. Auf nachfolgende Regenerations-, Fällungs- oder Wiederbeladungsversuche wurde wegen des schlechten Beladungsergebnisses hier jedoch verzichtet.

3.6.3 Kleinfiltersversuche

Für Kleinfiltersversuche wurde eine Glassäule ($d = 1,12 \text{ cm}$) mit GEH der Körnung $0,1 - 0,2 \text{ mm}$ auf 7 cm Höhe befüllt und oben und unten mit Glaswolle und Glasschrot ($d_k = 1 \text{ mm}$) fixiert. Die Säule wurde mit vollentsalztem Wasser für 2 h vorgespült und anschließend mit Versuchslösung C bis zum Filterdurchbruch beladen.

Die Lösung wurde bei einem Volumenstrom von 12 ml min^{-1} mit einer Schlauchpumpe (*Ismatec BVP*) aus einem 500 l -Vorratstank im Aufstrom über die Säule gefördert. Aus dem Ablauf der Säule wurde mit einem Fraktionssammler (*Hitachi L-5200*) im etwa dreistündigen Abstand eine Probe genommen. Der Rest wurde verworfen.

Sowohl im Zulauf als auch im Ablauf wurde täglich der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und die Temperatur aufgenommen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Die Auslegungsparameter der Säule sind in Tab. 3.4 zu finden.

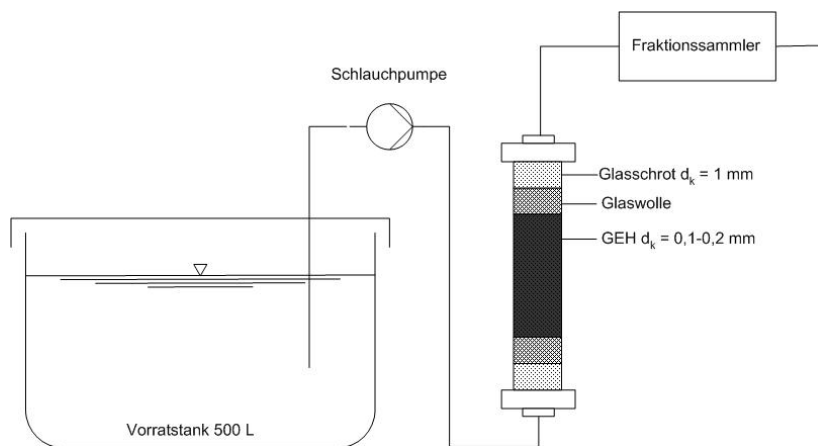


Abbildung 3.2: Fließschema der Kleinfiltersversuche

Nach dem vollständigen Filterdurchbruch wurde die Säule mit 200 ml 1 M Natronlauge für 1 h im Durchfluss regeneriert. Der Volumenstrom betrug $3,3 \text{ ml min}^{-1}$. Das Regenerat wurde aufgefangen und für die spätere Wiederverwendung im Kühlschrank aufbewahrt, wobei nach der Regeneration jeweils ein Volumen von 10 ml für die Phosphatbestimmung entnommen wurde. Die Betriebsparameter der Regeneration der RSSCT-Säule sind in Anhang C dargestellt.

Die Säule wurde insgesamt dreimal beladen und regeneriert. Anders als bei den Differentialkreisläufen wurde die Regenerationslösung jedoch wiederverwendet und enthielt bei der zweiten und dritten Regeneration bereits hohe Mengen an Phosphat. Dabei sollte das Desorptionsverhalten bei möglichst chemikaliensparender Regenerationsweise untersucht werden.

Zum Abschluss des Versuches wurde die Säule noch zweimal für 1 h mit je 200 ml frischer Natronlauge beschickt. Dabei sollte gezeigt werden, ob auf diese Weise eine vollständige Desorption des mehrmals beladenen Sorbens erreicht wird.

Tabelle 3.4: Dimensionierung des Kleinfilters

Säulendurchmesser	d_S	cm	1,12
Höhe der Schüttung	h	cm	7
Sorbensmasse (trocken)	$m_{trocken}$	g	4,2
Sorbensmasse (feucht)	m_{feucht}	g	10,7
mittlere Korngröße	$\overline{d_K}$	mm	0,15
Schüttdichte (trocken)	ρ_S	$g\ ml^{-1}$	747
Bettporosität	ε_B		0,15
Leerbettverweilzeit	$EBCT$		0,60
Bettvolumen	BV	ml	6,90
Durchfluss	\dot{V}	$ml\ min^{-1}$	12
Filtergeschwindigkeit	v_F	$m\ s^{-1}$	7,3
Ausgangskonzentration	c_0	$mg\ l^{-1}$	2

3.6.4 Phosphatfällung

In Fällungsversuchen sollte weiterhin das P-Rückgewinnungspotential aus den Regeneraten von GEH- und FerroSorp-Festbettadsorbieren anhand künstlicher Regenerationslösungen untersucht werden. Dafür wurden Natronlaugelösungen verschiedener Phosphatkonzentrationen angesetzt und durch Zugabe der entsprechenden Reagenzien die Ausfällung von Calciumphosphat, Magnesiumammoniumphosphat (MAP) und Kaliummagnesiumphosphat (KMP) induziert. In Tab. 3.5 sind die in den verschiedenen Experimenten verwendeten Reagenzien aufgelistet.

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Batch-Ansätze für die Phosphatfällung

Batch	Phosphatkonzentration	pH	Fällungsreagenzien / Molverhältnis
1	$10\ mg\ Pl^{-1}$	13 – 14	10 % ige Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) $Ca : P = 2,5 : 1$
2	$100\ mg\ Pl^{-1}$	13 – 14	
3	$1000\ mg\ Pl^{-1}$	13 – 14	
4	$10\ mg\ Pl^{-1}$	$\approx 9,0$	$MgCl_2, NH_4Cl$ $Mg : NH_4 : P = 1 : 1,5 : 1$
5	$100\ mg\ Pl^{-1}$	$\approx 9,0$	
6	$1000\ mg\ Pl^{-1}$	$\approx 9,0$	
7	$10\ mg\ Pl^{-1}$	$\approx 9,0$	$MgCl_2$ $Mg : K : P = 1 : 1,5 : 1$
8	$100\ mg\ Pl^{-1}$	$\approx 9,0$	
9	$1000\ mg\ Pl^{-1}$	$\approx 9,0$	

Nach der Fällung wurden die Feststoffe aller Versuchsansätze abfiltriert und aus den P-Gehalten in der flüssigen Phase das Fällungsvermögen berechnet. Die Feststoffe der jeweils höchstkonzentrierten Ansätze (Ausgangskonzentrationen von $1000 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{Pl}^{-1}$) wurden für Rücklöseversuche aufbewahrt.

Calciumphosphatfällung

In drei 250 ml-Schottflaschen wurden je 200 ml 1 M Natronlauge gefüllt und Kaliumdihydrogenphosphat zu Konzentrationen von 10, 100 und $1000 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{Pl}^{-1}$ zugegeben. Aus Calciumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und vollentsalztem Wasser wurde eine 10 % ige Kalkmilch hergestellt. Anschließend wurde die Fällungsreagenz im $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ -Molverhältnis 2,5:1 zur Lösung gegeben und bei $\text{pH} = 13 - 14$ für 2 h auf Magnetrührern gerührt.

MAP-Fällung

In drei 250 ml-Schottflaschen wurden je 200 ml vollentsalztes Wasser gefüllt und Kaliumdihydrogenphosphat zu Konzentrationen von 10, 100 und $1000 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{Pl}^{-1}$ zugegeben. Mit 0,1 M Natronlauge und verd. Schwefelsäure wurde der für die Fällung optimale pH-Wert von 9,0 [Wang, 2006] eingestellt. Anschließend wurden Stammlösungen von Magnesiumchlorid MgCl_2 und Ammoniumchlorid NH_4Cl im Molverhältnis $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{P}$ von 1:1,5:1 zugegeben und für 2 h auf Magnetrührern gerührt.

KMP-Fällung

In drei 250 ml-Schottflaschen wurden jeweils 200 ml vollentsalztes Wasser und mit Kaliumdihydrogenphosphat Konzentrationen von 10, 100 und $1000 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{Pl}^{-1}$ erzeugt. Mit 0,1 M Natronlauge und verd. Schwefelsäure wurde ein pH-Wert von 9,0 eingestellt. Anschließend wurde durch Zugabe von Magnesiumchlorid MgCl_2 ein Molverhältnis $\text{K}:\text{Mg}:\text{P}$ von 1:1,5:1 erzeugt und für 2 h auf Magnetrührern gerührt.

3.6.5 Phosphatrücklösung und Pflanzenverfügbarkeit

In einem zweiten Versuchsritt wurde, wie in der DüngemittelVO [2003, Anhang IV, Methode 3.1.3] beschrieben, die Zitronensäurelöslichkeit der phosphathaltigen Feststoffe aus den drei Fällungsexperimenten bestimmt. Dazu wurden die abfiltrierten Feststoffe der drei höchstkonzentrierten Ansätze mitsamt der Filterpapiere in drei 250 ml-Schottflaschen gegeben und nach Zugabe von je 200 ml 2 % iger Zitronensäure bei $\text{pH} = 2-3$ für 30 min auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Anschließend wurden die Proben erneut filtriert und aus dem Filtrat Proben genommen. Nach einer Massenbilanz wurde das Rücklösevermögen bzw. die Pflanzenverfügbarkeit der phosphathaltigen Feststoffe ermittelt.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Batch-Versuche

4.1.1 Beladung der Sorbentien

In Batch-Versuchen wurde zunächst versucht, die Sorbentien GEH und FerroSorp bei einer Ausgangskonzentration von $c_0 = 6 \text{ mg P l}^{-1}$ und $\text{pH} = 7,1$ möglichst vollständig zu beladen. Dabei konnte für die gerührten Versuchsansätze mit GEH eine mittlere Beladung von $16,5 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ bei einer Restkonzentrationen von $2,6 \text{ mg P l}^{-1}$ erreicht werden. Für die FerroSorp-Ansätze lagen die Beladungen mit durchschnittlich $15,0 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ bei Restkonzentrationen von ebenfalls $2,6 \text{ mg P l}^{-1}$ nur geringfügig niedriger (Abb. 4.1). Ein Vergleich mit Isothermendaten von Cuevas [2007] zeigt, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht beim GEH nahezu eingestellt hat. Für FerroSorp lagen keine Isothermendaten vor.

Bei einer Wiederholung des Versuches unter Schütteln der Ansätze lagen die Beladungen mit $13,3 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ (GEH) bzw. $12,1 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ (FerroSorp) etwas niedriger. Unter Umständen führt also die erhöhte mechanische Beanspruchung des Sorbens auf dem Magnetprüher zu einer weiteren Zerkleinerung der Sorbenspartikel. Dies könnte sich in einer Erhöhung der inneren Oberfläche und der Schaffung weiterer Adsorptionsplätze auswirken.

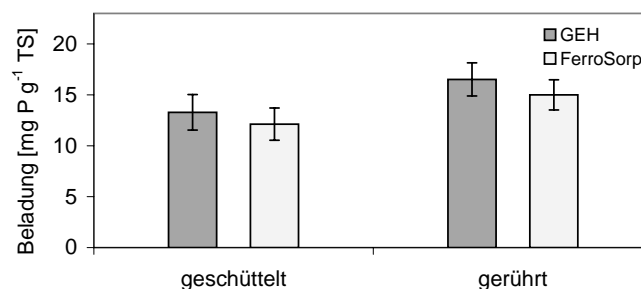


Abbildung 4.1: mittlere Beladung der Batch-Ansätze von GEH und FerroSorp ($m_{feucht} = 40 \text{ mg}$, $L = 200 \text{ ml}$, $c_0 = 6 \text{ mg l}^{-1}$, $t_{Bel} = 96 \text{ h}$)

Im mitgeführten sorbensfreien Batch konnte bei keinem Versuchsdurchgang eine Konzentrationsänderung festgestellt werden. Eine Beeinflussung der Ergebnisse durch Adsorption an Glaswand oder Rührfisch kann daher ausgeschlossen werden.

4.1.2 Regeneration der Sorbentien

Bei der Regeneration von GEH mit P-haltiger NaOH konnten bei Phosphatkonzentrationen bis 10 mg P l^{-1} noch zwischen 61 und 85 % des adsorbierten Phosphates desorbiert werden. Bei P-Gehalten von 20 mg P l^{-1} in der Regenerationslösung betrug die Desorptionsrate nur noch 26 %. Währenddessen konnte für FerroSorp sogar bei einem P-Gehalt von 20 mg P l^{-1} in der Regenerationslösung noch eine Desorptionsrate von 71 % erzielt werden. Bei der Regeneration mit P-freier NaOH konnten sogar mehr Phosphat im Regenerat gemessen werden, als adsorbiert wurde. Die Desorptionsrate betrug in diesem Fall 103 %. Diese Beobachtung wurde bei weiteren Versuchen erneut gemacht und lässt die Vermutung zu, dass FerroSorp - ein aus Wasserwerksschlamm gewonnenes Sorbens - bereits im frischen Zustand mit Phosphat vorbeladen ist. Die Ergebnisse der Desorption der geschüttelten Ansätze sind in Abb. 4.2 dargestellt. Alle Messergebnisse sind außerdem in Anhang E tabellarisch zusammengefasst.

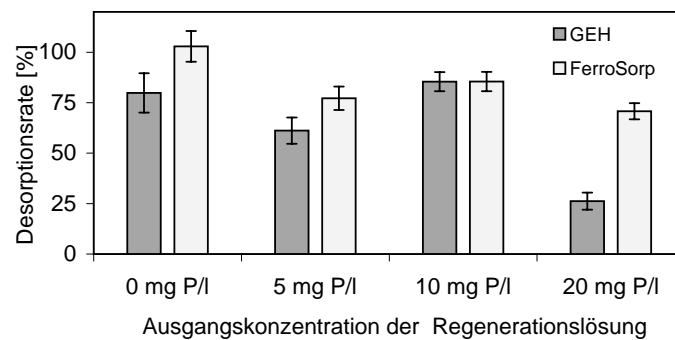


Abbildung 4.2: Desorptionsraten der Batch-Ansätze mit GEH und Ferrosorp bei Ausgangskonzentrationen im Regenerat von 0, 5, 10 und 20 mg P l^{-1} ($V_{Reg} = 50 \text{ ml}$, $t_{Reg} = 2 \text{ h}$)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Regeneration mit 1 M NaOH auch dann möglich ist, wenn die Regenerationslösung bereits vor der Desorption Phosphat enthält. Die geringste Desorptionsrate wurde für beide Sorbentien bei Ausgangskonzentrationen von 20 mg P l^{-1} im Regenerat beobachtet. Eine stetige Abnahme des Regenerationserfolges bei steigender P-Ausgangskonzentration ist jedoch nicht zu erkennen.

4.2 Differentialkreislauf-Versuche

4.2.1 Beladung der Sorbentien

Bei der Adsorption von Phosphat im Differentialkreislauf wurden in beiden GEH-Säulen identische Erstbeladungen von $7,4 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ erreicht. Vergleiche mit Isothermendaten

von Cuevas [2007] zeigen, dass das Adsorptionsgleichgewicht noch nicht erreicht ist. Nach der Regeneration des Sorbens wurde das Material noch zweimal wiederbeladen. Dabei betragen die Neubeladungen im Mittel $6,3 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ bei der ersten und $5,2 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ bei der zweiten Wiederbeladung (siehe Abb. 4.3). Dies entspricht Wiederbeladungskapazitäten von 84,9% nach der ersten und 70,2% nach der zweiten Regeneration.

Deutlich niedriger waren die Beladungen der FerroSorp-Säulen. Während die Erstbeladung noch $3,6 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ betrug, konnten nach der Regeneration nur noch Neubeladungen von 2,3 bzw. $2,1 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ erreicht werden. Dies entspricht Wiederbeladungskapazitäten von 64,0% für die erste bzw. 59,5% für die zweite Wiederbeladung. Es muss jedoch darauf hingewiesen, dass alle Säulen im ersten Zyklus für 144 h beladen wurden, während die Beladungszeit in den nachfolgenden Zyklen nur 96 h betrug.

Auffälligerweise liegt in diesem Versuch im Gegensatz zu den Batch-Versuchen die Beladung des FerroSorp deutlich unter der des GEH. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Phosphatadsorption an FerroSorp deutlich langsamer verläuft als an GEH. Die Beladungen scheinen sich erst anzunähern, wenn sich beide Materialien im Adsorptionsgleichgewicht befinden (siehe Kap. 4.1). Bei den mit P-freier Lösung beschickten FerroSorp-Säulen blieb die Phosphatkonzentration in der Lösung erwartungsgemäß unterhalb der Nachweisgrenze. Auf die grafische Darstellung wird daher verzichtet.

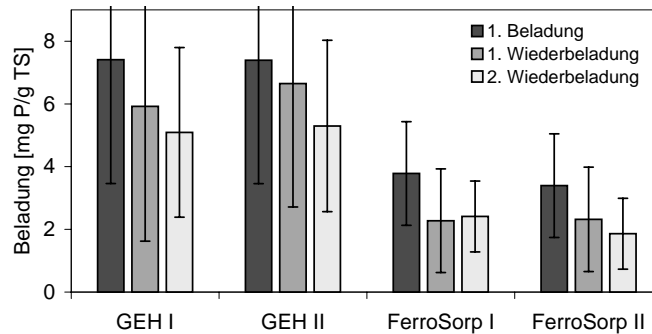


Abbildung 4.3: Erstbeladung und Wiederbeladung der Differentialkreisläufe von GEH und FerroSorp ($m_{feucht} = 1 \text{ g}$, $L = 5 \text{ l}$, $c_0 = 2 \text{ mg l}^{-1}$, $t_{Bel} = 144, 96, 96 \text{ h}$)

Bei den mit $\gamma\text{-FeOOH}$ betriebenen Differentialkreisläufen konnte nach 96 stündiger Betriebszeit keine Konzentrationsabnahme festgestellt werden. Möglicherweise ist dies auf die gegenüber den anderen Sorbentien weitaus geringere spezifische Oberfläche zurückzuführen. Das Material ist daher für die adsorptive Phosphatentfernung ungeeignet. Für weitere Versuche kam es nicht zum Einsatz.

Die dargestellten Fehlerbalken wurden nach der Methode der Maximalfehlerfortpflanzung ermittelt (siehe Anhang B) und sind für die Berechnung der Beladungen und Desorptionsraten recht groß. Ursachen sind zum einen die Verdünnung der analysierten Proben (1:5), die zu einer Vervielfachung des absoluten Messfehlers führen, sowie die relativ geringen Konzentrationsdifferenzen vor und nach der Beladung (siehe Gl. B.5 und B.6). Es sei jedoch

daran erinnert, dass bei der Berechnung der maximalen Messunsicherheit die Abweichung vom wahren Wert tendenziell überschätzt wird, da sich Messfehler in der Regel zum Teil ausgleichen.

4.2.2 Regeneration der Sorbentien

Bei der Regeneration mit 1 M phosphatfreier NaOH wurden für GEH bezogen auf die Neubeladung Desorptionsraten von 82,3 %, 84,4 % und 75,5 % erreicht (Abb. 4.4). Ein Teil des Phosphates blieb stets auf dem Sorbens zurück. Bei jedem Beladungszyklus gehen aufgrund des steigenden Anteils an nicht desorbierbarem Phosphat Adsorptionsplätze für eine Wiederbeladung verloren. Die Wiederbeladungskapazität nimmt stetig ab. Bemerkenswert ist, dass die Gesamtbeladung - die Summe aus Neubeladung und Restbeladung, die bei der Regeneration auf dem Sorbens zurückbleibt - bei allen drei Beladungszyklen etwa den gleichen Wert ($7,4$ bis $7,6 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$) annimmt.

Bei der Regeneration von FerroSorp desorbierte in fast allen Fällen mehr Phosphat, als im vorherigen Beladungsschritt adsorbierte. Auch die mit phosphatfreier Versuchslösung beschickten FerroSorp-Säulen (Blindversuche) gaben bei der Regeneration Phosphat entsprechend einer Beladung von $2,2$ bis $2,5 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ ab. Dafür gibt es zwei potenzielle Gründe: Zum einen ist es möglich, dass FerroSorp im Gegensatz zum synthetisch hergestellten GEH bereits im frischen Zustand mit Phosphat beladen ist und bei der Regeneration die Summe aus neu adsorbiertem Phosphat und der Ausgangsbeladung desorbiert. Eine weitere Möglichkeit ist eine Störung der Phosphatanalytik durch Matrixeffekte der Regenerationslösung, wofür eine deutliche Braunfärbung der Natronlauge während der Regeneration von FerroSorp spricht. Ursache könnte die Auflösung des Sorbens selbst oder das Herunterlösen bereits im Ausgangszustand adsorbierter Konkurrenzstoffe, z. B. Humin- und Fulvinsäuren, während der Regeneration mit 1 M NaOH sein. Die aus den Ergebnissen beider FerroSorp-Säulen gemittelten Desorptionsraten nahmen von 153,5 % (Erstbeladung) über 135,1 % (1. Wiederbeladung) auf 98,9 % (2. Wiederbeladung) ab und sind ebenfalls in Abb. 4.4 dargestellt.

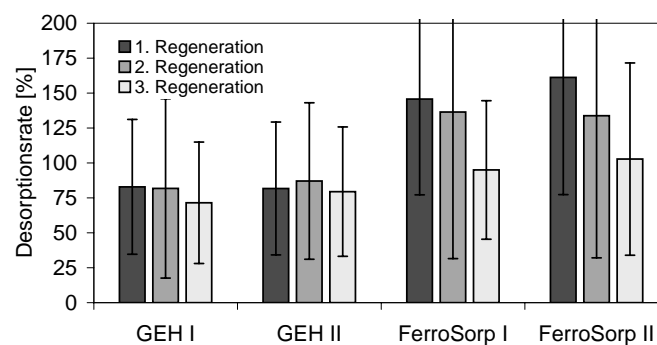


Abbildung 4.4: Desorptionsraten der Differentialkreisläufe mit GEH und FerroSorp ($V_{Reg} = 200 \text{ ml}$, $t_{Reg} = 2 \text{ h}$)

4.2.3 P-Fällung aus dem Regenerat

Durch die Zugabe von Kalkmilch im $\frac{Ca}{P}$ -Molverhältnis 2,5:1 konnte das Phosphat aus den Regeneraten aller beladenen Säulen fast vollständig ausgefällt werden. Für die GEH-Regenerate lag die P-Fällung stets bei über 99 %. Für FerroSorp schwankte sie zwischen 94,0 und 99,6 %. Als Fällungsprodukt blieb ein weisser Feststoff zurück. Zu erwarten ist eine Formation des Calciumphosphats (siehe 2.5.1). Aus den Regeneraten der FerroSorp-Säulen, die mit P-freier Versuchslösung beschickt wurden (Blindversuche), konnte trotz der gemessenen Phosphatkonzentrationen von ca. 10 mg P l^{-1} nur nach der ersten Regeneration ein Teil des detektierten Phosphates (24,0 %) ausgefällt werden. Bei den nachfolgenden Beladungszyklen betrug die Fällung sogar nur ca. 1 %. Dies bestätigt die Vermutung, dass FerroSorp bei pH-Werten über 13 Substanzen freigibt, die fälschlicherweise als Phosphat detektiert werden. Die Ergebnisse der P-Fällung aus den Regeneraten der sechs untersuchten Säulen sind in Abb. 4.5 dargestellt.

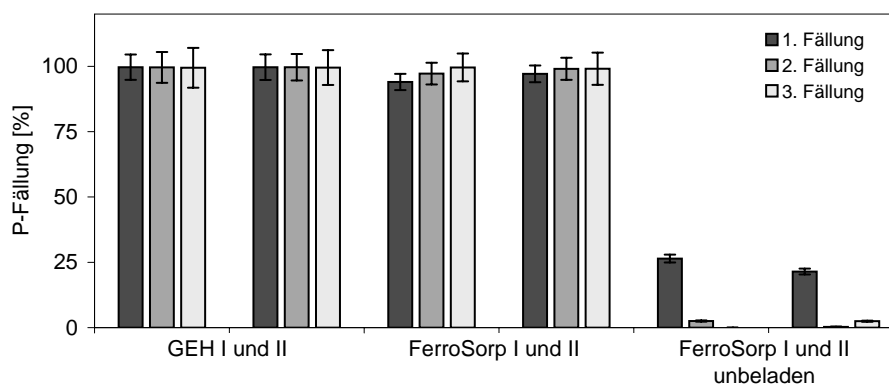


Abbildung 4.5: P-Fällung aus den Regeneraten der Differentialkreisläufe mit Kalkhydrat

4.3 KleinfILTERversuche

4.3.1 Beladung von granuliertem Eisenhydroxid

Abb. 4.6 zeigt den Verlauf der relativen Phosphatkonzentration c/c_0 im Ablauf des GEH-Festbettfilters für drei Beladungs- und Regenerationzyklen. Die Form der Durchbruchkurven ähnelt sich dabei stark. Direkt nach Inbetriebnahme des frischen bzw. regenerierten Filters ist der Ablauf für gewisse Zeit phosphatfrei. Die relative Konzentration c/c_0 steigt dann schnell an und nähert sich gemäß der Theorie asymptotisch dem Endwert 1. Die Phase des phosphatfreien Ablaufs ist bei der Erstbeladung am längsten und verkürzt sich in den folgenden Beladungszyklen stetig. Ein mögliches zukünftiges Qualitätsziel für die Gewässereinleitung von $50 \mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ P l}^{-1}$ wird bei der Erstbeladung nach 3600 BV überschritten. Dies entspricht im KleinfILTER einem Durchsatzvolumen von $24,81$ und einer Betriebszeit von 36 h .

Bei der ersten und zweiten Wiederbeladung wurde der Filterdurchbruch bereits nach 2550 bzw. 1500 BV erreicht (siehe Abb. 4.7). Demzufolge verkürzt sich die Betriebszeit bei jeder Wiederbeladung bezogen auf das frische Sorbens um etwa 30 %.

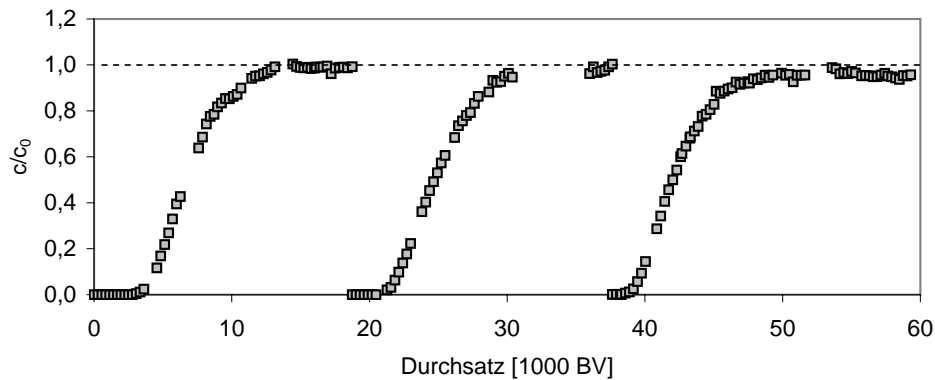


Abbildung 4.6: Durchbruchkurven von Erst- und Wiederbeladungen im Kleinfiltersversuch

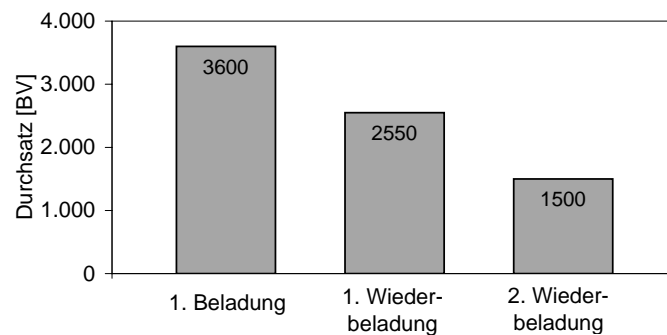


Abbildung 4.7: Durchgesetzte Bettvolumina bis zum Filterdurchbruch ($50 \mu\text{g Pl}^{-1}$)

In Abb. 4.8 sind die Durchbruchkurven der drei Beladungszyklen übereinander gelegt. Dabei wird deutlich, dass sich der Filterdurchbruch mit jeder Wiederbeladung nach vorn verschiebt. Die vollständige Erschöpfung des Sorbens tritt dennoch bei allen drei Zyklen etwa zum gleichen Zeitpunkt ein (nach 14000 BV). Das frühere Abknicken der Durchbruchkurve bei mehrfacher Beladung ist möglicherweise auf eine zunehmende Verengung der Mikroporen zurückzuführen, die in einer verlangsamten Korndiffusion resultiert.

Bei den Kleinfiltersversuchen mit Trinkwasser bei $pH = 8$ nahm die Gesamtbeladung von $23,7 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ für die Erstbeladung auf $26,7$ und $28,6 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ für die Wiederbeladungen stetig zu. Die generell hohen Beladungen bei der Adsorption von Phosphat aus Trinkwasser sind auf den unterstützenden Effekt von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen zurückzuführen. Dies

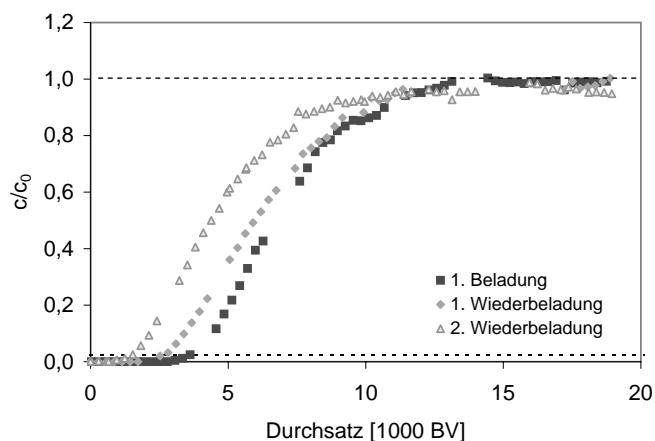


Abbildung 4.8: Vergleich der Durchbruchkurven von Erst- und Wiederbeladung

konnte schon von Wegmann [2007] beobachtet werden. Aufgrund der unvollständigen Regeneration nimmt die Neubeladung jedoch mit jeder Wiederbeladung ab, während der Anteil an nichtdesorbierbarem Phosphat (Restbeladung) stetig wächst. Abb. 4.9 zeigt die Anteile der Neu- und der Restbeladung an der Gesamtbeladung für alle drei Beladungszyklen.

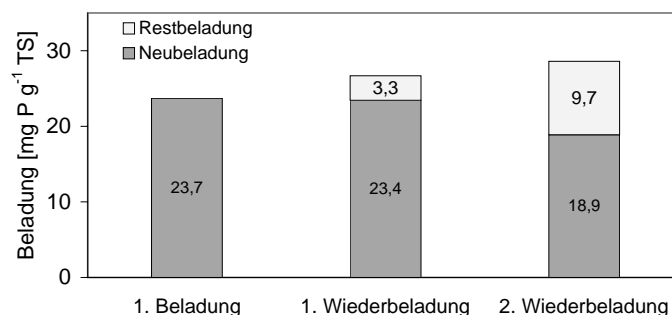


Abbildung 4.9: Neu- und Restbeladungen nach der Regeneration im Kleinfilterversuch

4.3.2 Regeneration von granuliertem Eisenhydroxid

Nach der vollständigen Erst- und Wiederbeladung wurde der GEH-Kleinfilter jeweils für 1 h mit 200 ml 1 M NaOH im Durchfluss regeneriert. Die Natronlauge wurde dabei wiederverwendet. Während nach der ersten Regeneration noch 86,3 % des adsorbierten Phosphates desorbiert werden konnten, nahm die Desorptionsrate bei den folgenden Regenerationen auf 72,3 % bzw. 71,0 % bezogen auf die Neubeladung ab. Das Desorptionsvermögen der phosphathaltigen Natronlauge ist demnach geringer als das der frischen Natronlauge. Dennoch

wirkt sich eine weitere Konzentrationerhöhung von 432 mg P l^{-1} auf 832 mg P l^{-1} im Regenerat kaum negativ auf den Regenerationserfolg aus. Eine Teilregeneration von 71 % ist selbst bei Phosphatkonzentrationen von 832 mg P l^{-1} im Regenerat möglich. Der Zusammenhang zwischen der Desorptionsrate und der P-Ausgangskonzentration im Regenerat ist in Abb. 4.10 dargestellt.

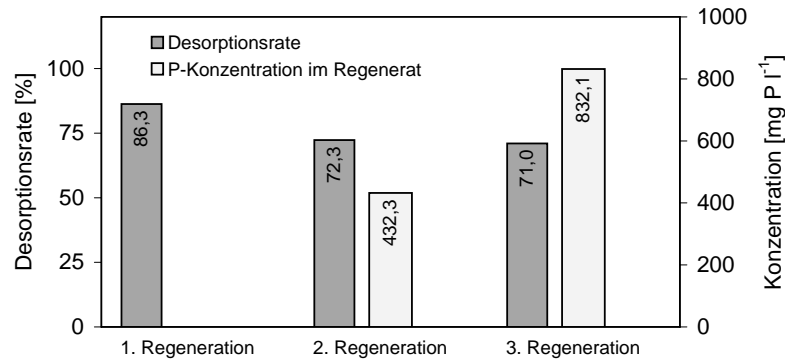


Abbildung 4.10: Desorptionsraten und P-Ausgangskonzentration im Regenerat des Kleinfilters

Die Wiederbeladungskapazität ist mit 98,8 % für die erste und 79,6 % für die zweite Wiederbeladung größer als bei den Differentialkreisläufen. Möglicherweise führt die feinere Körnung des Sorbens in Zusammenhang mit einer relativ langen Kontaktzeit zu einer besseren Ausnutzung der Mikroporen. Auch eine Zerkleinerung der Sorbenspartikel bei der Regeneration mit 1 M NaOH ist denkbar, so dass für die Wiederbeladung insgesamt mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen als für die Erstbeladung. Dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig festgestellt werden.

Der Kleinfilterversuch wurde mit einer weiteren zweimaligen Regeneration ohne einen zusätzlichen Beladungsschritt abgeschlossen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die nach der dritten Regeneration zurückbleibende Restbeladung von $15,2 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ selbst bei abschließender Regeneration mit frischer Natronlauge kaum desorbiert. Es konnten nur Phosphatmengen entsprechend Beladungen von $3,4 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ im ersten und $0,8 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ im zweiten Regenerat detektiert werden. Eine Restbeladung von $11,0 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TS}$ bleibt auf dem Sorbens zurück. Nach dreimaliger Verwendung von GEH ist demnach selbst bei mehrstufiger Regeneration mit frischer Natronlauge keine vollständige Desorption möglich.

4.4 Phosphatfällung

In Fällungsversuchen wurden mit Lösungsansätzen unterschiedlicher Phosphatkonzentration verschiedene Fällungsmethoden erprobt und über eine Phosphorbilanz ihr Rückgewinnungspotenzial abgeschätzt. Dabei konnten mit der Methode der Kalkmilchfällung bei $\text{pH}=13$ aus allen Ansätzen zwischen 93,7 % und 99,9 % des gelösten Phosphates ausgefällt werden.

Bei der Ausfällung als Magnesiumammoniumphosphat (MAP) bei einem Ausgangs-pH-Wert von 9 konnten beim Ansatz mit $c_0 = 1000 \text{ mg P l}^{-1}$ immerhin 42,9 % des gelösten Phosphates in die feste Phase überführt werden. Für die geringer konzentrierten Ansätze lag die Fällung jedoch nur bei 15,2 % ($c_0 = 100 \text{ mg P l}^{-1}$) bzw. 17,6 % ($c_0 = 10 \text{ mg P l}^{-1}$). Die KMP-Fällung zeigte bei einem Ausgangs-pH-Wert von 9 noch schlechtere Fällungsergebnisse. Hier konnten maximal 30,3 % des gelösten Phosphates als Feststoff zurückgewonnen werden. Damit lagen die Ergebnisse für beide Methoden weit unter denen von Wilsenach u. a. [2007], der Fällungsraten von bis zu 99 % für die MAP- und 95 % für die KMP-Fällung angibt.

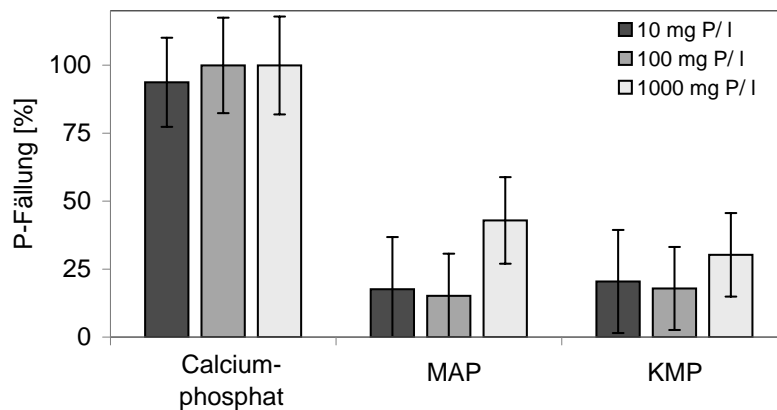


Abbildung 4.11: Ergebnisse der Kalkmilch-, MAP- und KMP-Fällung bei verschiedenen Phosphatkonzentrationen

Ursache für die niedrigen Fällungsraten bei MAP- und KMP-Fällung ist vermutlich eine pH-Wert-Verschiebung aus dem optimalen Bereich. Zwar wurde in beiden Versuchsreihen vor Zugabe der Fällungsreagenzien das pH-Optimum von 9 eingestellt. Um den pH-Wert während der Reaktion konstant zu halten, hätte jedoch ständig Lauge nachdosiert werden müssen. Nach den Gleichungen 2.10 und 2.11 kommt es nämlich im Reaktionsverlauf zur Protonenfreigabe, die zu einer pH-Absenkung führt und das Fällungsergebnis nachteilig beeinflusst.

Auffälligerweise wurden für die MAP- und die KMP-Fällung bei einer Ausgangskonzentration von $c_0 = 1000 \text{ mg P l}^{-1}$ deutlich bessere Fällungsergebnisse erzielt als bei geringeren Konzentrationen. Da mit einem Anstieg des Salzgehaltes in wässrigen Lösungen die Pufferkapazität gegenüber pH-Wert-Schwankungen zunimmt, ist anzunehmen, dass die hochkonzentrierten Ansätze wesentlich stabiler auf die störende Freigabe von Protonen reagieren.

Mit der Zielstellung einer direkten Phosphatrückgewinnung aus den Regeneraten von eisenhaltigen Festbettadsorbentien ist die Ausfällung als Struvit (MAP) oder Kalium-Struvit (KMP) jedoch selbst bei Einstellung der optimalen Reaktionsbedingungen nicht geeignet. Zum einen müsste der pH-Wert mit großen Mengen Säure von $\text{pH} = 13$ auf $\text{pH} = 9$ abgesenkt werden und zum Erreichen hoher Fällungsraten ständig nachreguliert werden. Zum anderen entfielen infolge der pH-Wert-Absenkung die Möglichkeit, die Regenerationslösung nach

Abfiltrieren der Feststoffe wiederzuverwenden.

Die P-Fällung als Calciumphosphat stellt dagegen eine chemikaliensparende und mit geringen Aufwand praktikable Rückgewinnungsmethode dar. Die Kalkhydrat-Suspension kann ohne zusätzliche Reagenzien bei $\text{pH} = 13$ direkt in die Regenerationslösung dosiert werden. Nach der Fällung und Filtration der Lösung steht das feststofffreie Regenerat zur Wiederverwendung zur Verfügung. Zurückbleibt ein Feststoff, der nach Donnert und Salecker [1999] 10-15 Gew-% Phosphor enthält.

4.5 Phosphatrücklösung und Pflanzenverfügbarkeit

Im Anschluss an die Fällungsexperimente wurden die abfiltrierten Feststoffe der drei höchstkonzentrierten Ansätze für 30 min in 2% ige Zitronensäure gegeben. Die festen Bestandteile wurden anschließend erneut abfiltriert. Anschließend wurde anhand einer Massenbilanz das Rücklösevermögen von Calciumphosphat, MAP und KMP ermittelt. Dabei konnte aus allen drei Feststoffen ein Großteil des Phosphors wieder in Lösung gebracht werden. Für das Produkt der Kalkmilch-Fällung wurde eine P-Rücklösung von 70,0% ermittelt. Für das Kalium-Struvit (KMP) betrug sie 68,9%. Die Zitronensäurelöslichkeit des Struvits (MAP) war mit 84,1% am höchsten.

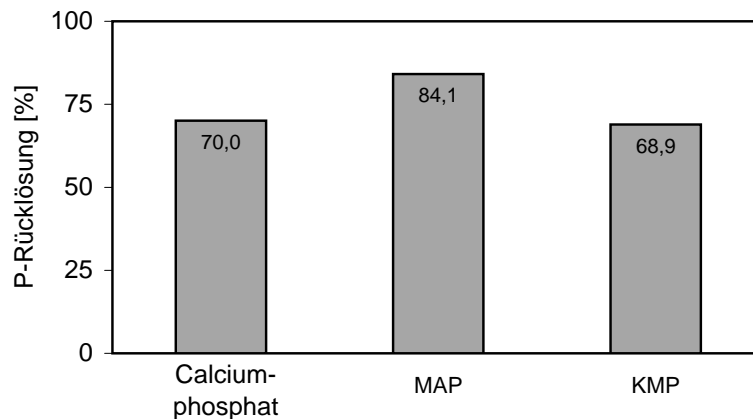


Abbildung 4.12: Ergebnisse der Rücklösung P-haltiger Feststoffe in 2% iger Zitronensäure

Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen Zitronensäurelöslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit können alle drei Recyclingprodukte als gute Phosphorlieferanten bezeichnet werden. Gerade fürs Calciumphosphat ergibt sich aufgrund der Fällungsraten von nahezu 100% und des Rücklösevermögens von 70% ein besonders hohes Düngepotenzial.

Kapitel 5

Fazit und Ausblick

5.1 Fazit

Die beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass die Regeneration und Wiederbeladung von granuliertem Eisenhydroxid (GEH) und FerroSorp grundsätzlich möglich ist. Es traten jedoch deutliche Unterschiede im Adsorptions- und Desorptionsverhalten der untersuchten Sorbentien auf.

So lagen die Beladungen für GEH in allen Versuchen über denen von FerroSorp. Ein Vergleich der spezifischen Oberflächen weist ebenfalls auf eine höhere Adsorptionskapazität von GEH hin. In Anbetracht des deutlich niedrigeren Preises (siehe Tab. 3.1) ist FerroSorp als Sorbens dennoch konkurrenzfähig. Im Gegensatz dazu konnte das ebenfalls untersuchte γ -FeOOH in Differentialkreislauf-Versuchen nicht beladen werden. Es ist für die Phosphatentfernung ungeeignet.

Die Regeneration der Sorbentien mit 200 ml 1 M Natronlauge führte bei allen untersuchten Regenerationsweisen (Batch, Kreislauf, Durchfluss) zu guten Ergebnissen. Zwar nahm der Regenerationserfolg mit jeder Wiederbeladung ab. Dennoch konnten bei der Regeneration von GEH mit frischer Natronlauge im Differentialkreislauf selbst nach dreimaliger Beladung noch Desorptionsraten von über 70 % erzielt werden.

Die Regeneration von FerroSorp im Differentialkreislauf führte erstaunlicherweise zu Desorptionsraten von über 100 %. Dies kann verschiedene Gründe haben. Zum einen ist es denkbar, dass FerroSorp bereits im frischem Zustand mit Phosphat vorbeladen ist. Zum anderen ist es möglich, dass es bei pH-Werten > 13 zu einer Zersetzung des Sorbens oder zur Desorption von Stoffen kommt, die die Analytik stören.

Wie die Kleinfiltersversuche mit GEH zeigten, können bei der Wiederverwendung der Regenerationslösung ähnliche Desorptionsergebnisse wie mit frischer Natronlauge erzielt werden. Zwar verschlechtert sich auch hier das Desorptionsvermögen der Natronlauge mit jeder Wiederbeladung leicht. Dennoch konnten nach drei Beladungen selbst bei Ausgangskonzentrationen von 832 mg P l^{-1} im Regenerat noch 71 % des neubeladenen Phosphates desorbiert werden. Der Effekt einer Phosphatsättigung im Regenerat tritt in diesem Konzentrationsbereich nicht auf.

Das deutlich schlechtere Desorptionsergebnis bei der Regeneration im Batch mit Aus-

gangskonzentrationen von 20 mg P l^{-1} im Regenerat erscheint vor diesem Hintergrund umso erstaunlicher. Hier wurden nur Desorptionsraten von 26,2% erzielt. Vermutlich führen verschiedene Betriebsweisen bei der Regeneration (Batch, Kreislauf, Durchfluss) zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen.

Schließlich konnte gezeigt werden, dass aus den Regeneraten eisenhaltiger Sorbentien ein Großteil des desorbierten Phosphors zurückgewonnen werden kann. Besonders die Methode der Kalkmilch-Fällung zeigte bei allen Versuchen sehr gute Ergebnisse. Ein Einsatz des Feststoffes als Pflanzendünger erscheint aufgrund der guten Zitronensäurelöslichkeit denkbar. Im Überschuss zudosiertes Kalkhydrat kann darüberhinaus zu einer Entsäuerung und Strukturverbesserung des Bodens beitragen [Scheffer und Schachtschabel, 2002]. Die Fällung von Struvit und Kalium-Struvit ist dagegen bei stark basischen pH-Werten nicht möglich und ist für die P-Rückgewinnung aus natronlaugehaltigen Regeneraten nicht erforscht.

5.2 Ausblick

Während das Adsorptionsverhalten von GEH mittlerweile recht gut erforscht ist, besteht für die Phosphatadsorption an FerroSorp noch in vielerlei Hinsicht Untersuchungsbedarf. Dabei sind neben Isothermen- und Durchbruchversuchen auch Untersuchungen zur Stabilität des Sorbens bei der Regeneration mit starker Lauge zu berücksichtigen. Auf dieser Grundlage sollte es jedoch möglich sein, einen ausführlicheren Vergleich beider Sorbentien, v. a. hinsichtlich der maximalen Adsorptionskapazität und des erforderlichen Regenerationsintervalls, anzustellen.

Weitere Beachtung hinsichtlich der Regeneration beladener Sorbentien verdient außerdem die Fragestellung, inwieweit die P-Fällung die Beschaffenheit der Natronlauge verändert. Dazu wären Versuche zur Wiederverwendung der Natronlauge nach Fällung und Abtrennung der Feststoffe denkbar. Auch die Verlängerung der Versuchsdauer bis zur vollständigen Erschöpfung des Desorptionsvermögens sollte erwogen werden.

Letztlich sind auch zum Düngemittleinsatz des zurückgewonnenen Calciumphosphates verschiedene Fragen zu klären. Vor dem Hintergrund der möglichen Umwandlung gut löslicher Calciumphosphat-Verbindungen in schwerlösliches Hydroxylapatit sollten vor allem Untersuchungen zur Zusammensetzung und zur kinetischen Stabilität des P-Recyclingproduktes stattfinden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Adsorptionsisothermen von Phosphat an GEH	4
2.2	Reale Durchbruchskurve	6
2.3	Zitronensäurelöslichkeit versch. P-Produkte und P-Aufnahme durch Pflanzen	11
3.1	Fließschema der Differentialkreislauf-Versuche	17
3.2	Fließschema der Kleinfilterversuche	19
4.1	Beladung der Batch-Ansätze	23
4.2	Desorptionsraten der Batch-Ansätze	24
4.3	Beladung der Differentialkreisläufe	25
4.4	Desorptionsraten der Differentialkreisläufe	26
4.5	P-Fällung aus den Regeneraten der Differentialkreisläufe mit Kalkhydrat . . .	27
4.6	Durchbruchskurven von Erst- und Wiederbeladungen im Kleinfilterversuch .	28
4.7	Durchgesetzte Bettvolumina bis zum Filterdurchbruch	28
4.8	Vergleich der Durchbruchskurven von Erst- und Wiederbeladung	29
4.9	Neu- und Restbeladungen nach der Regeneration im Kleinfilterversuch	29
4.10	Desorptionsraten und P-Ausgangskonzentration im Regenerat des Kleinfilters	30
4.11	Ergebnisse der Kalkmilch-, MAP- und KMP-Fällung	31
4.12	Rüchlösevermögen P-haltiger Feststoffe in 2% iger Zitronensäure	32
A.1	Fließschema eines FIA-Systems	39
D.1	Temperatur, LF und pH-Wert während der Kleinfilterversuche	47

Tabellenverzeichnis

3.1	Materialeigenschaften der verwendeten Sorbentien	14
3.2	Betriebsparameter der Batch-Versuche	16
3.3	Betriebsparameter der Differentialkreisläufe	18
3.4	Dimensionierung des Kleinfilters	20
3.5	Zusammensetzung der Batch-Ansätze für die Phosphatfällung	20
B.1	Phosphatkonzentrationen und Peakhöhen mit und ohne Matrixeinfluss	44
C.1	Regenerationsparameter der Batch-Versuche	45
C.2	Regenerationsparameter der Differentialkreisläufe	45
C.3	Regenerationsparameter der Kleinfilterversuche	46
E.1	Ergebnisse der geschüttelten Batch-Versuche	49
E.2	Ergebnisse der gerührten Batch-Versuche	50
E.3	Ergebnisse der Differentialkreislauf-Versuche	51
E.4	Ergebnisse der Kleinfilterversuche	52
E.5	Ergebnisse der Fällungs- und Rücklöseversuche	52

Anhang A

Analytik

A.1 Phosphat

Die Konzentration an ortho-Phosphat-Ionen wurde mittels Fließinjektionsanalyse (FIA) mit dem Gerät *FIASTAR 5000* (Firma *Foss Tecator*) bestimmt. Dabei wird wie in beschrieben die Probe zuerst in einen Trägergasstrom injiziert, wobei die ortho-Phosphat-Ionen in saurer Lösung mit Molybdat-Ionen unter Bildung einer Heteropolysäure reagieren. Die gebildete Molybdophosphorsäure wird in einem zweiten Schritt mit Zinn(II)-chlorid zu einem stark gefärbten Molybdänblaukomplex reduziert. Im Detektor wird dann die Konzentration an ortho-Phosphat-Ionen anhand der Lichtabsorption des gebildeten Komplexes photometrisch quantifiziert. In Abb. A.1 ist ein typisches FIA-System schematisch dargestellt.

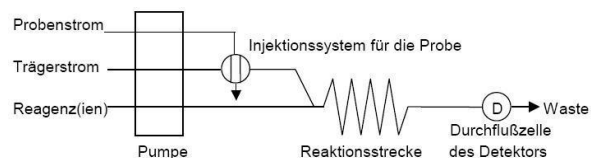


Abbildung A.1: Fließschema eines FIA-Systems [Möller, 1988]

A.2 pH, Leitfähigkeit, Temperatur

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit dem Gerät *WTW pH 340i* (Firma *WTW GmbH*). Kalibriert wurde mit technischen Pufferlösungen bei pH-Werten von 4,0, 7,0 und 10,0. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur wurde mit dem Gerät *WTW Cond 340i* (Firma *WTW GmbH*) vorgenommen.

A.3 Wassergehalt

Um den Wassergehalt w von GEH, FerroSorp und γ -FeOOH zu bestimmen, wurden die feuchten Sorbensproben für 24 h bei 105 °C, getrocknet und im Exsikkator ausgekühlt. Mit einer Präzisionswaage (*Sartorius (Research) R 200 D*) wurden die Massen der feuchten m_f und der trockenen Probe m_{tr} ermittelt und anhand folgender Formel der Wassergehalt berechnet:

$$w = 100\% \cdot \frac{m_{feucht} - m_{trocken}}{m_{feucht}} \quad (\text{A.1})$$

Der Wassergehalt wurde für alle verwendeten Sorbentien und Körnungen je dreimal bestimmt und aus den drei Werten ein Mittelwert gebildet.

Anhang B

Fehlerbetrachtung

B.1 Abschätzung der maximalen Messunsicherheit

Bei vielen experimentellen Fragestellungen ist eine Größe nicht direkt messbar, sondern sie muss aus mehreren messbaren Größen rechnerisch bestimmt werden. Dabei ist in der Regel bereits jede einzelne Messgröße fehlerbehaftet, so dass auch das Ergebnis der Rechnung von seinem wahren Wert abweicht (Fehlerfortpflanzung). In solchen Fällen ist es sinnvoll die maximale Messunsicherheit des Ergebnisses anzugeben.

Für die Abschätzung der maximalen Messunsicherheit existieren feste Rechenregeln. Nach Gottwald [2000] ist bei einer Summe oder Differenz von Messgrößen der maximale absolute Fehler gleich der Summe der Beträge der absoluten Fehler der einzelnen Messgrößen. Bei einem Produkt oder Quotienten von Messgrößen ergibt sich der maximale relative Fehler aus der Summe der Beträge der relativen Messunsicherheiten der einzelnen Messgrößen.

In den Gleichungen B.1 bis B.5 soll die Berechnung des Maximalfehlers für die Phosphatbeladung beispielhaft erläutert werden. Die Beladung des Sorbens ist dabei als Quotient von adsorbierter Phosphatmasse $m_{P\text{ adsorbiert}}$ und trockener Sorbensmasse m_{trocken} definiert:

$$q = \frac{m_{P\text{ adsorbiert}}}{m_{\text{trocken}}} \quad (\text{B.1})$$

Der relative Fehler der Beladung ist gemäß Gottwald die Summe der relativen Fehler dieser beiden Größen:

$$\left| \frac{\Delta q}{q} \right| = \left| \frac{\Delta m_{P\text{ adsorbiert}}}{m_{P\text{ adsorbiert}}} \right| + \left| \frac{\Delta m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}} \right| \quad (\text{B.2})$$

Auch die beiden Größen $m_{P\text{ adsorbiert}}$ und m_{trocken} werden jedoch nicht direkt abgelesen, sondern sind aus anderen Messgrößen zu berechnen. Ihre relativen Fehler setzen sich wie folgt zusammen:

$$\left| \frac{\Delta m_{P \text{ adsorbiert}}}{m_{P \text{ adsorbiert}}} \right| = \left| \frac{\Delta c_0 + \Delta c}{c_0 - c} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| \quad (\text{B.3})$$

$$\left| \frac{\Delta m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}} \right| = \left| \frac{\Delta m_{\text{Waage}}}{m_{\text{feucht}}} \right| + \left| \frac{\Delta w}{w} \right| \quad (\text{B.4})$$

Die relative maximale Messunsicherheit der Beladung ergibt sich also aus der Summe der relativen Fehler von vier direkt ermittelten Größen:

$$\left| \frac{\Delta q}{q} \right| = \left| \frac{\Delta c_0 + \Delta c}{c_0 - c} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| + \left| \frac{\Delta m_{\text{Waage}}}{m_{\text{feucht}}} \right| + \left| \frac{\Delta w}{w} \right| \quad (\text{B.5})$$

Nach identischem Vorgehen können die relativen Maximalfehler für die Desorptionsrate DR (Gleichung 2.4) und die P-Fällung (Gleichung 2.9) folgendermaßen berechnet werden:

$$\left| \frac{\Delta DR}{DR} \right| = \left| \frac{\Delta c_{\text{Regenerat}}}{c_{\text{Regenerat}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{Regenerat}}}{V_{\text{Regenerat}}} \right| + \left| \frac{\Delta c_0 + \Delta c}{c_0 - c} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| \quad (\text{B.6})$$

$$\left| \frac{\Delta P - \text{Fällung}}{P - \text{Fällung}} \right| = \left| \frac{\Delta c_{\text{vor Fällung}} + \Delta c_{\text{nach Fällung}}}{c_{\text{vor Fällung}} - c_{\text{nach Fällung}}} \right| + \left| \frac{\Delta c_{\text{vor Fällung}}}{c_{\text{vor Fällung}}} \right| \quad (\text{B.7})$$

Alle in dieser Arbeit angegebenen absoluten Fehlerbalken spiegeln also nicht die Abweichung mehrerer Messwerte einer Größe von ihrem Mittelwert wieder, sondern repräsentieren den Maximalfehler einer berechneten Größe. Dabei setzen sich alle beim Wiegen, Pipettieren, Messen, Verdünnen usw. gemachten Fehler zu einem größtmöglichen Gesamtfehler zusammen. Da sich Messfehler in der Realität jedoch zum Teil ausgleichen, wird auf diese Weise die tatsächliche Abweichung vom wahren Wert tendenziell überschätzt.

B.2 Ermittlung der Wiederfindungsfunktion

Im Laufe der Versuche hat sich herausgestellt, dass es bei der ortho-Phosphatmessung mit der FIA im Falle der Regenerate zu teilweise starken Überbefunden kommt. Es handelt sich dabei um eine proportional-systematische Abweichung, die durch Matrixeffekte der Proben hervorgerufen wird. Um diese systematischen Abweichungen quantifizieren zu können, wurde mit Hilfe eines sogenannten Aufstockungsexperimentes [Gottwald, 2000] eine Wiederfindungsfunktion ermittelt. Ergebnis des Experimentes ist eine Geradengleichung, mit der der wahre Wert der bereits gemessenen Proben nachträglich bestimmt werden kann.

Ein solches Aufstockungsexperiment erfolgt in drei Schritten. Zuerst wird eine ausreichende Anzahl von Kalibrierstandards, die keine Matrixeffekte aufweisen, analysiert und aus den gewonnenen Daten eine Kalibrierfunktion ermittelt. Diese sogenannte Grundkalibriergerade erhält man durch lineare Regression der zugehörigen Datenpaare y_g und x_g .

$$y_g = m_g \cdot x_g + b_g \quad (\text{B.8})$$

Anschließend werden Standards analysiert, die dem Matrixeinfluss der realen Probe unterliegen. Die Analysewerte der Matrixproben y_m werden mit Hilfe der umgestellten Grundkalibriergerade in die Analyseergebnisse x_m umgerechnet.

$$x_m = \frac{y_m - b_g}{m_g} \quad (\text{B.9})$$

Werden die so berechneten Konzentrationen x_{m1} bis x_{mN} gegen die Grundkalibrierkonzentrationen x_{g1} bis x_{gN} aufgetragen, erhält man nach linearer Regression die Wiederfindungsfunktion (Gleichung B.10). Dabei ist x_m die fehlerbehaftete gemessene und x_g die tatsächliche Konzentration.

$$x_m = m \cdot x_g + b \quad (\text{B.10})$$

Für die Ermittlung der Wiederfindungsfunktion der Regeneratlösungen wurden Phosphatstandards in 1 M NaOH hergestellt und diese wie oben beschrieben mit den Datenreihen der Grundkalibration mit vollentsalztem Wasser verglichen. Die Messwerte sind in Tab. B.1 dargestellt.

Nach Auftragung der Konzentration der Kalibrierstandards x_g über die in 1 M NaOH tatsächlich gemessene Konzentration x_m ergibt sich folgende Wiederfindungsfunktion:

$$x_m = 1,526 x_g + 0,564 \quad (\text{B.11})$$

Tabelle B.1: Phosphatkonzentrationen und Peakhöhen mit und ohne Matrixeinfluss

Konzentration des Grundkalibrierung x_g [$mg\ l^{-1}$]	Peakhöhe der Grundkalibrierung y_g [MAU]	Peakhöhe der Matrixlösung y_m [MAU]	gemessene Konz. der Matrixlösung x_m [$mg\ l^{-1}$]
0,00	0,689	72,679	0,52
0,50	66,923	168,245	1,33
1,00	133,824	269,873	2,18
2,00	265,671	433,856	3,57

Anhand der Steigung m und des Achsenabschnittes b der Wiederfindungsgerade kann nun ein fehlerbehafteter Messwert x_{fehl} (entspricht dem Messwert mit Matrixeinfluss x_m) in den korrigierten Messwert x_{korr} (entspricht dem Messwert ohne Matrixeinfluss x_g) umgerechnet werden.

$$x_{korr} = \frac{x_{fehl} - 0,564}{1,526} \quad (\text{B.12})$$

Anhang C

Regenerationsparameter

C.1 Batch-Versuche

Tabelle C.1: Regenerationsparameter der Batch-Versuche

Regenerationsmittel		1 M NaOH
Regeneratvolumen	<i>ml</i>	50
Anfangskonz. PO_4^{3-} -P	$mg\ l^{-1}$	0, 5, 10, 20 (Batch 1 bis 4) 0, 5, 10, 20 (Batch 5 bis 8) 20 (Batch 9)
pH-Wert		13 – 14
Regenerationszeit	<i>h</i>	2

C.2 Differentialkreislauf-Versuche

Tabelle C.2: Regenerationsparameter der Differentialkreisläufe

Regenerationsmittel		1 M NaOH
Regeneratvolumen	<i>ml</i>	200
Anfangskonz. PO_4^{3-} -P	$mg\ l^{-1}$	0
pH-Wert		13 – 14
Regenerationszeit	<i>h</i>	2

C.3 Kleinfiltersversuche

Tabelle C.3: Regenerationsparameter der Kleinfiltersversuche

Regenerationsmittel		1 M NaOH	
Regeneratvolumen	<i>ml</i>	200	
Anfangskonz. PO_4^{3-} -P	$mg\ l^{-1}$	0	(1. Regeneration)
		432	(2. Regeneration)
		832	(3. Regeneration)
pH-Wert		13 – 14	
Regenerationszeit	<i>h</i>	1	

Anhang D

Kleinfilterparameter

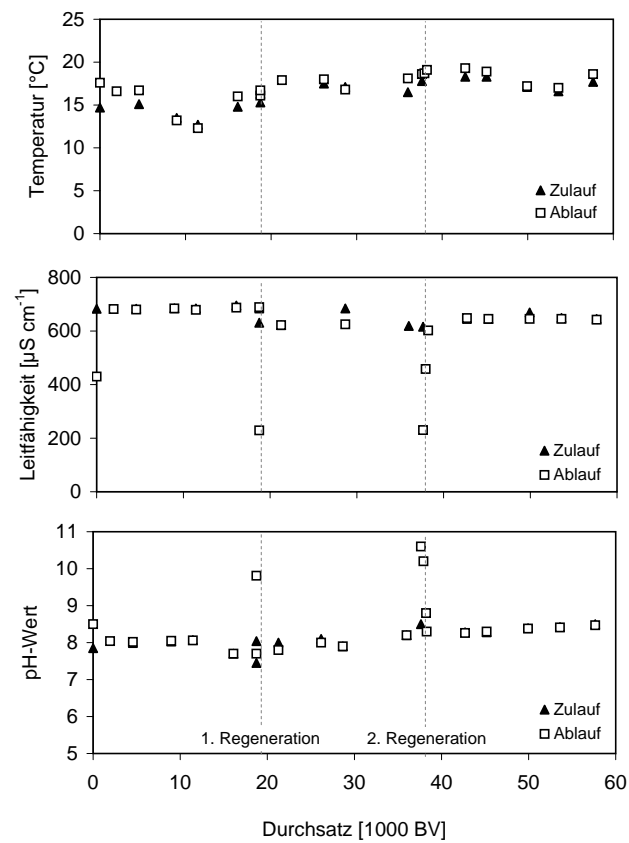


Abbildung D.1: Temperatur, LF und pH-Wert während der Kleinfilterversuche

Anhang E

Messergebnisse

E.1 Batch-Versuche

Tabelle E.1: Ergebnisse der geschüttelten Batch-Versuche mit GEH und FerroSorp bei Regeneration mit Natronlauge unterschiedlichen Phosphatgehaltes

GEH		Batch 1	Batch 2	Batch 3	Batch 4
Beladung	$mg P g^{-1} TS$	12,9	13,4	13,7	13,1
c_0 im Regenerat	$mg P l^{-1}$	0	5	10	20
Desorptionsrate	%	79,8	61,2	85,4	26,2
FerroSorp		Batch 5	Batch 6	Batch 7	Batch 8
Beladung	$mg P g^{-1} TS$	11,9	12,4	11,8	12,4
c_0 im Regenerat	$mg P l^{-1}$	0	5	10	20
Desorptionsrate	%	102,9	77,2	85,5	70,7

Tabelle E.2: Ergebnisse der gerührten Batch-Versuche mit GEH und FerroSorp bei Regeneration mit Natronlauge unterschiedlichen Phosphatgehaltes

GEH		Batch 1	Batch 2	Batch 3	Batch 4
Beladung	$mg P g^{-1} TS$	15,8	17,1	16,5	16,7
c_0 im Regenerat	$mg P l^{-1}$	0	5	10	20
Desorptionsrate	%	84,7	63,3	89,4	29,5
FerroSorp		Batch 5	Batch 6	Batch 7	Batch 8
Beladung	$mg P g^{-1} TS$	13,5	16,1	13,6	16,8
c_0 im Regenerat	$mg P l^{-1}$	0	5	10	20
Desorptionsrate	%	117,0	75,2	122,2	63,5

E.2 Differentialkreislauf-Versuche

Tabelle E.3: Ergebnisse der Mehrfachbeladung von Differentialkreisläufen mit granuliertem Eisenhydroxid (GEH) und FerroSorp (FER) bei Regeneration mit frischer Natronlauge und P-Fällung aus dem Regenerat mit $Ca(OH)_2$

		GEH I	GEH II	FER I	FER II
1. Beladung					
Neubeladung	$mg P g^{-1} TS$	7,4	7,4	3,8	3,4
Desorptionsrate	%	82,9	81,7	145,7	161,2
P-Fällung	%	99,7	99,7	94,0	97,1
1. Wiederbeladung					
Restbeladung	$mg P g^{-1} TS$	1,3	1,4	0,0	0,0
Neubeladung	$mg P g^{-1} TS$	5,9	6,7	2,3	2,3
Gesamtbeladung	$mg P g^{-1} TS$	7,2	8,0	2,3	2,3
Desorptionsrate	%	81,8	87,1	136,4	133,8
Wiederbeladungskap.	%	79,9	89,9	60,1	68,3
P-Fällung	%	99,6	99,7	97,2	99,0
2. Wiederbeladung					
Restbeladung	$mg P g^{-1} TS$	2,3	2,2	0,0	0,0
Neubeladung	$mg P g^{-1} TS$	5,1	5,3	2,4	1,9
Gesamtbeladung	$mg P g^{-1} TS$	7,4	7,5	2,4	1,9
Desorptionsrate	%	71,5	79,5	95,0	102,8
Wiederbeladungskap.	%	68,7	71,6	63,7	54,8
P-Fällung	%	99,4	99,5	99,6	99,1
Restbeladung	$mg P g^{-1} TS$	3,8	3,3	0,1	0,0

E.3 KleinfILTERversuche

Tabelle E.4: Ergebnisse der Mehrfachbeladung und Regeneration von GEH im KleinfILTER bei Wiederverwendung der Natronlauge

		1. Beladung	1. Wiederbel.	2. Wiederbel.
Restbeladung	$mg P g^{-1} TS$	0,0	3,3	9,7
Neubeladung	$mg P g^{-1} TS$	23,7	23,4	18,9
Gesamtbeladung	$mg P g^{-1} TS$	23,7	26,7	28,6
Desorptionsrate	%	86,3	72,3	71,0
Wiederbeladungskap.	%	100,0	98,8	79,6

E.4 Fällungs- und Rücklöseversuche

Tabelle E.5: Ergebnisse der Kalkmilch-, MAP- und KMP-Fällung aus Lösungen unterschiedlichen Phosphatgehaltes sowie der P-Rücklösung mit 2% iger Zitronensäure

		$Ca(OH)_2$	MAP	KMP
10 $mg P l^{-1}$	%	93,7	17,6	20,5
100 $mg P l^{-1}$	%	99,9	15,2	17,9
1000 $mg P l^{-1}$	%	99,9	42,9	30,3
		↓	↓	↓
P-Rücklösung	%	70,0	84,1	68,9

Literaturverzeichnis

- [Baumann 1994] BAUMANN, P.: *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*. Bd. 126: *Nachfällung mit Kalkhydrat oder Biologische Phosphorentfernung - ein Verfahrensvergleich*. Stuttgart : Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V., 1994
- [Chou und Huang 1999] CHOU, S. ; HUANG, C.: Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. In: *Chemosphere* 38 (1999), Nr. 12, S. 2719–2731
- [Crittenden 2005] CRITTENDEN, J.C.: *Water Treatment: Principles and Design*. New Jersey : John Wiley and Sons, Inc, 2005 (MWH)
- [Cuevas 2007] CUEVAS, Benito J. M.: *Fixed-bed filter studies of phosphate adsorption onto granular ferric hydroxide (GFH)*, Technische Universität Berlin, Diplomarbeit, 2007
- [DüngemittelVO 2003] DÜNGEMITTELVO: *Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 2003 über Düngemittel*. 2003
- [Donnert und Salecker 1999] DONNERT, D. ; SALECKER, M.: Elimination of Phosphorous from municipal and industrial waste water. In: *Water Science Technology* 40 (1999), Nr. No. 4-5, S. 195–202
- [Driehaus 1994] DRIEHAUS, W.: *Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 1994
- [Drouillon und Merckx 2003] DROUILLON, M. ; MERCKX, R.: The role of citric acid as a phosphorous mobilization mechanism in highly P-fixing soils. In: *Gayana Bot.* 60 (2003), Nr. 1, S. 55–62
- [Freundlich 1906] FREUNDLICH, H.: Über die Adsorption in Lösungen. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57 (1906), S. 385–470
- [Genz 2005] GENZ, A.: *Entwicklung einer neuen Adsorptionstechnik zur Entfernung natürlicher Organika mit granuliertem Eisenhydroxid*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2005

- [Genz u. a. 2004] GENZ, A. ; KORNMÜLLER, A. ; JEKEL, M.: Advanced phosphorous removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. In: *Water Research* 38 (2004), Nr. 16, S. 3523–3530
- [Gerke 1993] GERKE, J.: Kinetics of soil phosphate desorption as affected by citric acid. In: *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 157 (1993), S. 17–22
- [Gottwald 2000] GOTTWALD, W.: *Statistik für Anwender - Die Praxis der instrumentellen Analytik*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2000
- [Houwen und E.Valsami-Jones 2001] HOUWEN, J. A. M. van d. ; E.VALSAMI-JONES: the application of calcium phosphate precipitation chemistry to phosphorous recovery: the influence of organic ligands. In: *Environmental Technology* 22 (2001), S. 1325–1335
- [Johnston und Richards 2003] JOHNSTON, A.E. ; RICHARDS, I.R.: Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants. In: *Soil Use and Management* 2003 (2003), Nr. 19, S. 45–49
- [Kaschka u. a. 2004] KASCHKA, E. ; KNOLL, G. ; BERG, U. ; DONNERT, D.: Anwendung der tobermorit-induzierten Kristallisation zur P-Elimination und P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser. In: *KA - Abwasser, Abfall 2005* 52 (2004), Nr. 11, S. 1236–1242
- [Kümmel und Worch 1990] KÜMMEL, R. ; WORCH, E.: *Adsorption aus wäßrigen Lösungen*. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990
- [Kornmüller u. a. 2002] KORNMÜLLER, A. ; GENZ, A. ; JEKEL, M.: *Preliminary Studies on P-removal by adsorption from MBR-filtrates*. 2002
- [Kumar u. a. 2007] KUMAR, M. ; BADRUZZAMAN, M. ; ADHAM, S. ; OPPENHEIMER, J.: Beneficial phosphate recovery from reverse osmosis (RO) concentrate of an integrated membrane system using polymeric ligand exchanger (PLE). In: *Water Research* 41 (2007), S. 2211–2219
- [Merkel und Planer-Friedrich 2002] MERKEL, B. J. ; PLANER-FRIEDRICH, B.: *Grundwasserchemie*. Freiberg : Springer Verlag Berlin, 2002
- [Möller 1988] MÖLLER, J.: *Analytiker Taschenbuch*. Bd. 7. Heidelberg : Springer Verlag, 1988
- [Pinnekamp 2002] PINNEKAMP, J.: Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. In: *Aktuelle Themen der Abwassertechnik*. Stuttgart : Kommissionsverlag Oldenbourg, Industrieverlag GmbH, 2002, S. 131 ff.
- [Pinnekamp u. a. 2003] PINNEKAMP, J. ; BAUMANN, P. ; BUER, T. ; CORNEL, P. ; DONNERT, D. ; GÖTTLICHER-SCHMIDLE, U. ; HEINZMANN, B. ; JARDIN, N. ; LONGDONG, J. ; MÜLLER, J. ; SOTHEN, F. v. ; TEMMINK, H. ; BERG, U. ; CHRISTIAN-BICKELHAUPT, R. ; SCHAUM, C. ; WEIDELNER, A. ; WICHMANN-SEIDEL, A.: Phosphorrückgewinnung. In: *KA - Abwasser, Abfall 2003* 50 (2003), Nr. 6, S. 805–814

- [Reichwald 2005] REICHWALD, F.: *Arsenate and Phosphate Adsorption onto Granular Ferric Hydroxide (GFH): Mass Transfer Modeling and Small-Scale Simulations*, Technische Universität Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [Römer 2006] RÖMER, W.: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. In: *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169 (2006), S. 826–832
- [Scheffer und Schachtschabel 2002] SCHEFFER, F. ; SCHACHTSCHABEL, P.: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2002
- [Sigg und Stumm 1989] SIGG, L. ; STUMM, W.: *Aquatische Chemie*. Stuttgart : Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, 1989
- [Sontheimer u. a. 1985] SONTHEIMER, H. ; FRICK, B. R. ; FETTIG, J. ; HÖRNER, G. ; HUBELE, C. ; ZIMMER, G.: *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. Karlsruhe : DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1985
- [Sperlich u. a. 2007a] SPERLICH, A. ; WEGMANN, C. ; ERNST, M. ; JEKEL, M.: *Phosphate Removal from Membrane Concentrates (Posterbeitrag zum SWITCH 2nd scientific meeting, Tel-Aviv)*. 2007
- [Sperlich u. a. 2007b] SPERLICH, A. ; ZHENG, X. ; JEKEL, M. ; ERNST, M.: *Schlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt: Nachhaltiges Wasserkonzept und dessen Anwendung für die olympischen Spiele 2008 (Olympia 2008, China)*. 2007
- [Teermann 2000] TEERMANN, I.: *Untersuchungen zur Huminstoffadsorption an β -Eisenoxidhydrat*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2000
- [Teermann und Jekel 1999] TEERMANN, I. ; JEKEL, M.: Adsorption of humic substances onto β -FeOOH and its chemical regeneration. In: *Water Science Technology* 40 (1999), Nr. 9, S. 199–206
- [Wang 2006] WANG, J.: Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery. In: *Chemosphere* 65 (2006), S. 1182–1187
- [Wegmann 2007] WEGMANN, C.: *Untersuchung der Phosphatadsorption an granuliertem Eisenhydroxid (GEH) zur Aufbereitung von Membrankonzentraten*, Technische Universität Berlin, Diplomarbeit, 2007
- [Wilsenach u. a. 2007] WILSENACH, J.A. ; SCHUURBIERS, C.A.H. ; LOOSDRECHT, M.C.M. v.: Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. In: *Water Research* 41 (2007), Nr. 2, S. 458–466

