

**Kurzfassung des
Abschlussberichts**
an die
WILLY-HAGER-STIFTUNG
zum Projekt

**Entwicklung von technischen Verfahren
zur Elimination von Phosphonaten
unter Berücksichtigung
der spezifischen Abwassermatrix**

Laufzeit des Projekts: Februar 2012 – September 2014

Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. Eduard Rott

Projektleitung: Dipl.-Ing. Ralf Minke, AOR

Universität Stuttgart

Institut für Siedlungswasserbau,

Wassergüte- und Abfallwirtschaft



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
1 Einleitung	3
2 Generelles zu Phosphonaten.....	5
3 Datenerhebung/Untersuchte Abwässer	6
4 Eliminationsversuche im Labormaßstab	9
4.1.1 Mn^{2+}/O_2	9
4.1.2 Eisenkatalysierte photochemische Oxidation (UV/Fe(II)).....	9
4.1.3 Photo-Fenton (UV/Fe(II)/H ₂ O ₂).....	10
4.1.4 Flockung (FeCl ₃ und Al ₂ (SO ₄) ₃)	16
4.1.5 Flockung (Ca(OH) ₂)	17
5 Zusammenfassung	20
6 Literatur	24

1 Einleitung

Die EG-Wasserrahmenrichtlinie hat zum Ziel, einen guten ökologischen und chemischen Zustand für die Oberflächengewässer zu erreichen. Ein wesentlicher Schwerpunkt liegt dabei auf den Nährstoffeinträgen. Insbesondere die Einträge an pflanzenverfügbarem Phosphor stehen dabei im Vordergrund. Die wassergütemwirtschaftlichen Ziele können nicht alleine mit Maßnahmen in der kommunalen Siedlungswasserwirtschaft erreicht werden, sofern die Kläranlagen nicht flächendeckend mit weitergehenden Reinigungsverfahren wie z. B. Flockungsfiltration ausgerüstet werden.

Neben der Landwirtschaft als kausaler Quelle für diffuse Einträge an Phosphor gilt es auch, industrielle Einleitungen zu betrachten, mit dem Ziel, eine volkswirtschaftlich optimale und verursachergerechte Maßnahmenkombination zur Minderung der Einträge zu finden. Industrielle Einleitungen müssen dabei differenziert betrachtet werden. Indirekteinleitungen in kommunale Kläranlagen mit schwer oder nur teilweise abbaubaren bzw. eliminierbaren Phosphorverbindungen können die Phosphorablaufkonzentration (P_{ges}) der kommunalen Kläranlagen erheblich erhöhen, da den Betreibern keine Möglichkeit zur Einflussnahme in Bezug auf diesen Anteil verbleibt. Je nach spezifischer Situation kann der P_{ges} -Ablaufwert in Bereichen zwischen wenigen $\mu\text{g P/l}$ und mehreren mg P/l erhöht werden.

Bei Direkteinleitungen ist die Branche bzw. der spezifisch gültige Anhang zur Abwasserverordnung für die rechtliche Bewertung maßgeblich. Je nach Branche gibt es in Abhängigkeit vom Einsatz von organischen Phosphorverbindungen strengere oder weniger strenge Anforderungen an die P_{ges} -Ablaufkonzentration.

Als interessante Stoffgruppe sind in diesem Zusammenhang insbesondere die Phosphonate aufzuführen. Diese werden in relativ hohen und stetig steigenden Mengen in einer Vielzahl von unterschiedlichen industriellen Anwendungen eingesetzt. Phosphonate können anstelle der umstrittenen Komplexbildner EDTA und NTA verwendet werden. Ein Eutrophierungspotential wird nur von wenigen Autoren beschrieben, obgleich die im Gewässer mutmaßlich dominierenden Abbaumechanismen eine zumindest teilweise Mineralisierung zu $\text{o-PO}_4\text{-P}$ nahe legen. Des Weiteren ist belegt, dass durch die Mineralisierung von Phosphonaten Aminomethylphosphonsäure (AMPA) und somit eine zusätzliche Beeinträchtigung von Oberflächengewässern entstehen kann, zumindest in Hinblick auf ihre Nutzbarkeit als Trinkwasserressource.

Politisch wird den Phosphonaten in Zusammenhang mit Eutrophierung bislang nur wenig Bedeutung beigemessen, was mutmaßlich auch daran liegt, dass kommunale Kläranlagen über den Parameter Gesamt-Phosphor (P_{ges}) überwacht werden und keine detaillierte Betrachtung der Zusammensetzung der Phosphorablaufwerte erforderlich war. Demnach würden hohe Konzentrationen an Phosphonaten nicht auffällig werden. Angesichts der aktuellen Debatte bezüglich der Elimination von „Spurenstoffen“ in kommunalen Kläranlagen erscheint es ebenfalls von Bedeutung, sich näher mit den Phosphonaten zu befassen, da Metabolite der Phosphonate in diese Kategorie eingestuft werden können.

Aus den genannten Gründen erscheint es möglich und wahrscheinlich, dass sich die politische Einschätzung von Emissionen von phosphororganischen Verbindungen schon kurzfristig ändern könnte. Dementsprechend könnten Indirekt- und Direkteinleitungen von phosphororganischen Verbindungen, darunter auch den mengenmäßig relevanten Phosphonaten, mehr Beachtung finden und daraus die Notwendigkeit für geeignete Verfahren zur möglichst vollständigen Mineralisierung erwachsen.

Bislang ist allerdings noch kein technisches Verfahren zur gezielten Mineralisierung von Phosphonaten etabliert. Basierend auf den im Gewässer mutmaßlich dominierenden Abbau-mechanismen sollten mit dem vorliegenden Vorhaben die technischen Grundlagen zur Elimination von Phosphonaten unter Berücksichtigung der Abwassermatrix erarbeitet werden.

In einer Datenerhebung wurden die von den teilnehmenden Firmen bezogenen Abwasserproben auf für die Phosphonat-Elimination wichtige Parameter hin untersucht. Diese Abwasserproben dienten auch den Untersuchungen zur Phosphonat-Elimination aus realem Abwasser.

Folgende vier Verfahren zur Elimination von Phosphonaten sollten untersucht werden:

- Katalytischer Abbau mit Mn^{2+} und O_2
- Eisenkatalysierter photochemischer Abbau mit UV-Licht
- Photo-Fenton-Reaktion
- Flockung mit Metallsalzen

Unter Einsatz verschiedener pH-Werte, unterschiedlicher Dosierkonzentrationen, Dosierverhältnissen und Einwirkzeiten sollten zunächst in Reinstwasserversuchen die Verfahren aufgezeigt werden, die bei einer entsprechenden Abwasserbehandlung hohe Erfolgsaussichten zur Elimination der Phosphonate PBTC, HEDP, NTMP, EDTMP und DTPMP versprechen. In anschließenden Versuchen wurden reale Abwässer mit Fokus auf die P- bzw. Phosphonat-Elimination mit erfolgversprechenden Verfahren im Labormaßstab behandelt.

2 Generelles zu Phosphonaten

Phosphonsäuren und ihre Salze, die Phosphonate, zeichnen sich durch ihre persistenten C-P-Bindungen aus (GLEDHILL UND FEIJTEL, 1992). Es existieren verschiedene Formen solcher Verbindungen, die unterschiedliche Mengen an C-P-Bindungen (Phosphonsäuregruppen) je Molekül aufweisen. Phosphonsäuren werden überwiegend als Komplexbildner eingesetzt und haben größtenteils über die letzten Jahre die als umweltkritisch angesehenen Verbindungen EDTA und NTA substituiert.

Phosphonate gehören zu den Komplexbildnern mit dem sogenannten „Threshold-Effekt“, was sie wesentlich von Aminocarbonsäuren, wie z. B. EDTA, unterscheidet. Substanzen mit „Threshold-Effekt“ sind in unterstöchiometrischen Konzentrationen wirksam und stören die Ausfällung von härtebildenden Salzen insofern, dass der Niederschlag als lockerer, leichter abspülbarer Schlamm ausfällt und so Verkrustungen an Wandmaterial verhindert werden (MAISE, 1984). „Thresholder“ weisen ein bestimmtes Konzentrationsoptimum auf. Die Überschreitung dieses „Schwellenwerts“ führt zu einem Wirkungsrückgang (MAISE, 1984).

Die fünf mengenmäßig wichtigsten Phosphonate sind PBTC, HEDP, NTMP, EDTMP und DTPMP. Neben der Unterscheidung, dass jedes dieser Phosphonate eine andere Anzahl an Phosphonsäuregruppen zwischen 1 und 5 aufweist, können sie in zwei wesentliche Gruppen eingeteilt werden. Erstere beiden gehören zu den stickstofffreien Phosphonaten, während letztere drei zu den Aminophosphonaten zählen.

Der Einsatz von Phosphonaten in Bleichflotten erfordert eine sehr hohe chemische Persistenz gegenüber Oxidationsmitteln sowie eine hohe Temperaturbeständigkeit. Ferner verfügen sie über eine sehr niedrige Volatilität und eine hohe Wasserlöslichkeit.

3 Datenerhebung/Untersuchte Abwässer

Abbildung 1 zeigt aktuelle Schätzungen der European Phosphonate Association (EPA, 2013) zum weltweiten Verbrauch der fünf mengenmäßig wichtigsten Phosphonate. Gleichzeitig gibt sie einen Überblick über die verschiedenen Anwendungsgebiete der Phosphonate. Ein sehr großer Teil wird der Verwendung in Reinigungsmitteln sowohl für häusliche (Wäsche- und Geschirrspüler) als auch für industrielle Anwendungen beigemessen. Zum Einsatzgebiet der Wasseraufbereitung werden Kühl- und Heizungssysteme sowie die Verwendung als Antiscalant in Nanofiltrations- oder Umkehrosmoseanlagen gezählt. In der Wasseraufbereitung kommt es zur Aufkonzentration von Metallen und Salzen, deren Ausfällung durch die Zugabe von Phosphonaten minimiert werden soll. Ein nicht unwesentlicher Anteil kommt der Verwendung in der Ölgewinnung (hauptsächlich in außereuropäischen Staaten) sowie in Industrieprozessen der Textil-, Papier-, Keramik-, Zement/Beton-Industrie und Metallveredlung zu.

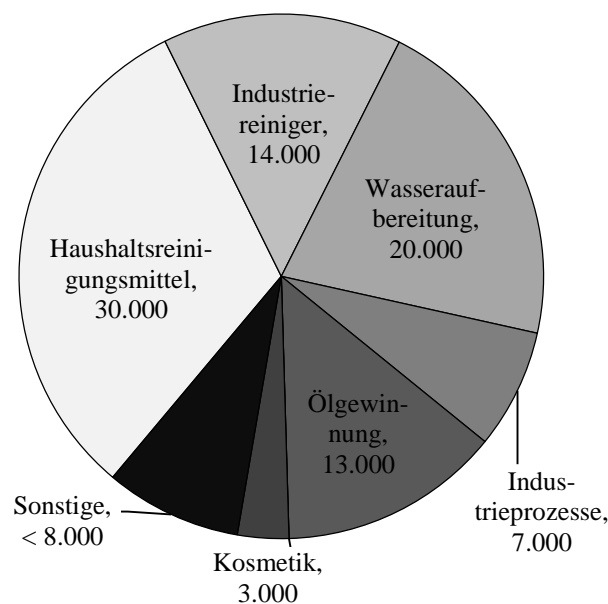


Abbildung 1: Aufschlüsselung des Phosphonateinsatzes in verschiedenen Einzugsgebieten weltweit für 2012. Angaben in t/a. Zahlen von EPA, 2013.

Zum weltweiten Verbrauch von den in dieser Arbeit behandelten Phosphonaten PBTC, HEDP, NTMP, EDTMP und DTPMP liegen nur spärlich Daten vor. Bei DAVENPORT ET AL., 2000 (zitiert in NOWACK, 2004), ist für 1998 ein Gesamtverbrauch von 56.000 t aller Phosphonate die Rede. EPA, 2013, zeigte für 2012 einen Verbrauch von Phosphonaten zu 94.000 t weltweit und 49.000 t europaweit auf.

In KNEPPER, 2003, und KNEPPER UND WEIL., 2001, lässt sich bei dem Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln eine Tendenz zu eher stickstofffreien Phosphonaten hin feststellen, während bei der Verwendung in der Textil- und Papierindustrie ein größerer Anteil an Aminopolyphosphonaten Verwendung findet. Dies ist naheliegend, da Aminopolyphosphonate größere Komplexbildungskonstanten und eine höhere Persistenz aufweisen, was einen großen Vorteil bei der Verwendung in Bleichflotten darstellt.

Für Deutschland liegen keine offiziellen Angaben zu einzelnen Anwendungsgebieten von Phosphonaten vor. Drei Quellen weisen Einsatzmengen zu den drei wichtigsten Einsatzbereichen für Deutschland auf. Kühlsysteme: ca. 40 % Anteil am Gesamtverbrauch (GARTISER UND URICH, 2002 (Stand 2002)); Textil, Papier, Leder: 10 % (KNEPPER, 2003 (Jahr: 1999)); Wasch- und Reinigungsmittel: 50 % (IKW, 2000 (Jahr: 1999)). Der Gesamtverbrauch beläuft sich aufgrund der breitgefächerten Angaben aus den Literaturquellen auf Werte zwischen 4.100 und 5.600 t/a für die Zeit um die Jahrtausendwende.

Der größte Anteil kommt hier den Wasch- und Reinigungsmitteln zu. Abwässer hieraus werden im Wesentlichen Kläranlagen zugeführt, während Abwässer aus Kühlsystemen oft unbehandelt in den Vorfluter geleitet werden (GARTISER UND URICH, 2002). Der Anteil aus industriellen Prozessen mag zunächst niedrig erscheinen, beinhaltet jedoch überwiegend höherwertige und persistenterere Phosphonsäuren wie NTMP, EDTMP und DTPMP.

Selbst Firmen, die ihr Abwasser für Eliminationsversuche zur Verfügung stellten, reagierten sehr reserviert auf Anfragen zu Einsatzmengen von Phosphonaten. Das Landesamt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) verwies darauf, dass derzeit noch keine Verbrauchsdaten zu den angesprochenen Phosphonaten erhoben werden (WIRTH, 2013). Der Fokus in der Datenerhebung richtete sich mehrheitlich auf die Erfassung wichtiger Abwasserparameter zur Ermittlung typischer Abwasser matrices mit Phosphonatkontamination.

Angelehnt an den Angaben aus Abbildung 1 wurden Abwässer aus speziellen Branchen ausgesucht (Wasseraufbereitung und Industrieprozesse), die typisch für den Phosphonateinsatz und möglichst repräsentativ für ihre Branchen waren. Die Phosphonateproduktion stellte sichtlich einen Extremfall der P-Belastung in Abwasser dar und war exemplarisch für Firmen mit sehr hohen Phosphonat- und CSB-Konzentrationen im Abwasser.

Tabelle 1: Abwasserparameter aus Stichproben von Firmen mit Phosphonateinsatz in der Produktion (Trinkwasseraufbereitung: TA, Kraftwerk Kühl turmabflut: KW, Phosphonateproduktion: PP, Papierindustrie: PI).

Parameter	Einheit	TA	KW	PP*	PI**
Phosphonat	-	DTPMP	PBTC	Verschieden	DTPMP
pH	-	7,9	8,2	5,9 – 8,9	7,6
Leitfähigkeit	mS/cm	3,06	2,1	13,9 – 27,5	1,37
Trübung	NTU	< 1	3	111 – 750	150
K _{S 4,3}	mmol/l	26,5	1,8	5,4 – 18,7	6,4
K _{B 8,2}	mmol/l	0,8	0,3	1,0 – 9,3	0,4
CSB	mg/l	16,2	20	3100 – 3270	1030
P _{gesamt}	mg/l	1,3	0,35	160 – 261	2,40
P _{gelöst}	mg/l	1,3	0,33	156 – 257	1,90
o-PO ₄ -P	mg/l	0,55	0,04	4,62 – 8,29	0,212
NH ₄ ⁺ -N	mg/l	< 0,015	0,033	n. b.	n. b.
NO ₃ ⁻ -N	mg/l	15,6	17,7	< 1 – 2,68	< 0,09
NO ₂ ⁻ -N	mg/l	< 0,04	< 0,015	< 0,2 – 0,74	< 0,61
Cl ⁻	mg/l	199	383	2770 – 7910	35,2
SO ₄ ²⁻	mg/l	338	386	1890 – 3990	306
Ca	mg/l	546	173	29,8 – 42,0	64,1
Mg	mg/l	89,8	53,6	2,81 – 3,41	6,52
Fe	mg/l	< 0,045	0,141	1,9 – 2,78	0,255
Al	mg/l	< 0,075	1,4	1,66 – 2,33	1,59
Cu	mg/l	< 0,020	0,09	0,045 – 0,087	< 0,02
Mn	mg/l	< 0,045	< 0,045	0,047 – 0,061	0,415

n. b.: nicht bestimmt

* Minimal- und Maximalwerte aus drei Stichproben (drei verschiedene Tage) angegeben.

** Messung des Überstands der bei Phosphonat-Einsatz gezogenen Probe hinter der Papiermaschine.

Das Trinkwasseraufbereitungs- sowie Kühlturmabwasser waren mit der niedrigen organischen Belastung und Trübung, jedoch gleichzeitig hohen Ca- und Anionenbelastung, charakteristisch für Konzentrate, während die Abwässer aus der Papier- und Phosphonatproduktion sehr organikhaltig waren (> 1 g/l CSB) und somit eine komplexere Matrix aufwiesen. In sämtlichen Abwässern war die Phosphorbelastung hauptsächlich organischer Natur. Ferner unterschied sich die pH-Pufferkapazität von Abwasser zu Abwasser sehr stark.

4 Eliminationsversuche im Labormaßstab

4.1.1 Mn^{2+}/O_2

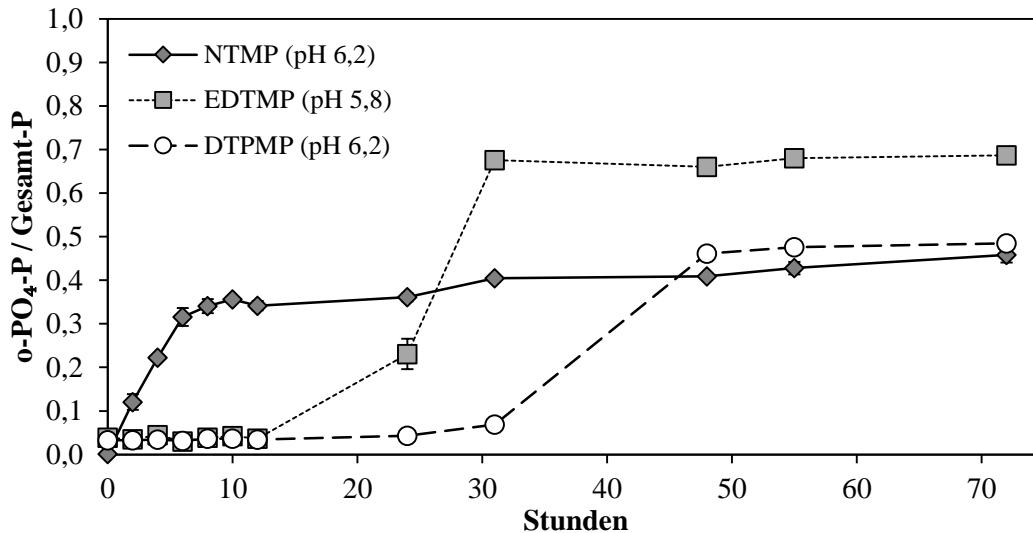


Abbildung 2: o-PO₄-P-Freisetzung bei optimalen pH-Werten von 10 µM Phosphonat in Gegenwart von 10 µM Mn²⁺ in Reinstwasser bei Sauerstoffeintrag durch Rühren.

Die Idee zur Erforschung der Oxidierbarkeit von Phosphonaten unter Zuhilfenahme von gelöstem Mn^{2+} und molekularem Sauerstoff wurde von Veröffentlichungen inspiriert (NOWACK UND STONE, 2000 und 2003; NOWACK 2002), die in Reinstwasserversuchen die komplette Elimination einiger Phosphonate unter standardisierten Bedingungen nachweisen konnten. Eigene Versuche zeigten, dass eine Anwendbarkeit des Verfahrens auf phosphonathaltige Abwässer nicht zu empfehlen ist. So erwies sich der Erfolg des Verfahrens als zu sehr abhängig vom zu eliminierenden Phosphonat – stickstofffreie Phosphonate sprachen nicht mit einer o-PO₄-Freisetzung an –, von dem pH-Wert und von dem Inhalt anderer mit dem Mn^{2+} konkurrierender gelöster Metalle. Abbildung 2 zeigt ferner die sehr lange Reaktionszeit.

4.1.2 Eisenkatalysierte photochemische Oxidation (UV/Fe(II))

In einschlägigen Veröffentlichungen (MATTHIJS ET AL., 1989; GLEDHILL UND FEIJTEL, 1992; LESUEUR ET AL., 2005) konnte bereits eine Abbaubarkeit von Phosphonaten durch die Bestrahlung mit UV-Licht nach Überführung in Eisenkomplexe aufgezeigt werden. Bei diesem Verfahren ist die Komplexbildung des zudosierten Metalls durch das Phosphonat ausdrücklich erwünscht. Komplexbildner weisen mit Eisen im Vergleich zu anderen Metallen grundsätzlich hohe Komplexbildungskonstanten auf, weshalb die Gegenwart von Erdalkalitionen im

Abwasser keinen negativen Einfluss auf die Phosphonatelimination ausübt – zumal auch bei der UV/Ca²⁺/H₂O₂- bzw. UV/Mg²⁺/H₂O₂-Kombination bereits ein schwacher Aufschluss des Phosphonats eintritt, wie in eigenen Versuchen bestätigt wurde.

Der Erfolg des Verfahrens – gemessen an der o-PO₄-Freisetzung – hängt sehr stark von dem zu eliminierenden Phosphonat selbst, genau genommen von seiner Struktur und der Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Molekül, ab. So zeigte sich in eigenen Reinstwasserversuchen (s. Abbildung 3) eine abnehmende Eliminierbarkeit in dieser Reihenfolge (in Klammern die Anzahl der Phosphonsäuregruppen): PBTC (1) → HEDP (2) → NTMP (3) → EDTMP (4) → DTPMP (5). PBTC erwies sich als das Phosphonat, welches mit dem niedrigsten Einsatz an UV-Strahlerleistung (30 W) am besten zu o-PO₄ umgesetzt werden konnte.

So erwies sich die eisenkatalysierte photochemische Oxidation im sauren pH-Milieu für die PBTC-haltige Kühlturmabflut als sehr geeignet (siehe Abbildung 4). Nach anschließender pH-Neutralisation fiel das zugegebene Eisen in Form von FePO₄ bzw. Fe(OH)₃ wieder aus, der Überstand war somit nahezu vollständig P-frei. In Gegenwart von Trübung verursachender organischer Belastung waren weitaus höhere UV-Strahlerleistungen als 30 W erforderlich. Weder bei Papiermaschinenabwasser (DTPMP) noch bei Abwasser aus der Phosphonateproduktion (verschiedene Phosphonate) konnten signifikante Unterschiede in den Ergebnissen der Dunkel- sowie 30-W-UV-Versuche beobachtet werden.

4.1.3 Photo-Fenton (UV/Fe(II)/H₂O₂)

FÜRHACKER ET AL., 2005, erwähnten als erste die Möglichkeit Phosphonate mithilfe des bekannten Fenton-Reagenz‘ zu eliminieren. Untersuchungen diesbezüglich wurden jedoch soweit bekannt noch von niemandem durchgeführt. In eigenen Versuchen wurde demnach das OH-Radikal produzierende Reagenz aus zweiwertigem Eisen und Wasserstoffperoxid sowohl in Dunkelversuchen als auch in Versuchen mit unterstützendem UV-Licht bei Verwendung von UV-Freispiegelreaktoren eingesetzt.

Keines der fünf Phosphonate wurde bei einer Ausgangskonzentration von 3 mg/l durch Zugabe von H₂O₂ innerhalb von 60 Minuten zu o-PO₄ umgesetzt. Durch zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht konnte jedoch bereits bei 30-W-UV-Leistung eine bis zu 50-prozentige o-PO₄-Umsetzung bei nahezu allen Phosphonaten beobachtet werden. Abbildung 3 zeigt hier, dass die maximale Oxidation der Phosphonsäuregruppen überwiegend im alkalischen Milieu eintrat. Die maximale Oxidation der stickstofffreien Phosphonate PBTC und HEDP hing am wenigsten vom pH-Wert ab.

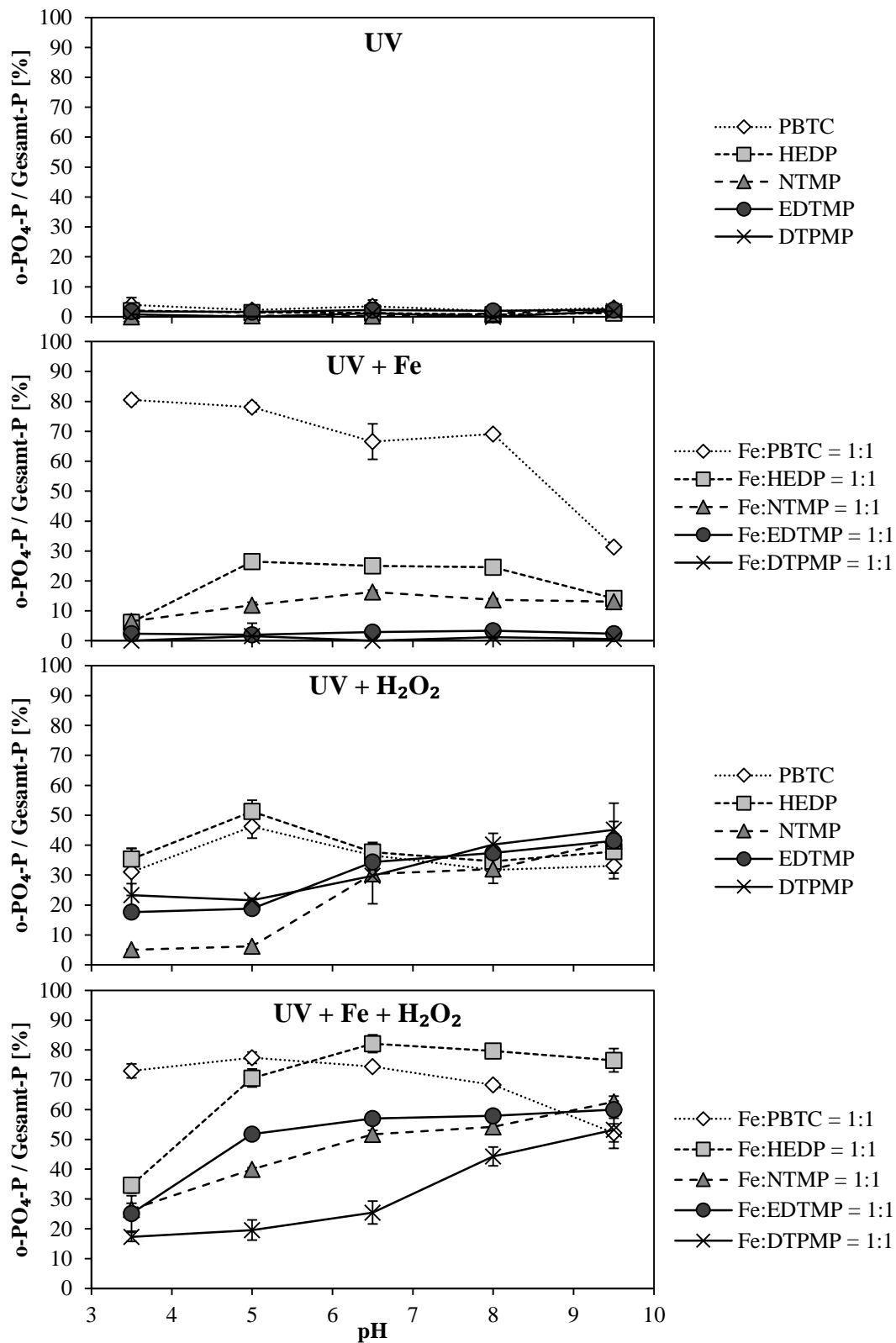


Abbildung 3: Vergleich aller fünf untersuchten Phosphonate (3 mg/l) hinsichtlich ihrer Freisetzung von o-PO₄ abhängig vom pH-Wert nach Behandlung mit verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten aus Fe²⁺ und H₂O₂ nach 1 h UV-Bestrahlung (30 W, Freispiegelprinzip). Die H₂O₂-Dosierung entspricht dem Sechzehnfachen der stöchiometrisch zur Totaloxidation des Phosphonats erforderlichen Oxidationsmittelmenge.

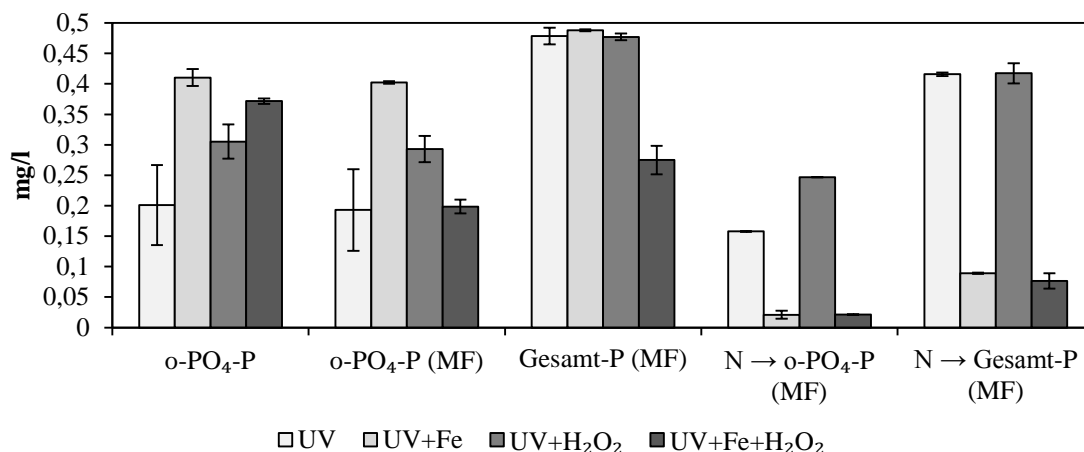


Abbildung 4: Bildung bzw. Nachweis von o-PO₄ und Gesamt-Phosphor in mit 3 mg/l PBTC aufgestockter Kühlturmabflut bei verschiedenen Kombinationen aus 4,6 mg/l Fe²⁺ und 30,1 mg/l H₂O₂ bei pH 3,5 unter UV-Bestrahlung (30 W, Freispiegelprinzip) direkt nach einer Rührdauer von 1 Stunde bzw. nach pH-Neutralisation mit NaOH im Anschluss an die einstündige Rührphase. MF: Membranfiltration (0,45 µm Porenweite), N: Neutralisation (pH 7,0). Konzentrationen in der Rohprobe: ca. 0,5 mg/l Gesamt-P und ca. 0 mg/l o-PO₄-P.

Ebenfalls in Abbildung 3 sind die o-PO₄-Umsatzraten bei Behandlung der Phosphonate mit Photo-Fenton-Reagenz zu sehen. Bei vier von fünf Phosphonaten trat die maximale Oxidation mit zunehmendem pH-Wert ein. PBTC, das Phosphonat mit einer Phosphonsäuregruppe, verhielt sich gegenläufig dazu. Die überwiegende Mehrheit an maximaler o-PO₄-Freisetzung im hohen pH-Bereich stand im Gegensatz zur allgemein anerkannten Gesetzmäßigkeit, dass Fenton-Reagenz bei tiefen pH-Werten seine Wirkung am besten entfaltet. Alle Phosphonate außer DTPMP konnten im Vergleich zur Kombination UV/H₂O₂ dennoch durch zusätzliche Zugabe von Fe(II) stärker aufgeschlossen werden. Beide Tatsachen sprechen eher dafür, dass komplexgebundene Phosphonate durch die Kombination UV/H₂O₂ leichter aufgeschlossen werden. Bei beiden Kombinationen erwiesen sich zudem die beiden stickstofffreien Phosphonate, PBTC und HEDP, als am leichtesten oxidierbar.

Es zeigte sich, dass bei organisch belasteten Abwässern der Einsatz von UV-Strahlern keinen wirtschaftlich sinnvollen Mehrwert zur Umsetzung des Phosphonats zu o-PO₄ beitrug. Bereits in Dunkelversuchen konnte hier schon eine Oxidation zum o-PO₄ beobachtet werden, die jedoch stark abhängig vom Phosphonat selbst und der Belastung des Abwassers war.

Bei der Behandlung mit Fenton-Reagenz können neben der Fe- und H₂O₂-Dosierung der pH-Wert sowie die Versuchsdurchführung variiert werden. Die Fenton-Versuche mit Reinstwasser zeigten, dass erhöhte pH-Werte zu größeren o-PO₄-Umsatzraten beitrugen. Folglich wurden beispielhaft an Abwasser der Phosphonateproduktion Versuche mit verschiedenen Ausgangsmatrizes durchgeführt (s. Abbildung 5). Ein Ausgangs-pH von 9 (pH der Rohprobe) spricht hierbei für die reine Zugabe von Fenton-Reagenz ohne anschließende pH-Korrektur. Abhängig von der Fe/H₂O₂-Dosierung resultierten so Reaktions-pH-Werte zwischen 4,2 und 7,1. Wurde der pH der Rohprobe auf 2,5 eingestellt, sedimentierten die Feststoffe und der Überstand konnte als weitere Ausgangsmatrix untersucht werden (pH 2,5 Überstand). Die Versuchsdurchführung teilte sich in zwei Varianten auf (A: Absetzen, N: Neutralisation):

- AN-Variante: Evtl. Ansäuern mit H₂SO₄ → Zugabe des Fenton-Reagenz' → Rühren (Reaktionsphase) → Sedimentation (saurer pH) → Neutralisation des Überstands → Sedimentation
- NA-Variante: Evtl. Ansäuern mit H₂SO₄ → Zugabe des Fenton-Reagenz' → Rühren (Reaktionsphase) → Neutralisation → Sedimentation

Abbildung 5 fasst die Ergebnisse aus den Variationen zusammen. Ein Wert von 100 auf der Abszisse entspricht der H₂O₂-Menge, die auf Grundlage des CSB der Rohprobe genau der Oxidationsmittelmenge entspricht, um nahezu alle organischen Substanzen zu oxidieren.

Die etwas erhöhte o-PO₄-Freisetzung bei höherem pH-Wert war im Einklang mit den Ergebnissen aus den Reinstwasserversuchen. Ein höherer pH-Wert jedoch führte nicht zwangsläufig zu besseren Gesamt-P-Eliminationsraten. Während bei höherem Ausgangs-pH sich diese bei der AN- und NA-Variante kaum unterschieden (offensichtlich bedingt durch Inhibierung des Eisens durch Komplexbindung der Phosphonate im Abwasser), zeigte sich hier bei tiefem Reaktions-pH ein merklicher Unterschied. Es stellte sich ferner heraus, dass sich der größte Anteil des Gesamt-Phosphors bereits im sauren Überstand der AN-Variante nicht mehr wiederfand. Das geformte o-PO₄ wurde bei Schlammentwicklung adsorptiv entfernt. Eine signifikant bessere Elimination des Gesamt-Phosphors bei Behandlung des Überstands bei pH 2,5 zeichnete sich nicht ab.

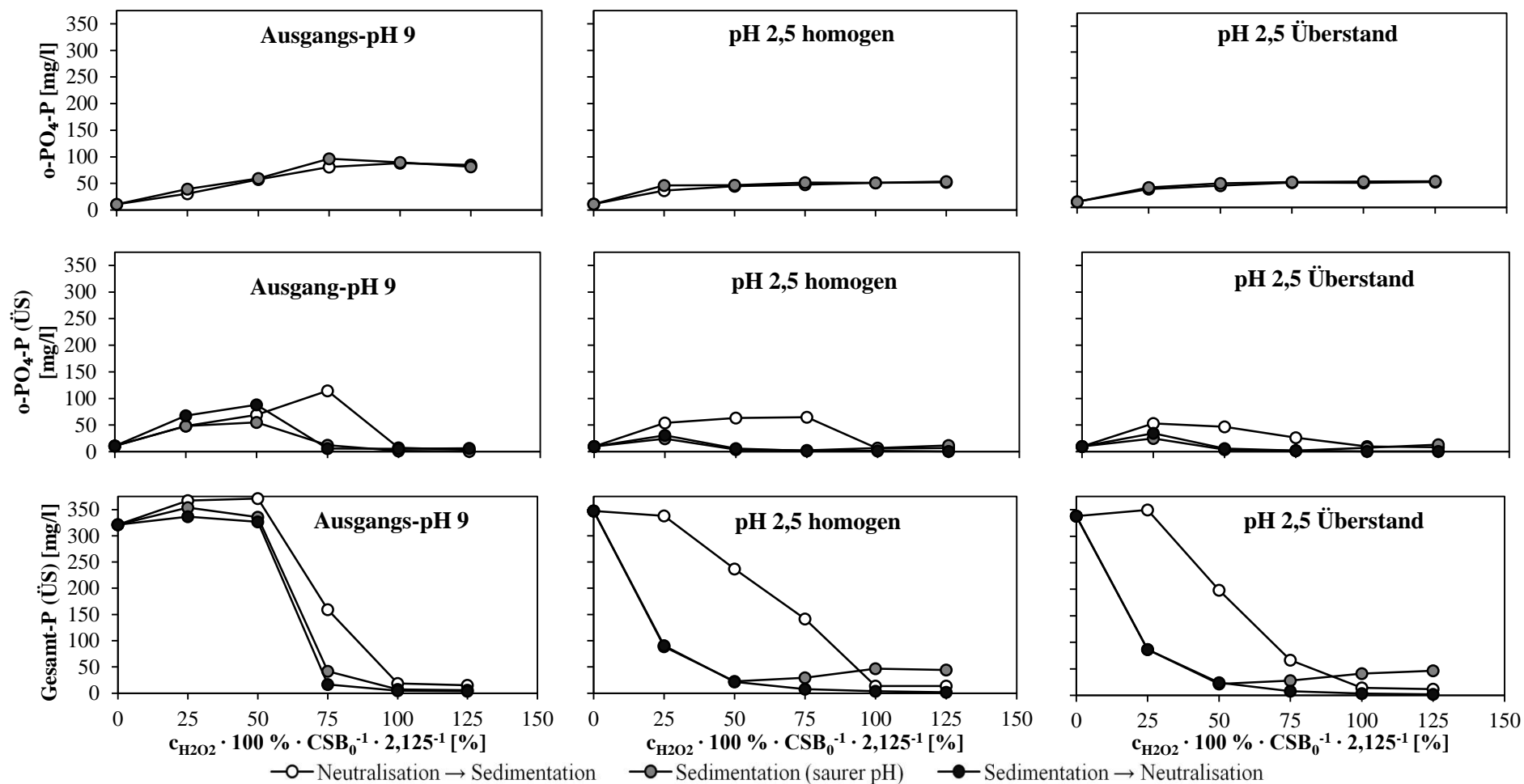


Abbildung 5: P-Spezies nach Behandlung verschiedener Ausgangsmatrices von Abwasser aus der Phosphonateproduktion mit $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 0,08$ (g/g) im Dunkelversuch mittels AN- (2 Kurven) bzw. NA-Variante (1 Kurve). Die obere Reihe entspricht der o-PO₄-Konzentration in der noch homogenen Probe unmittelbar nach der einstündigen Reaktionsphase. Gesamt-P (ÜS) sowie o-PO₄-P (ÜS) wurden im Überstand nach den jeweiligen Sedimentationsphasen bestimmt. Rohprobe: P_{ges} : 350 mg/l, CSB_0 : 4,8 g/l.

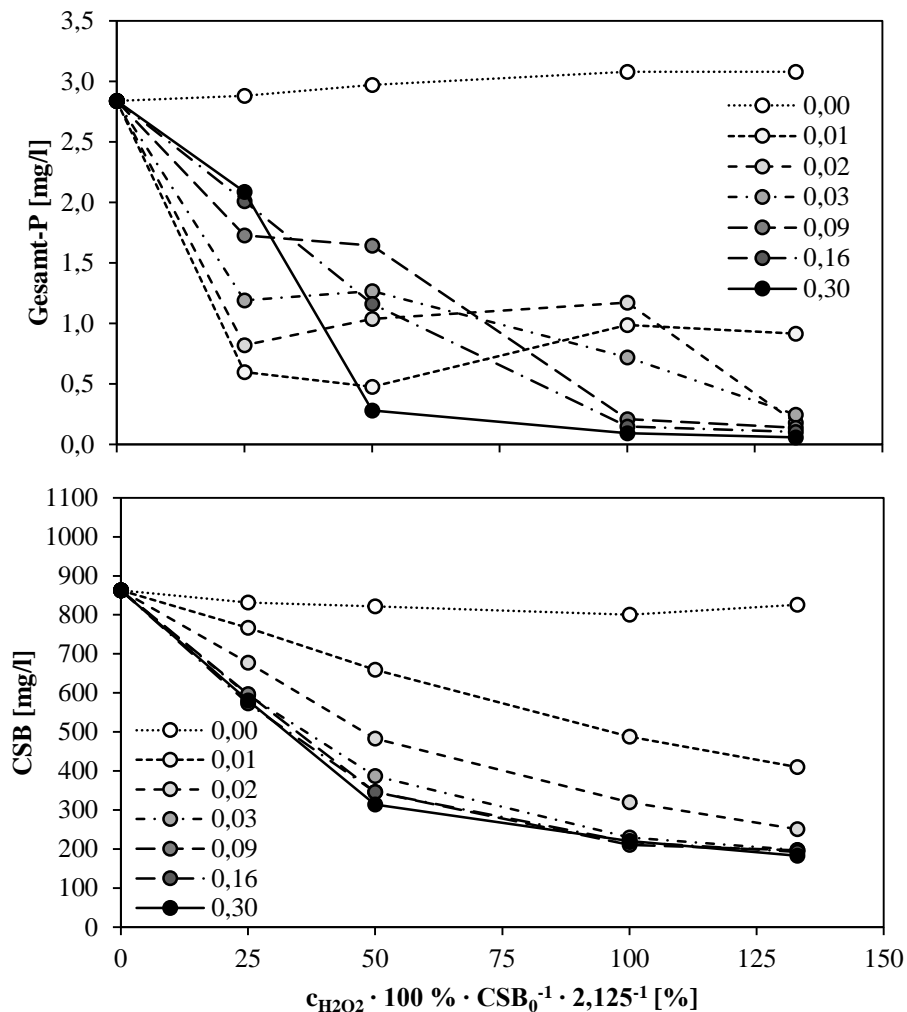


Abbildung 6: Gesamt-P sowie CSB im Überstand nach einstündiger Behandlung von Papiermaschinenabwasser bei pH 2,5 mit $FeSO_4$ und H_2O_2 ohne UV-Bestrahlung. Die Probe wurde nach Behandlung zur Sedimentation abgestellt, der sich einstellende Überstand neutralisiert und der sich nach erneuter Sedimentation einstellende Überstand für die Analyse herangezogen. Legende: $Fe^{2+}:H_2O_2$ -Verhältnis (g/g). CSB_0 : 1 g/l.

Die Versuche mit Papiermaschinenabwasser zeigten, dass bei Ausführung der AN-Variante sogar die $o-PO_4$ -Produktion keinen Einfluss auf die Gesamt-Phosphor-Elimination ausübte. So zeigte sich, dass bei sehr geringer Fe-Dosierung sogar niedrigste H_2O_2 -Dosierungen eher von Vorteil waren, um relevante Anteile (ca. 80 – 85 %) des Phosphors im Abwasser durch die anschließenden Sedimentationsschritte zu eliminieren. Bei höheren Eisen-Zugaben konnten sich bestimmte H_2O_2 -Dosierungen (25 % der stöchiometrisch erforderlichen Oxidationsmittelmenge) sogar nachteilig auf den Sedimentationsprozess auswirken (bessere P-Elimination bei gleicher Fe-Dosierung sowohl bei weniger H_2O_2 als auch bei mehr H_2O_2). Beispielhaft seien hierfür die Ergebnisse aus einem Fenton-Versuch bei pH 2,5 in Abbildung 6 dargestellt.

Die Versuche am Papiermaschinenabwasser zeigten, dass speziell bei organisch hoch belasteten Abwässern die mit der Fenton-Reagenz-Zugabe einhergehende Phosphor-Elimination nicht zwangsläufig mit der CSB-Elimination korrelierte. Dies ist insofern von Vorteil, wenn in einem Vorbehandlungsschritt des Abwassers lediglich der biologisch nicht verfügbare Phosphor eliminiert werden soll, die Organik als Nährstoff für eine weitere biologische Behandlung jedoch weiter enthalten bleiben soll. Ferner sorgt die unterstöchiometrische Dosierung für sehr kleine Schlammvolumen, was sich in niedrigeren Kosten niederschlägt.

4.1.4 Flockung (FeCl_3 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Die Adsorptionsaffinität von Phosphonaten an metallhaltige Oberflächen und somit auch beispielsweise an Metalloxide bzw. -hydroxide konnte bereits in einigen Veröffentlichungen aufgezeigt werden (FISCHER, 1991 und 1992; NOWACK UND STONE, 1999; HELD, 1989; KLINGER ET AL., 1998). Alle Veröffentlichungen hatten gemeinsam, dass sie die Eliminierbarkeit von Phosphonaten nur in synthetischen Wässern mit keinen bis wenigen Einflussfaktoren wie dem Vorhandensein einer komplexen Abwassermatrix untersuchten.

Reinstwasserversuche zur Flockung von Phosphonaten wurden auf zwei Arten durchgeführt. In sogenannten Adsorptionsversuchen (s. Abbildung 7) wurde zunächst das Metallsalz in Lösung gegeben und durch Einstellung auf pH 7,5 ausgeflockt. In diese Probe wurden 3 mg/l Phosphonat zugegeben. In sogenannten Flockungsversuchen (s. Abbildung 8) wurde zunächst das Phosphonat zu 3 mg/l in Lösung gebracht und im Anschluss daran das Metallsalz unter Einstellung auf pH 7,5 zugegeben. Analysiert wurde der Überstand der Proben nach einer eintägigen Sedimentationsphase.

Abbildung 7 gibt die Ergebnisse aus den Adsorptionsversuchen wieder. Bei reiner Betrachtung der dosierten Massenkonzentration des Metalls bei 3 mg/l Phosphonat-Konzentration zeigte sich noch kein großer Unterschied in der Elimination zwischen den Phosphonaten. Aluminium konnte hier jedoch bereits als das effizientere Metallsalz identifiziert werden. Bei Betrachtung des molaren Verhältnisses aus Metallsalz zum Phosphonat zeigten sich gleiche Ergebnisse wie bei NOWACK UND STONE, 1999. So nahm die Adsorbierbarkeit von Phosphonaten an den Metallhydroxiden mit zunehmender Anzahl an Phosphonsäuregruppen ab. Bei Betrachtung des β -Werts (untere Diagramme) wurde bei beiden Metallsalzen speziell das stickstofffreie Phosphonat PBTC als dasjenige Phosphonat identifiziert, das zu seiner Elimination der höchsten Metallsalzdosierung bedurfte.

Die Flockungsversuche bestätigten, dass Aluminium bei kleineren molaren Konzentrationen höhere Eliminationsraten als dreiwertiges Eisen bewirkte. Besonders auffällig waren die allgemein niedrigeren Dosierkonzentrationen zur vollständigen Elimination der Phosphonate bei beiden Metallsalzen sowie ein Dosierschwellenwert, oberhalb dessen die Metallhydroxide überhaupt ausfielen. Auch in diesen Versuchen bestätigte sich die schlechtere Eliminierbarkeit von mehrwertigen Phosphonaten bei reiner Betrachtung des molaren Metall-Phosphonat-Verhältnisses. PBTC zeichnete sich als das Phosphonat heraus, das der größten β -Werte bedurfte.

Die eigenen Versuche bestätigten demnach die Tatsache, dass Phosphonate mithilfe von Eisen- und Aluminiumsalzen fällbar sind. Für ca. 90-prozentige Eliminationsraten waren jedoch Metalldosierungen erforderlich, die größtenteils weit über den auf Kläranlagen typischen β -Werten (ca. 1 – 3) lagen.

Bei Versuchen mit Abwässern erhöhter CSB-Konzentration zeigte sich, dass erst eine gewisse Dosierkonzentration an Metallsalz erforderlich war, bis eine Heterogenisierung der Probe überhaupt erst eintrat – ähnlich zu den Flockungsversuchen mit Reinstwasser. Bei Papiermaschinenabwasser war dieser sehr hohe Schwellenwert sogar nachweislich nicht auf die Inhibierung der Flockenentstehung durch die Komplexbildung der Phosphonate selbst zurückzuführen. Bei der niedrigsten untersuchten Phosphonat-Konzentration im Abwasser von 3 mg/l DTPMP ergab sich sogar ein β -Wert von ca. 40 – 50. Bei Abwässern mit schwacher organischer Belastung stellte sich ein solcher Schwellenwert nicht ein. Hier wirkten die erhöhten Ca-Konzentrationen offensichtlich fördernd auf die Eliminationsleistung, wie bereits bei KLINGER ET AL., 1998, dargestellt.

Während in den eigenen Reinstwasserversuchen sowie in den oben angesprochenen Veröffentlichungen quasi für alle Phosphonate bessere Eliminationsraten mittels Al^{3+} festgestellt worden waren – manifestiert durch bessere P-Elimination bei gleicher Stoffmenge wie Fe^{3+} –, konnte eine solch klare Feststellung für die vier untersuchten Abwässer nicht gemacht werden.

4.1.5 Flockung ($Ca(OH)_2$)

Bei einem der untersuchten Abwässer, dem Membrankonzentrat aus der Trinkwasseraufbereitung, erwies sich die einfache Dosierung von Lauge zur raschen Ausfällung von Ca-haltigem Schlamm als sehr erfolgreich. Der Ca-haltige Schlamm diente als Adsorptionsfläche für nahezu sämtliche P-Spezies im Abwasser. Der vergleichsweise sehr niedrige zur Ausfällung des

Ca-Schlamm erforderliche pH-Wert – 8 bis 9 – war der sehr hohen Ca-Konzentration von ca. 0,5 g/l sowie ausreichend anorganischer Anionen im Konzentrat geschuldet. Bei den anderen drei untersuchten Abwässern konnte eine Elimination des Phosphonats mittels Laugendosierung erst ab sehr hohen pH-Werten oberhalb von 11 bewerkstelligt werden.

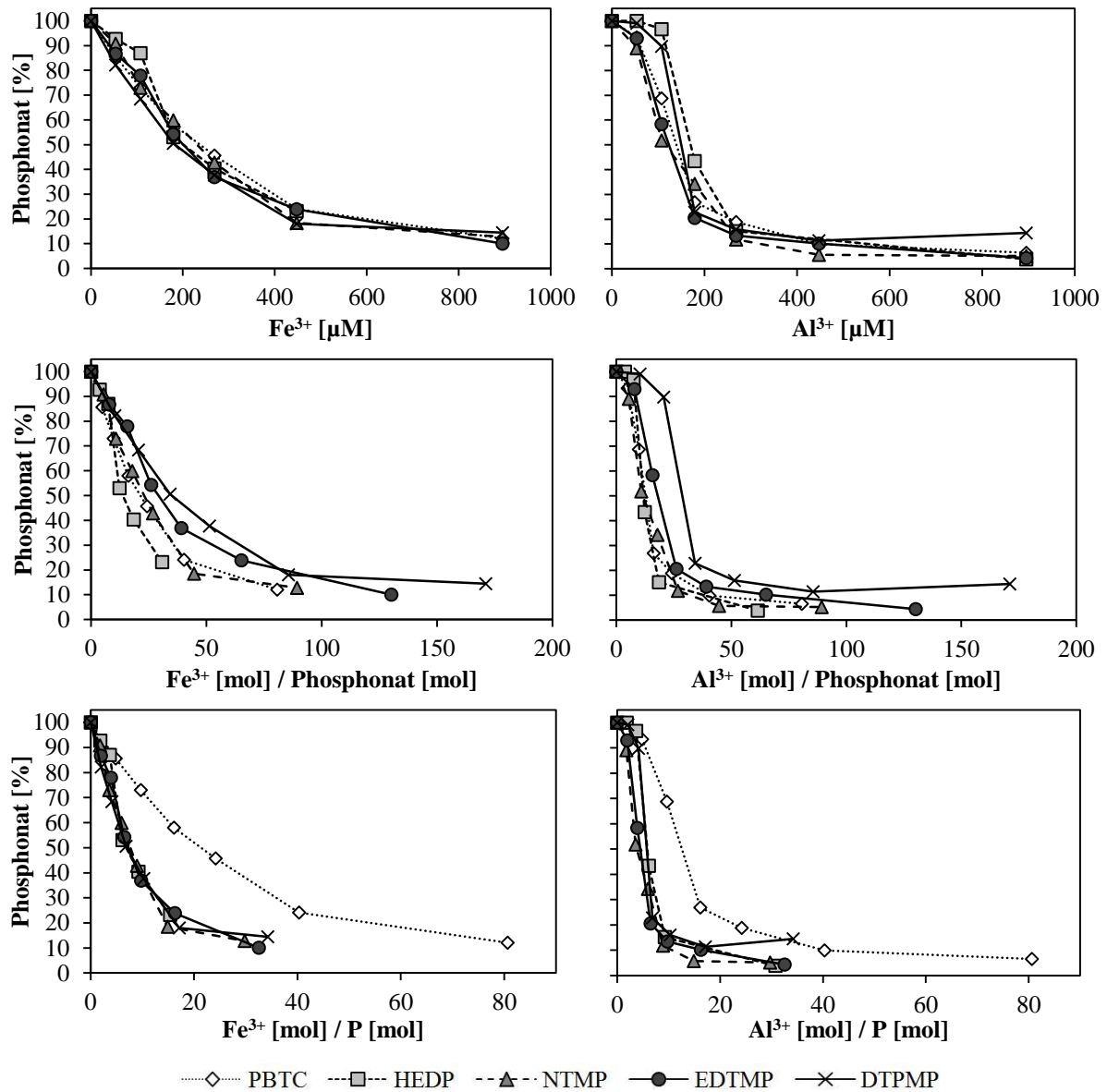


Abbildung 7: Nachweis von fünf Phosphonaten bei einer Ausgangskonzentration von 3 mg/l im Überstand nach Adsorption an frisch ausgefällten Eisen- sowie Aluminiumhydroxidflocken bei pH 7,5 (Reinstwasser) – Adsorptionsversuch.

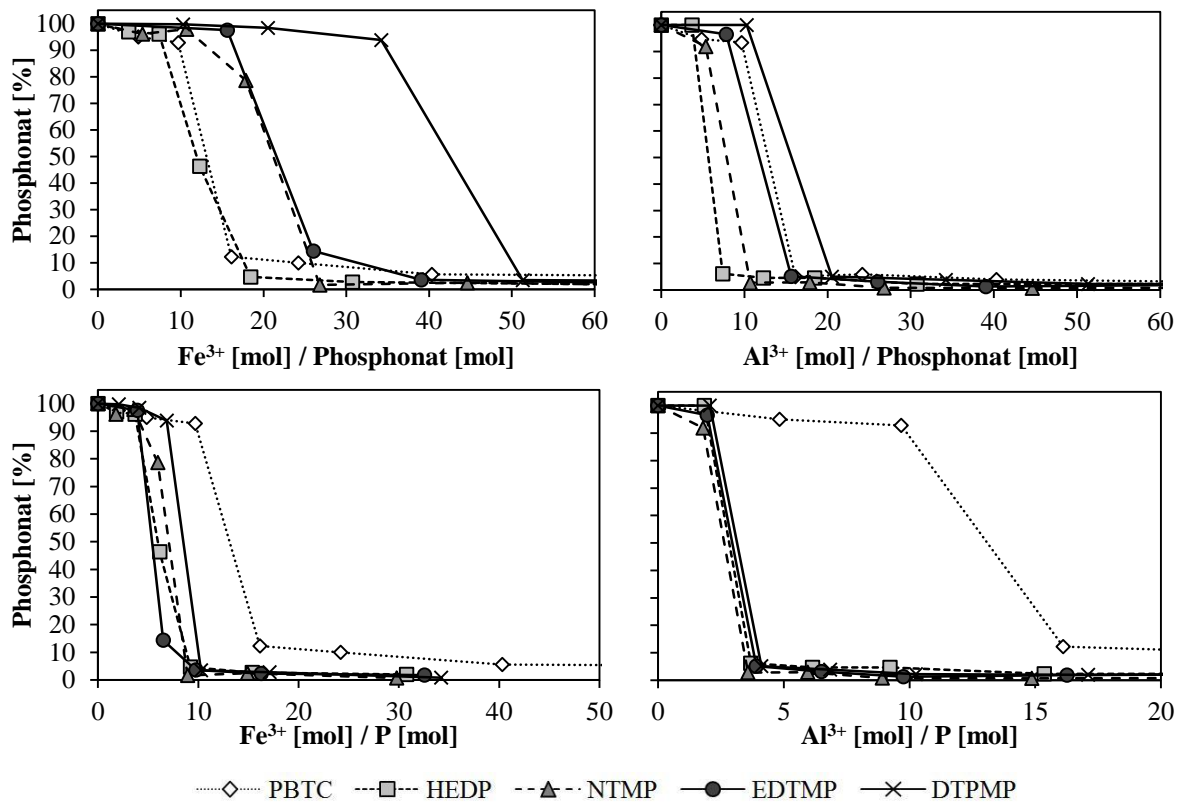


Abbildung 8: Nachweis von fünf Phosphonaten bei einer Ausgangskonzentration von 3 mg/l im Überstand nach Flockung bei pH 7,5 (Reinstwasser) – Flockungsversuch.

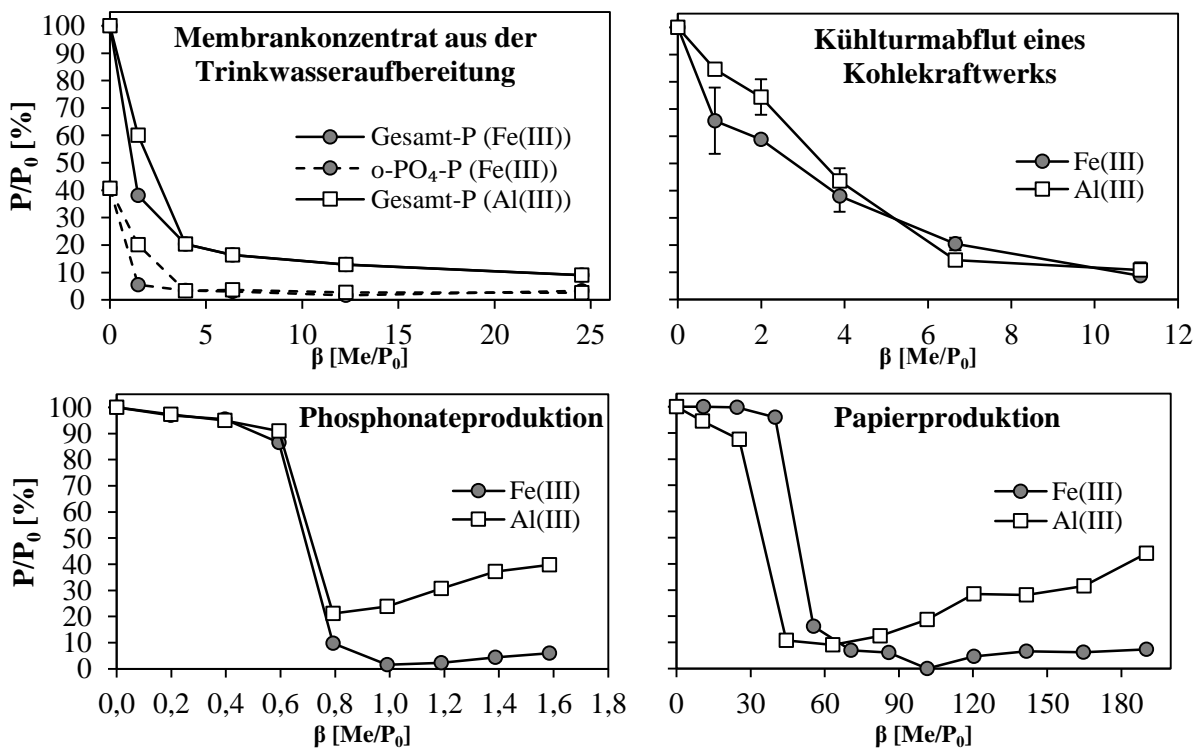


Abbildung 9: Gesamt-P im Überstand verschiedener Abwässer nach der Behandlung mit FeCl_3 bzw. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Me: Metall, P_0 : Phosphor-Konzentration in der Rohprobe.

5 Zusammenfassung

Elimination mittels Mn^{2+}/O_2 :

- Reinstwasserversuche zeigten eine hohe pH-Abhängigkeit, lange Reaktionszeiten, eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Störsubstanzen sowie ein völliges Ausbleiben einer Reaktion bei stickstofffreien Phosphonaten auf.
- Auch Versuche an realen Abwässern mit geringen CSB-Konzentrationen bestätigten die nicht zu empfehlende Anwendbarkeit des Verfahrens auf phosphonathaltige Abwässer. Daher wurde auf weitergehende Untersuchungen mit realen Abwässern hoher CSB-Konzentration verzichtet.

Elimination mittels UV/Fe(II):

- Im Gegensatz zum Flockungsverfahren ist bei UV/Fe(II)-Behandlung Komplexbindung ausdrücklich erwünscht, was niedrige Dosierkonzentrationen ermöglicht.
- Zur UV-Bestrahlung hat sich das Prinzip des UV-Freispiegelreaktors (UV-FSR) wegen des einfachen Aufbaus, der Vermeidung des direkten Kontakts des Abwassers mit dem Quarzrohr und der energiesparenden Durchmischung bewährt.
- Alle fünf Phosphonate erwiesen sich bei alleiniger Behandlung mit 30-W-UV-Strahlung als persistent.
- Das Verfahren ist sehr stark vom zu behandelnden Phosphonat abhängig. Die Abbaubarkeit der Phosphonate ist entsprechend ihrer Anzahl an Phosphonsäuregruppen vorgegeben: PBTC >> HEDP > NTMP > EDTMP > DTPMP.
- Zur Behandlung von PBTC ist ein tiefer pH vorzuziehen, die anderen vier Phosphonate oxidieren am besten im neutralen pH-Milieu.
- Trübung verringert – wie erwartet – die Wirkung von UV-Bestrahlung, kann aber durch erhöhte Leistung kompensiert werden. Das beste Anwendungsgebiet ergibt sich folglich für klare Abwässer mit geringer CSB-Konzentration.
- Bei optimaler Ausführung wird durch Neutralisation das zugegebene Eisen wieder ausgefällt und das gebildete $o-PO_4$ in Form von $FePO_4$ bzw. adsorbiert an $Fe(OH)_3$ ausgetragen.

Elimination mittels Photo-Fenton (UV/Fe(II)/H₂O₂):

- Alle fünf Phosphonate erwiesen sich bei alleiniger Behandlung mit H₂O₂ als persistent.
- Ca- und Mg-Ionen wirken sich nicht störend auf die Behandlung aus.
- Reinstwasserversuche zeigen, dass UV/Fenton-Reagenz bei vier Phosphonaten im Vergleich zur UV/Fe(II)-Kombination eine verbesserte Oxidation bewirkt (Ausnahme: DTPMP). Für PBTC ist ein tiefer pH, für HEDP, NTMP und EDTMP ein hoher pH optimal.
- Folgende Ausführvariante erwies sich bei Fenton-Behandlung als effizienteste: pH 2,5 – 3,5 → Zugabe des Fenton-Reagenz' → Rühren (Reaktionsphase) → Sedimentation (saurer pH) → Neutralisation des Überstands → Sedimentation.
- Ein tiefer pH-Wert während der Fenton-Reaktion bei realen Abwässern reduziert die Inhibierung durch Komplexbindung und ist einem höheren pH vorzuziehen.
- Für Abwässer mit geringer CSB-Konzentration erwies sich die Behandlung mit Fenton-Reagenz als unwirtschaftlich. Sie sollte also nur dann angewendet werden, wenn der ausdrückliche Wunsch auf eine vollständige Oxidation der Phosphonate besteht.
- Bei trüben Abwässern mit hoher CSB-Konzentration wirkt die zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht nur bei sehr hoher Leistung, trägt aber wenig bis gar nicht zur verbesserten Gesamt-Phosphor-Elimination bei.
- Der Erfolg der Gesamt-Phosphor-Elimination ist besonders im unterstöchiometrischen H₂O₂-Dosierbereich abhängig vom Fe:H₂O₂-Verhältnis. Zu hohe H₂O₂-Dosierungen können eine Verschlechterung der Gesamt-Phosphor-Elimination bewirken.

Elimination mittels Fe³⁺/Al³⁺:

- Phosphonate sind mittels Fe³⁺ und Al³⁺ zu mehr als 90 % aus Reinst- und Abwasser eliminierbar.
- Zur mindestens 90 %-igen Elimination von Phosphonaten sind weitaus höhere β-Werte erforderlich als typischerweise auf Kläranlagen angewendet.
- In Reinstwasserversuchen zeigte sich, dass eine bessere Elimination der Phosphonate bei gleicher Stoffmenge durch Al³⁺ eintrat. In sämtlichen Realabwasserversuchen war Fe³⁺ jedoch mindestens gleich effizient.
- Bei Abwässern mit hoher CSB-Konzentration wurde ein Dosierschwellenwert festgestellt, oberhalb dessen eine Heterogenisierung der Probe erst eintrat. Dieser hohe

Schwellenwert kann hohe Schlammvolumen bewirken, muss jedoch nicht durch Phosphonate begründet sein.

- Bei Abwässern mit geringer CSB-Konzentration war kein Schwellenwert beobachtbar. Eine 90 %-ige P-Elimination konnte hier mit β -Werten nahe 10 erreicht werden.
- Hohe Konzentrationen an Erdalkaliionen fördern die Flockung von Phosphonaten.
- Der sich durch die Zugabe des Metallsalzes einstellende niedrige pH-Wert sollte vor der Sedimentation nicht erhöht werden.

Elimination mittels Ca(OH)_2 :

- Bei Abwässern mit sehr hohen Konzentrationen an Calcium – z. B. Membrankonzentrat aus der Trinkwasserenthärtung – ist die Flockung mit Ca(OH)_2 zur pH-Erhöhung eine sehr gute Alternative.
- Bei Abwässern mit hoher CSB-Konzentration traten erst bei sehr hohen pH-Werten Gelbfärbungen und sehr hohe Schlammvolumen bis ca. 50 % auf.

Anwendungsmatrix:

Sämtliche aus der Fachliteratur gesammelten Erkenntnisse, Beobachtungen aus eigenen Versuchen und Feststellungen aus der Kostenbetrachtung wurden in einer Anwendungsmatrix in Tabelle 2 zusammengefasst. Grundlage ist die oben aufgeführte jeweils als optimal eingestufte Durchführungsvariante. Eines oder mehrere Plus-Zeichen deuten auf einen Vorteil des jeweiligen Verfahrens bei besonderer Ausprägung des in der linken Spalte angegebenen Parameters hin, Minus-Zeichen stehen dagegen für einen Nachteil. Die Angaben zu den Kosten sind nur für den Fall zu verstehen, wenn das jeweilige Verfahren für das entsprechende Abwasser als optimal einzustufen ist. Bei unangebrachter Anwendung von Verfahren können die Kosten ansonsten weitaus höher ausfallen.

Die Anwendungsmatrix fasst hauptsächlich Erkenntnisse aus Versuchen im Labormaßstab zusammen und kann dadurch im Einzelfall erforderliche Untersuchungen im größeren Maßstab nicht ersetzen. Versuche im Labormaßstab sind richtungsweisend, weshalb Empfehlungen aus der Anwendungsmatrix Entscheidungsträgern die Beantwortung wichtiger Fragen erleichtern und eigene Untersuchungen kostensparend in die optimale Richtung lenken sollen.

Tabelle 2: Anwendungsmatrix zur Phosphonateelimination.

Skala: ---, --, -, 0, +, ++, +++ (v. links n. rechts: Vorteilhaft für das Verfahren).

	Flockung Ca(OH) ₂	Flockung Fe ³⁺ / Al ³⁺	Fenton Fe(II)/H ₂ O ₂	Fe-Photolyse UV/Fe(II)
Behandlungsziel:	Nur P-Elimination (Adsorption)		o-PO ₄ -Umsetzung (Oxidation)	
P-Rückgewinnung:	Nach Schlammverbrennung		Nasschemisch möglich (FePO ₄)	
CSB:	-- ¹	- ²	+ ³	- ²
Trübung:	0	0	0	--- ⁴
Gesamthärte:	+++ ⁵	++ ⁶	+ ⁶	0 ⁷
Phosphonat-Konz.:	- ⁸	- ⁸	+ ⁸	+++ ⁹
PBTC, HEDP:	0 ^{10, 11}	- ¹¹	++ ⁸	+++ ¹²
Aminophosphonate:	- ^{10, 11}	0 ¹¹	++ ⁸	0 ¹²
Kosten ¹³ :	++	+	-	- & --

¹ Sehr voluminöser Schlamm erst bei hohen pH-Werten

² Mögliche Störsubstanzen, die die Ausfällung von Fe inhibieren bzw. die gewünschte Komplexbindung verhindern

³ Inhibierung durch Störsubstanzen wird durch tiefen pH umgangen; Fenton-Kettenreaktion wird durch CSB begünstigt

⁴ UV-Strahlung wird durch Trübung absorbiert, Kompensation durch hohe Leistung möglich

⁵ Eine hohe Gesamthärte trägt zur baldigen Übersättigung und damit zum Ca(OH)₂-Ausfall bei

⁶ Erdalkalitionen werden von Phosphonaten komplexgebunden, sodass Fe(OH)₃ umgehend ausfallen kann

⁷ Wenig Inhibierung durch Erdalkalitionen nachgewiesen, dennoch maximale Fe-Komplexbindung erwünscht

⁸ Flockung: neutraler bis hoher pH, Fenton: saurer pH; störende Komplexbindekazität von Phosphonaten bei hohen pH-Werten

⁹ Komplexbindung mit Fe(II) ausdrücklich erwünscht, daher quasi stöchiometrische Dosierung möglich

¹⁰ Mögliche Inhibierung durch Threshold-Effekt

¹¹ Aminophosphonate weisen stabilere Komplexe mit Metallen auf als stickstofffreie Phosphonate; somit unerwünschte Komplexe möglich

¹² Die Wirksamkeit des Verfahrens nimmt mit steigender Anzahl an Phosphonsäuregruppen im Molekül ab, Kompensation durch hohe Leistung möglich

¹³ Angaben gelten nur, wenn durch Auswertung der anderen Parameter dieses Verfahren als das optimale Verfahren eingestuft wird

6 Literatur

- Davenport, B., DeBoo, A., Dubois, F., Kishi, A. (2000). CEH report: chelating agents. SRI Consulting, Menlo Park, CA, USA. Zitiert in Nowack, 2004, und Knepper, 2003.
- EPA (2013). Phosphonates in detergents. EPA detergent phosphonates dossier, European Phosphonate Association.
- Fischer, K. (1991). Sorption of chelating agents (HEDP and NTA) onto mineral phases and sediments in aquatic model systems, Part I: Sorption onto clay minerals. *Chemosphere*, Vol. 22, Nos 1-2, 15-27.
- Fischer, K. (1992). Sorption of chelating agents (HEDP and NTA) onto mineral phases and sediments in aquatic model systems, Part II: Sorption onto sediments and sewage sludges. *Chemosphere*, Vol. 24, No. 1, 51-62.
- Fürhacker, M., Lesueur, C., Pfeffer, M., Popp, M., Mentler, A. (2005). Phosphonate – AMPA (Aminomethylphosphonsäure). Herkunftsabschätzung, Umweltkonzentrationen und Photolyseabbau. Endbericht, Wien.
- Gartiser, S., Urich, E. (2002). Einsatz umweltverträglicher Chemikalien in der Kühlwasserkonditionierung. *Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit*, Forschungsbericht 200 24 233, UBA-FB 000298.
- Gledhill, W.E., Feijtel, T.C.J. (1992). Environmental Properties and Safety Assessment of Organic Phosphonates Used for Detergent and Water Treatment Applications. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3, Part F, Anthropogenic Compounds – Detergents, Springer-Verlag, ISBN 3-540-53797-X.
- Held, S. (1989). Zum Umweltverhalten von Komplexbildnern auf Phosphonsäurebasis. *Textilveredlung*, Vol. 24, Nr. 11, 394-398.
- IKW (2000). Industrieverband Körperpflege und Waschmittel e.V., September 2000. Internetseite: <http://web.archive.org/web/20040404120236/http://umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/wasch/trends.htm>. Aufgerufen am 04.02.2014. Zitiert in Fürhacker et al., 2005.
- Klinger, J., Sacher, F., Brauch, H.-J., Maier, D., Worch, E. (1998). Verhalten organischer Phosphonsäuren bei der Trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser*, 91. Band, ISBN 3-527-29611-5.
- Knepper, T.P., Weil, H. (2001). Studie zum Eintrag synthetischer Komplexbildner und Substanzen mit komplexbildenden Eigenschaften in die Gewässer. *Vom Wasser*, 97, 193-232.
- Knepper, T.P. (2003). Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 10.
- Lesueur, C., Pfeffer, M., Fuerhacker, M. (2005). Photodegradation of phosphonates in water. *Chemosphere*, 59, 685-691.
- Maise, H. (1984). Substanzen mit “threshold effect” und deren Verwendung in Reinigungsmitteln (Phosphonsäureverbindungen). *Seifen – Öle – Fette – Wachse*, 110. Jg., 9, 267 – 26 und 11/12, 332 – 334.
- Matthijs, E., de Oude, N.T., Bolte, M., Lemaire, J. (1989). Photodegradation of ferric ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) (EDTMP) in aqueous solution. *Water Research*, Vol. 23, No. 7, 845-851.

Nowack, B., Stone, A.T. (1999). Adsorption of Phosphonates onto Geothite-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214, 20-30.

Nowack, B., Stone, A.T. (2000). Degradation of Nitrilotris(methylenephosphonic Acid) and Related (Amino)Phosphonate Chelating Agents in the Presence of Manganese and Molecular Oxygen. *Environmental Science & Technology*, 34, 4759-4765.

Nowack, B. (2002). Aminopolyphosphonate removal during wastewater treatment. *Water Research*, 36, 4636-4642.

Nowack, B. (2003). Environmental chemistry of phosphonates. *Water Research*, 37, 2533-2546.

Nowack, B. (2004). Environmental chemistry of phosphonic acids. Phosphorus in Environmental Technology Principles and Applications, Integrated Environmental Technology Series, IWA Publishing, London, ISBN 1 84339 001.

Steinmetz, H., Meyer, C. und Neft, A. (2011). Phosphorfraktionen im Ablauf kommunaler Kläranlagen im Neckareinzugsgebiet. Unveröffentlichter Forschungsbericht im Auftrag des Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Verkehr Baden-Württemberg, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart.

Wirth, R. (LUBW) (2013). Persönliche E-Mail-Mitteilung am 06.8.2013 mit Betreff „AW: Erhebung zum Phosphonateinsatz in der Industrie“.

Begleitende Arbeiten von Studierenden:

Reichel, F. (2014). Phosphor-Elimination aus phosphonathaltigem Abwasser der Papier- und Phosphonatproduktion mit Photo-Fenton-Reagenz. *Bachelorarbeit* am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart.

Staiber, A. (2014). Phosphor-Elimination aus phosphonathaltigem Abwasser durch Flockung mit Metallsalzen (FeCl_3 bzw. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). *Bachelorarbeit* am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart.

Srinivasan, D. (2014). Elimination of phosphorus from phosphonate containing wastewater using Fenton's reagent. *Independent Study* am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart.

Vavelidou, A. (2013). Versuche im Labormaßstab zur Elimination von Phosphonaten mittels Mn^{2+} und molekularem Sauerstoff sowie Flockung mit Metallsalzen. *Bachelorarbeit* am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart.