

Kurzfassung des Abschlussberichts

an die
Willy-Hager-Stiftung
zum Projekt

Entwicklung von technischen Verfahren zur Elimination von Phosphonaten unter Berücksichtigung der spezifischen Abwassermatrix (Zweiter Projektabschnitt)

Dipl.-Ing. Ralf Minke, AOR
Dipl.-Ing. Eduard Rott

Zeitraum des 2. Projektabschnitts: Oktober 2014 – November 2015
Zeitraum des 1. Projektabschnitts: Februar 2012 – September 2014

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der
Universität Stuttgart

2015



Inhaltsverzeichnis

1 Motivation	3
2 Arbeitspakete des Vorhabens	4
2.1 Verifizierung der Ergebnisse zu den Fenton- und Flockungs-Verfahren.....	4
2.2 Erweiterung des Abwasserspektrums	4
2.3 Leitfaden zur Elimination von Phosphonaten aus Abwasser	5
3 Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1 Elimination mittels $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ /Lauge (Fällung/Flockung).....	6
3.1.1 Fe^{3+} angewandt auf Abwassermatrix (Versuch 1).....	6
3.1.2 NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ angewandt auf Membrankonzentrat (Versuch 2).....	8
3.1.3 Verfahrenstechnische Schlussfolgerungen.....	10
3.2 Elimination mittels UV/Fe^{2+} , $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton).....	12
3.2.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ angewandt auf organisch belastete Abwässer (Versuch 3).....	12
3.2.2 $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ angewandt auf H_2O_2 -haltiges Bleichabwasser (Versuch 4)...	15
3.2.3 Verfahrenstechnische Schlussfolgerungen.....	18
Literatur	20

1 Motivation

Seit Beginn der 1980er Jahre wird in den Abläufen deutscher Kläranlagen vermehrt die gelöste organische Phosphorfraktion (GOP = Gesamt-P – Partikulärer P – o-PO₄-P) nachgewiesen (Grohmann und Horstmann, 1989). Diese Beobachtung fällt mit dem Beginn der Aufnahme von Phosphonaten in die Formulierungen von Vollwaschmitteln (Grohmann und Horstmann, 1989) und dem Beginn des Einsatzes in technischen Prozessen (Reichert, 1996) zusammen. Die GOP-Fraktion erwies sich weder als fäll- noch hydrolysierbar (Reichert, 1996), erschwerte also Kläranlagenbetreibern die Einhaltung der gesteckten Minderungsziele von Nährstoffen in Gewässern im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie. Die Phosphonate PBTC, HEDP, NTMP, EDTMP und DTPMP (s. Abb. 1.1) sind aufgrund ihrer hohen Komplexstabilität, Persistenz (Gledhill und Feijtel, 1992) und unterstöchiometrischen Wirksamkeit als „Thresholder“ (Maise, 1984) vielseitig eingesetzte Komplexbildner. So werden sie in der Papier- und Textilindustrie verwendet, sind Bestandteil von Haushalts- und Industriereinigungsmitteln sowie Kosmetikartikeln, werden in der Membrantechnologie als Antiscalants eingesetzt, in Kühlsystemen als Härtestabilisatoren herangezogen und finden außerdem Verwendung in der Baustoffindustrie, Galvanik, Ölgewinnung und Medizin. 1998 betrug der weltweite Verbrauch von Phosphonaten 56.000 t (Davenport et al., 2000; Nowack, 2003). Ein Gesamtverbrauch von 94.000 t in 2012 (EPA, 2003) zeigt einen deutlich zunehmenden Verbrauch dieser Substanzen.

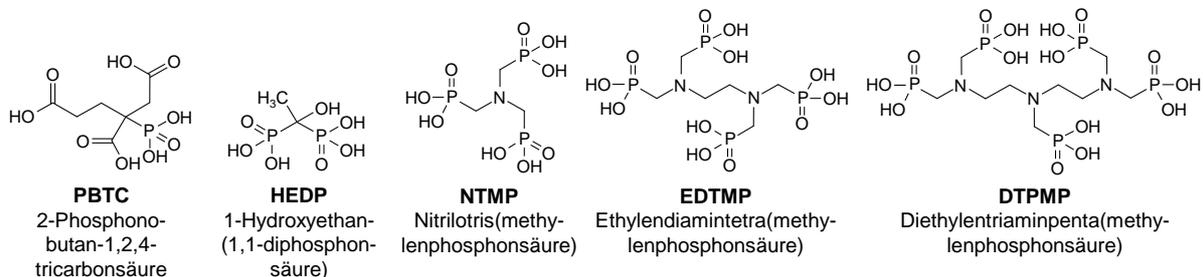


Abb. 1.1: Strukturformeln wichtiger Phosphonsäuren (basierend auf ACS, 2016).

Phosphonate unterliegen natürlichen Eliminationsmechanismen (Nowack und Stone, 2000; Matthijs et al., 1989; Schowanek und Verstraete, 1990), die für eine langfristige Freisetzung bioverfügbaren Phosphats in Gewässern sprechen, sodass ein Beitrag von Phosphonaten an der Eutrophierung nicht ausgeschlossen werden kann (Studnik et al., 2015). Ferner werden Phosphonate mit der Schwermetallremobilisierung in Gewässern (Gledhill und Feijtel, 1992; Bordas und Bourg, 1998; Nowack, 2003), den umstrittenen Abbauprodukten Glyphosat und AMPA (Klinger et al., 1998) und der Störung der Phosphatfällung auf Kläranlagen in Verbindung gebracht (Horstmann und Grohmann, 1984 und 1986). Eine Elimination von Phosphonaten aus Industrieabwasser, bevor dieses Kläranlagen oder natürliche Gewässer erreicht, ist daher besonders erstrebenswert. Bisher gibt es jedoch noch kein etabliertes Verfahren zur gezielten Elimination von Phosphonaten aus Abwasser.

2 Arbeitspakete des Vorhabens

2.1 Verifizierung der Ergebnisse zu den Fenton- und Flockungs-Verfahren

Im vorangegangenen Projektabschnitt erwies sich die Behandlung von Papiermaschinenabwasser mit Fenton-Reagenz speziell bei sehr niedrigen Dosierungen von Fe(II) und H₂O₂ als sehr erfolgreich. So erwies sich im Bereich unterstöchiometrischer H₂O₂-Dosierungen eine erhöhte Fe-Dosierung sogar als nachteilig für die Gesamt-Phosphor-Elimination. Die niedrigste untersuchte Dosierung – 6 mg/L Fe(II) und 85 mg/L H₂O₂ (lediglich 4 % bezogen auf den CSB) – resultierte in einer 80-prozentigen Phosphor-Elimination. Diese Dosierung erwies sich somit als wirtschaftlich sinnvolle Alternative zur reinen Flockung mittels Fe(III), wo mehr als die 20-fache Eisendosierung erforderlich war, um überhaupt eine Heterogenisierung der Probe zu bewirken. Die Versuche zeigten somit, dass eine gezielt hohe Phosphor-Elimination auch ohne großen Metalleinsatz und CSB-Abbau möglich war. Für Ca-haltige Abwässer mit niedriger CSB-Konzentration ergab sich, dass das teurere Fenton-Verfahren nur bei ausdrücklicher Anforderung des vollständigen Phosphonataufschlusses angewendet werden sollte. Bei dieser Form von Abwässern erwies sich das adsorptiv wirksame Flockungsverfahren mit FeCl₃ bzw. Ca(OH)₂ als kostengünstiger und zielführender. Die Durchführung der Versuche an bisher nur einer Stichprobe ermöglicht jedoch noch keine genaue Aussage über in der Regel anzuwendende β-Werte zur Elimination des Phosphors aus Abwässern mit niedriger CSB-Konzentration. Hierzu bedurfte es weiterer Untersuchungen:

- Können die Ergebnisse – CSB-schonende Elimination bei sehr niedriger Fe- und H₂O₂-Dosierung – aus den Fenton-Versuchen in Untersuchungen an weiteren Stichproben von Papiermaschinenabwasser verifiziert werden?
- Können diese Ergebnisse bei anderen Abwässern mit hoher CSB-Konzentration bestätigt werden, um eine allgemein verlässliche Aussage für stark organisch belastete Abwässer treffen zu können?
- Lassen sich typische β-Werte für das Flockungsverfahren durch Versuche mit mehreren Stichproben von Abwasser mit niedriger CSB-Konzentration eingrenzen?

2.2 Erweiterung des Abwasserspektrums

Abb. 2.1 liefert eine Übersicht über die Einsatzgebiete von Phosphonaten und erläutert den typischen Abwasseranfall sowie typische Abwasserzusammensetzungen der jeweiligen Branchen. Phosphonatbelastetes Industrieabwasser lässt sich vereinfacht in zwei Gruppen einteilen. Zum einen sind dies meist klare, organisch nur gering belastete Konzentrate, mit einer in der Regel hohen Wasserhärte und charakteristisch hoher Anionenkonzentration. Zum anderen

sind dies organisch belastete Abwässer beispielsweise aus Spülprozessen oder der Papier- und Textilindustrie.

Im vorangegangenen Projektabschnitt waren die Laboruntersuchungen zeit- und kostenbedingt auf vier Abwässer limitiert, sodass Abwässer aus der Textilindustrie noch keiner tiefergehenden Prüfung unterzogen werden konnten. Um gesicherte Aussagen über das Verhalten von Phosphonaten in Abwässern mit erhöhter organischer Belastung machen zu können, empfahl es sich, Untersuchungen an gerade diesem Abwasser durchzuführen.

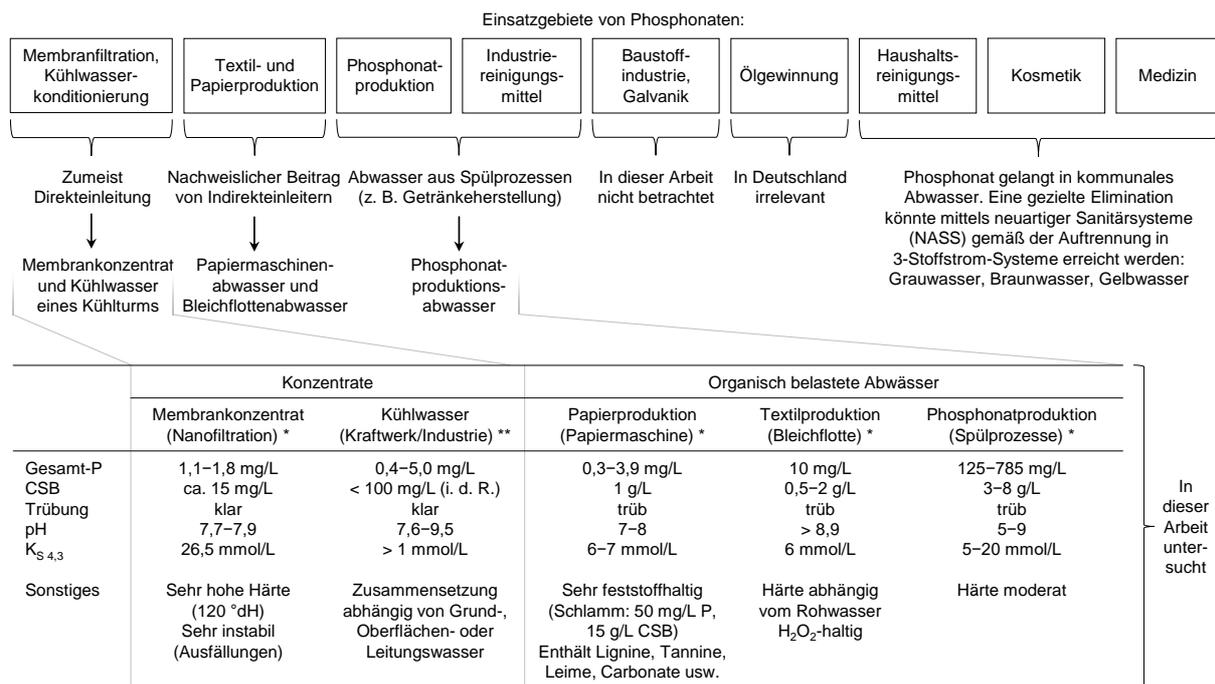


Abb. 2.1: Einsatzgebiete von Phosphonaten und entsprechende Abwassertypen nach dem Teilstromabwasserkonzept (* eigene Untersuchungen, ** Gartiser und Urich, 2002). i. d. R.: in der Regel.

2.3 Leitfaden zur Elimination von Phosphonaten aus Abwasser

Abschließendes Ziel sollte die Erstellung eines Leitfadens über die Eliminationsmöglichkeiten von Phosphonaten aus Abwässern verschiedener Branchen sein. Hierzu sollten sämtliche Ergebnisse aus dem von der Willy-Hager-Stiftung geförderten Vorhaben „Entwicklung von technischen Verfahren zur Elimination von Phosphonaten unter Berücksichtigung der spezifischen Abwassermatrix“ (erster und zweiter Projektabschnitt) mit einfließen. Der Leitfaden wird in dieser Kurzfassung nicht behandelt. Er bildet in der Langfassung des Abschlussberichts ein eigenes, in sich geschlossenes, Kapitel von 34 Seiten, dessen verkürzte Darstellung nicht sinnvoll erscheint.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Elimination mittels $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{Lauge}$ (Fällung/Flockung)

3.1.1 Fe^{3+} angewandt auf Abwassermatrix (Versuch 1)

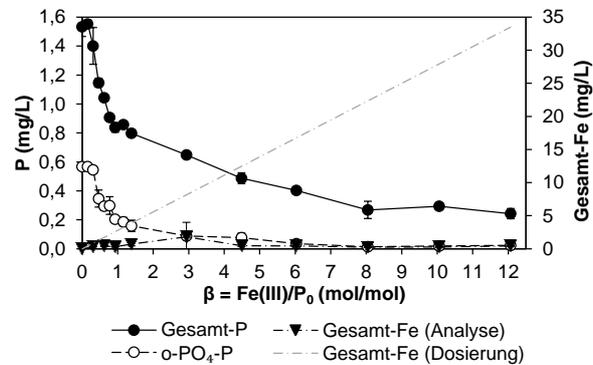


Abb. 3.1: Zusammensetzung von Membrankonzentrat nach Behandlung mittels Fällung/Flockung abhängig von der Eisendosierung (Rohprobe: 1,54 mg/L P_0 , 0,54 mg/L $o\text{-PO}_4\text{-P}$).

Rohabwasser wurde mit verschiedenen Konzentration aus FeCl_3 versetzt, für 15 min gerührt und anschließend zur Sedimentation abgestellt. Der Überstand wurde analysiert. Abb. 3.1 zeigt die Ergebnisse des Versuchs mit Membrankonzentrat. Eine gräuliche, gestrichelte Linie verdeutlicht die dosierte Fe(III) -Konzentration. Es kann dem Diagramm entnommen werden, dass dieses zugegebene Eisen unabhängig von der Dosierkonzentration im Überstand in der Regel nur noch zu Konzentrationen kleiner als 1 mg/L wiedergefunden werden konnte. Das Ausbleiben der Gesamt-P- und $o\text{-PO}_4$ -Elimination im sehr niedrigen Dosierbereich ($\beta < 0,4$: entspricht $< 20 \mu\text{M Fe(III)}$) spricht für eine nur wenig störende Komplexbildung des Flockungsmittels in dieser Probe. Ausgehend von einer geschätzten DTPMP-Konzentration von 3 mg/L ($5,3 \mu\text{M}$) in der Probe lag das Eisen bei einem β -Wert von 0,4 in einem mindestens vierfachen Überschuss vor. In Flockungsversuchen mit Reinstwasser (vorangegangener Projektabschnitt) war ein negativer Einfluss des DTPMP auf den Ausfall von Fe(OH)_3 selbst noch bei einem 40-fachen Überschuss festgestellt worden. Offensichtlich verringerten die im Membrankonzentrat in sehr hohen Konzentrationen vorliegenden Erdalkalimetalle diesen Effekt (Klinger et al., 1998; Fettig et al., 2000). Eine 80-prozentige P-Elimination wurde mittels β -Werten zwischen 7 und 8 erreicht.

Organisch belastetes Abwasser wurde ebenfalls mit verschiedenen Konzentrationen aus FeCl_3 behandelt, für 15 min gerührt und anschließend zur Sedimentation abgestellt. Der dabei entstandene Überstand wurde abgezogen und neutralisiert, gefolgt von einer erneuten Sedimentation. Die Kurvenverläufe aus Abb. 3.2 hinsichtlich Phosphor, CSB und pH ähneln denen aus bereits im ersten Projektabschnitt durchgeführten Versuchen mit Papier- und Phosphonat-

produktionsabwasser sehr. Es ist sehr gut die bereits bekannte ausbleibende Schlammentwicklung und die damit einhergehende fehlende P- und CSB-Elimination unterhalb einer bestimmten Flockungsmittelkonzentration zu sehen. Bei Phosphonatproduktionsabwasser war für eine nahezu vollständige P-Elimination ein β -Wert von 0,8 (7,2 mM Fe(III), pH 5,0) (s. Abb. 3.2 rechts) erforderlich. Bei Papierproduktionsabwasser war hierfür erst ein β -Wert oberhalb von 20 (2,1 mM Fe(III), pH 4,9) (s. Abb. 3.2 links) nötig.

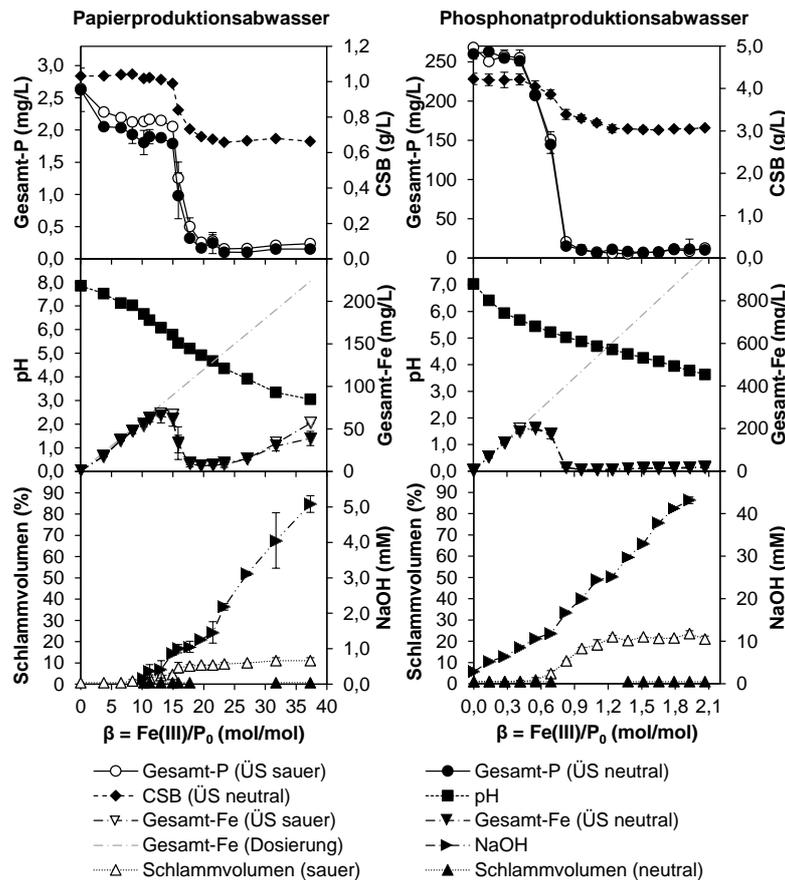


Abb. 3.2: Zusammensetzung zweier Produktionsabwässer nach Behandlung mittels Fällung/Flocculation abhängig von der Eisendosierung vor und nach Neutralisation (Rohprobe Papierproduktion: 3,3 mg/L P_0 , 0,04 mg/L $o\text{-}PO_4\text{-}P$, 1,2 g/L CSB, pH 7,5; Rohprobe Phosphonatproduktion: 270 mg/L P_0 , 15 mg/L $o\text{-}PO_4\text{-}P$, 4,8 g/L CSB, pH 6,8).

In beiden organisch belasteten Abwasserproben reicherte sich unterhalb der besagten Dosierkonzentrationen das zugegebene Fe(III) homogen an (s. Abb. 3.2). Erst oberhalb dieser Konzentration wurde weniger Eisen in den Proben wiedergefunden als zuvor zugegeben worden war. Dies korrelierte mit dem in diesem Dosierbereich auftretenden und mit Anstieg der Fe(III)-Dosierung zunehmenden Schlamm (PA: max. 10 %, PR: max. 20 % Schlammvolumen). Nach Abzug und Neutralisation des Überstands wurde in nahezu allen Proben dieselbe Fe-Konzentration wie vor der Neutralisation wiedergefunden. Neuer eisenhaltiger Schlamm fiel durch die Neutralisation somit nicht an (sind keine Symbole in Abb. 3.2 diesbezüglich dargestellt, wurde

an dieser Stelle keine Schlammentwicklung beobachtet), weshalb keine weitere signifikante Gesamt-P-Elimination beobachtet werden konnte. Die zur Neutralisation nötige NaOH-Dosierung stieg erwartungsgemäß mit Zunahme der Fe(III)-Dosierung an.

Bereits in vorangegangenen Versuchen des ersten Projektabschnitts war bei Papierproduktionsabwasser für die Bildung von Flocken und die damit einhergehende P-Elimination eine sehr hohe Flockungsmitteldosierung festgestellt worden. In V1 konnte nachgewiesen werden, dass Dosierungen unterhalb dieser Flockungsmittelkonzentration lediglich mit einer homogenen Anreicherung des Flockungsmittels in der Probe einhergingen. Eine solche Beobachtung deutet auf komplexbildende Substanzen in der Probe hin. Die erfassten β -Werte (vorangegangener Projektabschnitt: $\beta = 86$, Versuch 1: $\beta = 20$) unterschieden sich sehr stark voneinander, wenngleich der CSB der zwei Abwasserproben nicht sehr stark variierte (vorangegangener Projektabschnitt: 1,0 g/L CSB, Versuch 1: 1,2 g/L). Vielmehr ähnelten sich auch die bei den angegebenen β -Werten dosierten Fe(III)-Konzentrationen (vorangegangener Projektabschnitt: 2,5 mM Fe(III), Versuch 1: 2,1 mM Fe(III)). Die Flockungsmittelkonzentration, oberhalb derer die Flockenbildung erst eintrat, schien somit unabhängig von der P-Konzentration (vorangegangener Projektabschnitt: 1,1 mg/L P, V1: 3,3 mg/L P), also dem DTPMP-Gehalt der Probe, zu sein. In Papiermaschinenabwasser können produktionsbedingt verschiedene Substanzen wie CaCO_3 , Leime, Farbstoffe, Faserstoffe, Zellulose, Tannine und Lignine enthalten sein. Sundin (2000) beispielsweise beobachtete, dass Lignine, also phenolische Makromoleküle, ebenfalls erst oberhalb einer bestimmten kritischen Flockungsmittelkonzentration (Al(III)) ausfielen. Lignine tragen unter anderem funktionelle Gruppen wie Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), welches zur Komplexbildung mit mehrwertigen Metallkationen fähig ist (Sundin, 2000).

3.1.2 NaOH und Ca(OH)_2 angewandt auf Membrankonzentrat (Versuch 2)

Abb. 3.3 fasst die Ergebnisse eines Versuchs mit Membrankonzentrat zusammen, in dem verschiedene Konzentrationen aus NaOH und Ca(OH)_2 in den Proben eingestellt, diese Proben für 15 min gerührt und der Überstand aus einer anschließenden Sedimentation analysiert wurden.

Selbst kleinste Konzentrationen an Ca(OH)_2 und NaOH im mmol/L-Bereich führten zum Ausfall von weißen Flocken und gingen mit einer Gesamt-P- sowie o- PO_4 -P-Elimination einher. Diese war bei Einsatz von Ca(OH)_2 weitaus stärker ausgeprägt (die Skalierung in Abb. 3.3 bezieht sich auf die zudosierte OH^- -Konzentration; eine Dosierung von beispielsweise 10 mM OH^- entsprach folglich einer Dosierung von 5 mM Ca(OH)_2). Für eine mindestens 80-prozentige Gesamt-P-Elimination war eine NaOH-Dosierung von ca. 20 mM (pH 9,2) erforderlich, während derselbe Effekt bereits mit 3 mM Ca(OH)_2 eintrat. Erneut (s. Abb. 3.1) wurde mit einem

Anteil von ca. 0,2 mg/L P eine organische Phosphorfraktion festgestellt, die weder durch NaOH noch durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eliminierbar war.

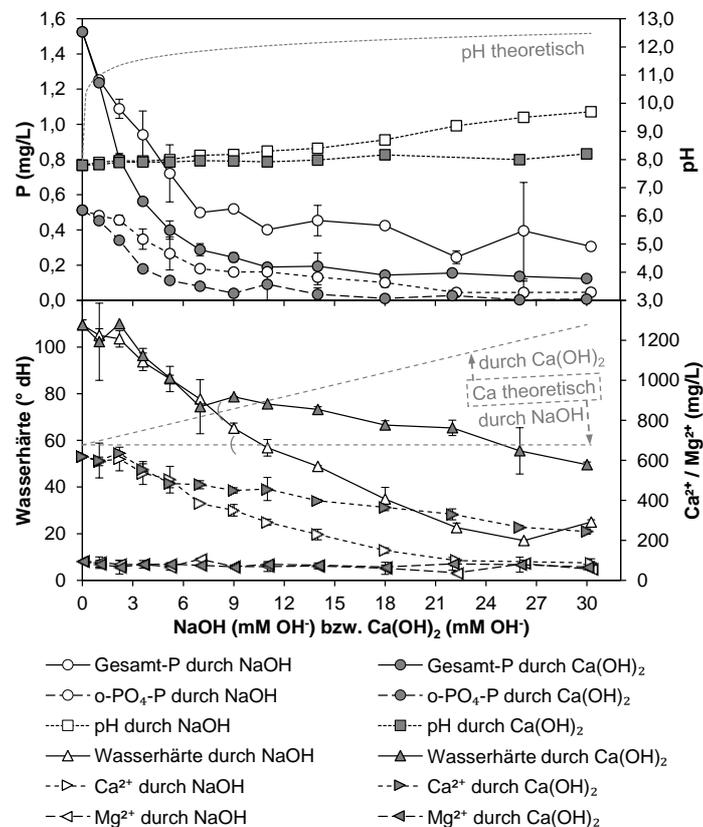


Abb. 3.3: Zusammensetzung von Membrankonzentrat nach Behandlung mit NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ abhängig von der Laugendosierung (Rohprobe: 1,52 mg/L P_0 , 0,58 mg/L o- PO_4 -P, pH 7,8, 112 °dH, 678 mg/L Ca^{2+} , 72,1 mg/L Mg^{2+}).

Der pH-Wert stieg durch NaOH stärker an und erreichte bei der höchsten Dosierung einen Wert von 9,7. Durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde lediglich ein pH-Anstieg auf 8,2 beobachtet. In Abb. 3.3 (oben) ist eine graue, gestrichelte Linie dargestellt, die den pH-Wert darstellt, der sich aufgrund der entsprechenden Laugendosierung in Wasser ohne jegliche Pufferkapazität einstellen würde. Ein großer Unterschied dieses theoretischen Werts zum gemessenen Wert spricht demnach für eine gute Pufferkapazität des Abwassers und den Ausfall von Metallhydroxiden.

Das Membrankonzentrat wies eine sehr hohe Wasserhärte von 112 °dH auf. Diese Härte nahm mit ansteigenden Konzentrationen an NaOH sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sukzessive ab. Die Abnahme der Wasserhärte korrelierte sehr gut mit den im Überstand der Proben nachgewiesenen Ca^{2+} -Konzentrationen. NaOH bewirkte eine bessere Ca^{2+} -Elimination als $\text{Ca}(\text{OH})_2$, was angesichts des Ca-Eintrags durch Kalkmilch in die Proben logisch erscheint. Mg^{2+} wurde selbst bei höchsten Laugendosierungen kaum bis gar nicht eliminiert.

3.1.3 Verfahrenstechnische Schlussfolgerungen

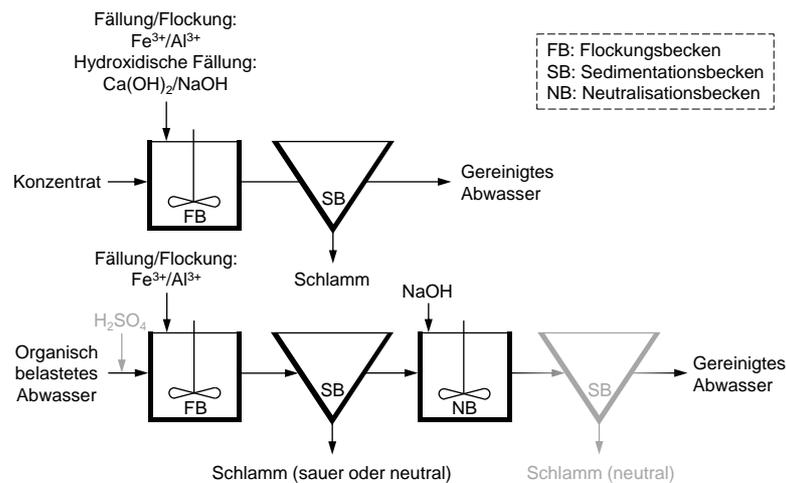


Abb. 3.4: Vorschlag für die verfahrenstechnische Umsetzung einer kontinuierlich betriebenen Abwasserreinigungsanlage nach dem Fällung/Flockung-Prinzip für phosphonathaltige Abwässer.

In Abb. 3.4 sind für phosphonathaltige Konzentrate sowie für organisch belastete Abwässer mit Phosphonatkontamination Vorschläge bezüglich einer verfahrenstechnischen vor-Ort-Umsetzung des Fällung/Flockung-Verfahrens mit dem Ziel einer gezielten Phosphorelimination wiedergegeben. Im Folgenden sind diese Schemata erläutert:

- Konzentrat:
 - Aufgrund der in der Regel guten Pufferkapazität von Konzentraten verbleibt der pH-Wert trotz Flockungsmitteldosierung im moderaten Bereich, sodass eine nachgeschaltete pH-Korrektur im Regelfall nicht erforderlich ist.
 - Selbiges gilt für die hydroxidische Fällung mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei Membrankonzentrat, bei welchem bereits bei pH-Werten um 8 sehr hohe Gesamt-P-Eliminationsraten erreicht werden können. Wird die hydroxidische Fällung mittels NaOH durchgeführt, so tritt selbst bei Membrankonzentrat eine hohe Gesamt-P-Elimination erst bei pH-Werten oberhalb von 9 ein.
 - Zur Gesamt-P-Elimination empfiehlt sich $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH dagegen ermöglicht eine bessere Enthärtung des Membrankonzentrats.
- Organisch belastetes Abwasser:
 - Bei organisch belasteten Abwässern erfolgte eine Flockenbildung und somit eine Gesamt-P-Elimination erst oberhalb einer bestimmten Flockungsmittelkonzentration (β_{krit}).
 - Durch die Flockungsmitteldosierung sinkt der pH. Diese pH-Absenkung ist förderlich für den Ausfall des Flockungsmittels, da durch tiefere pH-Werte das Flockungsmittel

der Komplexbindung durch Phosphonate oder andere Komplexbildner im Rohabwasser entzogen wird. Die Flockung sollte bei dem pH-Wert, der sich durch die Flockungsmitteldosierung einstellt, erfolgen.

- Kleinere Flockungsmitteldosierungen ($< \beta_{\text{krit}}$) könnten dadurch erreicht werden, dass die angesprochene Komplexbildung durch die parallele Dosierung einer Säure wie H_2SO_4 umgangen wird. Für jeden Einzelfall muss im Vorfeld ein pH-Optimum diesbezüglich ermittelt werden.
- Die Feststoffabtrennung sollte unmittelbar dem Flockungsbecken nachgeschaltet erfolgen. Eine Erhöhung des pH-Werts vor der Feststoffabtrennung kann einen Rückgang der Gesamt-P-Elimination bewirken.
- Nach der Feststoffabtrennung kann – wenn nötig – eine Neutralisation erfolgen. Nach der Neutralisation können neue Feststoffe ausfallen, die in einer weiteren Feststoffabtrennstufe entfernt werden müssen. Oberhalb von β_{krit} fällt Fe^{3+} bereits in der ersten Feststoffabtrennstufe nahezu vollständig aus, sodass eine Feststoffabtrennung nach der Neutralisation in der Regel nicht notwendig ist. Al^{3+} dagegen kann sich bei Dosierungen etwas oberhalb von β_{krit} in der sauren Probe anreichern und fällt so eventuell nach einer Neutralisation wieder aus (s. erster Projektabschnitt).

Für beide Fälle – Konzentrate und organisch belastete Abwässer – müssen bestimmte Punkte bei einer technischen Umsetzung des Fällung/Flockung-Verfahrens bedacht werden. Diese Punkte sind:

- In Abb. 3.4 ist die Feststoffabtrennung in Form von Sedimentationsbecken dargestellt. Die Feststoffabtrennung kann ebenfalls über andere Verfahren, wie z. B. einer Filtration, erfolgen. In jedem Fall gilt es die dispergierende Wirkung der Phosphonate zu beachten. Diese können dazu beitragen, dass ein signifikanter Anteil des Gesamt-P im Ablauf weiterhin kolloidal bzw. gelöst vorliegt und somit die Abtrennbarriere passiert (Horstmann und Grohmann, 1984 und 1986).
- Eine Vereinfachung der Gesamt-P-Elimination aus dem Abwasser kann bereits durch eine sachgemäße Wahl des in der Produktion eingesetzten Phosphonats und dessen angemessene Dosierungsmenge erreicht werden. So sinkt die Adsorptionsaffinität von Polyphosphonaten mit ihrer Anzahl an Phosphonogruppen ($\text{HEDP} > \text{NTMP} > \text{EDTMP} > \text{DTPMP}$) (Nowack und Stone, 2006). PBTC lässt sich in dieses Schema nicht einheitlich einordnen.

Tab. 3.1 fasst Dosierkonzentrationen zusammen, die für eine mindestens 80-prozentige Phosphorelimination aus phosphonathaltigen Industrieabwässern in den selbst durchgeführten Versuchen erforderlich waren.

Tab. 3.1: In selbst durchgeführten Untersuchungen ermittelte zur mindestens 80-prozentigen Gesamt-P-Elimination erforderliche Flockungsmitteldosierung.

Reinstwasser	Konzentrat		Organisch belastetes Abwasser		
	MK	KA	PA	PR	BL
$\beta_{80} \%$ 6–15 / 4–7 *	$\beta_{80} \%$ 5–8	6–7	15–90 **	β_{krit} 0,6–0,8	5–6
C80 %, Ca(OH) ₂ k. A.	C80 %, Ca(OH) ₂ 3 mM	1 mM	C80 %, Ca(OH) ₂ Verfahren nicht empfohlen		
C80 %, NaOH k. A.	C80 %, NaOH 20 mM	3 mM	C80 %, NaOH Verfahren nicht empfohlen		

* Fe³⁺ / Al³⁺ (für Polyphosphonate), ansonsten gelten β -Werte sowohl für Fe³⁺ als auch für Al³⁺; ** Die entsprechenden Stoffmengen variierten weniger stark: 1,6–2,5 mM Fe³⁺ bzw. Al³⁺; MK: Membrankonzentrat; KA: Kraftwerkkühlurmabflut; PA: Papiermaschinenabwasser; PR: Phosphonatproduktion; BL: Bleichflottenabwasser eines Textilveredlers; k. A.: keine Angaben

3.2 Elimination mittels UV/Fe²⁺, UV/Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton)

3.2.1 Fe²⁺/H₂O₂ angewandt auf organisch belastete Abwässer (Versuch 3)

Ergebnisse aus vorangegangenen Versuchen hatten nahegelegt, dass bei organisch belasteten Abwasserproben für eine erfolgreiche und chemikaliensparende Gesamt-P-Elimination mit Fenton-Reagenz die Durchführung folgender Neutralisationsvariante angestrebt werden sollte: Reaktion → Sedimentation → Neutralisation des Überstands → Sedimentation. Ferner war bestätigt worden, dass die Reaktion unter Einsatz von H₂SO₄ (pH 2,5) erfolgen sollte, wengleich Phosphonate scheinbar bei höheren pH-Werten besser mittels Fenton-Reagenz zu o-PO₄ umgesetzt werden können. Ein wesentlicher Einfluss von UV-Strahlung auf die o-PO₄-Produktion sowie die Gesamt-P-Elimination durch Fenton-Reagenz war für trübes Papierproduktionsabwasser nicht beobachtet worden (vorangegangene Versuche). Ähnlich angesetzte Versuche mit jeweils drei frisch gezogenen Proben aus der Phosphonat- und Papierproduktion (ohne DTPMP-Aufstockung, s. Tab. 3.2) wurden folglich gemäß dieser Erkenntnisse durchgeführt (pH 2,5; dargestellte Neutralisationsvariante; ohne UV), um bisherige Ergebnisse wie z.B. die sehr gute P-Elimination aus Papierproduktionsabwasser bei Einsatz von verhältnismäßig kleinen Fenton-Reagenz-Dosierungen auf ihre Belastbarkeit zu überprüfen und den Einfluss wechselnder Abwasserzusammensetzungen auf das Fenton-Verfahren beurteilen zu können.

Abb. 3.5 gibt die Ergebnisse aus drei ähnlich durchgeführten Versuchen mit Papierproduktionsabwasser wieder, während Abb. 3.6 die Ergebnisse aus Versuchen mit drei verschiedenen Abwasserproben aus der Phosphonatproduktion zusammenfasst. Die x-Achse beschreibt die gemäß CSB stöchiometrisch erforderliche H₂O₂-Dosierung in %. Der organisch gebundene Phosphor in den Rohproben wurde in der Regel mit höheren Fenton-Reagenz-Dosierungen stärker zu o-PO₄ umgesetzt. Unabhängig von der P-Konzentration erfolgte bei Papierproduk-

tionsabwasser stets eine o-PO₄-Produktion zwischen 30 und 40 %. In Phosphonatproduktionsabwasser trat unabhängig von der Gesamt-P-Konzentration der jeweiligen Rohprobe ebenfalls stets eine ähnliche ca. 15-prozentige Oxidation des organisch gebundenen Phosphors zu o-PO₄-P ein.

Tab. 3.2: In den Versuchen verwendete Proben der untersuchten Abwässer.

Probe	Gesamt-P mg/L	o-PO ₄ -P mg/L	CSB g/L	pH -
Abwasser aus der Papierproduktion:				
PA1	3,9	0,06	0,9	7,4
PA2	1,9	0,09	1,1	7,4
PA3	1,4	0,14	0,9	7,4
Abwasser aus Spülprozessen der Phosphonatproduktion:				
PR1	785	40	5,9	6,6
PR2	125	6	7,7	7,0
PR3	200	9	5,2	5,1

Kleine Fenton-Reagenz-Dosierkonzentrationen riefen keine 80-prozentige Gesamt-P-Elimination – wie noch in vorangegangenen Versuchen – hervor, wengleich tatsächlich bei unterstöchiometrischen H₂O₂-Dosierungen eine schwach ausgeprägte Umkehr der Dosis-Wirkungs-Beziehung – hohe Fe-H₂O₂-Verhältnisse verringerten die Gesamt-P-Elimination – auftrat. In den vorangegangenen Versuchen war die Abwasserprobe der Papierproduktion mit 10 mg/L DTPMP (insgesamt ca. 3 mg/L P) aufgestockt worden, da vor der Probenahme produktionsbedingt kein DTPMP eingesetzt worden war. In den drei Abwasserproben des hier diskutierten Versuchs wurde keine Aufstockung durchgeführt, sodass nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden kann, dass sich der Gesamt-P in den Proben ausschließlich aus DTPMP zusammensetzt. Mögliche Abbauprodukte mit einem vom DTPMP differierenden Eliminationsverhalten in Gegenwart von Fenton-Reagenz könnten so zu den von den vorangegangenen Versuchen abweichenden Ergebnissen geführt haben. Eine mindestens 80-prozentige Gesamt-P-Elimination wurde folglich erst bei erwartungsgemäß höheren Fenton-Reagenz-Dosierungen erreicht (PA1: > 0,28 g/L Fe(II), β > 39, > 50 % H₂O₂, > 0,92 g/L H₂O₂; PA2: 0,34 g/L Fe(II), β = 96, 50 % H₂O₂, 1,1 g/L H₂O₂; PA3: 0,17 g/L Fe(II), β = 68, 50 % H₂O₂, 1,1 g/L H₂O₂).

Bei den drei Abwasserproben aus der Phosphonatproduktion verhalf ein größeres Fe-H₂O₂-Verhältnis über den gesamten H₂O₂-Dosierbereich stets zu einer stärker ausgeprägten Gesamt-P-Elimination. Beste Gesamt-P-Eliminationsraten wurden bei den jeweiligen drei Proben wie folgt erzielt: PR1: > 0,3 Fe/H₂O₂, > 0,94 g/L Fe(II), β > 0,66, > 25 % H₂O₂, > 3,1 g/L H₂O₂; PR2: > 0,09 Fe/H₂O₂, > 0,55 g/L Fe(II), β > 2,4, > 25 % H₂O₂, > 4,1 g/L H₂O₂; PR3: > 0,09 Fe/H₂O₂, > 0,50 g/L Fe(II), β > 1,4, > 25 % H₂O₂, > 2,8 g/L H₂O₂.

Der CSB wurde sowohl bei Papier- als auch bei Phosphonatproduktionsabwasser mit hohen Fe-H₂O₂-Verhältnissen und hohen H₂O₂-Dosierungen zunehmend stark eliminiert. Bei beiden

Abwässern konnte selbst mit den höchsten Dosierkonzentrationen im Rahmen des Versuchs eine 80-prozentige CSB-Elimination nicht überschritten werden. Die in den Rohproben enthaltenen Feststoffe sedimentierten bereits infolge eines Ansäuerns auf pH 2,5, sodass der CSB auch schon ohne die Dosierung von Fenton-Reagenz signifikant abnahm.

Eisen wurde zu den Abwasserproben aus der Phosphonatproduktion in weitaus höheren Konzentrationen dosiert als dies für Papierproduktionsabwasser der Fall war (s. gräuliche, gestrichelte Linien in Abb. 3.5 und Abb. 3.6). Dennoch wurde das dosierte Eisen in den Proben der Papierproduktion in nahezu allen Proben fast vollständig wiedergefunden, während das dosierte Eisen in Proben der Phosphonatproduktion zu großen Teilen ausgefallen war. In Abschnitt 3.1.1 wurde bereits angeführt, dass Lignin z. B. zu sehr hohen Konzentrationen in der Probe vorliegen und über funktionelle Gruppen wie Brenzcatechin zur Komplexbildung des dosierten Eisens beitragen kann (Sundin, 2000). Durch Komplexbildung wird der Fenton-Reaktion der Katalysator entzogen, was in kleineren Abbauraten organischer Probenbestandteile sowie geringeren Mengen ausgefallenen Eisens, also Adsorbens, resultiert.

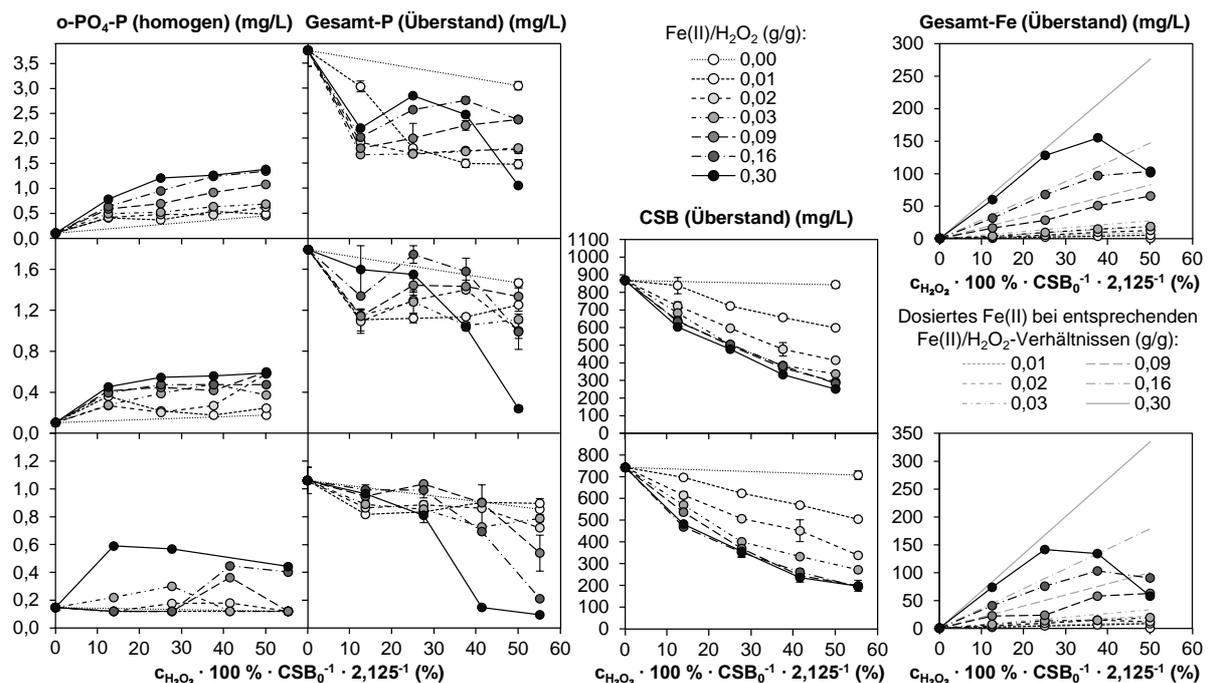


Abb. 3.5: *o*-PO₄-Umsetzung sowie Gesamt-P, CSB und Gesamt-Fe im Überstand infolge einstündiger Behandlung von Abwasser aus der Papierproduktion mit Fenton-Reagenz bei pH 2,5. Rohproben v. o. n. u.: PA1, PA2, PA3 (Tab. 3.2).

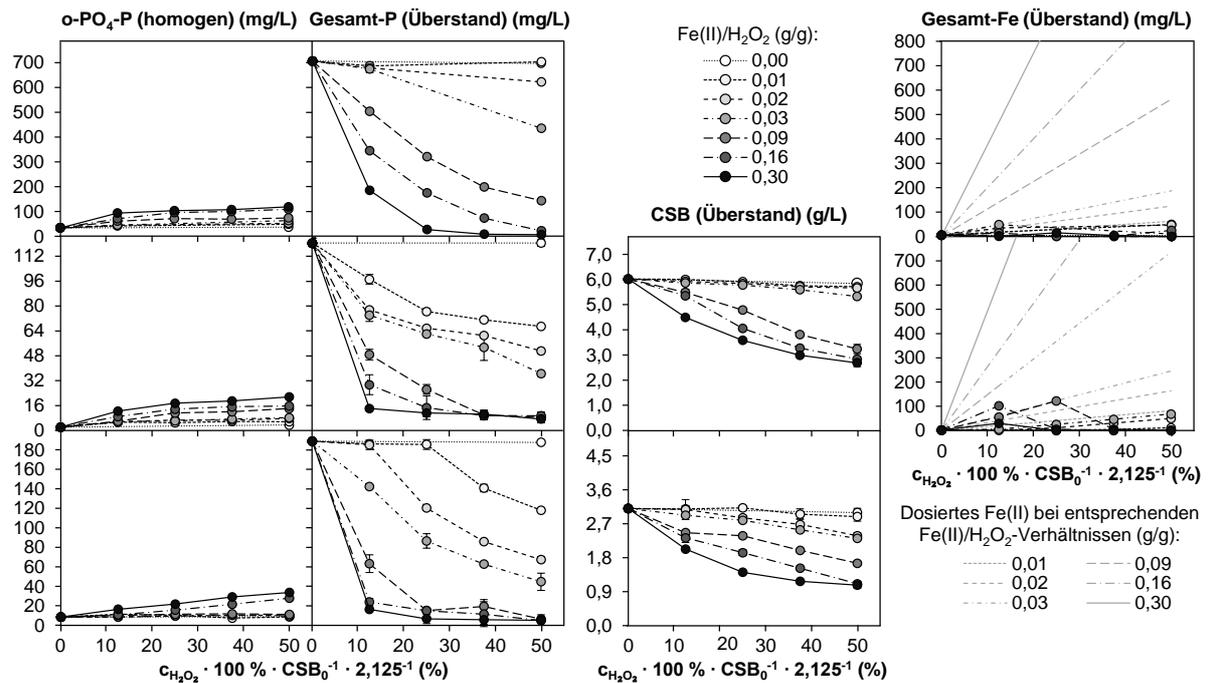


Abb. 3.6: *o*-PO₄-Umsetzung sowie Gesamt-P, CSB und Gesamt-Fe im Übersand infolge einstündiger Behandlung von Abwasser aus der Phosphonatproduktion mit Fenton-Reagenz bei pH 2,5. Rohproben v. o. n. u.: PR1, PR2, PR3 (Tab. 3.2).

3.2.2 UV/Fe²⁺/Fe³⁺/Al³⁺ angewandt auf H₂O₂-haltiges Bleichabwasser (Versuch 4)

Abwasser einer oxidativen Bleiche eines Textilbetriebs mit einer ungefähren H₂O₂-Konzentration von 3,5 g/L sowie einem pH von 8,9 (Alkalisierung durch NaOH in der Produktion) wurde unter Variation verschiedener Versuchsparameter (mit und ohne H₂SO₄; mit und ohne UV; Neutralisationsvariante 1: „Reaktion → Neutralisation → Sedimentation“ und 2: „Reaktion → Sedimentation → Neutralisation des Übersands → Sedimentation“) mit Fe(II), Fe(III) und Al(III) behandelt. Kerngedanke war die katalytische Aktivierung des in der Probe vorhandenen H₂O₂ (Fenton- bzw. Fenton-ähnliche Reaktion). Abb. 3.7 fasst die Ergebnisse diesbezüglich zusammen.

Wurde kein H₂SO₄ zur Probe zugegeben, so bewirkte die höchste Fe(II)-Dosierung eine Absenkung des pH-Werts von ursprünglich 8,9 auf 3,1, während die Ansätze mit H₂SO₄ relativ konstant bei pH 2,5 verblieben. Weder Fe(II) – ob mit oder ohne UV-Bestrahlung –, noch Fe(III) oder Al(III) bewirkten eine signifikante *o*-PO₄-Entwicklung. DTPMP wurde möglicherweise nur zu kleineren phosphongruppenhaltigen Molekülen abgebaut, die mit der Analytik des *o*-PO₄ nicht erfasst werden konnten. Ferner ist es möglich, dass Hydroxylradikale eher mit reaktiveren Probenbestandteilen reagierten, sodass DTPMP sich einem Abbau weitestgehend entzog.

Bei Durchführung der Neutralisationsvariante 2 trat eine wesentlich bessere Gesamt-P-Elimination ein, wurde im Vorfeld der Fe(II)-Zugabe mittels H₂SO₄ ein pH von 2,5 eingestellt. Durch

die Neutralisation wurden in den meisten Proben frischer Fenton-Schlamm und somit weitere Phosphorverbindungen ausgefällt. Abb. 3.7 suggeriert, dass dies in Proben mit höheren Reaktions-pH-Werten durch zusätzliche UV-Bestrahlung verstärkt eintrat. Die für eine nahezu vollständige Gesamt-P-Elimination mindestens erforderliche Fe(II)-Konzentration blieb davon jedoch unbeeinflusst. Diese betrug bei der Neutralisationsvariante 2 bei Einsatz von H₂SO₄, also einem Reaktions-pH von 2,5, 75 mg/L Fe(II) (1,3 mM Fe(II), $\beta = 4,2$) und bei fehlendem Einsatz von H₂SO₄, also bei Reaktions-pH-Werten zwischen 3,1 und 8,9, 175 mg/L (3,1 mM Fe(II), $\beta = 9,7$, pH 4,7).

Der CSB wurde durch Fe(II) bei der Neutralisationsvariante 2 bereits größtenteils während der ersten Sedimentationsphase eliminiert. Bei pH 2,5 konnte trotz höchster Fe(II)-Dosierungen eine CSB-Elimination von über 95 % hinaus nicht erreicht werden.

Die zur maximalen Gesamt-P-Elimination mindestens erforderliche Fe(II)-Dosierung bei fehlendem Einsatz von H₂SO₄ (pH 3,1–8,9) unterschied sich nicht wesentlich von der angewendeten Neutralisationsvariante. So konnte bei der Neutralisationsvariante 1 eine Fe(II)-Mindestkonzentration von 175 mg/L (3,1 mM Fe(II), $\beta = 9,7$, pH 4,7) festgestellt werden. Wurde die Neutralisationsvariante 1 unter Einsatz von H₂SO₄ (pH 2,5) durchgeführt, stellte sich eine signifikant kleinere Mindestkonzentration von 125 mg/L Fe(II) (2,2 mM Fe(II), $\beta = 6,9$) heraus.

Die Dosierung dreiwertiger Metalle in Form von Fe(III) und Al(III) bewirkte eine nahezu vollständige Gesamt-P-Elimination oberhalb einer Metallkonzentration von 1,8 mM ($\beta = 5,5$, 125 mg/L Fe(III) (pH 5,7), 48 mg/L Al(III) (pH 6,5)) (Neutralisationsvariante 2 ohne H₂SO₄-Einsatz (pH 2,6–8,9)). Mit zunehmenden Dosierkonzentrationen wurde im sauren Überstand vermehrt Gesamt-P nachgewiesen. Eine solche Beobachtung war bereits so ähnlich mit Papier- und Phosphonatproduktionsabwasser gemacht worden. Durch die Neutralisation wurde der noch im sauren Überstand in Lösung verbliebene Gesamt-P ausgefällt. Der CSB erfuhr durch Fe(III) eine weitaus stärker ausgeprägte Elimination als durch Al(III).

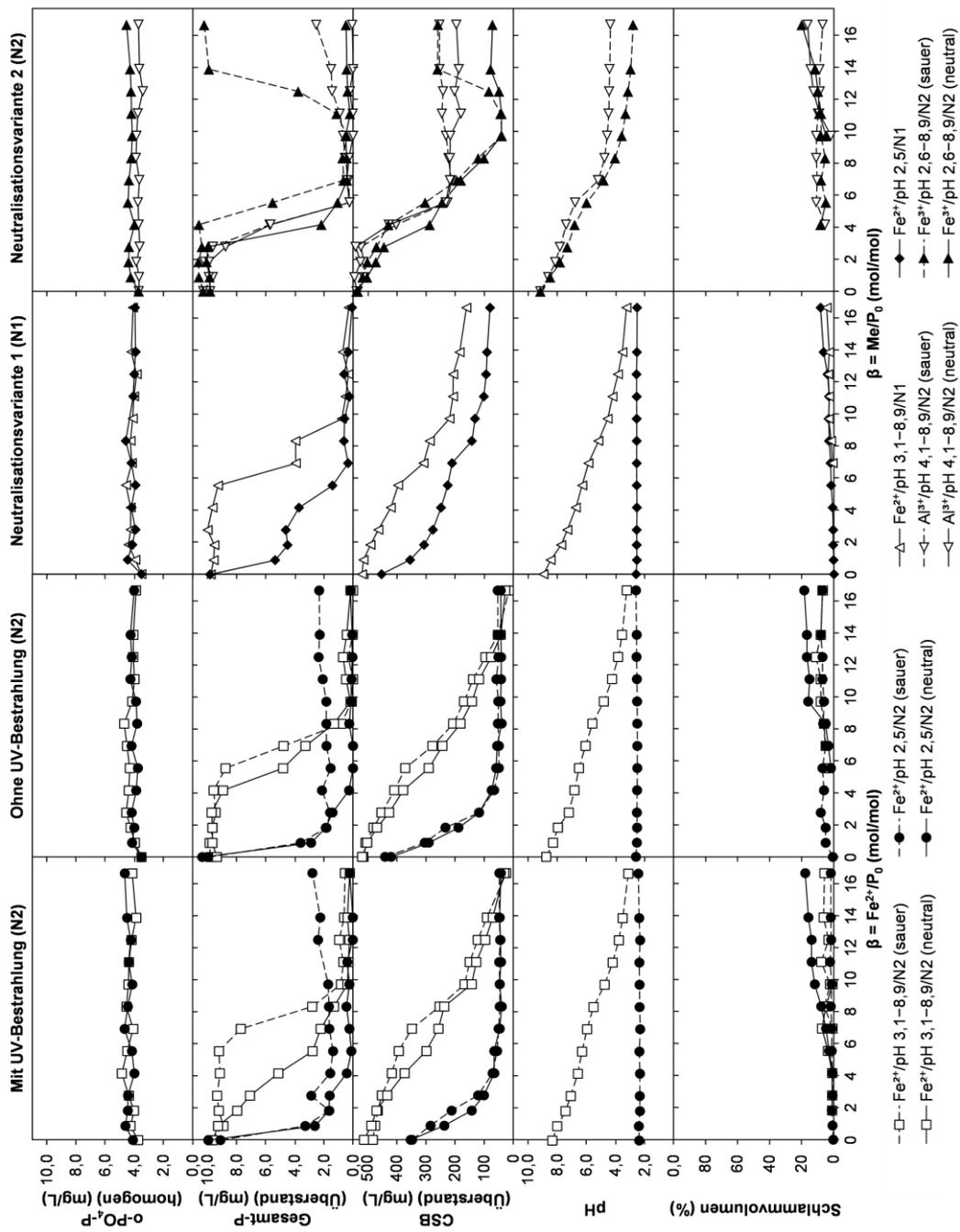


Abb. 3.7: o-PO₄-Umsetzung sowie Gesamt-P, CSB, pH und Schlammvolumen infolge einstündiger Behandlung von Bleichflottenabwasser (ca. 3,5 g/L H₂O₂) mit Fe²⁺, Fe³⁺ oder Al³⁺ gemäß Neutralisationsvariante N1 oder N2 mit (pH 2,5) oder ohne H₂SO₄ (pH 2,6-8,9). Rohprobe: 10 mg/L P₀, 3,8 mg/L o-PO₄-P, 540 mg/L CSB₀, pH 8,9.

3.2.3 Verfahrenstechnische Schlussfolgerungen

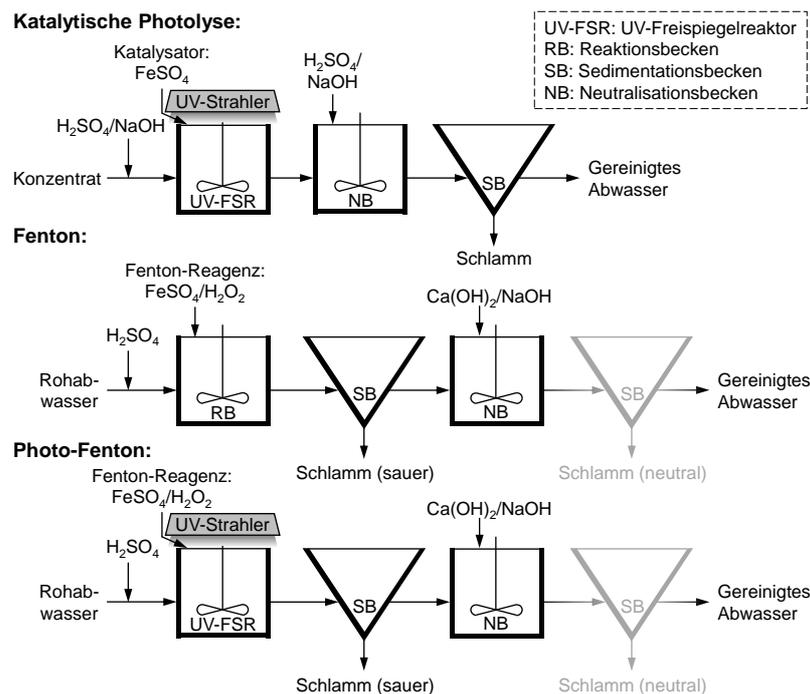


Abb. 3.8: Vorschlag für die verfahrenstechnische Umsetzung einer kontinuierlich betriebenen Abwasserreinigungsanlage nach dem UV/Fe²⁺- und Fenton-Prinzip für phosphonathaltige Abwässer.

In Abb. 3.8 sind Vorschläge für die verfahrenstechnische Umsetzung von Abwasserreinigungsanlagen wiedergegeben, die auf dem UV/Fe²⁺- oder Fenton-Prinzip basieren. Bezüglich des UV/Fe²⁺-Verfahrens gilt es folgende Punkte zu beachten:

- Bei der Neutralisation fällt, wenn ausreichend Luftkontakt besteht, in der Regel das dosierte Eisen wieder aus, sodass die zusätzliche Dosierung eines Fällmittels eventuell nicht notwendig ist.
- Phosphonate unterliegen ebenfalls mittels UV/Fe³⁺, also mittels dreiwertigem Eisen, einer katalytischen Photolyse (Matthijs et al., 1989; Gledhill und Feijtel, 1992). Fe(OH)₃ ist über einen größeren pH-Bereich schlechter löslich als Fe(OH)₂, sodass Überdosierungen von Fe³⁺ zur Trübung und damit zur Abschwächung des UV-Lichts beitragen können.
- Für die Oxidation von Aminophosphonaten sind stärkere UV-Strahler erforderlich als dies für stickstofffreie Phosphonate der Fall ist.
- Die Anwendung des UV/Fe²⁺-Verfahrens empfiehlt sich für klare Konzentrate.
- Andere Komplexbildner im Abwasser können das dosierte Eisen ebenfalls komplexbinden und so die Elimination des Phosphonats stören.

- Während der Reaktionsphase sollte das Phosphonat nahezu vollständig aufgeschlossen werden, sodass keine zur Komplexbildung fähigen Abbauprodukte im Ablauf des Reaktionsbeckens (z. B. UV-Freispiegelreaktor) enthalten sind. So kann eine mögliche Neutralisation direkt dem Reaktionsbecken nachgeschaltet erfolgen (Neutralisationsvariante 1).

Bezüglich des (Photo-)Fenton-Verfahrens gilt es folgende Punkte zu beachten:

- Für organisch belastete Abwässer empfiehlt sich die Durchführung der Neutralisationsvariante 2 (Reaktion → Sedimentation → Neutralisation des Überstands → Sedimentation).
- Fällt das dosierte Eisen bereits vollständig bei einem tiefen pH-Wert aus, ist eventuell eine Schlammabtrennung im Anschluss an die Neutralisation nicht erforderlich.
- Das Fenton-Verfahren kann in der Hinsicht vorteilhaft gegenüber dem Fällung/Flockungsverfahren sein, als dass durch die Oxidation des Phosphonats im Abwasser im Einzelfall kleinere Eisendosierungen möglich sein können. Gleichzeitig werden jedoch durch das Ansäuern, die H₂O₂-Dosierung und die erforderliche Neutralisation Chemikalien dosiert, die im Fällung/Flockungsverfahren nicht erforderlich sind.
- Die Anwendung oxidativer Verfahren zur Elimination von Phosphonaten aus Abwasser ist folglich eher dann sinnvoll, wenn der Aufschluss des Phosphonats und nicht lediglich die Elimination des Gesamt-P angestrebt wird.
- Ein wesentlicher Einfluss von UV-Strahlung, entsprechend 3 kWh/m³, auf die o-PO₄-Produktion sowie die Gesamt-P-Elimination durch Fenton-Reagenz konnte für trübes Papierproduktions- und Bleichflottenabwasser nicht beobachtet werden. Für die erfolgreiche Oxidation des Phosphonats müssen folglich an jede Situation spezifisch angepasste UV-Strahler mit wesentlich höheren Leistungen eingesetzt werden.
- In Bleichflottenabwasser liegt H₂O₂ bereits in genügend hoher Konzentration vor, sodass die Dosierung von weiterem H₂O₂ nicht erforderlich ist.
- Tab. 3.3 fasst Dosierkonzentrationen zusammen, die für eine mindestens 80-prozentige Phosphorelimination aus phosphonathaltigen organisch belasteten Industrieabwässern in den eigenen Versuchen erforderlich waren.

Tab. 3.3: In dieser Arbeit ermittelte, zur mindestens 80-prozentigen Gesamt-P-Elimination erforderliche, Fenton-Reagenz-Dosierungen für organisch belastete Abwässer.

	pH 2,5/N2	PA	PR	BL *
Fe ²⁺	g/L	0,15–0,35	0,4–1,0	0,075
β	-	40–100	0,6–2,5	4,2
H ₂ O ₂	g/L	ca. 1	3–5	in Abwasser
H ₂ O ₂ **	%	ca. 50	25–50	in Abwasser
H ₂ SO ₄ (pH 2,5)	mM	10–12	35–40	5–6

PA: Papiermaschinenabwasser, PR: Phosphonatproduktionsabwasser,
 BL: Bleichflottenabwasser eines Textilveredlers, * Nur eine Stichprobe untersucht, ** Anteil an der gemäß CSB der Rohprobe stöchiometrisch erforderlichen Dosierung

Literatur

- ACS (2016). Datenbank von <https://scifinder.cas.org>, abgerufen am 24.02.2016. American Chemical Society.
- Bordas, F., Bourg, A.C.M. (1998). Effect of Complexing Agents (EDTA and ATMP) on the Remobilization of Heavy Metals from a Polluted River Sediment. *Aquatic Geochemistry* 4, 201–214.
- Davenport, B., DeBoo, A., Dubois, F., Kishi, A. (2000). CEH report: chelating agents. SRI Consulting, Menlo Park, CA, USA. Zitiert von Nowack (2003).
- EPA (2013). Phosphonates in detergents. EPA detergent phosphonates dossier, European Phosphonate Association.
- Fettig, J., Seydel, J., Steinert, C. (2000). Removal of Phosphonates and Polyphosphates in the Coagulation Process. *Chemical Water and Wastewater Treatment VI, Proceedings of the 9th Gothenburg Symposium*, October 02 – 04, 2000, Istanbul, Turkey.
- 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 3(F), Anthropogenic Compounds – Detergents*, Springer-Verlag, ISBN 3-540-53797-X.
- Grohmann, A., Horstmann, B. (1989). Der Einsatz von Phosphonaten unter umwelttechnischen Gesichtspunkten. Forschungsbericht 102 063 22 UFA-FB 89-018, Umweltbundesamt Berlin, Deutschland.
- Horstmann, B., Grohmann, A. (1984). Der Einfluß von Phosphonaten auf die Phosphatelimination 1. Teil: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP). *Z. Wasser-Abwasser-Forschung* 17, 177–181.
- Horstmann, B., Grohmann, A. (1986). Der Einfluß von Phosphonaten auf die Phosphatelimination 2. Teil: 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonensäure (PBTC) Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP). *Z. Wasser-Abwasser-Forschung* 19, 236–240.
- Maise, H. (1984). Substanzen mit "threshold effect" und deren Verwendung in Reinigungsmitteln (Phosphonsäureverbindungen). *Seifen – Öle – Fette – Wachse* 110(9), 267–269, und 110(11/12), 332–334.
- Matthijs, E., de Oude, N.T., Bolte, M., Lemaire, J. (1989). Photodegradation of ferric ethylenediaminetetra(methylenphosphonic acid) (EDTMP) in aqueous solution. *Water Research* 23(7), 845–851.
- Nowack, B., Stone, A.T. (2000). Degradation of Nitritotris(methylenphosphonic Acid) and Related (Amino)Phosphonate Chelating Agents in the Presence of Manganese and Molecular Oxygen. *Environmental Science & Technology* 34, 4759–4765.
- Nowack, B. (2003). Environmental chemistry of phosphonates. *Water Research* 37, 2533–2546.
- Nowack, B., Stone, A.T. (2006). Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite. *Water Research* 40, 2201–2209.
- Reichert, J.K. (1996). Organophosphonsäuren Bewertung der Leistungsfähigkeit biologischer Abwasserbehandlungsanlagen zu ihrer Eliminierung und Beurteilung ihres Umweltgefährdungspotentials. Abschlußbericht an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.
- Schowaneck, D., Verstraete, W. (1990). Phosphonate Utilization by Bacterial Cultures and Enrichments from Environmental Samples. *Applied and Environmental Microbiology* 56(4), 895–903.
- Studnik, H., Liebsch, S., Forlani, G., Wiczorek, D., Kafarski, P., Lipok, J. (2015). Amino polyphosphonates – chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation. *New Biotechnology* 32(1), 1–6.
- Sundin, J. (2000). Precipitation of Kraft Lignin under Alkaline Conditions. Doctoral Thesis, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm.