

**Phosphorus Elimination and Recovery from Wastewater with Reusable
Nanocomposite Magnetic Particles
(Elimination und Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser mit Hilfe
wiederverwendbarer Nanokomposit-Magnetpartikel)**

Dr. Asya Drenkova-Tuhtan, Universität Stuttgart, Bandtäle 2, Stuttgart/D

Einleitung

Phosphor (P) ist ein grundlegender Baustein allen Lebens auf der Erde und als chemisches Element unersetzbar für die vitalen Prozesse aller bekannten Lebensformen. Somit hat P als einer der Hauptnährstoffe auch gleichzeitig einen hohen globalen Stellenwert für die Nahrungsmittelproduktion. Nicht metabolisierter P wird von Menschen ausgeschieden und gelangt so in das kommunale Abwasser. Da Phosphor für phototrophe Organismen oft der wachstumslimitierende Faktor ist, muss er in der Regel aus dem Abwasser entfernt werden, um eine übermäßige Biomasseproduktion und damit Eutrophierungsprobleme wie z. B. Sauerstoffmangelzustände in Gewässern zu vermeiden. In Einzelfällen können sich sogar P-Konzentrationen im Spurenbereich ($\mu\text{g/L}$) nachteilig auf die aquatische Umwelt auswirken. Auf der anderen Seite sind Phosphaterze, die zur Produktion moderner Mineraldünger intensiv ausgebeutet werden, eine endliche Ressource. Obwohl die globalen Rohphosphatreserven theoretisch noch für Jahrzehnte oder sogar Jahrhunderte ausreichen, ist deren reale und lokale Verfügbarkeit von vielen Faktoren abhängig. Ungeachtet dessen besteht ein genereller Konsens, dass die Kosten für den Abbau von phosphathaltigem Gestein und die Herstellung von schadstofffreien Phosphorprodukten zukünftig ansteigen werden. Darüber hinaus konzentriert sich das Eigentum an Rohphosphatreserven auf sehr wenige Staaten, wodurch eine starke wirtschaftliche und handelspolitische Abhängigkeit derjenigen Staaten entsteht, die über keine eigenen Ressourcen verfügen. Aus all diesen Gründen besteht das Erfordernis, Technologien und nationale Strategien zur P-Rückgewinnung aus phosphorreichen Sekundärressourcen zu entwickeln.

In vorliegender Dissertation wurde eine Technologie entwickelt, die gelösten Phosphor mittels selektiver und reversibler Sorption aus Abwasser entfernt und einer Rückgewinnung zugänglich macht (s. Abbildung 1). Zum Einsatz kommen superparamagnetische Komposit-Trägerteilchen (Größe: 5 bis 25 μm) [1, 2], auf welche ein speziell entwickeltes Adsorbens-Material aufgebracht ist [3, 4]. Nach erfolgter P-Adsorption werden diese Komposit-Mikrosorbentien magnetisch vom Abwasser abgetrennt, in einer alkalischen Lösung regeneriert und anschließend wiederverwendet. In der Regenerationslösung findet eine P-Desorption und P-Anreicherung statt. Diese phosphatreiche Lösung steht für eine Anschlussverwendung zur Verfügung, beispielsweise zur Erzeugung von mineralischen Fällungsprodukten wie dem

düngewirksamen Struvit. Neben der Möglichkeit, mit dieser Technologie hohe Phosphorgehalte einer Rückgewinnung zugänglich zu machen, besteht ein weiterer wesentlicher Nutzen darin, Phosphor bis zu äußerst niedrigen Konzentrationen von $< 5 \mu\text{g/L PO}_4\text{-P}$ und $< 50 \mu\text{g/L P}_{\text{gesamt}}$ zu entfernen, wodurch ein Eutrophierungsrisiko in Gewässern nahezu ausgeschlossen wird. Damit stellt die hier vorgeschlagene Technologie, insbesondere in ihrer Doppelfunktion, eine überlegene Alternative zu den herkömmlichen Phosphoreliminationsverfahren in der Abwasserbehandlung dar.

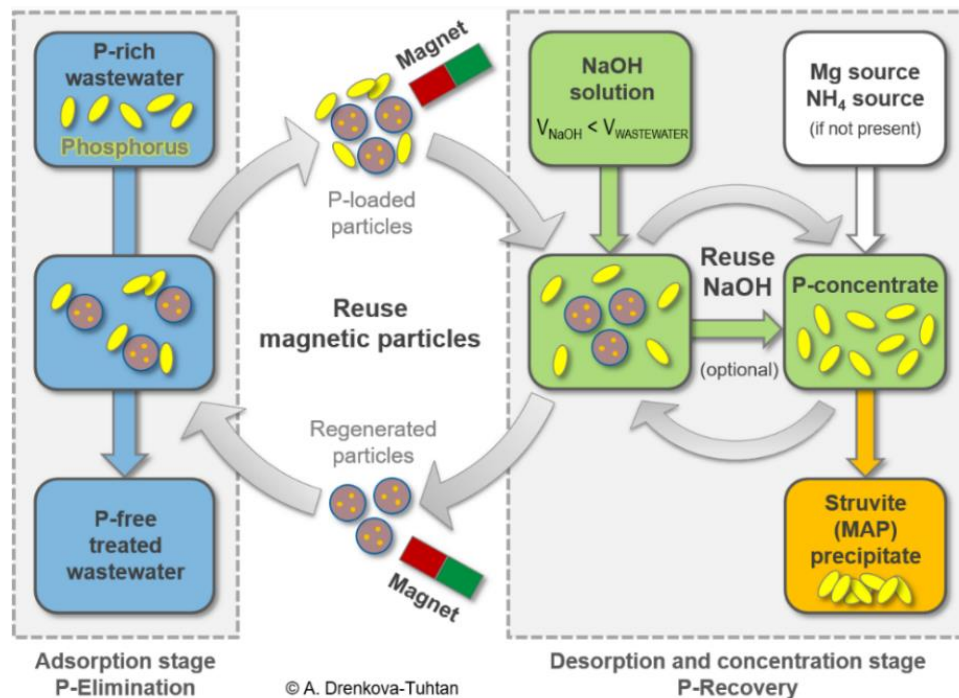


Abbildung 1 Verfahrenskonzept zur Elimination und Rückgewinnung von Phosphor mit Hilfe magnetisch abtrennbarer Mikrosorbentien-Partikel

Ergebnisse

Eine immense Anzahl an natürlichen und technischen Materialien wird in der Literatur als Phosphat-Adsorbentien genannt. Durch die Aufbringung eines solchen Adsorbens auf magnetische Trägerpartikel wird eine Abtrennung mittels Magnetabscheidern sowie eine anschließende Regeneration und Wiederverwendung ermöglicht. Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei unterschiedliche Materialgruppen als potentielle Beschichtungen für die magnetischen Träger identifiziert und in zeitlicher Abfolge synthetisiert, nämlich sogenannte layered (geschichtete) double hydroxides (LDH) und non-layered (nicht geschichtete) Metallhydroxid-Präzipitate. Zunächst wurden 4 LDH-Varianten (MgAl, MgAlZr, MgFe und MgFeZr), die häufig als selektive Ionenaustauscher für Phosphat beschrieben werden, hergestellt und getestet [1, 2]. Anschließend wurden durch systematische Variation verschiedener mehrwertiger Metalle (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+}) und deren Fällung 13 unterschiedliche Metallhydroxid-Typen synthetisiert [3]. Um das leistungsstärkste Adsorbens zu identifizieren, wurden mit Hilfe von Laborversuchen und anschließender multikriterieller Auswertung die Vertreter beider

Materialgruppen eingehend auf Selektivität gegenüber Phosphat, Adsorptions- und Desorptionskapazität und Stabilität untersucht. Das adsorbierte Phosphat konnte zu über 90 % in einer alkalischen Lösung aus NaOH oder NaOH plus NaCl desorbiert werden. Schließlich wurden für die Funktionalisierung der magnetischen Trägerpartikel die leistungsstärksten Materialien ausgewählt. In der LDH-Gruppe waren dies Adsorbentien auf MgFeZr-Basis und in der non-layered Metallhydroxid-Gruppe Adsorbentien auf ZnFeZr-Basis. Beide Typen von Adsorbentien konnten erfolgreich auf magnetischen Trägerpartikel (MP) aufgebracht werden und bildeten so die Komposit-Mikrosorbentien der 1.Generation MgFeZr @ MP [1, 2] bzw. der 2.Generation ZnFeZr @ MP [3, 4].

In Vorversuchen im Labormaßstab wurden die synthetisierten Verbundwerkstoffe zunächst in Phosphat-aufgestocktem kommunalem Abwasser (Kläranlagenablauf) getestet, um die Prozessparameter zu optimieren. Die Auswirkungen von Kontaktzeit, pH-Wert, Temperatur, Adsorbentienkonzentration, Phosphatkonzentration und konkurrierenden Anionen des Abwassers wurden untersucht, um die Prozessvariablen anzupassen sowie Adsorptionsisothermen und Kinetikkurven zu entwickeln. Im Falle beider Typen von Adsorbentien zeigten die Daten die beste Übereinstimmung mit dem kinetischen Reaktionsmodell pseudo-zweiter Ordnung, was bedeutet, dass die Chemisorption bei der Phosphat-Adsorption dominiert. Für das Material der 1.Generation wurden in mit Phosphat aufgestocktem kommunalem Abwasser (~10 mg/L PO₄-P) folgende, optimale Adsorptionsparameter identifiziert: 0,4 g/L MgFeZr-Adsorbens, Kontaktzeit 1 h, pH 4,5 (~20°C). Die Desorption wurde über eine Zeitspanne von 30 min in einer Regenerationslösung bestehend aus 1M NaOH plus 1M NaCl durchgeführt [1, 2]. Da eine hohe Adsorptionseffizienz nur bei pH < 5 erreicht werden konnte, was zu einem sauren Abwassermedium und entsprechendem Chemikalienbedarf führte, wurden die Forschungsansätze erweitert. Es galt nun, ein Material zu entwickeln, das Phosphat bei neutralem pH-Wert sowie schneller adsorbiert und in einer geeigneten Regenerationslösung, idealerweise ohne NaCl Zusatz, desorbiert. So wurden für das Material der 2.Generation folgende, gegenüber der 1.Generation verbesserte Adsorptionsparameter identifiziert: 1,0 g/L ZnFeZr-Adsorbens, Kontaktzeit 20 min, pH 7 (~20°C). Die Desorption wurde über eine Zeitspanne von 20 min in einer Regenerationslösung, nun lediglich bestehend aus 1M NaOH, durchgeführt [3].

Weitere Versuche im Labormaßstab mit Phosphat-aufgestocktem kommunalem Abwasser folgten, um die Wiederverwendbarkeit der Partikel zu demonstrieren. Laborexperimente mit Komposit-Mikrosorbentien der 2.Generation (ZnFeZr @ MP) bewiesen deren erfolgreiche Wiederverwendbarkeit und Stabilität in 60 aufeinanderfolgenden Adsorptions-/Desorptionszyklen [5] bei sogar höherer Beladung des ZnFeZr-Adsorbens (10 bis 50 mg-P/g) im Vergleich zum MgFeZr-Adsorbens (18 bis 24 mg-P/g-LDH). Unter optimalen Versuchsbedingungen konnte ein Gesamtwirkungsgrad der P-Elimination / P-Rückgewinnung von > 90 % erreicht werden. Aufgrund des überlegenen Verhaltens der Komposit-Mikrosorbentien der 2.Generation (ZnFeZr @ MP) wurde deren Potenzial in weiteren Abwassermatrizes getestet [6]. Die möglichen Einflussfaktoren der Matrizes auf die Leistung der P-Elimination

bzw. -rückgewinnung wurden durch deren unterschiedliche Zusammensetzung hinsichtlich P-Konzentration (5 bis 470 mg-P/L), konkurrierende Ionen und sorptionshemmende Bestandteile untersucht. Hierzu wurden die folgenden fünf Matrices im Labormaßstab über mehrere Adsorptions-/Desorptionszyklen behandelt: (i) Prozesswasser aus einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage mit hohem Cl- Gehalt; (ii) Faulschlammfiltrat mit hohem HCO_3^- bzw. NH_4^+ Gehalt; (iii) Filtrat aus saurer Schlammлаugung mit hohen Gehalten an $\text{PO}_4\text{-P}$, SO_4^{2-} , NH_4^+ , CSB und TSS; (iv) Ablauf eines UASB Reaktors mit hohem CSB; (v) Abfluss eines CSTR Reaktors mit hohen Gehalten an HCO_3^- , NH_4^+ , CSB und TSS. Es konnte festgestellt werden, dass die Leistung der Mikrosorbentien zwar sehr matrixspezifisch war, jedoch konnte generell eine gute Behandlungseffizienz in allen Matrices erreicht werden, indem die Konzentration an Partikeln und die Prozessparameter an die jeweilige Matrix angepasst wurden. Damit wurde das hohe Anwendungspotential der Technologie nachgewiesen.

Des Weiteren wurden höherskalige Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt, um den Nachweis der Anwendbarkeit der Technologie in der Praxis zu führen [5]. Hierzu wurden die leistungsstärkeren Mikrosorbentien der 2.Generation sowie eine 2-stufige Magnetseparation (Trommelmagnetseparator und ein nachgeschalteter Hochgradienten Magnetseparator HGMS) eingesetzt, wodurch ein Abscheidegrad der Komposit-Partikel von > 99 % erreicht wurde (s. Abbildung 2). In diesem Versuch wurden 1,5 m³ Abwasser über 20 Zyklen behandelt und es konnten hohe P-Adsorptions- bzw. P-Desorptionsleistungen (~90%) erreicht werden. Die P-Konzentration in der Regenerationslösung (NaOH) wurde durch ihre Wiederverwendung stetig erhöht. Nach 20 Zyklen wurde in der Regenerationslösung eine 38 fache P-Anreicherung (~380 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$) im Vergleich zur initialen Konzentration im Abwasser (10 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$) erreicht.

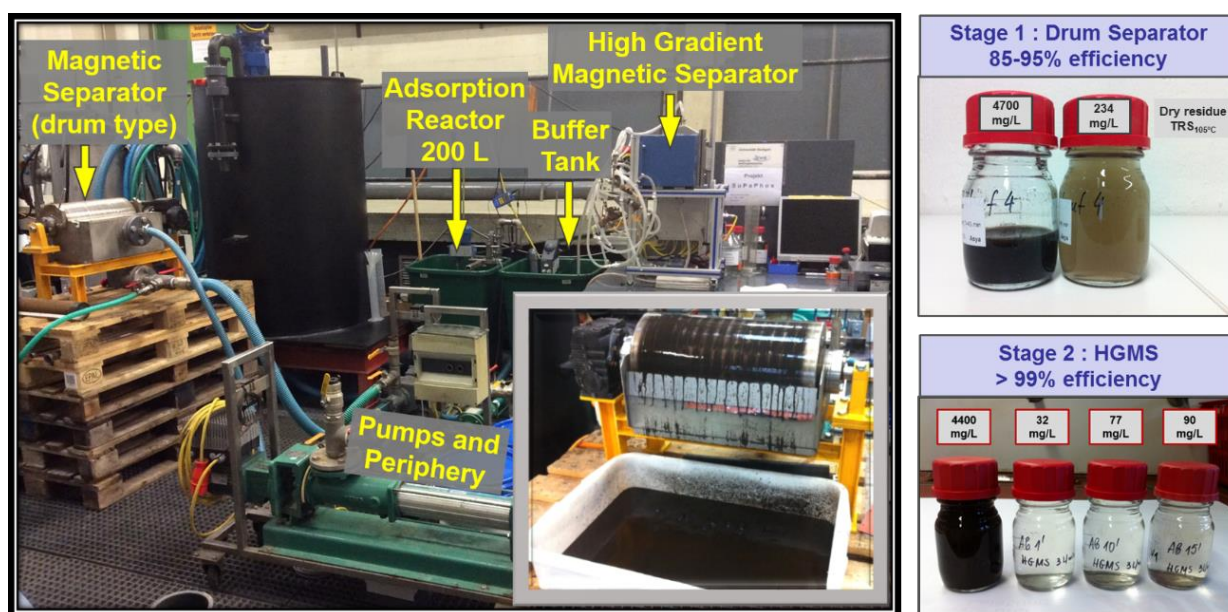


Abbildung 2 Versuchsaufbau zur Elimination und Rückgewinnung von Phosphor mittels magnetischer Mikrosorbentien im Technikumsmaßstab [5]

Das Versuchsprogramm wurde um die Fragestellung erweitert, inwieweit die Technologie geeignet ist, zu einer vermehrten P-Elimination in Kläranlagenabläufen beizutragen. Ziel war es, neben den grundsätzlichen P-Sorptionseigenschaften auch gleichzeitig die Fähigkeit der Partikel zu testen, Phosphor in niedrigen Konzentrationen (0,08 bis 1,9 mg/L P_{gesamt}) aus dem Medium zu entfernen. Dies erschien vor allem wegen der zukünftigen, verschärften Anforderungen an P_{gesamt} Ablaufkonzentrationen vieler Kläranlagen interessant. Es wurden 55 Zyklen gefahren [7]. Die hellblauen Balken in Abbildung 3 repräsentieren den gelösten Ortho-Phosphatanteil ($\text{PO}_4\text{-P}$), der dunkelblaue Anteil die unreaktive ΔP Fraktion, die nicht durch die klassische chemische Fällung entfernt werden kann. Sie addieren sich zur Gesamtphosphorkonzentration P_{gesamt} ($P_{\text{tot,out}}$) nach der Behandlung mit den magnetischen Partikeln. Verbleibende Restkonzentrationen von $< 0,05$ mg/L P_{gesamt} bzw. $< 0,005$ mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ im behandelten Abwasser (s. Abbildung 3, blaue Balken), welche mit konventionellen Phosphoreliminationsverfahren nicht erreichbar sind, zeigten eindrucksvoll das hohe Potenzial der Technologie für einen gleichzeitigen Einsatz als finaler Reinigungsschritt.

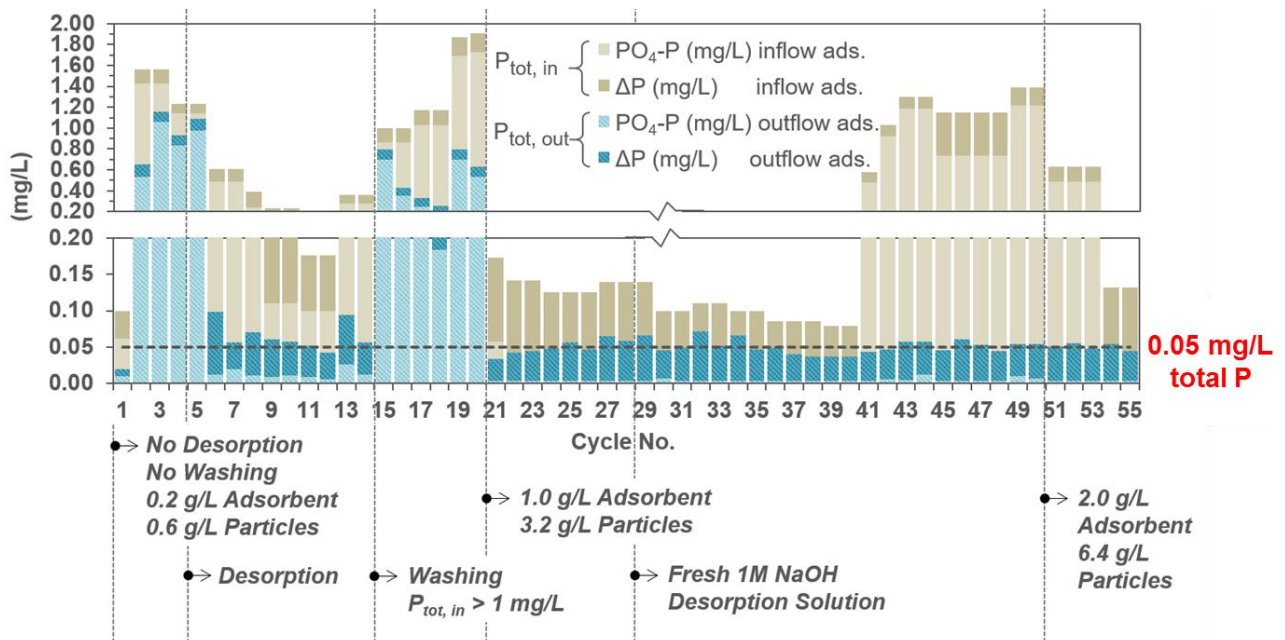


Abbildung 3 Weitergehende Phosphorelimination der Fraktionen $\text{PO}_4\text{-P}$ und $\Delta\text{P} = P_{\text{gesamt}} - \text{PO}_4\text{-P}$ aus kommunalem Kläranlagenablauf mittels des zyklischen Einsatzes der magnetischen Mikrosorbentien [7]

Als letzte Stufe des P-Rückgewinnungsprozesses konnte für alle P-angereicherten Medien, d. h. für die Regenerationslösung der Versuche im Technikumsmaßstab sowie für sämtliche Eluate aus den Laborversuchen, die erfolgreiche Fällung von Struvit bzw. struvitähnlichen Mineralen gezeigt werden (s. Beispiel in Abbildung 4). Folglich können aus den Ausgangsmaterialien Düngemittelprodukte hergestellt werden.

Trotz der hohen Gesamteffizienz der P-Elimination / P-Rückgewinnung zeigten sich bei den Versuchen im Technikumsmaßstab Probleme mit der Partikelstabilität. Einige der in den Adsorbentien-Materialien als Bestandteile enthaltenen Metalle konnten sowohl im

behandelten Abwasser als auch in der Regenerationslösung nachgewiesen werden. Diesbezüglich werden derzeit weitere Ansätze zur Optimierung der Materialsynthese geprüft. Abschließend ist festzustellen, dass zum einen eine gute Stabilität der Partikel und zum anderen eine hocheffiziente Magnetabscheidung zur Vermeidung von Partikelverlusten wesentliche Grundvoraussetzungen sind, damit die vorgeschlagene Technologie zukünftig eine großtechnische Anwendung erfahren kann.

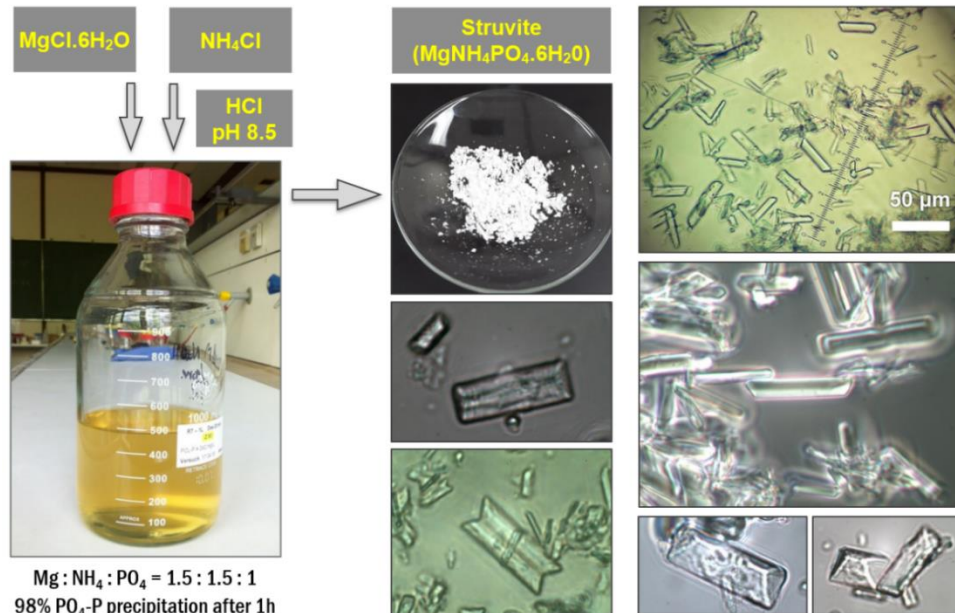


Abbildung 4 Mikroskopische Aufnahmen der Struvitkristalle, die aus der gewonnenen P-angereicherten Lösung nach 20 Zyklen im Technikumsmaßstab ausgefällt wurden [5]

Literatur

- [1] K. Mandel, A. Drenkova-Tuhtan, F. Hutter, C. Gellermann, H. Steinmetz, G. Sextl, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1(5), 1840–1848. DOI: [10.1039/c2ta00571a](https://doi.org/10.1039/c2ta00571a)
- [2] A. Drenkova-Tuhtan, K. Mandel, A. Paulus, C. Meyer, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, M. Franzreb, H. Steinmetz, *Water Res.* **2013**, 47(15), 5670–5677. DOI: [10.1016/j.watres.2013.06.039](https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.039)
- [3] A. Drenkova-Tuhtan, M. Schneider, K. Mandel, C. Meyer, C. Gellermann, G. Sextl, H. Steinmetz, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, 488, 145–153. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2015.10.017](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.017)
- [4] M. Schneider, A. Drenkova-Tuhtan, W. Szczerba, C. Gellermann, C. Meyer, H. Steinmetz, K. Mandel, G. Sextl, *Environ. Sci.: Nano.* **2017**, 4(1), 180–190. DOI: [10.1039/c6en00507a](https://doi.org/10.1039/c6en00507a)
- [5] A. Drenkova-Tuhtan, M. Schneider, M. Franzreb, C. Meyer, C. Gellermann, G. Sextl, K. Mandel, H. Steinmetz, *Water Res.* **2017**, 109, 77–87. DOI: [10.1016/j.watres.2016.11.039](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.039)
- [6] E. Rott, M. Nouri, C. Meyer, R. Minke, M. Schneider, K. Mandel, A. Drenkova-Tuhtan, *Water Res.* **2018**, 145, 608–617. DOI: [10.1016/j.watres.2018.08.067](https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.067)
- [7] A. Drenkova-Tuhtan, C. Meyer, M. Schneider, M. Franzreb, C. Gellermann, K. Mandel, H. Steinmetz, *Proceed. Water Env. Federation.* **2017**, 169–181. DOI: [10.2175/193864717821494169](https://doi.org/10.2175/193864717821494169)