

Untersuchung der Phosphatadsorption  
an granuliertem Eisenhydroxid (GEH)  
zur Aufbereitung von Membrankonzentraten

Diplomarbeit

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

Christine Wegmann, 0308478

Betreuung:

Dipl.-Ing. Alexander Sperlich, TU Berlin  
Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel, TU Berlin  
Prof. Dr.-Ing. Willi Gujer, ETH Zürich

Berlin, August 2007



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel für die Möglichkeit bedanken, meine Diplomarbeit am Fachgebiet Wasserreinhaltung an der Technischen Universität Berlin verfassen zu können.

Prof. Dr.-Ing. Gujer von der ETH Zürich danke ich für die Betreuung von der Schweiz aus.

Bei Dipl.-Ing. Alexander Sperlich bedanke ich mich herzlich für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit. Ich durfte jederzeit auf seine Hilfsbereitschaft zählen. Seine Fachkompetenz und Diskussionsbereitschaft haben es mir ermöglicht, mein Wissen im Bereich der Adsorption zu vertiefen.

Kathrin Noack möchte ich für die FIA-Analysen, Elke Profft für die AAS-Analytik und Ulrike Förster für die DOC- und TIC-Bestimmungen danken. Die zahlreichen Messungen bilden die Grundlage dieser Arbeit.

Carsten Bahr, Benno Baumgarten, Arne Hein und Anke Putschew danke ich für die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen. Ihre langjährige Laborerfahrung sowie ihr theoretisches Wissen waren für mich äußerst wertvoll.

Außerdem bedanke ich mich herzlich bei allen Mitarbeitern des Fachgebiets Wasserreinhaltung für ihre Hilfsbereitschaft. Sie alle haben zu einem sehr angenehmen Arbeitsklima beigetragen.



# Zusammenfassung

In Membrankonzentraten kommt Phosphat in erhöhten Konzentrationen vor, da mehrwertige Anionen von Nanofiltrationsmembranen größtenteils zurückgehalten werden. Phosphat kann bereits bei geringen Konzentrationen zur Eutrophierung von stehenden Gewässern führen. Vor der Entsorgung oder Wiederverwendung dieser Wässer kann daher die Entfernung von Phosphat aus den Membrankonzentraten notwendig werden.

Es ist bekannt, dass GEH als Adsorbens zur Entfernung von Phosphat aus wässrigen Lösungen eingesetzt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie sich eine erhöhte Ionenkonzentration, wie sie in Membrankonzentraten vorkommt, auf die Phosphatadsorption an GEH auswirkt.

Es wurden Freundlich-Isothermen für unterschiedliche Versuchslösungen und das Retenat einer Nanofiltrationsanlage aufgenommen. Klarlauf einer kommunalen Kläranlage wurde mittels Nanofiltration mit einem WCF von 0.7 – 0.8 aufkonzentriert. Phosphat weist einen Rückhalt von 0.94 auf.

Für Klarlauf-Konzentrat mit  $390 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$  können bei pH 8 Beladungen von  $5.5 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P g}^{-1} \text{ GEH}$ , bei  $370 \mu\text{g PO}_4^{3-}$  und pH 7 Beladungen von  $7.5 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P g}^{-1} \text{ GEH}$  erreicht werden.

Durch die Adsorption von  $\text{Mg}^{2+}$  wird die Oberflächenladung erhöht und die Adsorption der Phosphat-Anionen erleichtert. Dadurch kann die Konkurrenz durch andere Ionen und DOC kompensiert werden, es werden ähnliche Beladungen erreicht wie bei nicht-konzentriertem Abwasser.

Mit einem Differentialkreislauf-Reaktor wurde der Korndiffusionskoeffizient  $D_s$  für Phosphat an GEH in Klarlauf-Konzentrat zu  $6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt, was einer sehr langsamen Kinetik entspricht.

Mit einem Festbettfilter-Versuch wurde eine Durchbruchskurve experimentell aufgenommen. Die Phosphatkonzentration steigt zu Beginn des Versuches schnell an und nähert sich dann nur langsam der Zulaufkonzentration. Ausfällungen haben im durchgeführten Experiment zu erhöhter Phosphatentfernung und zu Druckverlust geführt.

Mit dem Oberflächendiffusionsmodell wurde die Durchbruchskurve simuliert, wobei der anhand des Differentialkreislauf-Versuches bestimmte Wert für  $D_s$  in die Simulation einging. Die Modellierung kann in Zukunft zumindest einen Teil der sehr zeitaufwändigen Experimente ersetzen.

Von großer Bedeutung ist in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  im Klarlaufkonzentrat die Phosphatfällung, wie in mehreren Versuchen nachgewiesen werden konnte. Die Fällung ist ki-

netisch gehemmt und kommt erst bei Vorhandensein geeigneter Kondensationsoberflächen zustande. Mit Batch-Versuchen konnte gezeigt werden, dass Calcit ( $CaCO_3$ ) in der Lage ist, die Phosphatfällung zu beschleunigen.

Ein Festbett-Versuch mit Calcit als Filtermaterial ermöglicht es, erste Aussagen zur Kinetik der Fällungsreaktion an der Calcitoberfläche zu machen. Zwischen der Ausgangslösung und einer EBCT von 25 *min*, resp. einer Aufenthaltszeit von 13 *min* fällt die Phosphatkonzentration im stationären Zustand in der Lösung linear von 600 auf 350  $\mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  ab. Mit einer Erhöhung der Aufenthaltszeit in der Calcitsäule könnte die Phosphatentfernung mit großer Wahrscheinlichkeit deutlich verbessert werden.

Eine selektive Entfernung des Phosphates aus Membrankonzentraten mittels Adsorption an GEH ist grundsätzlich möglich. Im praktischen Betrieb können jedoch Schwierigkeiten durch Ausfällungen oder Biowachstum entstehen. Eine Entfernung des Phosphates aus Membrankonzentraten mittels Fällung von Hydroxyapatit ist vielversprechend.

# Abstract

Due to the rejection of polyvalent anions by nanofiltration and RO-membranes, high concentrations of phosphate occur in membrane concentrates. Even small phosphate concentrations can cause eutrophication in standing water bodies. In order to miss the limits for discharge into natural water systems, an additional removal can be necessary.

Granular ferric hydroxid (GFH) has shown high capacities for phosphate adsorption from aqueous solutions. In this report the influence of a high ionic strength, as it occurs in membrane concentrates, on phosphorus adsorption onto GFH was investigated.

The adsorption equilibrium was studied in isotherm experiments for different artificial model solutions and effluent of a nanofiltration pilot plant. Membrane concentrate was produced from secondary effluent using nanofiltration ( $WCF = 0.7 - 0.8$ ). Phosphate showed a rejection of 0.94.

For membrane concentrate with a concentration of  $390 \mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  and pH 8 a capacity of  $5.5 mg PO_4^{3-} \cdot P g^{-1} GFH$ , for  $370 \mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  and pH 7 a capacity of  $7.5 mg PO_4^{3-} \cdot P g^{-1} GFH$  was reached.

The adsorption of  $Mg^{2+}$  increases the surface charge and leads to a higher loading of GFH with the phosphate anion. This effect compensates the competition with other ions and DOC. Similar capacities as in secondary effluent are reached.

The surface diffusion coefficient for phosphate,  $D_s$ , onto GFH in membrane concentrate was determined in differential column batch-reactors. The result ( $D_s = 6 \cdot 10^{-15} m^2 s^{-1}$ ) describes a very slow diffusion.

Breakthrough of phosphate in a fixed-bed column was monitored. Phosphate concentration showed a rapid increase in the beginning, after this the concentration approached slowly to the inflow concentration. Precipitation caused an increased phosphate removal and a pressure loss in the experiment.

The breakthrough curve was simulated using the homogeneous surface diffusion model with  $D_s = 6 \cdot 10^{-15} m^2 s^{-1}$ . In the future simulation can partly substitute time-consuming experiments.

In different experiments the importance of phosphate precipitation in the presence of  $Ca^{2+}$  was demonstrated. The precipitation is kinetically controlled, and was only observed in the presence of adequate condensation surface. In batch-experiments it was shown that calcite ( $CaCO_3$ ) can provide a condensation surface for the precipitation of hydroxyapatite.

Operation of a fixed-bed column using calcite as filter material allows first statements concerning the precipitation kinetics of the calcite surface. After an EBCT of 25 min the

influent phosphate concentration of  $600 \mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  was reduced to  $350 \mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$ . A higher EBCT can most likely improve phosphate removal.

Phosphate can be removed specifically from membrane concentrates by adsorption on GFH. However, precipitation and microbiological growth might seriously constrain the practical application. Precipitation of hydroxyapatite is a promising possibility to remove phosphate from membrane concentrates.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1	Hintergrund und Problemstellung . . . . .	1
1.1.1	Bedeutung von Phosphat . . . . .	1
1.1.2	Chemie des Phosphats . . . . .	2
1.2	Zielsetzung der Arbeit . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Adsorptionsgleichgewicht . . . . .	3
2.1.1	Einzelsubstanzen . . . . .	3
2.1.2	Mehrkomponentengemische . . . . .	5
2.2	Adsorptionskinetik . . . . .	5
2.2.1	Transport in der freien Lösung . . . . .	5
2.2.2	Äußerer Stofftransport, Filmdiffusion . . . . .	6
2.2.3	Innerer Stofftransport, Korndiffusion . . . . .	6
2.3	Adsorptionsdynamik . . . . .	6
2.4	Rapid Small-Scale Column Tests . . . . .	7
2.5	Nanofiltration . . . . .	8
2.6	Phosphatfällung . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>11</b>
3.1	GEH . . . . .	11
3.2	BES . . . . .	11
3.3	Calcit . . . . .	11
3.4	Nanofiltration . . . . .	12
3.5	Versuchslösungen . . . . .	12
3.5.1	Aufkonzentrierter Klarlauf . . . . .	13
3.5.2	Aufkonzentriertes Leitungswasser . . . . .	13
3.5.3	Modelllösung 1 . . . . .	13
3.5.4	Magnesiumlösungen . . . . .	13
3.6	Isothermenversuche . . . . .	13
3.7	Differentialkreislauf-Versuch . . . . .	14
3.8	Durchbruchversuch . . . . .	16
3.9	Regenerationsversuch . . . . .	17

3.10	Phosphatfällung . . . . .	17
3.10.1	Batchversuche . . . . .	17
3.10.2	Calcitsäule . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
4.1	Isothermenversuche . . . . .	19
4.2	Differentialkreislauf-Reaktor . . . . .	21
4.2.1	Bestimmung von $D_s$ . . . . .	23
4.3	Durchbruchversuch . . . . .	23
4.3.1	Simulation . . . . .	24
4.4	Regenerations-Versuch . . . . .	25
4.5	Phosphatfällung . . . . .	25
4.5.1	Batchversuche . . . . .	25
4.5.2	Calcitsäule . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>29</b>
5.1	Fazit . . . . .	29
5.2	Ausblick . . . . .	30
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>31</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>33</b>
<b>A</b>	<b>Analytik</b>	<b>35</b>
A.1	Kationen . . . . .	35
A.2	Anionen . . . . .	35
A.3	Phosphat . . . . .	35
A.4	Organische Substanz . . . . .	36
A.5	$UV_{254}$ und $UV_{436}$ , Trübung . . . . .	36
A.6	pH, Leitfähigkeit, Temperatur . . . . .	36
A.7	Wassergehalt . . . . .	36
<b>B</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>37</b>
B.1	Abschätzung der maximalen Messunsicherheit . . . . .	37
B.2	Standardaddition . . . . .	39
<b>C</b>	<b>Nanofiltration</b>	<b>41</b>
C.1	Betriebsparameter . . . . .	41
C.2	Konzentrationen im Klarlauf . . . . .	42
<b>D</b>	<b>Eigenschaften von BES und Calcit</b>	<b>43</b>
D.1	BES . . . . .	43
D.2	Calcit . . . . .	44

---

<b>E Isothermen</b>	<b>45</b>
E.1 Versuchslösungen . . . . .	45
E.2 Batchansätze . . . . .	46
<b>F Differentialkreislauf-Reaktor</b>	<b>49</b>
<b>G Durchbruchversuch</b>	<b>51</b>
<b>H Phosphatfällung</b>	<b>55</b>
<b>I Calcitsäule</b>	<b>57</b>
<b>J Eingabedaten <i>MINEQL+</i></b>	<b>61</b>
<b>K Software <i>FAST</i></b>	<b>63</b>
K.1 Modellierung . . . . .	63
K.2 Eingabeparameter . . . . .	64
<b>L Gnielinski-Korrelation</b>	<b>65</b>



# Symbole

## Abkürzungen

BES	N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure
DOC	dissolved organic carbon
FIA	Fließinjektionsanalyse
GEH	Granuliertes Eisenhydroxid, $\beta$ -FeOOH
LDF	linear driving force
ML	Modelllösung
NF	Nanofiltration
PZC	point of zero charge
RSSCT	rapid small scale column test
TIC	total inorganic carbon
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolettstrahlung

## Formelzeichen

$A$	$m^2$	Querschnittsfläche
$a_A, a_K$	$mol\ L^{-1}$	Aktivität des Anions, resp. des Kations
$a_V$	$m^2\ m^{-3}$	volumenbezogene Stoffaustauschfläche
$BV$	1	Bettvolumina
$c$	$\mu g\ L^{-1}$	Konzentration
$c_0$	$\mu g\ L^{-1}$	Ausgangskonzentration
$c_{Gl}$	$\mu g\ L^{-1}$	Gleichgewichtskonzentration
$c_P$	$\mu g\ L^{-1}$	Konzentration im Permeatstrom
$c_{surf}$	$\mu g\ L^{-1}$	Konzentration an der äußeren Adsorbensoberfläche
$c_{zu}$	$\mu g\ L^{-1}$	Konzentration im Zufluss
$D_S$	$m^2\ s^{-1}$	Oberflächendiffusionskoeffizient
$d_K$	$mm$	Korndurchmesser
$d_S$	$mm$	Säulendurchmesser
$EBCT$	$min$	empty bed contact time, Leerbettverweilzeit
$Ed$	1	Poren-Diffusions-Modul

$h$	$cm$	Säulenhöhe
$IP$	$mg^{v_A+v_K} L^{-v_A-v_K}$	Ionenprodukt
$K_F$	$L^n mg \mu g^{-n} g^{-1}$	Freundlich-Konstante
$k_F$	$m s^{-1}$	Filmdiffusionskoeffizient
$L$	$ml$	Volumen des Lösungsmittels
$LP$	$mg^{v_A+v_K} L^{-v_A-v_K}$	Löslichkeitsprodukt
$m$	$mg$	Masse des Adsorbens
$n$	1	Freundlich-Exponent
$\dot{n}$	$mg m^{-2} s^{-1}$	Stofftransport
$p$	$bar$	Druck
$Pe$	1	Peclet-Zahl
$q$	$mg g^{-1}$	Beladung
$q_0$	$mg g^{-1}$	Anfangsbeladung
$R$	1	Korrelationskoeffizient
$RH$	1	Rückhalt
$Re$	1	Reynolds-Zahl
$r$	$mm$	Ortskoordinate, Abstand vom Kornmittelpunkt
$Sh$	1	Sherwood-Zahl
$St$	1	Stanton-Zahl
$t$	$min, h$	Zeit
$V_S$	$ml$	Säulenvolumen
$v_A$	1	Wertigkeit des Anions
$v_F$	$m s^{-1}$	Filtergeschwindigkeit
$v_K$	1	Wertigkeit des Kations
$\dot{V}_P$	$L h^{-1}, ml min^{-1}$	Permeatvolumenstrom
$\dot{V}_R$	$L h^{-1}, ml min^{-1}$	Retentatvolumenstrom
$\dot{V}_{zu}$	$L h^{-1}, ml min^{-1}$	Zuflussvolumenstrom
$w$	%	Wassergehalt
$WCF$	1	water conversion factor, Ausbeute
$\varepsilon_B$	1	Bettporosität
$\rho_P$	$g ml^{-1}$	scheinbare Dichte des Adsorbenskorns
$\rho_S$	$g ml^{-1}$	Schüttdichte
$\sigma$	$mS cm^{-1}$	Leitfähigkeit

## Indizes

$SC$	Small-Scale Column
$LS$	Large-Scale Column

# Kapitel 1

## Einleitung und Zielsetzung

### 1.1 Hintergrund und Problemstellung

Wasser ist bereits heute in vielen Teilen der Erde ein knappes Gut. Der Mangel an Wasser wird sich in den nächsten Jahren und Jahrzehnten, insbesondere in ariden und dicht besiedelten Gebieten, weiter zuspitzen. Neue Lösungen zur effizienten und nachhaltigen Wassernutzung sind gesucht.

SWITCH (sustainable water management improves tomorrows cities health) ist ein internationales, von der UNESCO koordiniertes Forschungsprojekt. Dieses Projekt soll zu einem effektiven und nachhaltigen Wassermanagement in der «Stadt der Zukunft» (in 30 bis 50 Jahren) beitragen. Die Wasserkreisläufe in den Städten sollen so weit als möglich geschlossen werden. Dies setzt Behandlungs- und Speichertechnologien voraus, die eine sichere Wiederverwendung von Abwasser erlauben.

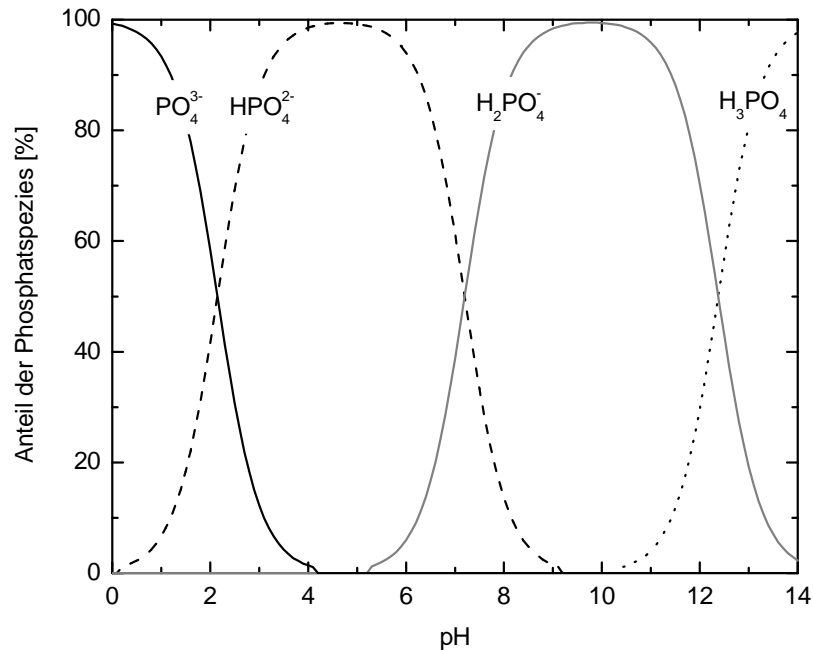
Ein Teilbereich dieses umfassenden Projektes wird von der Technischen Universität Berlin bearbeitet. Es soll eine Methode gefunden werden, um Phosphat selektiv aus Membrankonzentraten zu entfernen, damit diese sicher entsorgt oder wiederverwertet werden können.

#### 1.1.1 Bedeutung von Phosphat

Phosphat kommt in Gewässern als Orthophosphat und als organisch gebundener Phosphor vor. Natürliche Wässer haben in der Regel einen Phosphatgehalt  $< 100 \mu\text{g L}^{-1}$  [Beard u. a., 1990]. Siedlungsabwässer weisen typischerweise Phosphatkonzentrationen von  $10 - 25 \text{ mg L}^{-1}$  auf [Roques, 1996]. Quellen sind vor allem Stoffwechselprodukte, sowie Haushaltsreinigungs- und Spülmittel. Bereits bei Konzentrationen ab  $5 - 10 \mu\text{g L}^{-1}$  kann Phosphat zur Eutrophierung von stehenden Gewässern führen [Metzner, 2007]. Für Berlin wird für die Einleitung von Abwasser in Oberflächengewässer künftig ein strikter Grenzwert von  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  erwartet [Behrendt u. a., 1997]. Damit soll das Algenwachstum in den Oberflächengewässern vermindert werden. Der selektiven Entfernung von Phosphat aus dem Abwasser kommt daher große Bedeutung zu.

### 1.1.2 Chemie des Phosphats

Gelöstes Phosphat existiert in wässriger Lösung hauptsächlich als Orthophosphat, je nach pH-Wert in verschiedenen Formen (Abb. 1.1). Im für die Wasserreinigung relevanten Bereich liegt es ausschließlich negativ geladen vor: Unter stark basischen Bedingungen hauptsächlich als  $PO_4^{3-}$ , unter schwach basischen Bedingungen als  $HPO_4^{2-}$  und unter schwach sauren Bedingungen als  $H_2PO_4^-$ . In stark saurer Lösung ist Phosphorsäure  $H_3PO_4$  die Hauptform.



**Abbildung 1.1:** Auftreten der verschiedenen Orthophosphat-Formen (Berechnung mit *MINEQL+*)

## 1.2 Zielsetzung der Arbeit

Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) zeigt eine hohe Adsorptionskapazität für Phosphat. Membrankonzentrate weisen neben Phosphat hohe Konzentrationen an weiteren Ionen auf, welche die Adsorption von Phosphat an GEH beeinflussen können. In dieser Arbeit soll die Frage beantwortet werden, ob GEH ein geeignetes Adsorptionsmittel zur spezifischen Phosphat-Entfernung aus Membrankonzentraten darstellt. Mit Lösungen hoher Ionenstärke werden Adsorptionsgleichgewichte von Phosphat an GEH bestimmt. Anhand von Experimenten sollen Aussagen zur Kinetik der Phosphatadsorption an GEH gemacht werden. Diese werden durch Vergleich der Modellierung mit Messdaten überprüft. Die Phosphatentfernung mittels Adsorption an GEH wird der Möglichkeit der Fällung gegenübergestellt.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Unter Adsorption versteht man die Bindung von Gasen oder gelösten Stoffen aus Lösungen auf der Oberfläche eines festen Körpers.

Für die Bemessung von Adsorptionsanlagen sind das Adsorptionsgleichgewicht und die Adsorptionskinetik von zentraler Bedeutung. In diesem in dieser Arbeit untersuchten System gibt das Adsorptionsgleichgewicht die maximal mögliche Beladung des GEH (Adsorbens) mit Phosphat (Adsorptiv) bei einer gegebenen Phosphatkonzentration in der Lösung an. Dieses Gleichgewicht stellt sich in einem System nach hinreichend langer Zeit ein. Man spricht von einem dynamischen Gleichgewicht, da Adsorptions- und Desorptionsvorgänge parallel ablaufen. Die Kinetik beschreibt die Geschwindigkeit des Vorganges der Adsorption.

Für die praktische Anwendung darf das Adsorptionsgleichgewicht nicht unabhängig von der Kinetik betrachtet werden, da die Systeme im praktischen Betrieb selten bis zum Gleichgewichtszustand betrieben werden.

### 2.1 Adsorptionsgleichgewicht

#### 2.1.1 Einzelsubstanzen

Die Beziehung zwischen der Stoffkonzentration in der Lösung und der Beladung des Adsorbenskorns im Gleichgewicht wird mittels Adsorptions-Isothermen beschrieben. Die Isothermen sind nur für eine bestimmte Temperatur, einen bestimmten pH-Wert und eine bestimmte Ionenstärke gültig. Für die Wasseraufbereitung sind Isothermen erwünscht, die bereits bei geringen Konzentrationen in der Lösung eine hohe Gleichgewichtsbeladung auf dem Adsorbens ermöglichen.

Zur Bestimmung von Isothermen mittels Batch-Versuchen können grundsätzlich zwei Verfahren angewendet werden: Variation der Ausgangskonzentration  $c_0$  oder des Verhältnisses von Probenvolumen zu Sorbensmasse  $\frac{L}{m}$ .

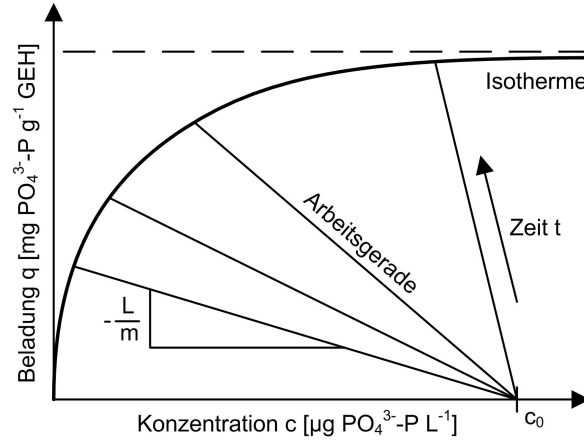
Die beiden Ansätze führen bei der Untersuchung von Einzelsubstanzen theoretisch zu identischen Isothermen, bei Mehrkomponentensystemen können sich Unterschiede ergeben. In der vorliegenden Arbeit wurde der zweite Ansatz angewandt. Es kann dann mit einer einzigen Stammlösung gearbeitet werden. Mit dem bekannten  $c_0$  und der gemessenen Gleich-

gewichtskonzentration  $c_{Gl}$  kann über die aus der Massenbilanz (Gl. 2.1) abgeleitete Arbeitsgerade (Gl. 2.2) die Beladung  $q$  des Adsorbens ermittelt werden (bei einer Anfangsbeladung  $q_0 = 0$ ).

$$L \cdot (c_0 - c_{Gl}) = m \cdot (q - q_0) \quad (2.1)$$

$$q = \frac{L}{m} \cdot (c_{Gl} - c_0) \quad (2.2)$$

Die so genannten Arbeitsgeraden sind in Abb. 2.1 dargestellt. Sie führen vom Punkt  $c_0$  mit der Steigung  $-\frac{L}{m}$  zum Schnittpunkt mit der Isotherme, wenn das System das dynamische Gleichgewicht hat. Mit verschiedenen  $\frac{L}{m}$ -Verhältnissen ergeben sich Geraden mit unterschiedlichen Steigungen und damit verschiedene Punkte auf der Isotherme.



**Abbildung 2.1:** Bestimmung der Isotherme mit fester Anfangskonzentration  $c_0$

Um die Isothermen für Dimensionierungen von Anlagen verwenden zu können, möchte man die Beladung in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration mathematisch beschreiben. Dies kann mit empirischen oder physikalisch-chemischen Modellen geschehen. Häufig angewandt werden die Langmuir-Isotherme, die mit den Methoden der statistischen Thermodynamik oder aus kinetischen Betrachtungen hergeleitet werden kann und die Freundlich-Isotherme (empirische Beziehung). Es wird an dieser Stelle nur auf die Isotherme nach Freundlich eingegangen, da sich die Ergebnisse aus den Batch-Versuchen damit besser abbilden lassen, als dies mit der Langmuir-Isotherme möglich ist.

### Freundlich-Isotherme

Bei der Freundlich-Isotherme wird das Adsorptionsgleichgewicht mit einer Potenzfunktion gemäß Gl. 2.3 beschrieben. Die Freundlich-Parameter  $K_F$  und  $n$  können bestimmt werden, indem die logarithmierten Messwerte aus den Batch-Experimenten in einem Diagramm aufgetragen und mit einer Regressionsgeraden angenähert werden. Die Steigung dieser Gerade entspricht dem Wert  $n$ , der y-Achsenabschnitt  $\log K_F$ .

$$q = K_F \cdot c^n \quad (2.3)$$

Für die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes mittels Freundlich-Isothermen existiert keine maximale Beladung bei hohen Konzentrationen. Daher ist eine Freundlich-Beziehung immer nur für einen begrenzten Konzentrationsbereich gültig.

### 2.1.2 Mehrkomponentengemische

In der Praxis handelt es sich bei den aufzubereitenden Wässern fast immer um Vielstoffgemische. In den in dieser Arbeit untersuchten Membrankonzentraten treten hohe Ionen- und DOC-Konzentrationen auf.

In Mehrkomponentengemischen tritt konkurrierende Adsorption auf, wodurch sich die Beladungskapazität für den zu adsorbierenden Stoff verringert. Die Adsorptionskapazität eines Stoffes hängt also vom Konkurrenzverhalten und der Konzentration der anderen Wasserinhaltsstoffe ab. Die konkurrierende Adsorption wird in Sontheimer u. a. [1985] ausführlich beschrieben.

Die Adsorption kann jedoch durch die Anwesenheit von bestimmten Stoffen auch gefördert werden. So zeigt Schulz [2006], dass die Phosphatbeladung von GEH ab pH 7 bei Anwesenheit von  $Ca^{2+}$  erhöht ist. Die verantwortlichen Mechanismen sind noch nicht restlos geklärt. Insbesondere ist es unsicher, ob es sich bei dieser erhöhten Phosphatentfernung aus der Lösung um Fällung oder Adsorption handelt. Fest steht jedoch, dass  $Ca^{2+}$  in der Lage ist, den  $pH_{PZC}$  des GEH zu verschieben. Die negative Oberflächenladung des Adsorbens wird teilweise neutralisiert, womit eine höhere Beladung mit dem negativ geladenen  $HPO_4^{2-}$ , resp. in geringeren Anteilen  $H_2PO_4^-$  möglich ist.

## 2.2 Adsorptionskinetik

Die Adsorptionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit des physikalisch-chemischen Vorgangs der Adsorption. Der Vorgang der Adsorption eines Stoffes aus der Lösung an das Adsorbens kann nach Kümmel und Worch [1990] in vier Schritte unterteilt werden:

1. Transport in der freien Lösung zur laminaren Flüssigkeitsschicht
2. äußerer Stofftransport: Filmdiffusion durch die laminare Flüssigkeitsschicht zur Adsorbensoberfläche
3. innerer Stofftransport: Diffusiver Transport im Innern des Adsorbenskorns
4. Anlagerung des Moleküls an die Adsorptionsstelle

### 2.2.1 Transport in der freien Lösung

Bevor ein Molekül durch Film- und Korndiffusion an die Oberfläche und in den Porenraum des Adsorbens gelangen kann, muss es durch Konvektion in die Nähe der Sorbentsoberfläche transportiert werden. Der Transport in der freien Lösung soll in den durchgeführten Experimenten nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Daher wurde auf ausreichende Durchmischung resp. genügend hohe Fließgeschwindigkeiten geachtet.

### 2.2.2 Äußerer Stofftransport, Filmdiffusion

Das Adsorbenskorn ist von einer dem Korn anhaftenden Wasserschicht umgeben. Das zu adsorbierende Molekül wird durch Diffusion durch diese Wasserschicht transportiert. Die Dicke der Wasserschicht ist von den Eigenschaften des Lösungsmittels und von der Stömungsgeschwindigkeit abhängig. Die gängige Modellvorstellung besagt, dass innerhalb des Flüssigkeitsfilms die Sorptivkonzentration linear von der Konzentration in der freien Lösung  $c$  bis zur Kornrandkonzentration  $c_{surf}$  abnimmt (Gl. 2.4).

$$\dot{n} = k_F \cdot (c - c_{surf}) \quad (2.4)$$

Der Filmdiffusionskoeffizient  $k_F$  kann über die Gnielinski-Korrelation abgeschätzt werden. Dieses Verfahren wird in Kap. L erläutert.

### 2.2.3 Innerer Stofftransport, Korndiffusion

Der Hauptanteil der Sorptionsplätze befindet sich im Innern eines Sorbenskorns. Das Adsorptiv kann über zwei Mechanismen von der Kornoberfläche ins Korninnere transportiert werden: Der Transport kann entweder durch Diffusion in den flüssigkeitsgefüllten Poren ablaufen (Porendiffusion) oder im adsorbierten Zustand entlang den Porenwänden (Oberflächendiffusion). Die beiden Prozesse laufen parallel ab, die meisten Modelle berücksichtigen nur einen der beiden Prozesse. Gemäß Genz [2005] ist in dem für die Wasserreinhaltung relevanten Konzentrationsbereich für GEH die Porendiffusion gegenüber der Oberflächendiffusion vernachlässigbar. In dieser Arbeit wird daher das Modell der Oberflächendiffusion angewandt.

#### Oberflächendifusionsmodell

Der Transport des gelösten Stoffes ins Korninnere kann mit dem Fick'schen Gesetz (Gl. 2.5) beschrieben werden, wenn vereinfacht angenommen wird, dass das Adsorbenskorn homogen aufgebaut und kugelförmig ist.

$$\dot{n} = \rho_P \cdot D_s \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \quad (2.5)$$

$\dot{n}$  ist der Stoffstrom entlang den Porenoberflächen,  $\rho_P$  die scheinbare Dichte des Adsorbenskorns,  $D_s$  der Oberflächendifusionskoeffizient und  $\frac{\partial q}{\partial r}$  der Beladungsgradient vom Kornzentrum gegen die Kornoberfläche hin.

## 2.3 Adsorptionsdynamik

Die Adsorbensdynamik über einen Festbettfilter wurde mittels der Software *FAST* [Schimelpfennig und Sperlich, 2007] modelliert. Diese basiert auf dem HSDM (homogeneous surface diffusion model, Oberflächendifusionsmodell). Das HSDM umfasst den äußeren (Filmdiffusion) und den inneren Stofftransport (Oberflächendifusion), sowie die Filterdiffusionsgleichung. Das HSDM geht von folgenden Vereinfachungen bzw. Voraussetzungen aus [Hand u. a., 1984]:

1. Pfropfenströmung im Filterbett
2. konstante hydraulische Belastung
3. Oberflächendiffusion ist der dominierende Transportmechanismus im Korninnern
4. Oberflächendiffusion ist keine Funktion der Konzentration
5. Adsorbenskörner sind an einem festen Platz im Filterbett
6. ideal durchmischte Lösung um ein einzelnes Filterkorn
7. Adsorbenskörner sind kugelförmig
8. Adsorptionsgleichgewicht kann mit einer Freundlich-Isotherme beschrieben werden

Die in *FAST* implementierten Gleichungen und deren Rand- und Anfangsbedingungen sind in Anhang K.1 aufgeführt.

## 2.4 Rapid Small-Scale Column Tests

Mathematische Modelle zur Abschätzung der Kinetik der Phosphatadsorption an GEH können den Anforderungen nicht immer genügen, da viele Prozesse der Adsorption noch nicht genau verstanden werden oder nur ungenügend beschrieben werden können. Der Betrieb einer Pilotanlage ist aus Kosten- und Zeitgründen oft nicht möglich. Einen Ausweg bieten rapid small-scale column tests (RSSCT). Ziel dieser Experimente ist die Bestimmung einer Durchbruchkurve einer Säule im realen Maßstab. Die Experimente können mit einem Bruchteil an Zeit und Probelösung durchgeführt werden, als dies für den Betrieb einer Pilotanlage nötig wäre. Allerdings sind die aus den Experimenten erhaltenen Resultate nur gültig für die eingesetzte Testlösung und für die dem Experiment zu Grunde liegende Anlage [Sperlich u. a., 2005].

Der in Crittenden u. a. [2005] beschriebenen Dimensionierung der Versuchssäule liegt das dispersed-flow pore and surface diffusion model (DFPSDM) zu Grunde. Es wird angenommen, dass der Diffusionskoeffizient im Korninnern nicht von der Korngröße abhängig ist (constant diffusivity). Ausserdem wird für die Auslegung der Versuchssäule die Annahme getroffen, dass die Adsorptionskapazität des Adsorbens unabhängig von dessen Partikelgröße ist.

RSSCT werden mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen ausgelegt. Die dimensionslosen Kenngrößen, welche die Transportmechanismen bei der Adsorption beschreiben, werden für die Testsäule gleichgesetzt mit denjenigen einer Säule im realen Maßstab. Bei korrekter Bestimmung der Parameter wird die damit bestimmte Durchbruchkurve übereinstimmen mit derjenigen, die im realen Maßstab gemessen werden könnte. Aus der Gleichsetzung der dimensionslosen Kennzahlen  $Ed$  (Porendiffusionsmodul),  $St$  (Stanton-Zahl) und  $Sh$  (Sherwood-Zahl) folgen die Gleichungen 2.6 bis 2.8 ( $EBCT$  ist die empty bed contact time,  $d_k$  der Korndurchmesser,  $v_F$  die Filtergeschwindigkeit und  $t$  die Filterlaufzeit). Für

eine ausführliche Beschreibung des RSSCT wird auf die Fachliteratur verwiesen [Crittenden u. a., 2005].

$$EBCT_{SC} = EBCT_{LC} \frac{d_{K,SC}^2}{d_{K,LC}^2} \quad (2.6)$$

$$v_{F,SC} = v_{F,LC} \frac{d_{K,LC}}{d_{K,SC}} \quad (2.7)$$

$$t_{SC} = t_{LC} \frac{d_{K,SC}^2}{d_{K,LC}^2} \quad (2.8)$$

## 2.5 Nanofiltration

Nanofiltrationsmembrane weisen eine Trenngrenze von  $1 - 100 \text{ nm}$  auf und können Teilchen (Makromoleküle, Kolloide, DOC, Viren) ab einem Molekulargewicht von  $200 - 100'000 \text{ g mol}^{-1}$  abtrennen. Aufgrund einer Druckdifferenz von bis zu  $50 \text{ bar}$  zwischen Permeat- und Retentatseite wird das Lösungsmittel - im vorliegenden Fall Wasser - durch die Membran gepresst. Auch Ionen mit Moleküldurchmessern  $< 1 \text{ nm}$  werden von der Membran teilweise zurückgehalten, da die Membran eine Oberflächenladung aufweist. Da die Membranoberfläche meist negativ geladen ist, werden insbesondere mehrwertige Anionen größtenteils abgetrennt.

Membranprozesse können mit Kenngrößen charakterisiert werden. Der Rückhalt (Gl. 2.9) besagt, wie gut ein bestimmter Stoff von der Membran zurückgehalten werden kann. Er wird größer für größere Moleküle und stärker geladene Ionen. Der water conversion factor (WCF, Gl. 2.10) gibt den Anteil des Zuflusses an, der als Permeat gewonnen werden kann.

Bei der Wasseraufbereitung wird ein möglichst hoher WCF angestrebt, da der Konzentratstrom oft aufwändig entsorgt werden muss. Ein hoher WCF bei hohem Rückhalt hat hohe Konzentrationen im Retentat zur Folge.

$$RH = 1 - \frac{c_P}{c_{zu}} \quad (2.9)$$

$$WCF = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_{zu}} \quad (2.10)$$

## 2.6 Phosphatfällung

Gelangt eine schwerlösliche Verbindung in Wasser, stellt sich mit der Zeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Auflösung und Wiederanlagerung der gelösten Ionen an den Feststoff ein. Man spricht dann von einer gesättigten Lösung. Das Löslichkeitsprodukt einer schwerlöslichen Verbindung (Gl. 2.11) macht eine quantitative Aussage über deren Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur. Das Ionenprodukt (Gl. 2.12) wird aus den tatsächlichen Ionenkonzentrationen in der Lösung berechnet.

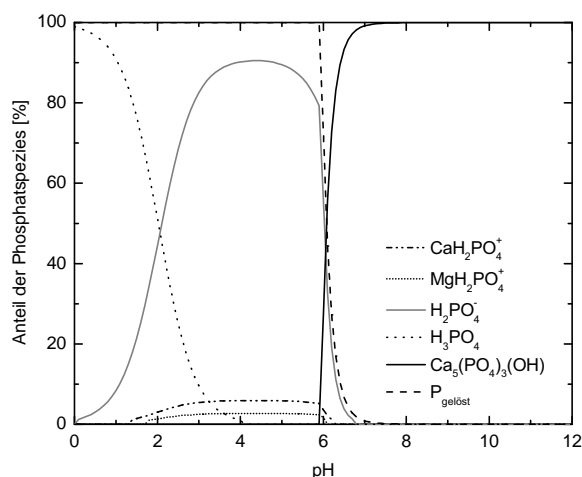
$$LP = c_{A,Gleichgewicht}^{v_A} \cdot c_{K,Gleichgewicht}^{v_K} \quad (2.11)$$

$$IP = c_{A,tatsächlich}^{v_A} \cdot c_{K,tatsächlich}^{v_K} \quad (2.12)$$

Es werden drei Fälle unterschieden:

- $LP > IP$     Lösung ist untersättigt, weitere Substanz kann gelöst werden  
 $LP = IP$     Lösung ist gesättigt und mit ungelöster Substanz im Gleichgewicht  
 $LP < IP$     Lösung ist übersättigt, es kommt zur Fällung

Mit dem Programm *MINEQL+* [Environmental Research Software, 1998] wurde für den aufkonzentrierten Klarlauf in Abhängigkeit des pH-Wertes berechnet, welche Anteile des Phosphates in welcher Form vorliegen. Abb. 2.2 zeigt, dass bei pH-Werten  $> 5.9$  Phosphat teilweise in Form des Feststoffes Hydroxyapatit ( $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ) vorliegt. Bei pH-Werten  $> 8.0$  ist das Phosphat fast vollständig ausgefallen. Die Eingabedaten für *MINEQL+* sind in Tab. J.1 aufgeführt.



**Abbildung 2.2:** Auftreten der verschiedenen Phosphat-Formen im Klarlauf (Berechnung mit *MINEQL+*)

Die Fällung kann kinetisch gehemmt sein, insbesondere bei homogener Nukleation. In diesem Fall müssen sich die Teilchen im freien Raum zu größeren Strukturen zusammenfinden. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens von mehreren Teilchen steigt mit der Konzentration der Ionen, daher tritt die Fällung erst bei einer kritischen Übersättigung ein. Bei heterogener Nukleation stehen Oberflächen zur Verfügung, die die Fällung katalysieren. Die Aktivierungsenergie für die Fällungsreaktion wird gesenkt, wenn sich die Moleküle an eine geeignete Oberfläche anlagern können und eine Fällung kann schon bei geringer Übersättigung eintreten [Stumm, 1992].





## Kapitel 3

# Material und Methoden

### 3.1 GEH

Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) wurde zwischen 1990 und 1994 am Fachgebiet für Wasserreinigung an der Technischen Universität Berlin entwickelt und findet Anwendung bei der Entfernung von Arsen aus Trinkwasser. Tab. 3.1 zeigt die wichtigsten Stoffeigenschaften.

Für die Experimente zu dieser Arbeit wurde GEH in zwei verschiedenen Kornfraktionen verwendet. Für den Durchbruchversuch und die DKR kam GEH mit Korndurchmesser  $0.2 - 0.4\text{ mm}$  zum Einsatz. Für die Isothermenversuche wurde lufttrockenes GEH in einem Mörser gemahlen. Die Fraktion  $< 63\text{ }\mu\text{m}$  wurde abgesiebt und für die Isothermenversuche eingesetzt. Es wird davon ausgegangen, dass die feinere Fraktion dieselben Gleichgewichtsbelastungen aufweist wie die Fraktion mit größerem Korndurchmesser. Diese Annahme stimmt nur bedingt, da durch die Zerkleinerung der Körner zusätzliche Adsorptionsplätze zugänglich gemacht werden. Das Gleichgewicht wird mit kleinerem Korndurchmesser deutlich schneller erreicht, was die Isothermenbestimmung erleichtert.

### 3.2 BES

Die Adsorption von Phosphat ist abhängig vom pH-Wert der Lösung. Für die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Batchversuche ist es daher zentral, den pH-Wert während des Versuches auf einem konstanten Wert zu halten. Zu diesem Zweck wurde der biologische Puffer BES (N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure) zu  $2\text{ mmol L}^{-1}$  eingesetzt. Bei BES handelt es sich um eine an GEH schlecht adsorbierbare Substanz, wie Baumgarten [2006] zeigt. Tab. D.1 zeigt die chemischen Eigenschaften von BES, die Strukturformel ist aus Abb. D.1 ersichtlich.

### 3.3 Calcit

Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) ist ein häufig vorkommendes Mineral aus der Mineralklasse der wasserfreien Carbonate ohne fremde Anionen. Das in den Experimenten zum Einsatz kommende Material

**Tabelle 3.1:** Eigenschaften von GEH

Hersteller		GEH Wasserchemie, Osnabrück	
Zusammensetzung		100 % Akaganeit ( $\beta - FeOOH$ )	Genz [2005]
spezifische Oberfläche	$m^2 g^{-1}$	280	Driehaus [1994]
Partikeldurchmesser	$mm$	0.32 – 2	Genz u. a. [2004]
		7.5	Driehaus [1994]
$pH_{PZC}$	1	8.2	Teermann [2000]
Wassergehalt	%	43	Genz u. a. [2004]
Schüttdichte, feucht	$kg m^{-3}$	1250	Genz [2005]
Bettporosität	1	0.22 – 0.28	Genz [2005]

wird für die filtrative Entsäuerung von Wasser eingesetzt. Die kugelförmigen Körner weisen die in Tab. D.2 aufgelisteten Eigenschaften auf.

### 3.4 Nanofiltration

Die für die Experimente verwendeten Konzentrate wurden aus dem Klarlauf (nach der Langsandsandfiltration) des Klärwerkes Ruhleben, Berlin mittels Nanofiltration hergestellt.

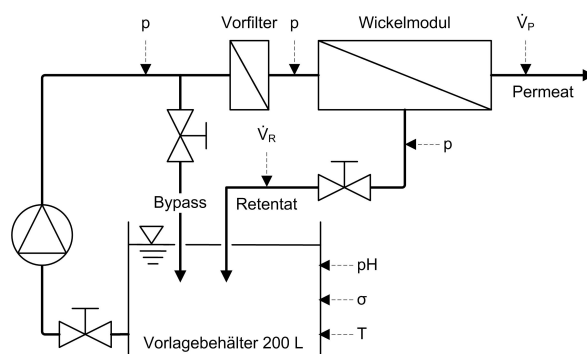
Die verwendete Nanofiltrationsanlage weist ein Wickelmodul (*DOW NF270*, *Dow Chemical Company*) auf, an dem die Abtrennung stattfindet. Die Anlage wird cross-flow betrieben. Die Druckdifferenz wird über eine Kreispumpe (GRUNDFOS CRN-2/120) gewährleistet. Das Schema der Anlage ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die Betriebsparameter sind je nach zu behandelndem Wasser Schwankungen unterlegen, deren Bandbreite aus Tab. C.1 ersichtlich ist. Während des Betriebes der Anlage mit Klarlauf blieb der Druckverlust über der Membran konstant bei 0.5 – 0.7 bar. Der Druckverlust über dem Vorfilter hingegen nahm Werte bis zu 8 bar an. Die Reinigung des Vorfilters zeigte eine deutliche Verminderung dieses Druckverlustes. Die Retentat- und Permeatvolumenströme waren Schwankungen unterworfen. Das Konzentrat wird zurück in den Vorlagebehälter geleitet und weiter aufkonzentriert, das Permeat wird verworfen.

In einem Vorversuch wurden 200 L Klarlauf auf 40 L aufkonzentriert, dies entspricht einem WCF von 0.8. In Tab. C.2 sind die Resultate dieses Versuchs dargestellt.

### 3.5 Versuchslösungen

Wo den Versuchslösungen Phosphat zugegeben werden musste, wurde  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  von *MERCK* eingesetzt.  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  hat ein Molgewicht von  $156.01 g mol^{-1}$  und eine Löslichkeit in Wasser bei  $20^\circ C$  von  $850 g L^{-1}$ .

Die Zusammensetzung sämtlicher Versuchslösungen ist in Tab. E.1 aufgeführt.



**Abbildung 3.1:** Schema der NF-Anlage, die gestrichelten Pfeile zeigen die Messung von Druck  $p$ , Durchfluss  $\dot{V}$ , Leitfähigkeit  $\sigma$ , pH-Wert und Temperatur  $T$

### 3.5.1 Aufkonzentrierter Klarlauf

Mittels Nanofiltration wurde Klarlauf aus dem Klärwerk Ruhleben um den Faktor 3.3 bis 5.0 aufkonzentriert, was einem WCF von 0.7 – 0.8 entspricht. Insbesondere mehrwertige Ionen sowie der DOC werden von der Membran zum Großteil zurückgehalten.

### 3.5.2 Aufkonzentriertes Leitungswasser

Analog zum Klarlauf wurde Leitungswasser um den Faktor 5 aufkonzentriert, was einem WCF von 0.8 entspricht.

### 3.5.3 Modelllösung 1

Die Zusammensetzung der Modelllösung 1 basiert auf dem aufkonzentrierten Klarlauf. Sie weist zu diesem jedoch drei bedeutende Unterschiede auf: ML 1 beinhaltet  $6 \text{ mg } PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$ , während der Klarlauf nur  $0.4 - 0.8 \text{ mg } PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  enthält. Ausserdem enthält ML 1 weder  $Ca^{2+}$  noch DOC. Da ein tendenziell ungünstiger Fall untersucht werden sollte, wurde auf die Zugabe von  $Ca^{2+}$  verzichtet.

### 3.5.4 Magnesiumlösungen

Der Einfluss von  $Mg^{2+}$  wurde mit Magnesiumlösungen mit Konzentrationen von 1, resp.  $2 \text{ mmol } Mg^{2+}$  untersucht.  $Mg^{2+}$  wurde den Lösungen in Form von  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  zugegeben.

## 3.6 Isothermenversuche

Die Isothermenversuche wurden in Form von Batchversuchen mit  $200 \text{ ml}$  Versuchslösung in  $250\text{-ml}$ -Schottflaschen durchgeführt. Das eingesetzte GEH ( $d_K < 63 \mu m$ ) wurde den Lösungen in lufttrockenem Zustand zugegeben, da sich während der Trocknung bei  $105^\circ C$  die

Kristallstruktur und damit die Adsorptionseigenschaften des Stoffes verändern können. Der Wassergehalt wurde in einer separaten Probe bestimmt (vgl. Kap. A.1). Sämtliche Ergebnisse beziehen sich auf die Trockenmasse von GEH.

Die Proben wurden vor Versuchsbeginn auf einen bestimmten pH-Wert gebracht. Leitungswasser und Klarlauf sind natürlicherweise gepuffert. Den restlichen Lösungen wurde ein Puffer (BES, Kap. 3.2) zugegeben. Der pH-Wert wurde nach Versuchsende überprüft. Die Batchansätze wurden während 96 h auf einem Horizontalschüttler der Firma *Gerhardt* geschüttelt. Untersuchungen zeigen, dass sich nach dieser Zeit das Gleichgewicht eingestellt hat (Reichwald, 2005). Anschließend wurden das GEH mit einem Vakuumfilter der Firma *Whatman* über 0.45- $\mu\text{m}$ -Celluloseacetat-Filter abgetrennt.

Die Zusammensetzungen der verschiedenen Batchansätze sind in Kap. E aufgeführt. Die verwendeten analytischen Methoden sind in Kap. A beschrieben. Die Isothermen- und sämtliche Säulen- und Batchversuche wurden bei Raumtemperatur (20°C) durchgeführt.

### 3.7 Differentialkreislauf-Versuch

Für den Differentialkreislauf-Versuch wurden Säulen mit einer sehr dünnen GEH-Filterschicht ( $d_K = 0.2\text{--}0.4\text{ mm}$ ) im Aufstrom betrieben. Der Konzentrationsunterschied zwischen der Lösung vor und nach der Filterschicht ist dann sehr klein, was eine Voraussetzung für die Bestimmung von  $D_s$  aus den Messergebnissen ist. Das GEH wurde mittels Glaswolle fixiert. Abb. 3.2 zeigt den Aufbau der Experimente. Der aufkonzentrierte Klarlauf wurde aus den 5 L-Vorlagegefäßen über die Säulen gepumpt und wieder in die Vorlagegefäße zurückgegeben. Die Versuchslösungen wurden mit Magnetrührern gerührt. Die Schlauchquetschpumpe *Ismatec* wurde auf die maximal mögliche Leistung eingestellt, um sicherzustellen, dass die Filmdiffusion hinreichend schnell und die Korndiffusion der bestimmende Transportschritt ist.

Es wurden drei verschiedene Differentialkreislauf-Versuche durchgeführt, deren Parameter aus Tabelle 3.2 ersichtlich sind. Das  $\frac{L}{m}$ -Verhältnis in den Versuchen 1 und 2 wurde so gewählt, dass die Phosphatkonzentration im Gleichgewicht die Hälfte der Anfangskonzentration betragen sollte. Säule 3 (ohne GEH) diente der Abschätzung der Adsorption von Phosphat an die Glaswände von Gefäß und Säule, an die Pumpenschläuche und an die Glaswolle. Bei den Versuchen 1 und 3 wurde dem Klarlauf zur Verhinderung von Biowachstum  $2\text{ mg L}^{-1}$  Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) zugegeben, damit sollte im Vergleich zu Säule 2 der biologische Abbau des Phosphates resp. dessen Adsorption an den Biofilm abgeschätzt werden.

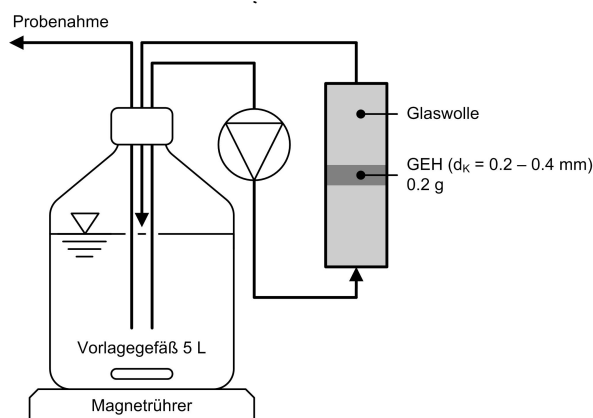
Vor Versuchsstart wurden die Säulen für 2 h mit entionisiertem Wasser gespült. Dennoch wurde während der ersten Stunde nach Versuchsstart ein pH-Abfall in der Lösung beobachtet, da Protonen von der Adsorbensoberfläche an die Lösung abgegeben wurden. Die Änderung des pH-Wertes konnte jedoch durch Zugabe von 0.1 M *NaOH* korrigiert werden. Der pH-Wert wurde während des Versuches überwacht und manuell auf einen Wert von 8.2 – 8.3 eingestellt.

Die Probenahme von jeweils 5 ml erfolgte zu Beginn des Versuches in Abständen von 15 min, zum Schluss einmal wöchentlich. Der Volumenverlust durch die Probenahme umfasste bis zum Ende des Versuches insgesamt 70 ml oder 1.4 % des anfänglichen Klarlaufvo-

**Tabelle 3.2:** Parameter der Differentialkreislauf-Versuche

		Säule 1	Säule 2	Säule 3
Probevolumen	$ml$	5000	5000	5000
Natriumazid	$g L^{-1}$	2	0	2
Anfangskonzentration $PO_4^{3-}-P$	$\mu g L^{-1}$	376	376	376
pH-Wert	1	8.2 – 8.3	8.2 – 8.3	8.2 – 8.3
Masse GEH feucht	$g$	0.5	0.5	0
Masse GEH trocken	$g$	0.2	0.2	0
Korngröße GEH	$mm$	0.2 – 0.4	0.2 – 0.4	-
$\frac{L}{m}$ -Verhältnis	$L g^{-1} GEH$	25	25	-
Konzentration $NaN_3$	$g L^{-1}$	2	0	2
Durchfluss	$ml min^{-1}$	26 – 27	24 – 26	26 – 28
Säulenquerschnittsfläche	$cm^2$	4.9	4.9	4.9
Filtergeschwindigkeit	$m h^{-1}$	3.2 – 3.3	2.9 – 3.2	3.2 – 3.4
für Auswertung relevante Laufzeit	$h$	72	72	72

lumen. Dieser Fehler ist verglichen mit der Messungenauigkeit bei der Phosphat-Analytik vernachlässigbar und wurde daher rechnerisch nicht korrigiert.

**Abbildung 3.2:** Schema des Differentialkreislaufreaktors

Aus den Messdaten des DKR-Versuchs wird der Oberflächendiffusionskoeffizient  $D_s$  bestimmt. Dazu wird mit Hilfe des Modelles die Konzentrationsabnahme für verschiedene  $D_s$ -Werte berechnet, bis die berechnete Kurven mit den Messdaten bestmöglich übereinstimmen.

**Tabelle 3.3:** Dimensionierung des RSSCT

		reale Säule	RSSCT	ergibt sich aus
mittl. Korngröße $\overline{d_K}$	$mm$	1.0	0.25	Vorgabe
Schüttdichte $\rho_S$	$g\,ml^{-1}$	0.56	0.56	Vorgabe
empty bed contact time $EBCT$	$min$	6.0	0.36	Gleichung 2.6
Filtergeschwindigkeit $v$	$m\,h^{-1}$	8.0	32.5	Gleichung 2.7
Volumenstrom $Q$	$ml\,min^{-1}$	$6.7 \cdot 10^4$	27.2	aus $v, d_S$
Säulendurchmesser $d_S$	$cm$	80.0	0.8	Vorgabe
Säulenhöhe $h$	$cm$	80.0	19.3	aus $EBCT, Q$
Adsorbensmasse $m$	$g$	$2.25 \cdot 10^5$	5.4	aus $\rho_S, d_S, h$
Versuchsdauer $t$	$d$	100	6	Gleichung 2.8
benötigtes Wasservolumen $V_W$	$L$	$9.60 \cdot 10^6$	235	aus $Q, t$
Säulenvolumen $V_S$	$ml$	$4.02 \cdot 10^5$	9.7	aus $EBCT, V_W$
Durchsatz	$BV$	$2.39 \cdot 10^4$	$2.39 \cdot 10^4$	aus $Q, t$

### 3.8 Durchbruchversuch

Grundlage für die Auslegung der Versuchssäule sind einerseits die gegebenen Größen Korngröße, Schüttdichte und Säulendurchmesser. Für die Bestimmung der weiteren Parameter wurde von den typische Größen einer realen Säule ausgegangen. Mit den Gleichungen 2.6 bis 2.8 wurden die Parameter für den RSSCT bestimmt, sie sind in Tab. 3.3 aufgeführt. Für den Durchbruchversuch kam GEH mit Korngrößen von  $0.2 - 0.4\,mm$  zum Einsatz. Es wurde mit einem mittleren Durchmesser von  $0.25\,mm$  gerechnet, da sich in Korngrößenverteilungen von Aktivkohle gezeigt hat, dass die Korndurchmesser lognormal verteilt sind. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Korngrößenverteilung bei GEH ähnlich verhält. Die Versuchssäule wurde als RSSCT mit einem stöchiometrischen Durchbruch nach 3.1  $d$  ausgelegt.

Die Kunststoffssäule wurde mit Säure gespült, um Phosphatrückstände zu entfernen und bis auf eine Höhe von  $19.9\,cm$  mit GEH befüllt. Das Filtermaterial wurde mit Glaswolle fixiert. Im Laufe der ersten  $24\,h$  des Betriebes der Säule wurde das Material auf  $19.3\,cm$  komprimiert. Dieses Volumen blieb bis zum Versuchsende unverändert. Damit umfasst die Säule ein Volumen von  $9.7\,ml$  GEH, was einer Trockenmasse von  $5.4\,g$  entspricht. Abb. 3.3 zeigt den Versuchsaufbau.

Als Versuchslösung diente aufkonzentrierter Klarlauf ( $WCF = 0.8$ ). Mit einer Schlauchquetschpumpe *Ismatec* wurde die Säule im Aufstrom mit  $20 - 22$ , resp. ab einem späteren Zeitpunkt mit  $15 - 16\,ml\,min^{-1}$  betrieben. Die Befüllung des Vorlagebehälters erfolgte chargenweise alle vier Tage zu rund  $140\,L$ . Die Zusammensetzung des Klarlaufes aus dem Klärwerk ist Schwankungen unterworfen. Nach jeder Befüllung des Vorlagegefäßes wurde der Versuchslösung eine Probe entnommen.

Die Probenahme erfolgte während der ersten sechs Tage in Abständen von vier Stunden

mit einem Fraktionssammler *Merck L-5200*. Später wurde zweimal täglich Probe genommen. Der Volumenstrom wurde laufend überprüft und wenn nötig dem Sollwert angepasst, da die Fördermenge vom Wasserstand im Vorlagegefäß abhängig ist.

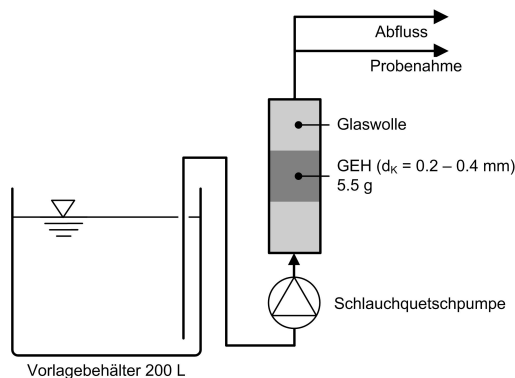


Abbildung 3.3: Schema des Durchbruchversuchs

## 3.9 Regenerationsversuch

Nach Beendigung des Durchbruchversuchs wurden  $5.3 \text{ g}$  des im Durchbruchversuch beladenen GEH entnommen und mit  $150 \text{ ml}$   $0.6 \text{ M NaOH}$  in einer 250-ml-Schottflasche während  $96 \text{ h}$  auf einem Horizontalschüttler der Firma *Gerhardt* geschüttelt. Anschließend wurden das GEH mit einem Vakuumfilter der Firma *Whatman* über  $0.45\text{-}\mu\text{m}$ -Celluloseacetat-Filter abgetrennt.

## 3.10 Phosphatfällung

### 3.10.1 Batchversuche

Als Vorversuch zur Phosphatfällung wurden jeweils  $100 \text{ ml}$  aufkonzentrierter Klarlauf mit den in Tab. H.1 aufgelisteten Zusätzen versetzt. Mittels  $1 \text{ M}$  und  $0.1 \text{ M NaOH}$  wurden unterschiedliche pH-Werte eingestellt. Der ursprüngliche pH-Wert des Klarlaufes betrug 8.3. Die Proben wurden in 250-ml-Schottflaschen während 21 Tagen auf einem Horizontalschüttler der Firma *Gerhardt* geschüttelt. pH-Wert und Leitfähigkeit wurden anfangs täglich, gegen Ende des Versuchs einmal wöchentlich gemessen. Die Phosphatkonzentration wurde anfangs zweimal wöchentlich, gegen Ende des Versuchs einmal pro Woche bestimmt.

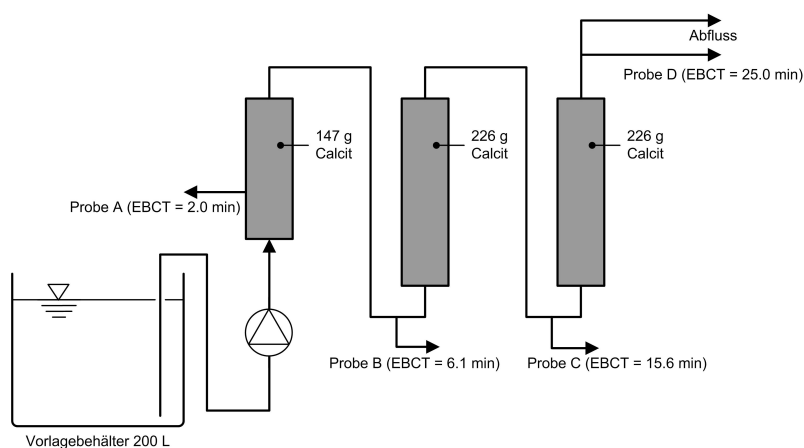
### 3.10.2 Calcitsäule

Als Versuchslösung für den Versuch mit Calcit als Filterbett diente  $200 \text{ L}$  aufkonzentrierter Klarlauf ( $WCF = 0.8$ ). Als Bettmaterial kamen Calcitkörner zum Einsatz (Kap. 3.3). Aus

**Tabelle 3.4:** Dimensionierung der Calcitsäule

Schüttdichte $\rho_S$	$g\,ml^{-1}$	1.2
empty bed contact time $EBCT$	$min$	25
Fließgeschwindigkeit $v$	$m\,h^{-1}$	2.44, resp. 0.95
Volumenstrom $Q$	$ml\,min^{-1}$	20
Säulendurchmesser $d_S$	$cm$	2.5, resp. 4.0
Säulenhöhe $h$	$cm$	25.0, resp. 15.0
Adsorbensmasse $m$	$g$	599.6
Versuchsdauer $t$	$d$	6.9
benötigtes Wasservolumen $V_W$	$L$	200
Säulenvolumen $V_S$	$ml$	499.7
Bettvolumina $BV$	1	396

einer EBCT von 25 min und einem Durchfluss von  $20\,ml\,min^{-1}$  ergab sich ein Bettvolumen von 500 ml (Tab. 3.4). Dieses Volumen wurde sichergestellt, indem der Klarlauf seriell über drei Säulen mit Bettvolumina von 123 und zweimal 188 ml geleitet wurde. Die Säulen wurden vor Versuchsbeginn mit Säure gespült, um Phosphatrückstände zu entfernen. Mit einer Schlauchquetschpumpe *Ismatec* wurden die Säulen im Aufstrom betrieben. Der Volumenstrom wurde laufend überprüft und wenn nötig dem Sollwert angepasst. Probenahmen erfolgten an fünf Stellen: Im Vorratsgefäß, sowie nach den EBCT von 2.0, 6.1, 15.6 und 25.0 min (Abb. 3.4). Bestimmt wurden jeweils pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung, Phosphat- und Calciumkonzentration, sowie  $UV_{254}$  und  $UV_{436}$ .

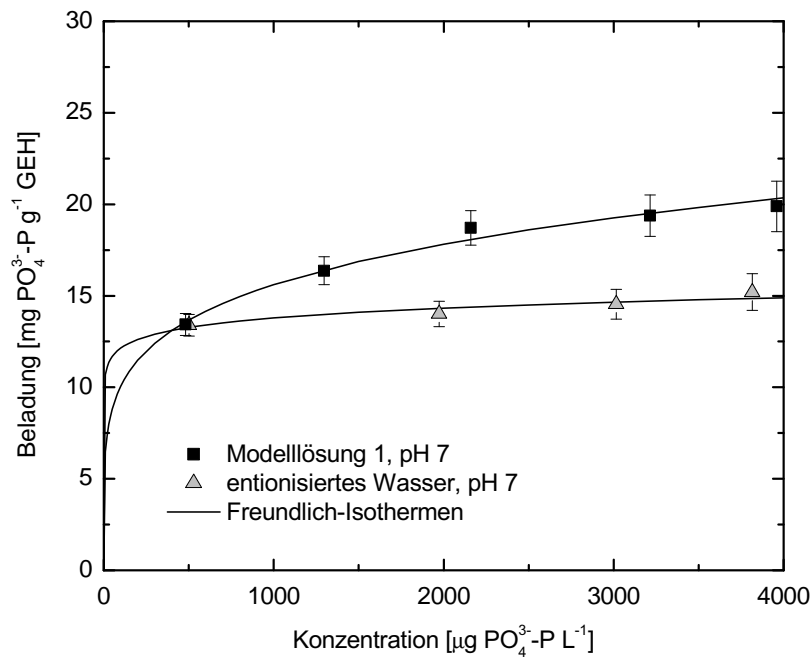
**Abbildung 3.4:** Schema des Versuchs mit Calcit-Filterbett



## Kapitel 4

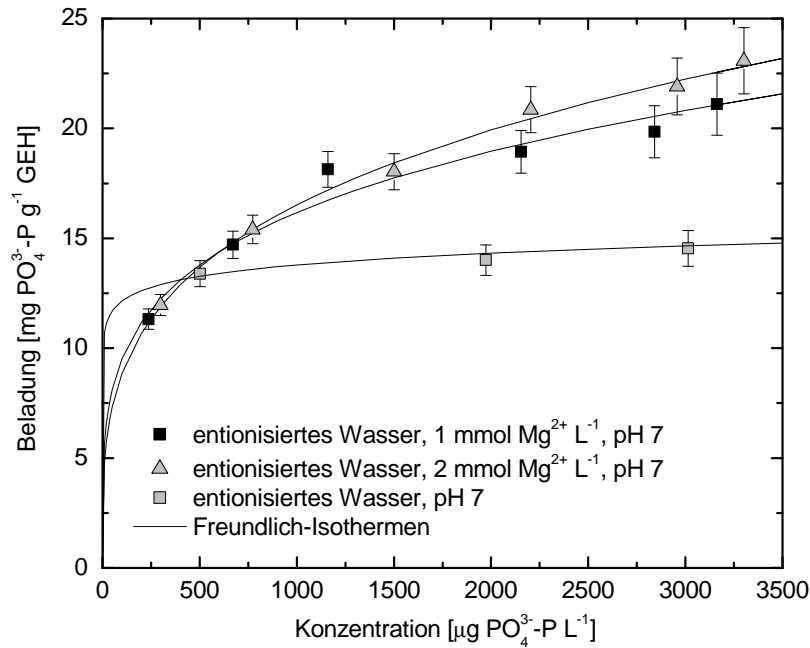
# Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Isothermenversuche



**Abbildung 4.1:** Isothermen für ML 1 und entionisiertes Wasser,  $500 - 4000 \mu\text{g L}^{-1}$

In den ersten Isothermen-Versuchen (Abb. 4.1) wurde der Einfluss einer erhöhten Ionenkonzentration auf die Phosphatadsorption an GEH im Vergleich zu entionisiertem Wasser untersucht. Im Konzentrationsbereich bei einer Gleichgewichtskonzentration von  $4000 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  sind für die Modelllösung Beladungen bis zu  $20 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P g}^{-1}\text{ GEH}$  erreichbar. Für die Berechnung der in der Abbildung dargestellten Fehler wird auf Kap. B verwiesen.

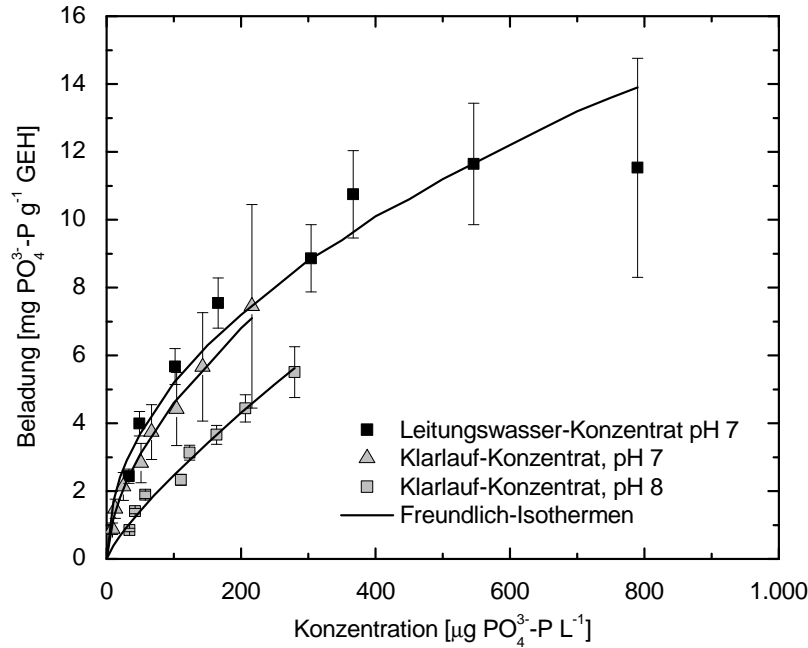


**Abbildung 4.2:** Isothermen für entionisiertes Wasser mit und ohne  $\text{Mg}^{2+}$ , 200 – 3500  $\mu\text{g L}^{-1}$

Abb. 4.1 zeigt, dass sich die erhöhte Ionenkonzentration auf die Phosphatadsorption positiv auswirkt, trotz des Fehlens von  $\text{Ca}^{2+}$  in ML 1. Die Vermutung, dass  $\text{Mg}^{2+}$  auf die Phosphatadsorption eine ähnliche Wirkung hat wie  $\text{Ca}^{2+}$ , konnte in zwei weiteren Isothermenversuchen bestätigt werden (Abb. 4.2). Dabei hat die Zugabe von 1  $\text{mmol Mg}^{2+} \text{ L}^{-1}$  bei einer Gleichgewichtskonzentration von 2000  $\mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  eine Erhöhung der Phosphatbeladung um 32 % zur Folge. Eine nochmalige Erhöhung der Magnesiumkonzentration um 1  $\text{mmol Mg}^{2+} \text{ L}^{-1}$  erhöht die Phosphatbeladung nur noch um 7 %. Diese Beobachtung ist damit zu erklären, dass  $\text{Mg}^{2+}$  gegenüber  $\text{PO}_4^{3-}$  (2000  $\mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  entspricht 0.06  $\text{mmol PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ ) im Überschuss in der Lösung vorhanden ist. Bei Konzentrationen um 500  $\mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  ist die Beladung in den Magnesiumlösungen und im entionisierten Wasser ähnlich. In diesem Bereich wirkt sich die möglicherweise die Konkurrenz durch  $\text{SO}_4^{2-}$  ähnlich stark aus wie die fördernde Wirkung durch  $\text{Mg}^{2+}$ .

Weitere Isothermen wurden in einem kleineren Konzentrationsbereich aufgenommen. Abb. 4.3 zeigt insbesondere die pH-Abhängigkeit der Phosphatadsorption an GEH. Bei geringeren pH-Werten sind die Oberflächen des Adsorbens positiver geladen und die  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ - und  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Anionen können leichter adsorbieren. Die Isothermen für Klarlauf- und Leitungswasserkonzentrat sind vergleichbar. Die Konzentrationen der mehrwertigen Ionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) und des DOC, die auf die Phosphatadsorption den größten Einfluss haben, sind in den beiden Lösungen ähnlich (Tab. E.1).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  die Phosphatadsorption fördern



**Abbildung 4.3:** Isothermen für Leitungswasser- und Klarlauf-Konzentrat,  $0 - 1000 \mu\text{g L}^{-1}$

und die Konkurrenz durch Anionen und DOC kompensieren. Damit ergeben sich Beladungen in ähnlichen Größenordnungen wie für entionisiertes Wasser und nicht-aufkonzentrierten Klarlauf [Ernst u. a., 2007]. Einen bedeutenderen Einfluss als die Ionenstärke hat der pH-Wert, wie Tab. 4.1 veranschaulicht.

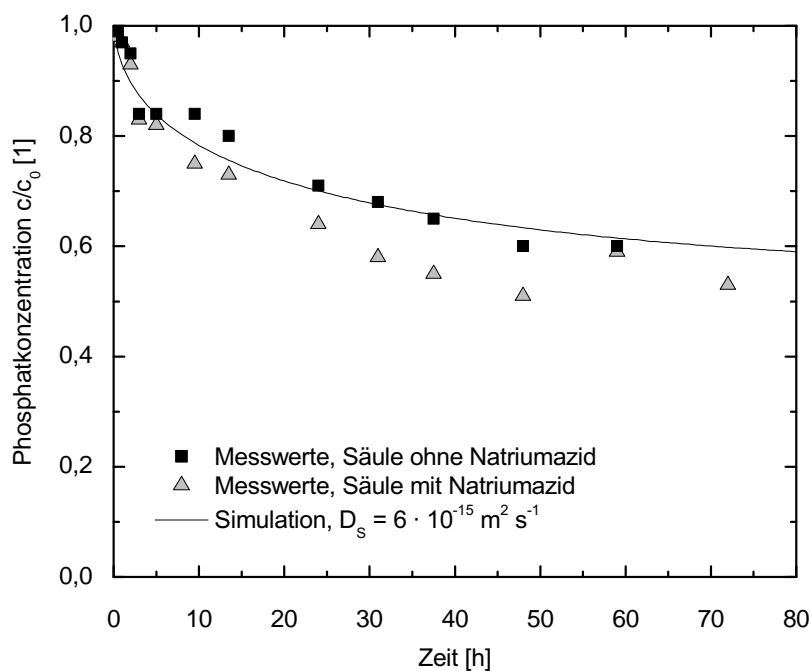
## 4.2 Differentialkreislauf-Reaktor

Die Versuche mit Differentialkreislauf-Reaktoren wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_s$  zu bestimmen. Um eine möglichst genaue Bestimmung zu erhalten, sollte der Versuch bis zum dynamischen Gleichgewicht betrieben werden. Ab Stunde 80 wurde jedoch eine plötzliche Verringerung der Phosphatkonzentration in den beiden Säulen mit GEH gemessen (Abb. 4.4). Zu dieser Zeit konnte ausserdem eine Trübung in den beiden Vorratsgefäßen beobachtet werden. Diese Fällungsprodukte haben sich anschließend auf dem Gefäßboden und in der Glaswolle im Filter festgesetzt. In die Abschätzung von  $D_s$  können nur die Messwerte der ersten 72 h eingehen. Das Gleichgewicht war zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht. Die Messwerte sind in Kap. F aufgeführt.

In der Säule ohne GEH sinkt die Phosphatkonzentration während der ersten drei Stunden um rund  $16 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  ab und bleibt anschließend konstant. Diese anfängliche Abnahme ist auf die Phosphatadsorption an Glaswände, Pumpenschläuche und Glaswolle zurückzuführen. Es ist anzunehmen, dass bei den beiden Säulen mit GEH eine analoge Menge

**Tabelle 4.1:** Parameter der Freundlich-Isothermen (Gültigkeitsbereich in  $\mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$ , Freundlich-Konstante  $K_F$  in  $mg g^{-1} L^n \mu g^{-n}$ , Freundlich-Exponent  $n$  in 1, Beladung  $q$  bei  $500 \mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  in  $mg PO_4^{3-} \cdot P g^{-1} GEH$ , Quadrat des Korrelationskoeffizienten  $R^2$  in 1)

	Versuchslösung		Bereich	$K_F$	$n$	$q_{500}$	$R^2$
1	Modelllösung 1	pH 7	500 – 4000	4.17	0.191	13.7	0.98
2	entionisiertes Wasser	pH 7	500 – 4000	9.42	0.055	13.3	0.87
3	Leitungswasser-Konzentrat	pH 7	0 – 800	0.567	0.480	11.2	0.94
4	Klarlauf-Konzentrat	pH 7	0 – 200	0.335	0.567	11.4	0.99
5	1 mmol $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	pH 7	200 – 3500	2.54	0.271	13.7	1.00
6	2 mmol $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	pH 7	200 – 3500	3.30	0.230	13.8	0.97
7	Klarlauf-Konzentrat	pH 8	0 – 300	0.062	0.800	8.96	0.96



**Abbildung 4.4:** Konzentrationsverläufe DKR, gemessen und modelliert ( $D_s = 6 \cdot 10^{-15}$ )

Phosphat an Glaswände, Schläuche und Glaswolle adsorbiert hat. Da nur die Adsorption an GEH in die Bestimmung von  $D_s$  eingehen soll, wurde die Konzentrationsabnahme bei den anderen Säulen um diesen Einfluss korrigiert. Damit ergibt sich zu Beginn des Versuches eine langsamere Phosphatabnahme als dies gemessen wurde. Abb. 4.4 zeigt die bereinigten

Konzentrationsabnahmen für die Säulen mit und ohne Natriumazid.

Auch zwischen den beiden Säulen mit GEH ergeben sich Unterschiede. So funktioniert die Phosphatadsorption an GEH schneller, wenn der Klarlauf  $2\text{ g L}^{-1}$  Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) aufweist. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist zum einen die deutlich erhöhte Ionenstärke. Der  $\text{pH}_{PZC}$  von GEH liegt bei 7.5–8.2. Der aufkonzentrierte Klarlauf weist einen pH von rund 8.3 auf. Die GEH-Oberfläche ist damit tendenziell negativ geladen, Phosphat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) wird von ihr abgestoßen. Bei hoher Ionenstärke wird die negative Ladung von den Ionen in der Lösung abgeschirmt, die elektrische Doppelschicht wird dünner und Phosphat kann einfacher in die Nähe der Oberfläche gelangen und adsorbieren. Zum anderen wäre es möglich, dass  $\text{Na}^+$  an GEH adsorbiert und damit die Oberflächenladung erhöht.

Die langsamere Konzentrationsabnahme in der Säule ohne Natriumazid weist auf keine Phosphatentfernung durch Mikroorganismen hin. Auch visuell konnte kein Biowachstum an der Säule oder am Vorratsgefäß festgestellt werden.

#### 4.2.1 Bestimmung von $D_s$

Grundlage für die Bestimmung von  $D_s$  ist die Säule ohne Natriumazid, da der störende Einfluss des  $\text{NaN}_3$  in der anderen Säule als bedeutender eingeschätzt wird, als ein allfälliges Biowachstum in der betrachteten Säule.

Zur Bestimmung von  $D_s$  wurde die Konzentrationsabnahme im DKR mit der Software *FAST* für verschiedene  $D_s$  simuliert. Die Eingabeparameter für *FAST* sind in Tab. K.1 aufgeführt.  $k_F$  wurde mit der empirischen Gnielinski-Korrelation abgeschätzt.

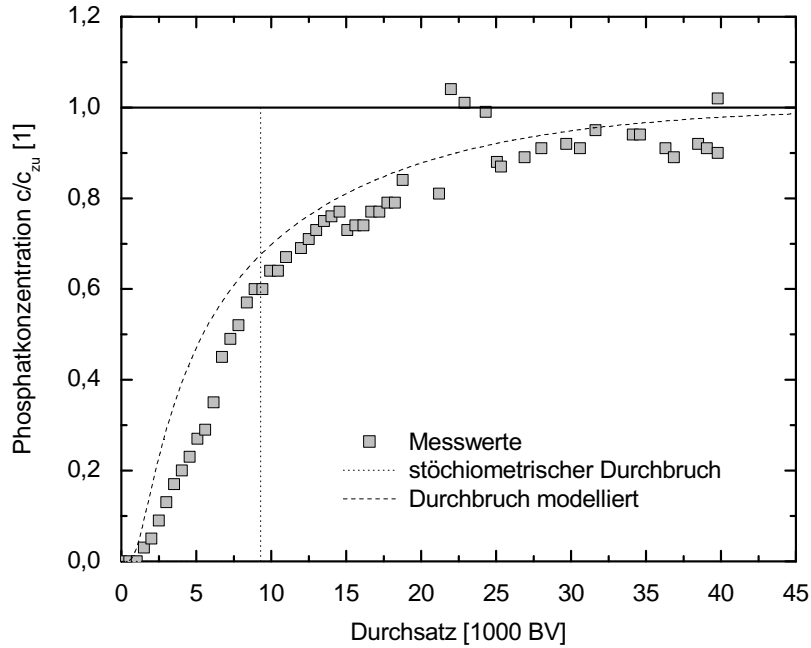
Die bestmögliche Übereinstimmung mit den Messdaten bei  $20^\circ\text{C}$  ergab sich für ein  $D_s$  von  $6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Abb. 4.4). Baumgarten, 2006 hat bei pH 8.4 für die Phosphatadsorption an GEH einen  $D_s$ -Wert von  $2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

### 4.3 Durchbruchversuch

Abb. 4.5 zeigt die gemessenen Phosphatkonzentrationen im Klarlauf nach der GEH-Säule. Diese experimentell bestimmte Durchbruchskurve entspricht derjenigen einer Säule im realen Maßstab (Tab. 3.3). Die Phosphatkonzentration am Filterabfluss steigt anfangs schnell an. Das mögliche zukünftige Qualitätsziel von  $50 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  wird bereits nach einer Laufzeit von 2500 BV überschritten. Dies entspricht für die Laborsäule 24 L und für eine Säule im realen Maßstab rund 1000  $\text{m}^3$  behandeltem Wasser. Die Messwerte sind in Kap. G aufgeführt.

Die relative Phosphatkonzentration ( $\frac{c}{c_{zu}}$ ) sollte sich gemäss der Theorie asymptotisch dem Wert 1 annähern. Dies konnte nicht beobachtet werden, da der Durchbruchversuch nach 368 h oder  $42 \cdot 10^4 \text{ BV}$  abgebrochen werden musste. Der Druckverlust konnte von der Pumpe nicht mehr bewältigt werden.

Bereits nach einer Laufzeit von 220 h konnte ein Ansteigen des Druckverlustes beobachtet werden (Abb. G.1). Die Säule wurde daher ab Stunde 246 mit einem verminderten Volumenstrom von  $15 - 16 \text{ ml min}^{-1}$  betrieben. Beim Abbau der Säule zeigte sich, dass Ausfällungen



**Abbildung 4.5:** Konzentrationsverlauf Durchbruchversuch, gemessen und modelliert

im GEH zu diesem Druckverlust geführt haben. Das Material war verbacken und nur noch schlecht durchlässig.

Der Vergleich der Durchbruchskurve mit den Isothermendaten bestätigt die Möglichkeit der Phosphatausfällung in der Säule. Mit den Isothermendaten wird für die gemittelte Zuflusskonzentration ( $711 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$ ) im Gleichgewicht eine Beladung von  $11.9 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P g}^{-1} \text{ GEH}$  errechnet. Wird mit der Zuflusskonzentration der letzten 200 h ( $665 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$ ) gerechnet, ergibt sich eine Beladung der Säule mit  $11.1 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P g}^{-1} \text{ GEH}$ . Aus der Massenbilanz für Phosphat über die GEH-Säule ergibt sich eine höhere Beladung ( $13.9 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P g}^{-1} \text{ GEH}$ ). Da die Werte für  $\frac{c}{c_0}$  zum Ende des Versuchs noch unterhalb von 1 liegen, wäre bei einer Fortsetzung des Versuches mit einer weiteren Erhöhung der Beladung zu rechnen gewesen. Diese Differenz zwischen der aus der Isotherme, resp. aus dem Durchbruchversuch errechneten Beladung kann zumindest teilweise auf die Phosphatfällung zurückgeführt werden. Ausserdem muss damit gerechnet werden, dass die mit geringeren Korngrößen ( $d_K < 0.63 \mu\text{m}$ ) bestimmte Isotherme nicht exakt stimmt für das im Experiment eingesetzte Bettmaterial ( $\bar{d}_K = 0.25 \text{ mm}$ ).

#### 4.3.1 Simulation

Die Eingabedaten für die Simulation der Durchbruchskurve mit *FAST* sind in Tab. K.2 aufgeführt. Die Form der simulierten Durchbruchskurve stimmt mit dem gemessenen Konzentrationsverlauf gut überein, liegt jedoch etwas oberhalb der Messwerte (Abb. 4.5). Eine

mögliche Begründung dafür ist die Fällung, die von *FAST* nicht berücksichtigt wird. Jedoch sind auch der nach Gnielinski abgeschätzte  $k_F$ -Wert und die Freundlich-Parameter mit Ungenauigkeiten behaftet. Die Isotherme wurde mit einem Klarlaufkonzentrat mit geringerer Phosphatkonzentration ( $390 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$ ) aufgenommen. Weitere Fehler entstehen durch Vereinfachungen des Modelles (vgl. Kap. 2.3). So sind die Zulaufkonzentration und die hydraulische Belastung im Experiment nicht konstant und die Säule wird nicht von einer idealen Pfropfenströmung durchströmt.

## 4.4 Regenerations-Versuch

Die  $5.29 \text{ g GEH}$  aus dem Durchbruchversuch waren vor der Regeneration gemäß der Massenbilanz mit  $13.9 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P g}^{-1} \text{ GEH}$  beladen. Die  $150 \text{ ml NaOH}$ -Lösung wiesen nach der Regeneration eine Phosphatkonzentration von  $5.7 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}$  auf. Damit ergibt sich nach der Regeneration des Materials eine Restbeladung von  $13.8 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1} \text{ GEH}$ , was einer Regenerationseffizienz von  $1.2 \%$  entspricht.

Genz u. a. [2004] beschreiben für die Regeneration des mit Phosphat beladenen GEH mit  $0.6 \text{ M NaOH}$  eine Regenerationseffizienz von gegen  $100 \%$ . Dies lässt darauf schließen, dass in den beiden Untersuchungen das Phosphat durch unterschiedliche Mechanismen an das GEH angelagert wurden. Während die erfolgreiche Regeneration bei Genz et al. auf eine Adsorption schließen lässt, ist für den in dieser Arbeit durchgeführten Durchbruchversuch eine Fällung von zumindest einem Teil des Phosphates naheliegend. Möglicherweise hat sich in Laufe des Versuches über dem durch Adsorption angelagerten Anteil des Phosphats eine Deckschicht aus Fällungsprodukten gebildet, so dass auch der adsorbierte Anteil mit  $0.6 \text{ M NaOH}$  nicht entfernt werden konnte.

Berechnungen mit *MINEQL+* zeigen, dass der aufkonzentrierte Klarlauf ab pH-Werten über  $5.9$  an Hydroxyapatit übersättigt ist. Bei Genz et al. sind die Konzentrationen deutlich geringer ( $0.008\text{--}0.23 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$ ) als im aufkonzentrierten Klarlauf ( $0.4\text{--}0.8 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$ ), so dass es dort nicht zur Fällung gekommen ist. Eine Wiederauflösung von Hydroxyapatit kann nur bei pH-Werten  $< 6.4$  erfolgen. Das Material konnte daher mit der herkömmlichen Methode ( $0.6 \text{ M NaOH}$ ,  $\text{pH} > 13$ ) nicht regeneriert werden.

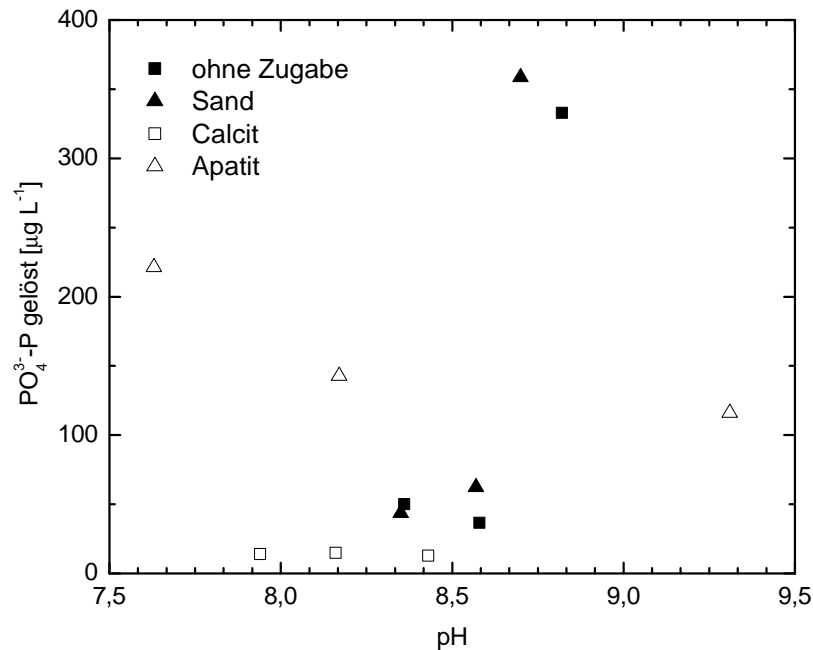
## 4.5 Phosphatfällung

### 4.5.1 Batchversuche

Mit den Batchversuchen sollten zum einen Oberflächen gefunden werden, die die Phosphatfällung fördern. Zum anderen wurde die pH-Abhängigkeit der Phosphatfällung untersucht. In Abb. 4.6 sind für verschiedene Kondensationskeime die Konzentrationen im Klarlauf gegen die nach  $308 \text{ h}$  gemessenen pH-Werte aufgetragen. Sand unterstützt die Phosphatfällung verglichen mit keiner Zugabe nicht. Apatit vermag die Phosphatfällung nur bei pH-Werten  $> 8.5$  zu fördern. Bei tieferen pH-Werten scheint sich ein Teil des Apatites zu lösen, womit die Phosphatkonzentration in der Lösung erhöht wird. Stumm [1992] liefert eine mögliche Erklärung für die Lösung von Apatit, welches mit sehr feiner Kornfraktion verwen-

det wurde. Feststoffe mit kleinen Korngrößen haben eine höhere Löslichkeit als grobkörniges Material. Kleine Kristalle sind thermodynamisch weniger stabil und werden mit der Zeit in größere umkristallisiert.

Am erfolgreichsten war die Phosphatfällung mit Zugabe von Calcit als Kondensationskeim, wie Abb. 4.6 zeigt. Dabei spielt es im Bereich zwischen pH 8.0 und 8.5 keine Rolle, bei welchem pH-Wert die Fällung stattfindet. In jedem Fall lag die Phosphatkonzentration zwischen  $12.9$  und  $14.9 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$ . Bei einer Anfangskonzentration von  $375.9 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  entspricht dies einer Entfernung von mindestens 96 %.



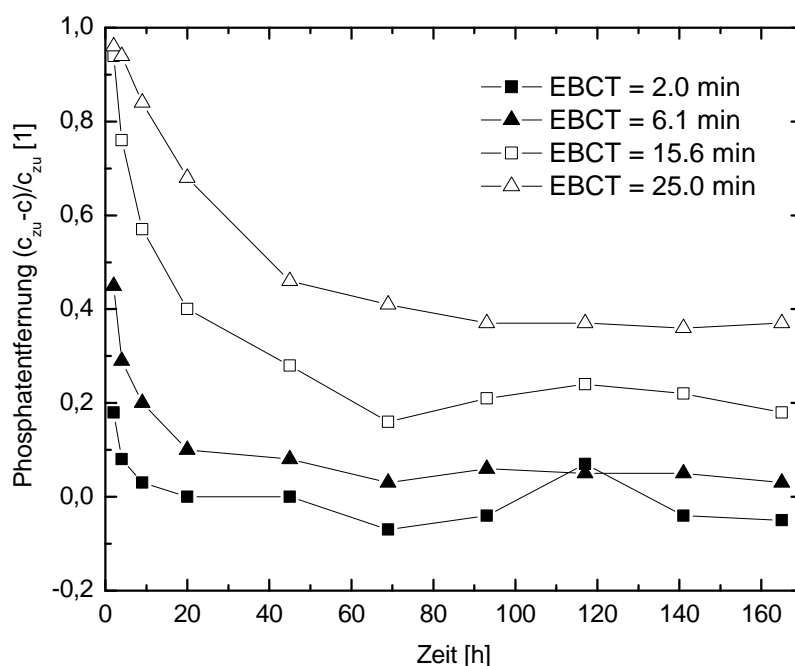
**Abbildung 4.6:** Phosphatfällung mit unterschiedlichen Kondensationsoberflächen und bei verschiedenen pH-Werten nach 308 h

#### 4.5.2 Calcitsäule

Die Phosphatentfernung für die vier in Abb. 4.7 abgebildeten Messpunkte sinkt während der ersten 70 h des Versuches ab. Die ersten Messungen für Punkt C ( $EBCT = 15.6 \text{ min}$ ) und D ( $EBCT = 25.0 \text{ min}$ ) nach 2 h ergeben Phosphatentfernungen von 94, resp 96 %, was Restkonzentrationen von  $35.3$ , resp.  $19.9 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  entspricht. Nach 9 h oder 22 BV wird auch am Punkt D die Zielkonzentration von  $50 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  überschritten. Nach 70 h stellen sich für die Messpunkte unterschiedliche Konzentrationen ein, die über die weitere Versuchsdauer konstant bleiben. Die Messwerte sind in Kap. I aufgeführt.

Die anfänglich erhöhte Phosphatentfernung kann mit Adsorption an den Calcitoberflächen erklärt werden. Die Phosphatbeladung durch Adsorption kann zu  $17 - 19 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$





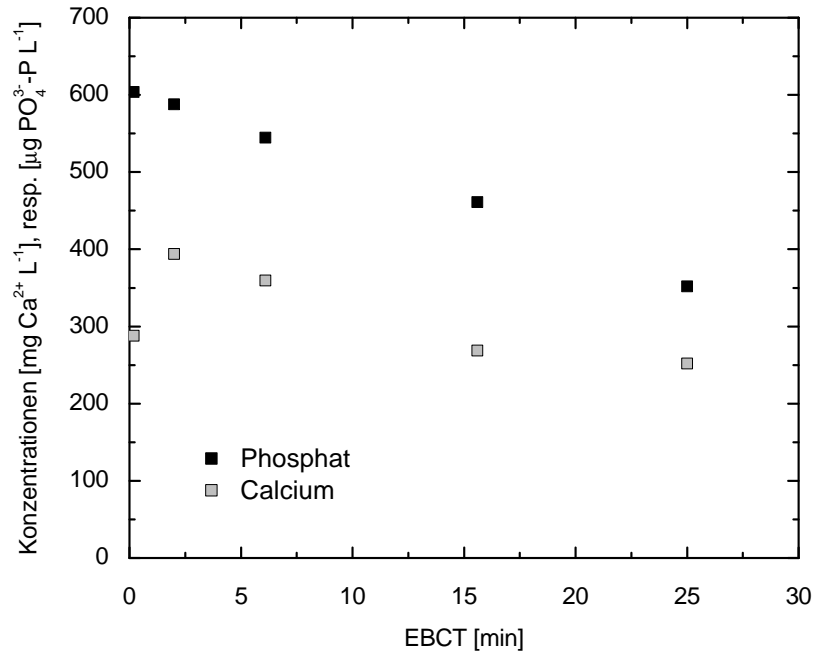
**Abbildung 4.7:** Durchbruchskurven Calcitsäule bei Messpunkten mit unterschiedlichen EBCT

$P g^{-1} CaCO_3$  abgeschätzt werden. Die Adsorptionsplätze sind nach einer gewissen Zeit besetzt, es wirkt nur noch die Phosphatfällung.

Die EBCT von 25 min reicht für eine Restkonzentration von  $50 \mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  nicht aus. Eine Erhöhung der EBCT im stationären Zustand um 9.4 min von Punkt B zu Punkt C hat eine Verringerung der Phosphatkonzentration um  $93 \mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  zur Folge. Eine nochmalige Erhöhung der EBCT um 9.4 min bis Punkt D verringert die Phosphatkonzentration nochmals um  $87 \mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  (vgl. Abb. 4.8). Diese Zahlen zeigen, dass das System der Phosphatfällung noch nicht in der Nähe des Gleichgewichtes ist. Eine Erhöhung der EBCT kann die Phosphatkonzentration weiter verringern. Noch ist offen, ob sich die Phosphatentfernung verändert, wenn die Calcitoberflächen mit Fällungsprodukten bedeckt sind. Diese Frage muss in Langzeitversuchen beantwortet werden.

Aus Abb. 4.8 ist der Konzentrationsverlauf des gelösten  $Ca^{2+}$  innerhalb der Calcitsäule ersichtlich. Berechnungen mit *MINEQL+* zeigen, dass der aufkonzentrierte Klarlauf bei pH-Werten  $> 7.5$  mit  $CaCO_3$  übersättigt ist. Dennoch nimmt die Anfangskonzentration von  $288 mg Ca^{2+} L^{-1}$  im Klarlauf in der Calcitsäule zu Beginn zu, es wird Calcit gelöst, die Fällung ist gehemmt. Ab Messpunkt A nimmt die Calcit-Konzentration ab. Zwischen Messpunkt A und D nimmt die Phosphatkonzentration um  $0.0076 mmol L^{-1}$ , die Calciumkonzentration um  $3.54 mmol L^{-1}$  ab. Calcium fällt demnach nicht nur in Form von Hydroxyapatit (molares Verhältnis  $Ca^{2+} / PO_4^{3-} : 5/3$ ), sondern auch als Calcit aus.

Berg u. a. [2006] haben die Phosphatfällung aus kommunalem Abwasser mit tobermorit-



**Abbildung 4.8:** Konzentrationsverläufe von  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  innerhalb der Calcitsäule ( $t = 165\text{ h}$ )

reichen Abfallprodukten als Kondensationskeim untersucht. Der Vorteil von Tobermorit gegenüber Calcit besteht darin, dass dieses Material gegenüber dem Einfluss von DOC unempfindlicher ist. Gemäß Berg u. a. soll eine Aufenthaltszeit von  $1\text{ h}$  im Festbettreaktor nicht unterschritten werden, um eine ausreichende Phosphatentfernung zu gewährleisten. Der oben beschriebene Versuch liegt mit einer Aufenthaltszeit von  $13.25\text{ min}$  ( $\text{EBCT} = 25\text{ min}$ ,  $\varepsilon_B = 0.53$ ) deutlich unter diesem Wert. Die von Berg u. a. durchgeführten mineralogischen Untersuchungen lassen darauf schließen, dass sich apatitartige, schlecht kristallisierte Fällungsprodukte gebildet haben.

Die Phosphat-Zuflusskonzentration steigt während des Experimentes leicht an ( $559\text{ }\mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  nach  $2\text{ h}$ ,  $598\text{ }\mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  nach  $93\text{ h}$ ,  $604\text{ }\mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  nach  $165\text{ h}$ ). Diese Beobachtung wurde bereits in früheren Experimenten gemacht. Mit der FIA wird Orthophosphat gemessen. Das Klarlaufkonzentrat weist gelöste Phosphatkomponenten auf, die von der FIA nicht erfasst werden (beispielsweise Phosphonate oder Polyphosphate). Es ist naheliegend, dass ein Teil dieser Stoffe während der Aufbewahrung der Lösung in Orthophosphat umgewandelt wird und damit auch in die Messung eingeht. Das Phosphat fällt im Vorratsgefäß nicht aus, obwohl das Klarlaufkonzentrat an Hydroxyapatit übersättigt ist. Dies zeigt die Bedeutung einer Kondensationsoberfläche für die Phosphatfällung.

# Kapitel 5

## Fazit und Ausblick

### 5.1 Fazit

Untersuchungen zur Bestimmung der Isothermen zeigen, dass die Phosphatadsorption an GEH bei Gleichgewichtskonzentrationen von  $1 - 6 \text{ mg } PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  für Membrankonzentrate aus Klarlauf besser funktioniert als für entionisiertes Wasser. Daraus lässt sich schließen, dass die positive Wirkung von  $Mg^{2+}$  und  $Ca^{2+}$ , verglichen mit der Konkurrenz durch beispielsweise  $DOC$  oder  $SO_4^{2-}$ , überwiegt. Bei den im aufkonzentrierten Klarlauf tatsächlich auftretenden Konzentrationen von  $0.4 \text{ mg } PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$  und pH-Werten zwischen 7.7 und 8.3 können Beladungen von  $5.5 \text{ mg } PO_4^{3-} \cdot P g^{-1} GEH$  erreicht werden. Diese Beladung ist geringer als für Klarlauf- oder Leitungswasserkonzentrat bei pH-Werten um 7.0 (beide um  $8 \text{ mg } PO_4^{3-} \cdot P g^{-1} GEH$ ).

Der Korndiffusionskoeffizient  $D_s$  von GEH für Klarlauf-Konzentrat bei  $20^\circ C$  wurde zu  $6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Die mit diesem Wert simulierte Durchbruchkurve stimmt mit den Messwerten gut überein.

Eine Entfernung von Phosphat aus Membrankonzentraten ist mittels GEH grundsätzlich möglich, es können in der Praxis jedoch verschiedene Probleme auftreten:

1. Da aufkonzentrierter Klarlauf reich an  $DOC$  und Nährstoffen ist, kann mikrobielles Wachstum den Betrieb stören.
2. Bei verschiedenen Experimenten wurden Ausfällungen beobachtet, dies führt zu einer Erschwerung des Betriebes und zu einem erhöhten Energiebedarf auf Grund von Druckverlusten.
3. Die Regeneration des mit Ausfällungen bedeckten GEH gestaltet sich aufwändiger als bei reiner Adsorption.

Die beobachteten Ausfällungen können jedoch nutzbar gemacht werden. Berechnungen zeigen, dass der aufkonzentrierte Klarlauf bei pH-Werten über 5.9 übersättigt ist an Hydroxyapatit ( $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ). Die Ausfällung ist jedoch kinetisch gehemmt. In Batchversuchen wurde Calcit als geeignete Kondensationsoberfläche zur Fällung von Hydroxyapatit bestimmt. Damit kann die Aktivierungsenergie für die Fällungsreaktion gesenkt werden. In

einem Festbettversuch mit Calcit als Filtermaterial konnten bei einer EBCT von 25 *min* im stationären Zustand 37 % des Phosphates entfernt werden. Mit höheren Aufenthaltszeiten kann die Phosphatentfernung weiter verbessert werden.

## 5.2 Ausblick

Untersuchungen zur Entfernung von Phosphat aus Membrankonzentraten sollen zukünftig die Fällung einbeziehen. Da die betrachteten Membrankonzentrate bereits bei pH-Werten  $> 5.9$  mit Phosphat übersättigt sind, ist es denkbar, dass sich die Fällung als wirtschaftlicher erweist als die Entfernung mittels Adsorption an GEH. Möglich wäre die Entfernung von Restphosphat durch GEH in einer zweiten Stufe. Dafür müssen jedoch in einem ersten Schritt die folgenden Fragen beantwortet werden:

1. Welche Stoffe werden bei aufkonzentriertem Klarlauf bei welchen Randbedingungen ausgefällt?
2. Wie können die Gleichgewichte verändert werden (beispielsweise durch eine pH-Erhöhung)?
3. Wie kann die Kinetik der Fällungsreaktionen beschleunigt werden (beispielsweise durch Zugabe von Kondensationsoberflächen)?
4. Welche Reaktorformen eignen sich für die Phosphatfällung (Festbettreaktoren, Schwebebettreaktoren)?
5. Wie verändert sich bei längerem Betrieb von Calcitfiltern die Phosphatentfernung?
6. Welche Kosten sind für die Phosphat-Entfernung mittels Adsorption an GEH, resp. Fällung zu erwarten?

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Auftreten unterschiedlicher Orthophosphat-Formen . . . . .	2
2.1	Bestimmung der Isotherme mit fester Anfangskonzentration $c_0$ . . . . .	4
2.2	Auftreten der verschiedenen Phosphat-Formen im Klarlauf . . . . .	9
3.1	Schema der NF-Anlage . . . . .	13
3.2	Schema des Differentialkreislaufreaktors . . . . .	15
3.3	Schema des Durchbruchversuchs . . . . .	17
3.4	Schema des Versuchs mit Calcit-Filterbett . . . . .	18
4.1	Isothermen für ML 1 und entionisiertes Wasser, $500 - 4000 \mu g L^{-1}$ . . . . .	19
4.2	Isothermen für entionisiertes Wasser mit und ohne $Mg^{2+}$ , $200 - 3500 \mu g L^{-1}$ . . . . .	20
4.3	Isothermen für Leitungswasser- und Klarlauf-Konzentrat, $0 - 1000 \mu g L^{-1}$ . . . . .	21
4.4	Konzentrationsverläufe DKR . . . . .	22
4.5	Konzentrationsverlauf Durchbruchversuch, gemessen und modelliert . . . . .	24
4.6	Batch-Versuche zur Phosphatfällung . . . . .	26
4.7	Durchbruchskurven Calcitsäule . . . . .	27
4.8	Konzentrationsverläufe von $PO_4^{3-}$ -P und $Ca^{2+}$ innerhalb der Calcitsäule . . . . .	28
B.1	Zufällige Fehler der Beladung durch FIA, GEH-Masse und Batchvolumen . . . . .	39
D.1	Strukturformel von BES . . . . .	43
G.1	Durchfluss und Pumpeneinstellung im Durchbruchversuch . . . . .	53



# Tabellenverzeichnis

3.1	Eigenschaften von GEH . . . . .	12
3.2	Parameter der Differentialkreislauf-Versuche . . . . .	15
3.3	Dimensionierung des RSSCT . . . . .	16
3.4	Dimensionierung der Calcitsäule . . . . .	18
4.1	Paramter der Freundlich-Isothermen . . . . .	22
B.1	Anzeige- und Ablesegenauigkeiten . . . . .	38
B.2	Verdünnung und Messbereich bei der Phosphatanalytik . . . . .	38
C.1	Betriebsparameter der Nanofiltration . . . . .	41
C.2	Aufkonzentrierung des Klarlaufs mittels Nanofiltration . . . . .	42
D.1	Eigenschaften von BES . . . . .	43
D.2	Eigenschaften von Calcit ( $CaCO_3$ ) . . . . .	44
E.1	Zusammensetzung der Versuchslösungen . . . . .	45
E.2	Isotherme 1, Modelllösung 1 . . . . .	46
E.3	Isotherme 2, entionisiertes Wasser . . . . .	46
E.4	Isotherme 3, Leitungswasser-Konzentrat . . . . .	46
E.5	Isotherme 4, Klarlauf-Konzentrat . . . . .	47
E.6	Isotherme 5, entionisiertes Wasser mit $1\text{ mmol } MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . . . . .	47
E.7	Isotherme 6, entionisiertes Wasser mit $2\text{ mmol } MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . . . . .	48
E.8	Isotherme 7, Klarlauf-Konzentrat . . . . .	48
F.1	Differentialkreislauf-Reaktor . . . . .	49
G.1	Messwerte des Durchbruchversuchs . . . . .	51
H.1	Zusammensetzung der Batchversuche für die Phosphatfällung . . . . .	55
I.1	Messwerte der Calcitsäule, Punkt A . . . . .	57
I.2	Messwerte der Calcitsäule, Punkt B . . . . .	58
I.3	Messwerte der Calcitsäule, Punkt C . . . . .	58
I.4	Messwerte der Calcitsäule, Punkt D . . . . .	59

I.5	Calcitsäule nach einer Laufzeit von 165 $h$ . . . . .	59
J.1	Eingabeparameter in <i>MINEQL+</i> . . . . .	61
K.1	Eingabeparameter in <i>FAST</i> zur Bestimmung von $D_s$ . . . . .	64
K.2	Eingabeparameter in <i>FAST</i> zur Modellierung des Phosphatdurchbruchs . . .	64



# Anhang A

## Analytik

Proben aus den Batchversuchen und aus der Nanofiltration wurden über 0.45  $\mu m$ -Celluloseacetat-Filter (Firma *Sartorius*) filtriert. Sämtliche Proben wurden vor der Analytik auf einen pH-Wert von 2 angesäuert. Die Proben wurden bei 5 °C aufbewahrt.

Die verwendeten Methoden sind in Wasserchemische Gesellschaft [2004] ausführlich beschrieben.

### A.1 Kationen

$Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  und  $Fe^{2+}$  wurden mittels Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Dabei wird die Messlösung in die Luft-Acetylen- oder Lachgas-Acetylen-Flamme des Atomabsorptionsspektrometers gesprüht. Für  $Ca^{2+}$  wird die Extinktion bei einer Wellenlänge von 422.7, für  $Mg^{2+}$  bei 285.2 nm gemessen. Zur Verminderung von Störungen wird der Probe Lanthanchlorid (bei Anwendung einer Luft-Acetylen-Flamme) oder Caesiumchlorid (bei Anwendung einer Lachgas-Acetylen-Flamme) zugegeben. Für  $K^+$  wird die Extinktion bei einer Wellenlänge von 766.5, für  $Na^+$  bei 589.0 und für  $Fe^{2+}$  bei 248.3 nm gemessen.

### A.2 Anionen

Mit dem Ionenchromatographen *Dionex DX500* wurden die Konzentrationen der Anionen ( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ) bestimmt. Die Auftrennung der verschiedenen Ionen erfolgt auf Grund der charakteristischen Geschwindigkeit, mit welcher diese über die Trennsäule wandern.

### A.3 Phosphat

Die Orthophosphatkonzentrationen wurden mittels Fließinjektionsanalyse (FIA) mit dem Gerät *FIASSTAR 5000* (Firma *Foss Tecator*) bestimmt. Die Probe wird durch ein Ventil in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom eingespeist, eine saure Molybdänlösung sowie Zinn(II)chlorid wird zugegeben. Das Zinn(II)chlorid reduziert den zunächst entstehenden

Komplex zu Phosphormolybdänblau. Dieses Reaktionsprodukt wird photometrisch gemessen. Es erfolgt für jede Probe eine Zwei- oder Dreifachbestimmung. Es wird jeweils eine Kalibrierungen für einen kleinen ( $10 - 700 \mu g L^{-1}$ ) und für einen großen Bereich ( $0.1 - 5 mg L^{-1}$ ) eingesetzt.

## A.4 Organische Substanz

Organischer (DOC) und anorganischer Kohlenstoff (TIC) wurden mit dem Gerät *HighTOC* (Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*) bestimmt. In einem ersten Schritt wird durch Zugabe von *HCl* der anorganische Kohlenstoff (hauptsächlich  $HCO_3^-$ ) in  $CO_2$  umgewandelt und ausgestrippt. Über einen IR-Detektor wird das  $CO_2$  gemessen (Dreifachbestimmung) und als TIC angegeben. Die Probe wird anschließend auf  $1050^\circ C$  erhitzt und vollständig katalytisch oxidiert. Das dabei entstehende  $CO_2$  wird wiederum dreifach gemessen und gibt den DOC an.

## A.5 $UV_{254}$ und $UV_{436}$ , Trübung

Die UV-Absorption wurde mit dem Gerät *Ultrospec 3000* (Firma *Pharmacia Biotech*) bei 254, sowie 436 nm bestimmt. Es wurden 1-cm-Küvetten verwendet.

Die Trübung wurde mit einem Labortrübungsmessgerät *2100N* (Firma *HACH*) bestimmt. Die Messung wird unter einem Winkel von  $90^\circ$  durchgeführt. Die Trübung wird in NTU (Nephelometric Turbidity Unit) ausgegeben.

## A.6 pH, Leitfähigkeit, Temperatur

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit dem Gerät *WTW pH 340i* (Firma *WTW GmbH*). Die Kalibrierung erfolgte mit technischen Pufferlösungen bei pH-Werten von 4.01, 7.00 und 10.00.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen sowie die Messungen der Temperatur erfolgt mit dem Gerät *WTW Cond 340i* (Firma *WTW GmbH*).

## A.7 Wassergehalt

Zur Bestimmung des Wassergehaltes von GEH wurden für jedes Experiment zwei Proben mit den Massen  $m_{1a}$  und  $m_{1b}$  des Materials während 24 h bei  $105^\circ C$  getrocknet und im Exsikkator ausgekühlt ( $m_{2a}$ ,  $m_{2b}$ ). Der Wassergehalt  $w$  in % kann mit Formel A.1 bestimmt werden.

$$w = 100\% \cdot \left( \frac{m_{1a} - m_{2a}}{m_{1a}} + \frac{m_{1b} - m_{2b}}{m_{1b}} \right) \cdot \frac{1}{2} \quad (A.1)$$

## Anhang B

# Fehlerbetrachtung

### B.1 Abschätzung der maximalen Messunsicherheit

Anhand der in Gottwald [2000] beschriebenen Methode wird die maximale Messunsicherheit der in den Isothermenversuchen bestimmten Beladungen  $q$  abgeschätzt. Als Grundlage zur Schätzung der Messunsicherheit dienen die Anzeige- und Ablesegenauigkeiten der Messgeräte. Diese Ungenauigkeiten wirken sich auf das Messergebnis aus.

Gemäß Gottwald ist bei einer Summe oder Differenz von Messgrößen die maximale absolute Messunsicherheit gleich der Summe der Beträge der einzelnen Messunsicherheiten der Messgrößen, welche mit ihren Faktoren multipliziert werden. Bei einem Produkt oder Quotienten von Messgrößen ist die maximale relative Messunsicherheit gleich der Summe der Beträge der einzelnen Messunsicherheiten der Messgrößen, welche mit ihren Exponenten multipliziert werden. Die entstehenden Fehler werden mit der beschriebenen Methode tendenziell überschätzt, da Messfehler sich in der Realität teilweise ausgleichen.

Tab. B.1 gibt die absoluten Anzeige- und Ableseungenauigkeiten für die verwendeten Pipetten und die Analysenwaage an. Für die Wassergehaltsbestimmung wurde als Fehler der anhand der Doppelbestimmungen berechnete Variationskoeffizient eingesetzt. Für den Fehler der Phosphatkonzentration wurde die halbe Breite des 99%-Prognoseintervalles verwendet. Diese wurde aus den Kalibriergeraden der FIA berechnet [Deutsches Institut für Normung e.V., 1994]. Für die Verdünnungen der Isothermenproben wurden 10 *ml* der Probe in einem Messkolben auf 100 *ml* aufgefüllt. Tab. B.2 gibt an, welche Proben für die Phosphat-Analytik verdünnt wurden.

Für verdünnte Proben kann der Fehler der Phosphatbeladung mit den Gleichungen B.1 bis B.4 abgeschätzt werden. Für unverdünnte Proben entfallen die Gleichungen B.3 und B.4.  $\Delta c_0$  und  $\Delta c$  ergeben sich dann direkt aus dem 99%-Prognoseintervall der FIA.

$$\left| \frac{\Delta q}{q} \right| = \left| \frac{\Delta L}{L} \right| + \left| \frac{\Delta m_{trocken}}{m_{trocken}} \right| + \left| \frac{\Delta c_0 + \Delta c}{c_0 - c} \right| \quad (\text{B.1})$$

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

**Tabelle B.1:** Anzeige- und Ableseungenauigkeiten

Messgröße	Einheit	Symbol	Fehler
Batchvolumen	ml	$\Delta L$	0.25
Probevolumen	ml	$\Delta V_0, \Delta V$	0.04
Volumen, verdünnt	ml	$\Delta V_{0\text{verdünnt}}, \Delta V_{\text{verdünnt}}$	0.1
Masse GEH, feucht	mg	$\Delta m$	0.1

$$\left| \frac{\Delta c_0}{c_0} \right| = \left| \frac{\Delta c_{0\text{verdünnt}}}{c_{0\text{verdünnt}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{0\text{Probe}}}{V_{0\text{Probe}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{0\text{verdünnt}}}{V_{0\text{verdünnt}}} \right| \quad (\text{B.3})$$

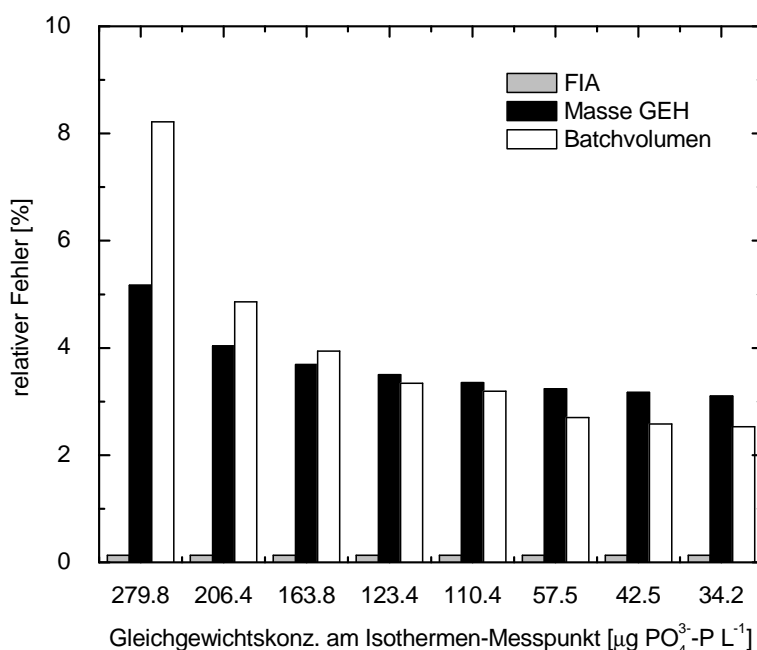
$$\left| \frac{\Delta c}{c} \right| = \left| \frac{\Delta c_{\text{verdünnt}}}{c_{\text{verdünnt}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{verdünnt}}}{V_{\text{verdünnt}}} \right| \quad (\text{B.4})$$

**Tabelle B.2:** Verdünnung und Messbereich bei der Phosphatanalytik

	Verdünnung	Messbereich
Isotherme 1	-	$100 - 5000 \mu\text{g L}^{-1}$
Isotherme 2	-	$100 - 5000 \mu\text{g L}^{-1}$
Isotherme 3	1:10	$100 - 5000 \mu\text{g L}^{-1}$
Isotherme 4	1:10	$100 - 5000 \mu\text{g L}^{-1}$
Isotherme 5	-	$10 - 700 \mu\text{g L}^{-1}$
Isotherme 6	-	$10 - 700 \mu\text{g L}^{-1}$
Isotherme 7	-	$10 - 700 \mu\text{g L}^{-1}$

Abbildung B.1 zeigt für die Isotherme 7 die relativen Fehler der GEH-Beladung für die FIA, die GEH-Masse und das Batchvolumen. Es wird deutlich, dass der durch die FIA entstehende zufällige Fehler gegenüber denjenigen von Masse und Volumen zurücktritt.

Bei der Phosphatbestimmung sind jedoch bei Lösungen hoher Konzentrationen (um  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) zu geringe Konzentrationen gemessen worden. Es handelt sich dabei um systematische Fehler. Eine Störung durch Nitrit ist oberhalb einer Konzentration von  $5 \text{ mg NO}_3^- \text{ N L}^{-1}$  grundsätzlich möglich. Um diese Störung zu ausschließen, wurden die Proben direkt nach der Probenahme auf pH 2 angesäuert. Ausserdem können Fehler durch die Eigenabsorption der Probe entstehen. Eine Färbung der Probe hätte jedoch ein erhöhtes Signal für die Phosphatkonzentration zur Folge und kann daher nicht der Grund für die im vorliegenden Fall zu tiefen Phosphatwerte sein. Ist in den Wasserproben das Verhältnis von CSB zu  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  größer als 10, kann dies die Wirksamkeit des Aufschlusses beeinträchtigen. Dies ist eine mögliche Fehlerquelle für die Phosphatbestimmung im Klarlauf, wo die Phosphatkonzentration unter  $0.8 \mu\text{g PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$ , der CSB jedoch bei  $50 - 100 \text{ mg L}^{-1}$  liegt. Da der Fehler



**Abbildung B.1:** Zufällige Fehler der Beladung durch FIA, GEH-Masse und Batchvolumen für die Isotherme 7

jedoch auch in den Lösungen ohne CSB (ML 1 und Magnesiumlösungen) auftrat, scheinen andere Faktoren für die zu tiefen Messwerte verantwortlich zu sein.

Für entionisiertes Wasser und ML 1 wurden Phosphatlösungen mit den Konzentrationen 0, 1, 2, 3, 4, 5 und 6  $\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  mittels FIA gemessen. Mit den Messsignalen und den bekannten Konzentrationen wurden Kalibrationsfunktionen erstellt. Es zeigt sich, dass die Funktion mit einer Geraden im oberen Bereich nur ungenügend beschrieben werden kann, da sie dort leicht abflacht. Für eine Konzentration von 6  $\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  ergibt sich aus der Standard-Kalibrationsgeraden der FIA (mit den Messpunkten 0, 0.5, 1, 2, 5  $\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$ ) verglichen mit den eigenen Kalibrationsfunktionen (Polynome 2. Grades) eine Unterschätzung der Phosphatkonzentration um 0.23 (ML 1), resp. 0.15  $\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$  (entionisiertes Wasser).

Als Konsequenz daraus wurden die Proben im Anschluss immer im kleinen Bereich (10 – 700  $\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$ ) gemessen, wo die Kalibration mit einer Geraden gut beschrieben werden kann. Falls nötig wurden die Proben 1:10 verdünnt.

## B.2 Standardaddition

Die Standardaddition eignet sich zur Bestimmung von Konzentrationen in Lösungen mit störender Matrix durch hohe Ionenkonzentrationen. Das Verfahren ist aufwändig, da für jede

Probe eine eigene Kalibriergerade erstellt werden muss. Von der Probelösung werden Probevolumina abgenommen und mit dem äquivalenten Volumen an Standardlösung versetzt. Die Standardlösungen weisen steigende Konzentrationen an Phosphat auf. Als Standardlösung für die erste Probe dient eine Nulllösung (entionisiertes Wasser). Die in den Lösungen gemessenen Konzentrationen werden in ein Diagramm mit dem Messsignal auf der y- und der bekannten Konzentration der Standardlösung auf der x-Achse eingetragen. Der Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse gibt die negative Konzentration des gesuchten Stoffes in der Probe an [Prohaska, 2005].

Die Methode der Standardaddition erwies sich im vorliegenden Fall als nicht genügend sensitiv und konnte zur Phosphatbestimmung nicht eingesetzt werden.

# Anhang C

## Nanofiltration

### C.1 Betriebsparameter

**Tabelle C.1:** Betriebsparameter der Nanofiltration

		Leitungswasser	Klarlauf
Anfangsdruck	<i>bar</i>	ca. 8	10.1 – 11.0
Druck nach Vorfilter	<i>bar</i>	4.5	2.1 – 4.5
Druck nach Membran	<i>bar</i>	3.5	1.5 – 4.0
Retentatvolumenstrom	$L\ h^{-1}$	1000 – 1100	500 – 950
Permeatvolumenstrom	$L\ h^{-1}$	80	40 – 90
Betriebstemperatur	$^{\circ}C$	14.0 – 27.5	21.4 – 29.4

## C.2 Konzentrationen im Klarlauf

**Tabelle C.2:** Aufkonzentrierung des Klarlaufs mittels Nanofiltration (Konzentrationen in Vorlagebehälter, Permeat und Retentat in  $mg\ L^{-1}$ )

WCF	Vorlagebehälter		Permeat		Retentat		Rückhalt
	0.0	0.7	0.0	0.7	0.0	0.7	
$PO_4^{3-}-P$	0.177	0.374	0.012	0.015	0.189	0.369	0.94
$SO_4^{2-}$	133.0	368.7	7.7	7.8	168.4	383.1	0.94
$Cl^-$	142.2	164.6	117.3	124.3	142.7	167.3	0.17
$NO_3^-$	47.4	43.7	40.2	40.8	62.6	44.6	0.15
$Ca^{2+}$	131.8	278.9	51.7	72.0	154.9	284.7	0.61
$Mg^{2+}$	11.0	25.0	2.8	3.9	13.5	26.0	0.75
$Na^+$	108.0	156.8	72.1	97.1	118.6	161.9	0.33
$K^+$	26.2	33.1	16.8	16.5	24.3	32.9	0.36
$Fe^+$	0.011	0.019					
TIC	59.6	109.5	25.4	45.3	69.1	111.2	0.57
DOC	11.3	27.3	0.89	0.54	13.2	27.4	0.92



# Anhang D

## Eigenschaften von BES und Calcit

### D.1 BES

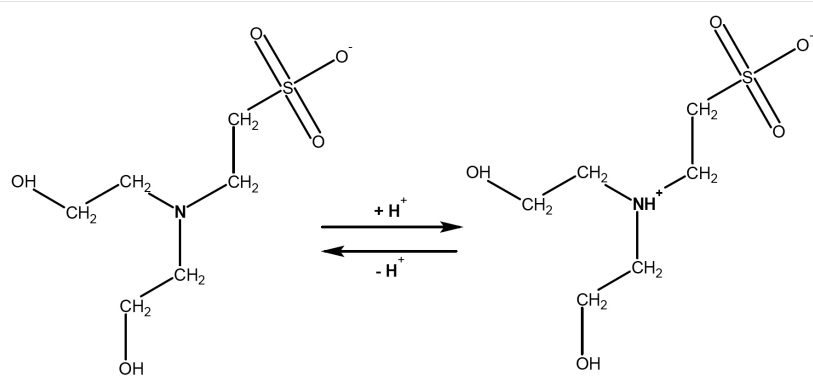


Abbildung D.1: Strukturformel von BES

Tabelle D.1: Eigenschaften von BES

Summenformel		$C_6H_{15}NO_5S$
Molmasse	$g\ mol^{-1}$	213.25
DOC	$g\ mol^{-1}$	72
pKS	1	pH 7.1
pH-Bereich für den Einsatz von GEH	1	pH 6.6 – 7.6

## D.2 Calcit

**Tabelle D.2:** Eigenschaften von Calcit ( $CaCO_3$ )

Hersteller		Rheinkalk Akdolit	
Zusammensetzung		97% $CaCO_3$ , 2% $CaO$	Ludwig [2007]
Partikeldurchmesser	$mm$	0.5 – 1.15	Ludwig [2007]
Wassergehalt	%	0.16	Bestimmung
Schüttdichte	$kg\,m^{-3}$	1200	Bestimmung
Bettporosität	1	0.5	Bestimmung

# Anhang E

## Isothermen

### E.1 Versuchslösungen

**Tabelle E.1:** Zusammensetzung der Versuchslösungen

		ML 1	aufkonz. Klarlauf	aufkonz. Leitungswasser	Magnesium- Lösungen
$Cl^-$	$mg\ L^{-1}$	282	165-1037	69	0
$NO_3^-$ -N	$mg\ L^{-1}$	14	30-44		0
$PO_4^{3-}$ -P	$mg\ L^{-1}$	6.0	0.4-0.8	1.1 (Zugabe von $1\ mg\ L^{-1}$ )	6.0
$SO_4^{2-}$	$mg\ L^{-1}$	192	369-572	336	69, resp. 192
$Ca^{2+}$	$mg\ L^{-1}$	0	164-307	255	0
$Mg^{2+}$	$mg\ L^{-1}$	48	26-38	37	24, resp. 48
$Na^+$	$mg\ L^{-1}$	307	157-198	59	0
DOC	$mg\ L^{-1}$	0	27	19	0

## E.2 Batchansätze

**Tabelle E.2:** Isotherme 1, Modelllösung 1,  $w = 17.9\%$  (Trockenmasse GEH  $m_{tr}$  in mg, Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{Gl}$  in  $\mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$ , Beladung  $q$  in  $mg PO_4^{3-} \cdot P g^{-1} GEH$ )

	$m_{tr}$	$c_0$	$c_{Gl}$	q	$pH_{0h}$	$pH_{96h}$
1	20.53	6000	3959	$19.9 \pm 1.4$	7.00	7.49
2	28.74	6000	3215	$19.4 \pm 1.1$	7.00	7.25
3	41.05	6000	2159	$18.7 \pm 0.9$	7.00	7.50
4	57.47	6000	1297	$16.4 \pm 0.8$	7.00	7.69
5	82.10	6000	482	$13.4 \pm 0.6$	7.00	7.73

**Tabelle E.3:** Isotherme 2, entionisiertes Wasser,  $w = 17.9\%$  (Trockenmasse GEH  $m_{tr}$  in mg, Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{Gl}$  in  $\mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$ , Beladung  $q$  in  $mg PO_4^{3-} \cdot P g^{-1} GEH$ )

	$m_{tr}$	$c_0$	$c_{Gl}$	q	$pH_{0h}$	$pH_{96h}$
1	28.74	6000	3816	$15.2 \pm 1.0$	7.00	6.86
2	41.05	6000	3015	$14.5 \pm 0.8$	7.00	6.94
3	57.47	6000	1974	$14.0 \pm 0.7$	7.00	6.93
4	82.10	6000	502	$13.4 \pm 0.9.6$	7.00	6.62

**Tabelle E.4:** Isotherme 3, Leitungswasser-Konzentrat,  $w = 18.8\%$  (Trockenmasse GEH  $m_{tr}$  in mg, Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{Gl}$  in  $\mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$ , Beladung  $q$  in  $mg PO_4^{3-} \cdot P g^{-1} GEH$ )

	$m_{tr}$	$c_0$	$c_{Gl}$	q	$pH_{0h}$	$pH_{96h}$
1	4.03	1022	790	$11.5 \pm 3.2$	7.01	7.31
2	8.18	1022	546	$11.6 \pm 1.8$	7.01	7.37
3	12.19	1022	367	$10.8 \pm 1.3$	7.01	7.34
4	16.21	1022	304	$8.9 \pm 1.0$	7.01	7.34
5	22.70	1022	166	$7.5 \pm 0.7$	7.01	7.37
6	32.45	1022	102	$5.7 \pm 0.5$	7.01	7.36
7	48.72	1022	49	$4.0 \pm 0.4$	7.01	7.32
8	81.16	1022	33	$2.4 \pm 0.2$	7.01	7.28

**Tabelle E.5:** Isotherme 4, Klarlauf-Konzentrat,  $w = 18.8\%$  (Trockenmasse GEH  $m_{tr}$  in mg, Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{Gl}$  in  $\mu g PO_4^{3-}-P L^{-1}$ , Beladung  $q$  in  $mg PO_4^{3-}-P g^{-1} GEH$ )

	$m_{tr}$	$c_0$	$c_{Gl}$	$q$	$pH_{0h}$	$pH_{96h}$
1	4.19	372	216	$7.5 \pm 3.0$	6.93	7.28
2	8.09	372	143	$5.7 \pm 1.6$	6.93	7.21
3	12.12	372	104	$4.4 \pm 1.1$	6.93	7.25
4	16.32	372	67	$3.7 \pm 0.8$	6.93	7.26
5	22.68	372	51	$2.8 \pm 0.6$	6.93	7.23
6	32.45	372	25	$2.1 \pm 0.4$	6.93	7.25
7	48.68	372	13	$1.5 \pm 0.3$	6.93	7.23
8	81.15	372	8.9	$0.9 \pm 0.2$	6.93	7.18

**Tabelle E.6:** Isotherme 5, entionisiertes Wasser,  $1 mmol MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $w = 18.1\%$  (Trockenmasse GEH  $m_{tr}$  in mg, Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{Gl}$  in  $\mu g PO_4^{3-}-P L^{-1}$ , Beladung  $q$  in  $mg PO_4^{3-}-P g^{-1} GEH$ )

	$m_{tr}$	$c_0$	$c_{Gl}$	$q$	$pH_{0h}$	$pH_{96h}$
1	16.30	4883	3163	$21.1 \pm 1.5$	7.00	6.97
2	20.56	4883	2842	$19.9 \pm 1.3$	7.00	6.97
3	28.83	4883	2154	$18.9 \pm 1.1$	7.00	6.99
4	41.04	4883	1161	$18.1 \pm 0.8$	7.00	6.99
5	57.26	4883	671	$14.7 \pm 0.7$	7.00	6.96
6	82.08	4883	237	$11.2 \pm 0.5$	7.00	6.95

**Tabelle E.7:** Isotherme 6, entionisiertes Wasser,  $2 \text{ mmol } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $w = 18.1\%$  (Trockenmasse GEH  $m_{tr}$  in mg, Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{Gl}$  in  $\mu\text{g } \text{PO}_4^{3-}\text{-P } \text{L}^{-1}$ , Beladung  $q$  in  $\text{mg } \text{PO}_4^{3-}\text{-P } \text{g}^{-1} \text{GEH}$ )

	$m_{tr}$	$c_0$	$c_{Gl}$	$q$	$pH_{0h}$	$pH_{96h}$
1	16.46	5201	3301	$23.1 \pm 1.4$	7.00	7.06
2	20.48	5201	2958	$21.9 \pm 1.2$	7.00	7.05
3	28.75	5201	2204	$20.9 \pm 1.0$	7.00	7.06
4	41.04	5201	1501	$18.0 \pm 0.8$	7.00	7.05
5	57.50	5201	773	$15.4 \pm 0.6$	7.00	7.02
6	82.00	5201	298	$12.0 \pm 0.5$	7.00	7.05

**Tabelle E.8:** Isotherme 7, Klarlauf-Konzentrat,  $w = 16.4\%$  (Trockenmasse GEH  $m_{tr}$  in mg, Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{Gl}$  in  $\mu\text{g } \text{PO}_4^{3-}\text{-P } \text{L}^{-1}$ , Beladung  $q$  in  $\text{mg } \text{PO}_4^{3-}\text{-P } \text{g}^{-1} \text{GEH}$ )

	$m_{tr}$	$c_0$	$c_{Gl}$	$q$	$pH_{0h}$	$pH_{96h}$
1	3.85	386	280	$5.5 \pm 0.8$	8.38	8.26
2	8.08	386	206	$4.4 \pm 0.4$	8.38	8.21
3	12.14	386	164	$3.7 \pm 0.3$	8.38	8.15
4	16.75	386	123	$3.1 \pm 0.2$	8.38	8.09
5	23.61	386	110	$2.3 \pm 0.2$	8.38	8.05
6	34.68	386	58	$1.9 \pm 0.1$	8.38	7.93
7	48.69	386	43	$1.4 \pm 0.1$	8.38	7.84
8	82.36	386	34	$0.9 \pm 0.1$	8.38	7.74

## Anhang F

# Differentialkreislauf-Reaktor

**Tabelle F.1:** Differentialkreislauf-Reaktor, Phosphatkonzentrationen in den Vorratsgefäßen (1: Messwerte, absolut in  $\mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$ , 2: Messwerte, bereinigt, absolut in  $\mu g PO_4^{3-} \cdot P L^{-1}$ , 3: Messwerte, bereinigt, relativ in 1)

	Zeit h	Säule 1	Säule 2			Säule 3		
		1	1	2	3	1	2	3
1	0	388.8	428.0	428.0	1.00	419.4	419.4	1.00
2	0.25	440.1	418.1	418.1	0.98	421.4	421.4	1.00
3	0.5	397.0	418.2	418.2	0.98	413.9	413.9	0.99
4	1	361.9	417.0	417.0	0.97	408.6	408.6	0.97
5	2	444.9	397.8	397.8	0.93	398.4	398.4	0.95
6	3	400.0	356.9	356.9	0.83	351.1	351.1	0.84
7	5	370.8	334.8	350.7	0.82	334.4	350.2	0.84
8	9.5	366.6	305.0	320.9	0.75	335.5	351.4	0.84
9	13.5	366.3	294.6	310.5	0.73	318.5	334.4	0.8
10	24	358.6	258.7	274.6	0.64	282.7	298.5	0.71
11	31	367.6	232.1	247.9	0.58	268.8	284.6	0.68
12	37.5	382.6	219.1	234.9	0.55	258.2	274.1	0.65
13	48	346.6	203.4	219.3	0.51	236.1	252.0	0.6
14	59	410.6	237.0	252.8	0.59	236.3	252.1	0.6
15	72	364.8	209.6	225.5	0.53	228.8	244.7	0.58





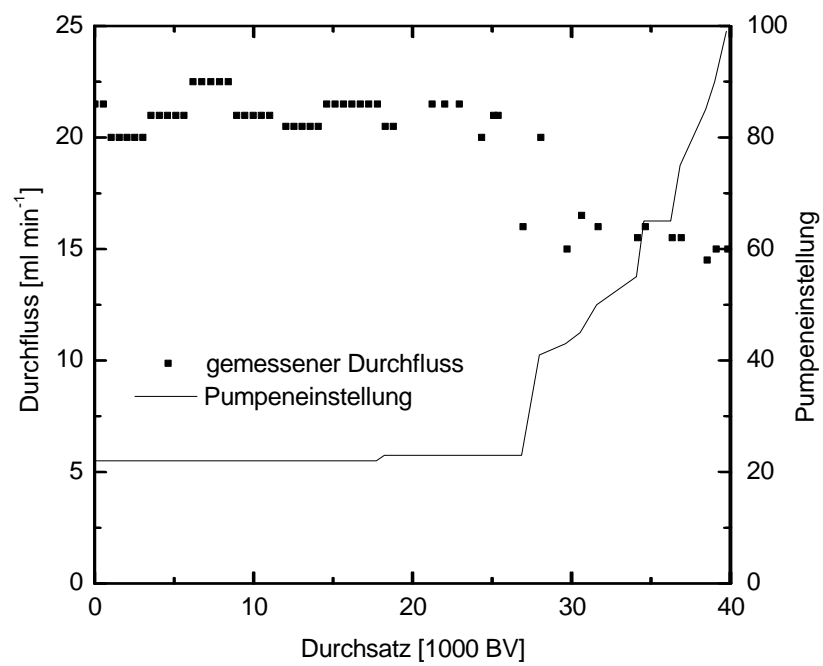
# Anhang G

## Durchbruchversuch

**Tabelle G.1:** Durchbruchversuch (1: Durchsatz in BV, 2: Konzentration  $c_{zu}$  im Zufluss in  $\mu g PO_4^{3-} \cdot PL^{-1}$ , 3: Konzentration  $c$  nach der Säule, absolut in  $\mu g PO_4^{3-} \cdot PL^{-1}$ , 4: Konzentration nach der Säule, relativ in 1, 5:  $UV_{254}$ -Absorption in  $m^{-1}$ , 6: Leitfähigkeit  $\sigma$  in  $mS \cdot cm^{-1}$ , 7: pH in 1, 8: Beladung  $q$  in  $mg PO_4^{3-} \cdot P \cdot g^{-1} GEH$ )

Zeit	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	674	0	0.00	44	2.24	6.95	0.0
4	532		0	0.00				0.6
8	1027		0	0.00	105	2.45	8.49	1.2
12	1522		19	0.03				1.7
16	2016		31	0.05				2.3
20	2511		60	0.09	111	2.41	8.10	2.8
24	3006		89	0.13				3.3
28	3526		113	0.17	110	2.48	8.48	3.8
32	4045		133	0.20				4.3
36	4565		152	0.23				4.7
40	5085		179	0.27				5.2
44	5604		192	0.29	141	2.42	8.50	5.6
48	6161	807	280	0.35	115	2.43	8.25	6.1
52	6718		362	0.45				6.5
56	7274		398	0.49				6.9
60	7831		423	0.52				7.3
64	8388		459	0.57				7.6
68	8907		488	0.60	109	2.41	8.23	7.9
72	9427		486	0.60				8.2
76	9946		514	0.64				8.5
80	10466		513	0.64				8.7
84	10986		538	0.67				9.0
92	12000		556	0.69	111	2.40	8.27	9.4

Zeit	1	2	3	4	5	6	7	8
96	12507		573	0.71				9.6
100	13014		587	0.73				9.8
104	13522		605	0.75				10.0
108	14029		611	0.76				10.2
112	14561		620	0.77				10.4
116	15093		592	0.73	109	2.40	8.34	10.5
120	15625		601	0.74				10.7
124	16157		599	0.74				10.9
128	16689		619	0.77				11.1
132	17221		620	0.77				11.3
136	17753		634	0.79				11.4
140	18260		641	0.79				11.6
144	18767		676	0.84				11.7
162	21194		650	0.81		2.42	8.53	12.3
168	21992	665	689	1.04				12.4
175	22901		669	1.01				12.3
187	24323		658	0.99		2.39	8.56	12.4
192	25060		588	0.88		1.88	8.35	12.4
194	25341		579	0.87		1.87	8.38	12.4
210	26908		589	0.89		1.88	8.16	12.7
219	28032		605	0.91		1.88	8.15	12.8
237	29679		613	0.92		1.87	8.37	12.9
246	30597		605	0.91		1.87	8.30	13.0
257	31636		629	0.95		1.87	8.30	13.1
283	34129		624	0.94		1.87	8.35	13.3
287	34599		622	0.94		1.87	8.35	13.3
305	36301		608	0.91		1.87	8.45	13.4
311	36876		594	0.89		1.87	8.45	13.5
329	38491		610	0.92		1.87	8.51	13.7
335	39063		603	0.91		1.87	8.52	13.7
343	39790		597	0.90		1.87	8.54	13.8
368	42109		677	1.02		1.97	8.72	13.9



**Abbildung G.1:** Durchfluss und Pumpeneinstellung im Durchbruchversuch



## Anhang H

# Phosphatfällung

**Tabelle H.1:** Zusammensetzung der Batchversuche für die Phosphatfällung

	Zusatz	pH-Wert bei Versuchsstart	pH-Wert bei Versuchsende
Batch 1	keine Zugabe	8.26	8.82
Batch 2	keine Zugabe	8.42	8.36
Batch 3	keine Zugabe	9.06	8.58
Batch 4	2 g Seesand	8.26	8.70
Batch 5	2 g Seesand	8.64	8.35
Batch 6	2 g Seesand	8.84	8.57
Batch 7	2 g Calcit	8.13	8.16
Batch 8	2 g Calcit	8.77	7.94
Batch 9	2 g Calcit	8.89	8.43
Batch 10	2 g Apatit	6.97	7.63
Batch 11	2 g Apatit	8.29	8.17
Batch 12	2 g Apatit	10.14	9.31



# Anhang I

## Calcitsäule

**Tabelle I.1:** Messwerte der Calcitsäule, Punkt A,  $EBCT = 2.0\text{ min}$  (Zeit in h, Durchsatz in BV, Phosphatkonzentration  $c$  in  $\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P L}^{-1}$ , pH in 1, Leitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{mS cm}^{-1}$ , UV-Absorption  $UV_{254}$  und  $UV_{436}$  in  $\text{m}^{-1}$ , Trübung in  $\text{NTU}$ )

Zeit	Durchsatz $c$		pH	$\sigma$	$UV_{254}$	$UV_{436}$	Trübung
2	61	458	7.85	2.01	107	7.4	70.1
4	122	514	7.93	2.21	107	5.8	49
9	275	542	7.94	2.21	108	6.1	47.9
20	611	561	7.98	2.21	107	5.6	56.1
45	1374	556	7.98	2.21	108	5.3	45.2
69	2107	598	8.06	2.1	107	5.1	62.6
93	2840	580	8.16	2.2	107	5.2	43.5
117	3573	519	8.27	2.21	108	5.2	39.1
141	4305	582	8.41	2.2	109	5.5	49.1
165	5038	588	8.55	2.19	107	4.9	22.4

**Tabelle I.2:** Messwerte der Calcitsäule, Punkt B,  $EBCT = 6.1 \text{ min}$  (Zeit in h, Durchsatz in BV, Phosphatkonzentration  $c$  in  $\text{mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$ , Leitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{mS cm}^{-1}$ , UV-Absorption  $UV_{254}$  und  $UV_{436}$  in  $\text{m}^{-1}$ , Trübung in  $\text{NTU}$ )

Zeit	Durchsatz $c$		pH	$\sigma$	$UV_{254}$	$UV_{436}$	Trübung
2	20	305	7.6	1.98	1.01	0.057	52.7
4	39	397	7.69	2.19	1.03	0.054	32.8
9	88	447	7.79	2.19	1.04	0.054	59.4
20	196	501	7.85	2.2	1.05	0.054	40.7
45	440	512	7.89	2.2	1.07	0.05	37.3
69	675	541	7.94	2.03	1.06	0.051	56.1
93	910	525	8.08	2.2	1.06	0.051	56.6
117	1144	531	8.15	2.2	1.05	0.05	69.7
141	1379	531	8.31	2.2	1.07	0.051	40.9
165	1614	545	8.5	2.19	1.07	0.052	30.2

**Tabelle I.3:** Messwerte der Calcitsäule, Punkt C,  $EBCT = 15.6 \text{ min}$  (Zeit in h, Durchsatz in BV, Phosphatkonzentration  $c$  in  $\text{mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$ , Leitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{mS cm}^{-1}$ , UV-Absorption  $UV_{254}$  und  $UV_{436}$  in  $\text{m}^{-1}$ , Trübung in  $\text{NTU}$ )

Zeit	Durchsatz $c$		pH	$\sigma$	$UV_{254}$	$UV_{436}$	Trübung
2	8	35	7.3	1.9	0.87	0.043	46.4
4	15	135	7.5	2.11	0.93	0.047	23.2
9	35	238	7.4	2.14	0.98	0.05	53.8
20	77	337	7.46	2.15	0.99	0.05	56.5
45	174	402	7.6	2.17	1.02	0.048	34.5
69	266	469	7.66	2.18	1.03	0.047	49.9
93	359	440	7.82	2.18	1.03	0.049	48.7
117	451	423	7.86	2.19	1.04	0.051	43.7
141	544	438	8.02	2.19	1.06	0.051	56.6
165	636	461	8.22	2.18	1.06	0.049	23.1



**Tabelle I.4:** Messwerte der Calcitsäule, Punkt D,  $EBCT = 25.0 \text{ min}$  (Zeit in h, Durchsatz in BV, Phosphatkonzentration  $c$  in  $\text{mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$ , Leitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{mS cm}^{-1}$ , UV-Absorption  $UV_{254}$  und  $UV_{436}$  in  $\text{m}^{-1}$ , Trübung in  $\text{NTU}$ )

Zeit	Durchsatz $c$		pH	$\sigma$	$UV_{254}$	$UV_{436}$	Trübung
2	5	20	7.23	1.85	0.75	0.044	57.4
4	10	35	7.17	2.08	0.84	0.043	46.4
9	22	92	7.15	2.1	0.91	0.046	39.7
20	48	180	7.19	2.12	0.94	0.047	46.3
45	108	303	7.37	2.15	1.00	0.046	23.9
69	166	332	7.4	2.17	1.02	0.049	50.8
93	223	352	7.52	2.17	1.02	0.048	38.7
117	281	350	7.6	2.17	1.03	0.048	52.7
141	339	357	7.74	2.17	1.03	0.047	58.4
165	396	352	7.91	2.16	1.03	0.047	36.8

**Tabelle I.5:** Calcitsäule nach einer Laufzeit von 165 h

EBCT	min	2.0	6.1	15.6	25.0
Phosphatkonzentration	$\mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{P L}^{-1}$	567.0	532.8	440.5	352.6
Phosphatentfernung	%	-1.5	4.6	21.2	36.9
Calciumkonzentration	$\text{mg Ca}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$	284.8	401.2	362.0	249.7



## Anhang J

# Eingabedaten *MINEQL+*

**Tabelle J.1:** Eingabeparameter in *MINEQL+*

$Cl^-$	$mol\ L^{-1}$	$2.93 \cdot 10^{-2}$
$NO_3^-$	$mol\ L^{-1}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$
$PO_4^{3-}$	$mol\ L^{-1}$	$2.30 \cdot 10^{-5}$
$SO_4^{2-}$	$mol\ L^{-1}$	$5.95 \cdot 10^{-3}$
$Ca^{2+}$	$mol\ L^{-1}$	$7.66 \cdot 10^{-3}$
$Mg^{2+}$	$mol\ L^{-1}$	$1.56 \cdot 10^{-3}$
$Na^+$	$mol\ L^{-1}$	$8.61 \cdot 10^{-3}$



# Anhang K

## Software *FAST*

### K.1 Modellierung

Die Korndiffusionsgleichung (Gl. K.1) und die Filterdiffusionsgleichung (Gl. K.4) werden numerisch gelöst mit den Rand- und Anfangsbedingungen Gl. K.2, K.3, K.5 und K.6.  $q$  ist die Beladung des Adsorbenskorns,  $t$  die Zeit,  $D_s$  der Oberflächendiffusionskoeffizient,  $r$  der Abstand vom Kornmittelpunkt,  $\varepsilon_B$  die Bettporosität,  $c$  die Konzentration in der Lösung,  $v_F$  die Filtergeschwindigkeit,  $z$  der Abstand vom Filteranfang,  $\rho_S$  die Dichte des Filterbettes und  $\bar{q}$  die durchschnittliche Beladung eines Korns.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{K.1})$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{K.2})$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=r_p} = \frac{k_F}{\rho_p D_s} \left[ c - \left( \frac{q_{r=r_p}}{K_F} \right)^{\frac{1}{n}} \right] \quad (\text{K.3})$$

$$\varepsilon_B \frac{\partial c}{\partial t} + v_F \frac{\partial c}{\partial z} + \rho_S \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (\text{K.4})$$

$$c(t = 0, z) = 0 \quad (\text{K.5})$$

$$c(t, z = 0) = c_0 \quad (\text{K.6})$$

## K.2 Eingabeparameter

**Tabelle K.1:** Eingabeparameter in *FAST* zur Bestimmung von  $D_s$

Masse GEH	$m$	$g$	0.2	
Korndichte	$\rho_P$	$kg\ m^{-3}$	747	
Korndurchmesser	$d_P$	$mm$	0.25	
Volumen der Lösung	$L$	$ml$	5000	
Zuflusskonzentration	$c_0$	$\mu g\ L^{-1}$	420	
Freundlich-Exponent	$n$	1	0.800	aus Isotherme 7
Freundlich-Konstante	$K_F$	$mg\ g^{-1}\ L^n\ \mu g^{-n}$	0.062	aus Isotherme 7
Filmdiff.-Koeff.	$k_F$	$m\ s^{-1}$	$5.8 \cdot 10^{-5}$	Gnielinski- Korrelation (Gl. L.1)
Oberflächendiff.-Koeff.	$D_s$	$m^2\ s^{-1}$	-	zu bestimmen

**Tabelle K.2:** Eingabeparameter in *FAST* zur Modellierung des Phosphatdurchbruchs

Masse GEH	$m$	$g$	5.4	
Schüttdichte	$\rho_B$	$kg\ m^{-3}$	585	
Korndichte	$\rho_P$	$kg\ m^{-3}$	747	
Korndurchmesser	$d_P$	$mm$	0.25	
Zuflusskonzentration	$c_0$	$\mu g\ L^{-1}$	711	
Durchfluss	$Q$	$ml\ min^{-1}$	20	
Freundlich-Exponent	$n$	1	0.800	aus Isotherme 7
Freundlich-Konstante	$K_F$	$mg\ g^{-1}\ L^n\ \mu g^{-n}$	0.062	aus Isotherme 7
Filmdiff.-Koeff.	$k_F$	$m\ s^{-1}$	$5.8 \cdot 10^{-5}$	Gnielinski- Korrelation (Gl. L.1)
Oberflächendiff.-Koeff.	$D_s$	$m^2\ s^{-1}$	$6 \cdot 10^{-15}$	aus Simulation

## Anhang L

### Gnielinski-Korrelation

Die Gnielinski-Korrelation erlaubt eine empirische Abschätzung des Filmdiffusionskoeffizienten  $k_F$  (Gl. L.1). Die Sherwood-Zahl für die Schüttung  $Sh_S$  wird aus der Sherwood-Zahl für den Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung  $Sh_E$  (Gl. L.3) und der Bettporosität  $\varepsilon_B$  berechnet (Gl. L.2). Die Sherwood-Zahlen für turbulente und laminare Strömung,  $Sh_{turb}$  (Gl. L.4) und  $Sh_{lam}$  (Gl. L.5), sind Funktionen der dimensionslosen Größen  $Re$  (Reynoldszahl, Gl. L.6) und  $Sc$  (Schmidt-Zahl, Gl. L.7). Der Diffusionskoeffizient  $D_L$  in Wasser ist eine Funktion von der Temperatur  $T$ , der dynamischen Viskosität des Wassers  $\eta$  und der molaren Masse des gelösten Stoffes  $M$  (Gl. L.8).

Für die Anwendung der Gnielinski-Korrelation müssen die beiden folgenden Bedingungen erfüllt sein:  $Re \cdot Sc > 500$  und  $Sc < 12000$ . Diese Bedingungen waren im vorliegenden Fall erfüllt ( $Re = 0.675$ ,  $Sc = 1062$ ).

$$k_F = Sh_S \cdot D_L \cdot d_P \quad (\text{L.1})$$

$$Sh_S = Sh_E \cdot (1 + 1.5 \cdot (1 - \varepsilon_B)) \quad (\text{L.2})$$

$$Sh_E = 2 + \sqrt{(Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2)} \quad (\text{L.3})$$

$$Sh_{turb} = \frac{0.037 \cdot Re^{0.8} \cdot Sc}{1 + 2.443 \cdot Re^{-0.1} \cdot (Sc^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (\text{L.4})$$

$$Sh_{lam} = 0.644 \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{2}} \quad (\text{L.5})$$

$$Re = \frac{d_P \cdot u}{\nu} \quad (\text{L.6})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_L} \quad (\text{L.7})$$

$$D_L = f(T, \eta, M) \quad (\text{L.8})$$





# Literaturverzeichnis

- [Baumgarten 2006] BAUMGARTEN, B.: *Arsenat- und Phosphatadsorption an  $\beta$ -FeOOH: Kinetik des Stofftransports und Modellierung von Festbettadsorbern*, Technische Universität Berlin, Projektarbeit, 2006 11
- [Beard u. a. 1990] BEARD, A. ; BÄRTGES, C. ; BECKER, H. ; KEISER, C. ; KIES, G. ; LOWIS, J. ; PRITZER, M.: *Das Wasser-Buch, Trinkwasser und Gesundheit*. Köln : Kiepenheuer & Witsch, 1990 1
- [Behrendt u. a. 1997] BEHRENDT, H. ; OPITZ, D. ; KLEIN, M.: Zielvorgaben für die Nährstoffbelastung von Spree und Havel aus gewässerökologischer Sicht. In: *Archives of Nature Conservation and Landscape Research* 35 (1997), S. 329–347 1
- [Berg u. a. 2006] BERG, U. ; DONNERT, D. ; WEIDLER, P. G. ; KASCHKA, E. ; KNOLL, G. ; NÜESCH, R.: Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater by Tobermorite-Seeded Crystallisation of Calcium Phosphate. In: *Water Science and Technology* 53 (2006), Nr. 3, S. 131–138 27
- [Crittenden u. a. 2005] CRITTENDEN, J. C. ; R., Trussel R. ; HAND, D. H. ; HOWE, K. J. ; TCHOBANOGLOUS, G.: *Water Treatment, Principles and Design*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2005 7, 8
- [Deutsches Institut für Normung e.V. 1994] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, DIN 32 645*. Berlin : Beuth Verlag GmbH, 1994 37
- [DrieHaus 1994] DRIEHAUS, W.: *Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 1994 12
- [Environmental Research Software 1998] ENVIRONMENTAL RESEARCH SOFTWARE: *MIN-EQL, Software zur Bestimmung von Lösungsgleichgewichten*. <http://www.mineql.com>, 1998 9
- [Ernst u. a. 2007] ERNST, M. ; SPERLICH, A. ; ZHENG, X. ; GAN, Y. ; HU, J. ; ZHAO, X. ; WANG, J. ; JEKEL, M.: An Integrated Wastewater Treatment and Reuse Concept for the Olympic Park 2008, Beijing. In: *Desalination* 202 (2007), S. 293–301 21

- [Genz 2005] GENZ, A.: *Entwicklung einer neuen Adsorptionstechnik zur Entfernung natürlicher Organika mit granuliertem Eisenhydroxid*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2005 6, 12
- [Genz u. a. 2004] GENZ, A. ; KORNMÜLLER, A. ; JEKEL, M.: Advanced Phosphorus Removal from Membrane Filtrates by Adsorption on Activated Aluminium Oxide and Granulated Ferric Hydroxide. In: *Water Research* 38 (2004), Nr. 16, S. 3523–3530 12, 25
- [Gottwald 2000] GOTTWALD, W.: *Statistik für Anwender - Die Praxis der instrumentellen Analytik*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000 37
- [Hand u. a. 1984] HAND, D. W. ; CRITTENDEN, J. C. ; THACKER, W. E.: Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption Systems. In: *Journal Of Environmental Engineering-Asce* 110 (1984), Nr. 2, S. 440–456 6
- [Kümmel und Worch 1990] KÜMMEL, R. ; WORCH, E.: *Adsorption aus wäßrigen Lösungen*. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990 5
- [Ludwig 2007] LUDWIG, T.: *Kupfer- und Zinkentfernung aus Niederschlagsabfluss von Dächern in einem Eisen-Korrosionssystem*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2007 44
- [Metzner 2007] METZNER, G.: *Phosphate aus Wasch- und Reinigungsmitteln im kommunalen Abwasser der Bundesrepublik Deutschland*. <http://www.gdch.de/strukturen/fg/wasch/had/phosphate.pdf>, 2007 1
- [Prohaska 2005] PROHASKA, T.: *Arbeitsunterlagen zu den VU, Chemisches Rechnen II, Berechnung von Kalibrationskurven*. Wien : Universität für Bodenkultur Wien, 2005 40
- [Roques 1996] ROQUES, H.: *Chemical Water Treatment, Principles and Practice*. New York, Weinheim, Cambridge : VCH Publishers, Inc., 1996 1
- [Schimmelpfennig und Sperlich 2007] SCHIMMELPFENNIG, S. ; SPERLICH, A.: *Fixed-bed Adsorption Simulation Tool (FAST) 2.0, Software zur Simulation von Durchbruchkurven*. 2007 6
- [Schulz 2006] SCHULZ, S.: *Untersuchungen zur Adsorption von Phosphat an granuliertem Eisenhydroxid (GEH): Einfluss von Silikat und Calcium*, Technische Universität Berlin, Diplomarbeit, 2006 5
- [Sonthaimer u. a. 1985] SONTHEIMER, H. ; FRICK, B. R. ; FETTIG, J. ; HÖRNER, G. ; HUBELE, C. ; ZIMMER, G.: *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. Karlsruhe : DVGW-Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, 1985 5
- [Sperlich u. a. 2005] SPERLICH, A. ; WERNER, A. ; GENZ, A. ; AMY, G. ; WORCH, E. ; JEKEL, M.: Breakthrough Behavior of Granular Ferric Hydroxide (GFH) Fixed-Bed Adsorption Filters: Modeling and Experimental Approaches. In: *Water Research* 39 (2005), Nr. 6, S. 1190–1198 7

- [Stumm 1992] STUMM, W.: *Chemistry of the Solid - Water Interface*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore : John Wiley & Sons, Inc., 1992 9, 25
- [Teermann 2000] TEERMANN, I.: *Untersuchungen zur Huminstoffadsorption an  $\beta$ -Eisen-oxidhydrat*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2000 12
- [Wasserchemische Gesellschaft 2004] WASSERCHEMISCHE GESELLSCHAFT: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung*. Berlin, Wien, Zürich : Wiley-VCH, 2004 35