

Untersuchungen zur Elimination von Phosphor aus phosphonathaltigen Industrieabwässern

Von der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte
Abhandlung

Vorgelegt von
Eduard Rott
geboren in Linejewka

Hauptberichterin: Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz
1. Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Rosenwinkel
2. Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jörg Metzger

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Dezember 2016

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der
Universität Stuttgart
2016

Kurzfassung

Diese Arbeit hat Untersuchungen möglicher Verfahren zur Elimination von Phosphor aus phosphonathaltigen Industrieabwässern in Laborversuchen mit Reinstwasser sowie Abwässern zum Gegenstand. Untersucht wurden die mengenmäßig wichtigsten und in der Industrie eingesetzten Phosphonate 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbon-säure (PBTC), 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP), Nitrilotris(methylenphosphonsäure) (NTMP), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). Phosphonate sind biologisch kaum abbaubar, unterliegen in Gewässern aber trotz ihrer Stabilität abiotischen Abbaumechanismen, sodass ein Beitrag an der Eutrophierung von Gewässern nicht ausgeschlossen werden kann. Phosphonate werden mit dem Eintrag der aus ökotoxi-kologischer Sicht bedenklichen Abbauprodukte *N*-(Phosphonomethyl)glycin (Glypho-sat) und Aminomethylphosphonsäure (AMPA) in die Umwelt und der Schwermetallre-mobilisierung in Verbindung gebracht. Ferner können sie die Phosphatfällung auf Klär-anlagen durch Komplexbildung negativ beeinflussen.

Phosphonathaltige Industrieabwässer können vereinfacht in zwei Gruppen eingeteilt werden: zum einen meist klare, organisch nur gering belastete Konzentrate mit einer in der Regel hohen Wasserhärte und charakteristisch hohen Anionenkonzentration, zum anderen organisch belastete Abwässer, beispielsweise aus industriellen Spülpro- zessen oder der Papier- und Textilindustrie. Für die Versuche wurden Membrankon- zentrat, Kühlwasser eines Kühlturms, Papiermaschinenabwasser, Bleichflottenabwas- ser eines Textilveredlers und Phosphonatproduktionsabwasser bezogen.

In Versuchen dieser Arbeit zur Elimination von Phosphonaten mittels Fällung/Flockung konnte aufgezeigt werden, dass die Adsorptionsaffinität von Polyphosphonaten an Ei- sen- und Aluminiumhydroxiden bei neutralem pH mit zunehmender Anzahl an C-P- Bindungen in Reinstwassermatrix signifikant abnimmt (HEDP > NTMP > EDTMP > DTPMP). Im Vergleich zu in mit Phosphonaten aufgestocktem Reinstwasser erfolgte in Konzentraten eine 80-prozentige Gesamt-P-Elimination bei ähnlichen bis wesentlich niedrigeren Flockungsmittelkonzentrationen bevorzugt bei pH 5,5–7,0 ($\beta = 4-8$); ($\beta =$ molares Verhältnis von der dosierten Metallkonzentration zur Konzentration des Ge- samtphosphors in der Rohprobe). Bei organisch belasteten Industrieabwässern erfolg- ten die Flockenbildung und die damit einhergehende Gesamt-P-Elimination (> 90 %)

aufgrund von Komplexbildung erst oberhalb einer bestimmten Flockungsmittelkonzentration, welche je nach Abwasser sehr stark variierte ($\beta = 0,6\text{--}86$). Abgesehen von Phosphonaten können demnach andere Substanzen im Abwasser (z. B. Lignin), die offensichtlich zur Komplexbildung fähig sind, den β -Wert maßgeblich erhöhen. Zur Entgegenwirkung dieses störenden Einflusses der Komplexbildung stellten sich bei organisch belasteten Abwässern pH-Werte $< 5,5$ als geeignet heraus. Bei vier von fünf untersuchten Abwässern ähnelten sich die für eine mindestens 80-prozentige Gesamt-P-Elimination erforderlichen β -Werte sowohl für Fe^{III} als auch für Al^{III} sehr. Die Tatsache, dass $\text{Al}(\text{OH})_3$ erst bei weitaus höheren pH-Werten (pH 4,3–4,8) ausfällt als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH 1,8–2,5), stellte sich zudem als erheblicher Nachteil für das Flockungsmittel Al^{III} heraus. Ferner stellte sich die Fällung mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ für Konzentrate als ein probates Mittel zur Gesamt-P-Elimination und gleichzeitigen Enthärtung heraus.

Es konnte gezeigt werden, dass die Abbaubarkeit von Phosphonaten in Reinstwasser durch UV/ Fe^{II} bei einem spezifischen Energieverbrauch von 6 kWh/m^3 mit steigender Anzahl an Phosphonogruppen sinkt (PBTC \gg HEDP $>$ NTMP) und maßgeblich vom pH-Wert abhängt. Für die Oxidation von Aminophosphonaten sind UV-Strahler mit wesentlich größeren Leistungen erforderlich. So empfiehlt sich das UV/ Fe^{II} -Verfahren vor allem für die Behandlung von Kühlabwässern, die stickstofffreie Phosphonate, wenig Trübstoffe, keine neben den Phosphonaten parallel vorliegenden Komplexbildner und eine möglichst niedrige CSB-Konzentration enthalten. Hohe Phosphonatkonzentrationen stellen keinen erheblichen Nachteil dar, da das Eisen im UV/ Fe^{II} -Verfahren katalytisch wirkt und somit unterstöchiometrisch zum Phosphonat dosiert werden kann. In einem Versuch dieser Arbeit konnte das dosierte Eisen bei der Anwendung auf Kühlabwasser durch eine unmittelbar im Anschluss an die einstündige Reaktionsphase durchgeführte pH-Neutralisation wieder ausfallen und das entstandene o-PO_4^{3-} dadurch als Fällschlamm aus dem Abwasser entfernt werden.

Mittels Fenton-Reagenz (ohne UV-Strahlung) konnten Polyphosphonate in Reinstwasser nur in vergleichsweise geringem Umfang abgebaut werden ($< 20\%$ Umsetzung zu o-PO_4^{3-}). PBTC wies dabei mit $< 50\%$ Umsetzung zu o-PO_4^{3-} die geringste Stabilität auf. Der effizienteste Abbau erfolgte in Reinstwasser in der Regel durch UV/ $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. So wurden beispielsweise 70–80 % des organisch gebundenen Phosphors in PBTC bei pH 3,5 zu o-PO_4^{3-} umgesetzt. Die Abbaubarkeit aller Phosphonate zu o-PO_4^{3-} bei pH 3,5 korrelierte sehr gut mit der Phosphonogruppenanzahl (in Klammern) jedes

Phosphonats: PBTC (1) >> HEDP (2) > NTMP (3) \approx EDTMP (4) > DTPMP (5).

In organisch belasteten Abwässern wurden in einer einstündigen Reaktionsphase maximal 40 % des organisch gebundenen Phosphors mittels (Photo-)Fenton-Reagenz (3 kWh/m³) zu o-PO₄³⁻ umgesetzt. Zudem hatte UV-Strahlung bei einem spezifischen Energieverbrauch von 3 kWh/m³ keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamt-P-Elimination in diesen Abwässern. Trotz der unvollständigen Umsetzung des organisch gebundenen Phosphors zu o-PO₄³⁻ trat oberhalb einer bestimmten Fe^{II}- und H₂O₂-Dosierkonzentration (Fe^{II}-H₂O₂-Massenverhältnis > 0,09; 25–50 % der stöchiometrisch erforderlichen H₂O₂-Konzentration) bei allen organisch belasteten Abwässern letztendlich eine nahezu vollständige Gesamt-P-Elimination ein. Die effizientesten Gesamt-P-Eliminationsraten wurden gemäß folgender Durchführung erzielt: Reaktion (pH 2,5) → Sedimentation (sauer) → Neutralisation des Überstands → Sedimentation (neutral). Für H₂O₂-haltige Teilstromabwässer aus Bleichprozessen der Textilindustrie erwies sich die Dosierung von Fe^{II} als probates Mittel zur Gesamt-P-Elimination. Abwässer mit einer hohen Carbonathärte eignen sich weniger für die Anwendung des Fenton-Verfahrens, da Carbonat und Hydrogencarbonat als Radikalfänger fungieren.

Für organisch belastete Abwässer empfehlen sich im Prinzip nur das Fällungs-/Flockungsverfahren mittels Fe^{III} und das Fenton-Verfahren. Das Fenton-Verfahren kann in der Hinsicht vorteilhaft gegenüber dem Fällungs-/Flockungsverfahren sein, da durch die Oxidation störender Komplexbildner im Abwasser im Einzelfall kleinere Eisenkonzentrationen möglich sein können. Gleichzeitig erfordern jedoch das Ansäuern, die H₂O₂-Dosierung und die Neutralisation Chemikalien, die im Fällungs-/Flockungsverfahren nicht notwendig sind. Der größere Aufwand des Fenton-Verfahrens zur Elimination von Phosphonaten aus Abwasser ist folglich eher dann zu betreiben, wenn der Aufschluss des Phosphonats und nicht lediglich die Elimination des Gesamt-P angestrebt wird.

Von einer Behandlung industrieller Teilstromabwässer mittels Mn^{II}/O₂ wird aufgrund der sehr hohen pH-Abhängigkeit, des ausbleibenden Abbaus der stickstofffreien Phosphonate zu o-PO₄³⁻, des beträchtlichen Zeitaufwands, des unvollständigen Abbaus der Aminophosphonate und der Empfindlichkeit gegenüber Störsubstanzen abgeraten.

Schlagwörter: Phosphonate, Abwasserbehandlung, Flockung, Photolyse, Fenton.

Abstract

This thesis involves investigations into potential methods for the elimination of phosphorus from industrial wastewaters containing phosphonates in lab-scale experiments with pure water and wastewater. The quantitatively most important and industrially used phosphonates 2-phosphono-1,2,4-butanetricarboxylic acid (PBTC), 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP), aminotris(methylenephosphonic acid) (NTMP), ethylenediamine tetra(methylenephosphonic acid) (EDTMP) and diethylenetriamine penta(methylenephosphonic acid) (DTPMP) were examined. Phosphonates are very stable against biological mineralization and are subject to abiotic mechanisms of degradation despite their persistence. Therefore, a contribution to eutrophication of waters cannot be excluded. Phosphonates are associated with the release of the presumably toxic degradation products *N*-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) and aminomethylphosphonic acid (AMPA) as well as the remobilization of heavy metals. Furthermore, they can interfere with the phosphate precipitation in wastewater treatment plants due to complex formation.

In a simplified manner, industrial wastewaters containing phosphonates can be differentiated into two groups. On the one hand, there are mostly clear, organically low contaminated concentrates with a high water hardness and characteristically high anion concentrations. On the other hand, there are organically polluted wastewaters, for instance, from industrial rinsing processes or the paper and textile industry. For the experiments, the following wastewaters were obtained: membrane concentrate, cooling water of a cooling tower, paper machine wastewater, bleaching liquor of a textile finisher and phosphonate production wastewater.

In experiments of this thesis regarding the elimination of phosphonates with the precipitation/flocculation method, it was shown that the affinity of polyphosphonates to adsorb onto iron and aluminum hydroxides at neutral pH in pure water matrix significantly decreased with increasing numbers of C-P bonds (HEDP > NTMP > EDTMP > DTPMP). Compared to pure water spiked with phosphonates, in concentrates an 80 % total P elimination occurred with similar or partially even lower flocculent concentrations preferably at pH 5.5–7.0 ($\beta = 4\text{--}8$); ($\beta = \text{molar ratio of dosed metal concentration to total phosphorus concentration in the raw sample}$). Due to complex formation, in

organically polluted wastewaters the formation of flocks and its related total P elimination of > 90 % occurred only above a certain flocculent concentration, which varied strongly depending on the wastewater type ($\beta = 0.6\text{--}86$). Apart from phosphonates, other substances in the wastewater (e. g. lignin), which are obviously capable of complex formation, can increase the β value significantly. In order to avoid this influence of complexation, in organically polluted wastewaters pH values < 5.5 turned out to be appropriate. Four out of five wastewaters required a β value essential for a minimum of 80 % total P elimination that was similar for Fe^{III} and Al^{III} . The fact that $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitates at significantly higher pH values (pH 4.3–4.8) than $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH 1.8–2.5) turned out to be a substantial disadvantage for the flocculent Al^{III} . Furthermore, precipitation by means of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ turned out to be an effective method for concentrates in order to eliminate the total P and the water hardness.

It could be shown that the degradability of phosphonates by UV/ Fe^{II} in pure water with a specific energy consumption of 6 kWh/m³ decreased with an increasing number of C-P bonds (PBTC >> HEDP > NTMP) and crucially depended on the pH. For the oxidation of aminophosphonates, UV lamps of essentially higher powers are required. Thus, the UV/ Fe^{II} method is recommended in particular for the treatment of cooling wastewaters that contain nitrogen free phosphonates, only little turbidity, no complexing agents in parallel to the phosphonates and a low COD concentration. High phosphonate concentrations do not pose a significant disadvantage, since the iron is catalytically active in the UV/ Fe^{II} process and can thus be dosed substoichiometrically to the phosphonate. In one experiment of this thesis, Fe^{II} dosed to cooling wastewater could be precipitated by means of a pH neutralization subsequent to the reaction phase of 1 hour. That was related with a separation of the formed o-PO_4^{3-} from the wastewater via the precipitated sludge.

By means of Fenton reagent (without UV radiation) the degradation of polyphosphonates was relatively weak (< 20 % transformation to o-PO_4^{3-}) in pure water. PBTC exhibited the lowest stability here (maximum 50 % transformation to o-PO_4^{3-}). The most efficient degradation normally occurred in pure water by means of UV/ Fe^{II} / H_2O_2 . For example, at pH 3.5 PBTC was converted to o-PO_4^{3-} at a rate of 70–80 %. At pH 3.5, there was a good correlation between the degradability of the phosphonates to o-PO_4^{3-} with the number of phosphonate groups (in brackets) of each phosphonate: PBTC (1) >> HEDP (2) > NTMP (3) \approx EDTMP (4) > DTPMP (5).

In organically polluted wastewaters, a maximum of 40 % of organically bound phosphorus was converted to $o\text{-PO}_4^{3-}$ by means of $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ reagent (3 kWh/m^3) in a one hour lasting reaction phase. In addition, UV radiation with a specific energy consumption of 3 kWh/m^3 had no significant influence on the total P elimination in these wastewaters. Despite the incomplete transformation of organically bound phosphorus to $o\text{-PO}_4^{3-}$, above a certain Fe^{II} and H_2O_2 dosage concentration ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-mass ratio} > 0.09$, 25–50 % of the stoichiometrically required H_2O_2 concentration) in all organically polluted wastewaters an almost total elimination of total P occurred. Most efficient total P elimination rates were achieved in accordance with the following procedure: reaction (pH 2.5) → sedimentation (acidic) → neutralization of the supernatant → sedimentation (neutral). For H_2O_2 containing partial flow wastewaters of the bleaching processes of the textile industry, the simple dosage of Fe^{II} turned out to be an appropriate method achieving a total P elimination. Wastewaters with high hydrogen carbonate concentrations are less suitable for the application of the Fenton method since hydrogen carbonate functions as a radical scavenger.

For organically polluted wastewaters, only both the precipitation/flocculation method with Fe^{III} and the Fenton method can be recommended. When the Fenton method is applied, smaller iron dosage concentrations compared to the precipitation/flocculation method can occur when interfering complexing agents in the wastewater are oxidized. Simultaneously, due to the acidification, the H_2O_2 dosage and the neutralization, chemicals have to be dosed which are not needed in the precipitation/flocculation method. The higher effort required when using the Fenton method for the elimination of phosphonates from wastewater is thus only reasonable when the total oxidation of the phosphonate and not merely the total P elimination is desired.

It is not recommended to use the method of $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{O}_2$ for the treatment of industrial partial flow wastewaters due to the high pH dependency, the absence of the degradation of nitrogen free phosphonates to $o\text{-PO}_4^{3-}$, the substantial time requirement, the incomplete degradation of aminophosphonates and its susceptibility to interfering substances.

Keywords: Phosphonates, wastewater treatment, flocculation, photolysis, Fenton.