

Einführung in die Biologische Verfahrenstechnik und Chemische Verfahrenstechnik

**Studiengang Bioverfahrenstechnik
Wintersemester 2025/2026**

Chemie und Chemische Verfahrenstechnik

Teil 2

Frankfurt University of Applied Sciences
Prof. Dr. H. Holthues

Phosphorelimination aus dem Abwasser

- Phosphor: Bestandteil von Konsumgütern und Nahrungsmitteln, Phosphatgehalte in Waschmitteln sind inzwischen stark limitiert
- Typische Gesamtposphorkonzentrationen (P) im Zulauf von kommunalen Kläranlagen liegen zwischen 5 mg/l und 20 mg/l
- Problematisch: Eutrophierung von Gewässern und in Folge davon massenhaftes Fischsterben → Abtrennung nötig!
- Vorliegen des Phosphors im Abwasser:
 - überwiegend in anorganischer Form als gelöstes Orthophosphat PO_4^{3-} oder in Form kondensierter Phosphate
 - geringer Teil in organischer Form als Phosphonate (gelöst) oder anderer schwer abbaubarer phosphororganischer Verbindungen

Herkunft der Phosphatverbindungen im Abwasser

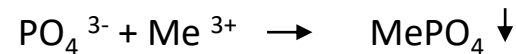
- Menschliche und tierische Ausscheidungen
- Reinigungsmittel → vor allem Getränkeindustrie
- Komplexbildner
- Lebensmittelindustrie (Polyphosphate, Phosphorsäure)
- Landwirtschaft (Düngemittel)
- Bodenerosion



Quelle:
Hach-Lange GmbH, Mainz

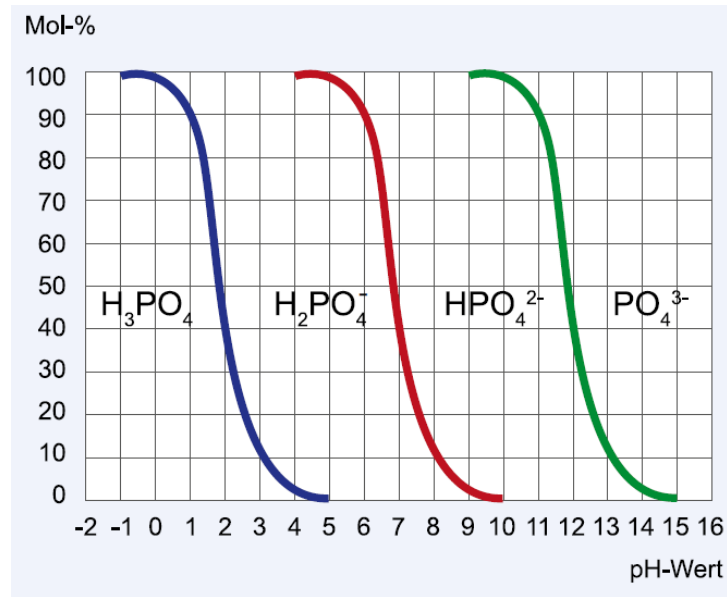
Grundlagen der chemisch-physikalischen Phosphatelimination (Phosphatfällung)

- Mit dreiwertigen Metallionen wird nur Orthophosphat ausgefällt:
- Reaktionsgleichung:



- Im Abwasser liegen neben Orthophosphat auch unterschiedlich stark kondensierte Phosphate (Meta-, Polyphosphate) vor, die sich in der Kläranlage jedoch durch Abbauprozesse größtenteils in das ausfällbare Orthophosphat umwandeln
- Die obige Reaktionsgleichung der Phosphatfällung ist allerdings stark vereinfacht, denn es ist vom pH-Wert abhängig, wie Phosphationen in wässriger Lösung vorliegen

Vorliegen verschiedener Phosphationen als Funktion des pH-Wertes



Kronos ecochem 2012

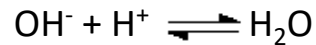
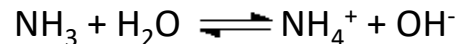
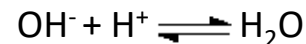
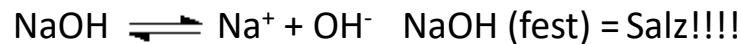
Bei pH-Werten kommunaler Abwässer zwischen 6 und 8 liegt das gesamte Phosphat als Dihydrogen- oder Hydrogenphosphat vor!

Exkurs: Säuren und Basen, pH-Wert, Säurestärke

Säure- und Basebegriff nach Brönsted

Säuren: Stoffe, die in wässriger Lösung Protonen (H^+ -Ionen) abgeben können (Protonen- Donatoren) z. B. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Basen: Stoffe, die in wässriger Lösung Protonen aufnehmen können (Protonen-Akzeptoren) .



Salze: Stoffe, die im festen Zustand Ionenkristalle bilden.

Da freie Protonen nicht stabil sind, gibt eine Säure nur dann ein Proton ab, wenn dieses von einer Base aufgenommen wird.

Konjugierte bzw. korrespondierende Säure-Base-Paare

In der Reaktion $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ bezeichnet man

HCl und Cl^- sowie H_3O^+ und H_2O jeweils als **konjugiertes Säure-Base-Paar**.

Allgemein: $\text{Säure 1} + \text{Base 2} \rightleftharpoons \text{Base 1} + \text{Säure 2}$

bzw: $\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HB}^+$

HB^+ und B sowie HA und A^- sind hier **konjugierte Säure-Base-Paare**.

Exkurs: Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

Wenn 2 Stoffe A und B in wässrigen Lösungen reagieren, verschwinden die Ausgangsstoffe nicht unbedingt, wie man ja leicht annehmen könnte. Die Stoffe A und B bilden zwar neue Stoffe C und D, ein gewisser Anteil von C und D reagiert aber wieder zurück zu A und B. Man nennt dies **Hin-** und **Rückreaktion**:



Chemische Reaktionen kommen nach kürzerer oder längerer Zeit zum Stillstand, das heißt man beobachtet keine Veränderung der vorliegenden Konzentrationen mehr: Die Reaktion hat ein sog. **Chemisches Gleichgewicht** erreicht.

Das **Chemische Gleichgewicht** ist genau dann erreicht, wenn Hin- und Rückreaktion die gleiche Geschwindigkeit erreicht haben. Hin- und Rückreaktion laufen zwar dann immer noch ab, die Konzentrationen der Reaktionspartner, d. h. der Edukte A und B, sowie der Produkte C und D ändern sich dann jedoch nicht mehr. Daher werden diese dann als **Gleichgewichtskonzentrationen** bezeichnet.

Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

K = Gleichgewichtskonstante

[] = *in Lösung*: Konzentration im Gleichgewicht (in mol l⁻¹)

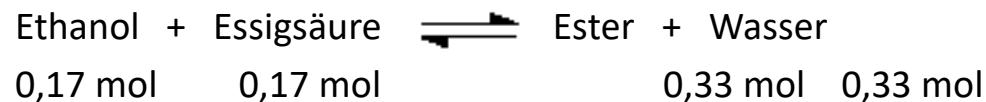
K ≈ 1 : Edukt-Konzentration ≈ Produkt-Konzentration

K << 1: hauptsächlich Edukte im Gleichgewicht

K >> 1: hauptsächlich Produkte im Gleichgewicht

Rechenbeispiel zum Chemischen Gleichgewicht

Man gibt 0,5 mol Essigsäure und 0,5 mol Ethanol in ein Reaktionsgefäß. Es setzt eine sog. Veresterung ein, bei der die beiden Edukte unter Wasserabspaltung einen Ester bilden. Nach einer bestimmten Zeit hat sich bei Zimmertemperatur folgendes Gleichgewicht eingestellt:



Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich dann so:

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Ethanol}] \cdot [\text{Essigsäure}]} = \frac{[0,33 \text{ mol/L}] \cdot [0,33 \text{ mol/L}]}{[0,17 \text{ mol/L}] \cdot [0,17 \text{ mol/L}]} = 3,77$$

Beispiele für Größenordnungen von K :

$K \gg 1$: (Zähler groß, Nenner klein)

Gleichgewicht liegt nahezu vollständig auf der Seite der Produkte; Edukte reagieren fast vollständig zu den Produkten (Hinweis: abgesehen von kinetischen Hemmungen)

$K \ll 1$: (Zähler klein, Nenner groß)

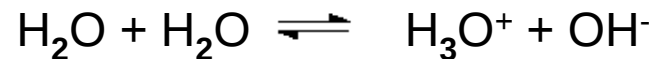
es liegen praktisch nur die Edukte vor, Gleichgewicht weit auf Eduktseite

$K \approx 1$: (Zähler und Nenner etwa gleich)

Edukte und Produkte liegen in der Reaktionsmischung vor.

Eigendissoziation des Wassers: Das Ionenprodukt

- destilliertes Wasser zeigt eine messbare elektrische Leitfähigkeit, die auch in hochreinem Wasser nicht vollständig verschwindet. Wasser liegt also stets, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, dissoziiert vor:



- Dissoziationsgleichgewicht liegt fast vollständig auf der linken Seite, d. h. nur ein sehr geringer Anteil der Wassermoleküle ist dissoziiert.
- Dissoziationsgleichgewichte lassen sich mit dem **Massenwirkungsgesetz** beschreiben
- Schreibweise von Konzentrationen: $c(\text{X})$ oder $[\text{X}]$ **Frage: Einheit? mol/l**

Eigendissoziation des Wassers: Das Ionenprodukt

$$k = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2} \quad \text{mit } k = \text{Dissoziationskonstante}$$

- Konzentrationen in mol/l angegeben.
- Dissoziationskonstante ist abhängig von der Temperatur: $k = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ mol/l}$ bei 25 °C

Frage: Wie groß ist die Konzentration des Wassers $[H_2O]$?

→

Wdh: Es gilt: $n = \frac{m}{M}$ mit $n = \text{Stoffmenge} = \text{Molzahl}$

$m = \text{Absolutmasse}, M = \text{Molmasse}$

$M(H_2O) = 18 \text{ g/mol}; 1 \text{ l Wasser entspricht } 1000 \text{ g};$

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55,55 \text{ mol}$$

d. h. 1 Liter Wasser enthält 55,55 mol Wasser, $[H_2O] = 55,55 \text{ mol/l}$

Eigendissoziation des Wassers: Das Ionenprodukt

- in verdünnten Lösungen: Wasserkonzentration als konstant angesehen
→ in die Gleichgewichtskonstante k mit einbezogen

$$k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_{\text{W}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

K_{W} = Ionenprodukt des Wassers (25 °C)

- in reinem Wasser: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$
- in saurer Lösung: $[\text{H}_3\text{O}^+]$ größer als $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ und größer als $[\text{OH}^-]$
- in basischer (alkalischer) Lösung: $[\text{OH}^-]$ größer als $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ und größer als $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Der pH-Wert

Definitionen:

- Ionenprodukt des Wassers $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ist bei 25 °C mit $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ konstant
- Maß für die Acidität einer Lösung: **pH-Wert**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Entsprechend gilt: **pOH** = $-\lg[\text{OH}^-]$

Und: **pH + pOH = 14 = pK_w = -lgK_w**

neutral: pH=7

sauer: pH<7

basisch: pH>7

pH-Skala für Lösungen mit Konzentrationen bis 1 mol/l

pH	$c(\text{H}^+) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{OH}^-) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	
14	10^{-14}	10^0	↑ zunehmend basisch
13	10^{-13}	10^{-1}	
12	10^{-12}	10^{-2}	
11	10^{-11}	10^{-3}	
10	10^{-10}	10^{-4}	
9	10^{-9}	10^{-5}	neutral
8	10^{-8}	10^{-6}	
7	10^{-7}	10^{-7}	
6	10^{-6}	10^{-8}	↓ zunehmend sauer
5	10^{-5}	10^{-9}	
4	10^{-4}	10^{-10}	
3	10^{-3}	10^{-11}	
2	10^{-2}	10^{-12}	
1	10^{-1}	10^{-13}	
0	10^0	10^{-14}	

Quelle: Mortimer, Chemie

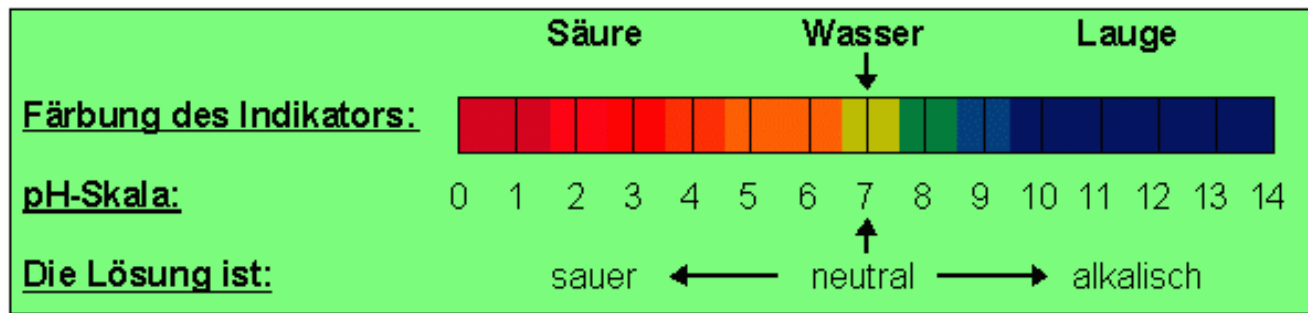
pH-Wert Messung

- mit sog. **Indikatoren** oder potentiometrisch mit Hilfe einer **pH-Elektrode (pH-Meter)**
- **Indikatoren:** organische Moleküle, deren Farbe in Lösung vom pH-Wert der Lösung abhängt
- einige Beispiele für Indikatoren und deren Umschlagsbereiche, d. h. der pH-Bereich, in dem der jeweilige Indikator seine Farbe wechselt:

Indikator	Farbe bei niedrigerem pH-Wert	pH-Umschlagsbereich	Farbe bei höherem pH-Wert
Methylorange	rot	3,1–4,5	gelb
Lackmus	rot	5,0–8,0	blau
Phenolphthalein	farblos	8,3–10,0	rot

Mortimer, Chemie

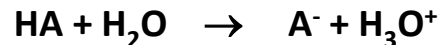
- **pH-Wert-Messung:** z.B. mit einem sog. pH-Teststreifen, einem Papierstreifen, auf den ein sog. Universal-Indikator aufgetragen ist. Dies ist eine Mischung mehrerer Indikatoren, die je nach pH-Wert eine bestimmte Farbe annimmt. Der Indikator verfärbt sich im sauren Bereich nach rot, bei Laugen verfärbt sich das Papier blau.



Die Stärke von Säuren und Basen

Dissoziation von starken Säuren

- starke Säure HA in Wasser: praktisch alle HA-Moleküle (nahezu 100 %) sind dissoziiert:



- Es liegen praktisch nur noch Hydroniumionen (Oxoniumionen) und Säurerest-Anionen im Wasser vor, das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt sehr weit auf der rechten Seite.

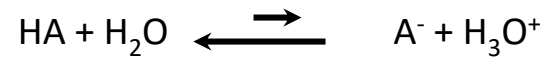
Bsp.: 1 molare Salzsäure (1 M HCl, d. h. $c=1 \text{ mol/l}$), dissoziiert als starke Säure vollständig und es befinden sich in der sauren Lösung genau 1 mol/l H_3O^+ Ionen. Es ergibt sich ein pH-Wert von 0 ($\text{pH} = -\lg(1) = 0$).

Frage: Wie groß ist der pH-Wert einer 0,01-molaren HCl (0,01 M HCl)?

$$\rightarrow \text{pH} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(0,01) = 2$$

Dissoziation von schwachen Säuren

- schwache Säure HA in Wasser: nicht alle HA-Moleküle dissoziieren



- Gleichgewicht der Reaktion liegt auf der Eduktseite (also links). **Beispiel:** Essigsäure CH_3COOH

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation von schwachen Säuren in Wasser

- Dissoziation von HA: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$
- Massenwirkungsgesetz:
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

mit K = Gleichgewichtskonstante
- mit $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$:
$$K_s = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

mit K_s = Dissoziationskonstante der Säure
= Säurekonstante

Beispiele für Größenordnungen von K_S (englisch: K_a für „a“ = „acid“) bzw. pK_S (pK_a)

$pK_S = -\lg K_S$ (englisch: $pK_a = -\lg K_a$)

$K_S < 10^{-4}$, $pK_S > 4$: Schwache Dissoziation, schwache Säure

$K_S > 10^{-4}$, $pK_S < 3$: Mäßig starke Dissoziation, mittelstarke Säure

K_S sehr groß $\rightarrow \infty$: nahezu vollständige Dissoziation, starke Säure

pK _S -Werte:		HCl	-7,0	H ₂ S	+6,99
		H ₂ SO ₄	-3,0	HSO ₃ ⁻	+7,20
		HNO ₃	-1,37	HCN	+9,21
		H ₃ PO ₄	+2,16	H ₂ O ₂	+11,65
		CH ₃ CO ₂ H	+4,75		

Verfahren zur Elimination von Phosphaten aus kommunalen Abwässern

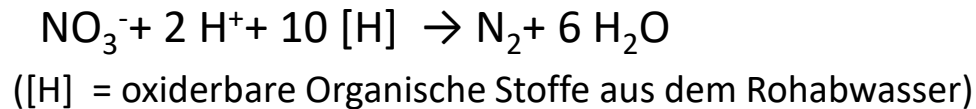
- Phosphorkonzentration in kommunalem Abwasser muss nach den gesetzlichen Bestimmungen je nach Größe der Kläranlage und Art des sog. Vorfluters (kleiner Bach, großer Fluss, Binnensee oder Meer) auf 0,5 bis 1,0 mg P/l reduziert werden.
- **Biologische Phosphat-Elimination in der biologischen Reinigungsstufe**
- **Chemische Phosphatfällung durch Zugabe von Fällungsmitteln**

Biologische Reinigungsstufe (Belebtschlammverfahren) → Biologische Verfahrenstechnik!

Nitrifikation: Ammonium-Stickstoff und organisch gebundener Stickstoff werden mikrobiologisch zu Nitrat oxidiert



Denitrifikation: Nitrat-Stickstoff wird mikrobiologisch zu molekularem Stickstoff (N_2) reduziert, dieser entweicht in die Atmosphäre



Problem: Nitrifikation benötigt gelösten Sauerstoff (oxische Verhältnisse)

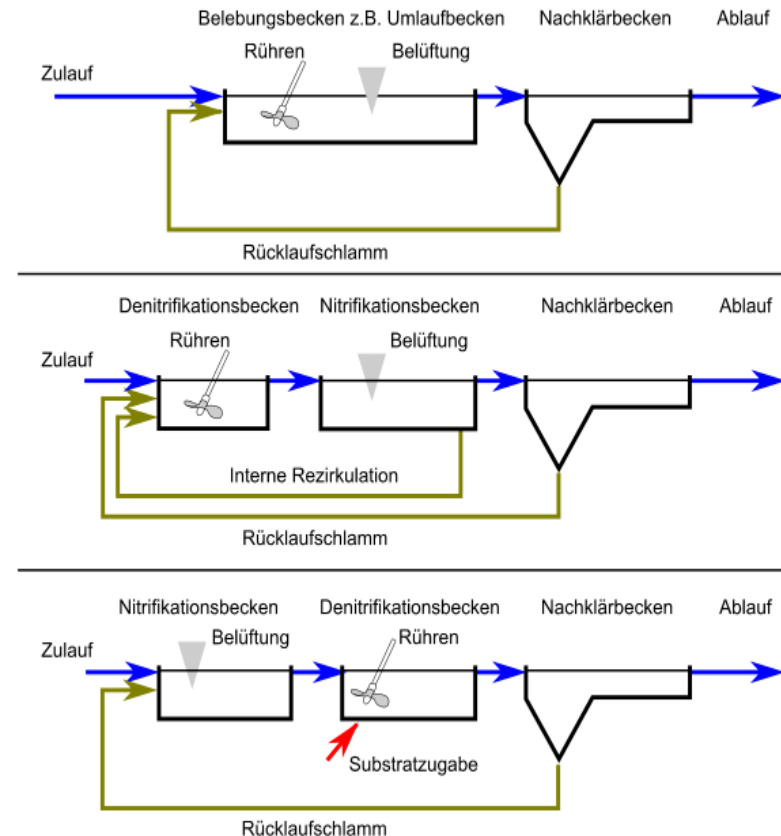
Denitrifikation erfordert anoxische Verhältnisse, d. h. die Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff und eine ausreichende Versorgung mit oxidierbaren Stoffen.

Lösung: Umsetzung von Nitrifikation/Denitrifikation

A) simultane Denitrifikation: intermittierender Betrieb durch Ein- und Ausschalten der Belüftung. Eventuell ist ein Umwälzaggregat zur Durchmischung erforderlich oder Betrieb eines Umlaufbeckens. Der Sauerstoffgehalt wird so geregelt, dass in Teilen des Beckens kein gelöster Sauerstoff vorhanden ist.

(B) Bei der vorgeschalteten Denitrifikation wird das erste Becken anoxisch betrieben und aus dem sauerstoffreichen zweiten Becken das Schlamm/Abwassergemisch zurückgepumpt. Somit ist ausreichend Kohlenstoff aus dem Zulauf zum ersten Becken und Nitrat aus dem Rücklauf vorhanden. Die Rücklaufzeiten betragen ein mehrfaches des Zulaufes.

(C) nachgeschaltete Denitrifikation: Im ersten Becken wird nitrifiziert, im zweiten wird denitrifiziert. Dort fehlen jedoch die organischen Stoffe, die bereits im ersten Becken parallel zur Nitrifikation mit Sauerstoff veratmet wurden. Es ist daher die Zugabe organischer Stoffe (z. B. Methanol, Melasse oder Acetat) erforderlich. Dieses Verfahren ist wegen der hohen Kosten einer Substratzugabe ungebräuchlich.



Quelle: aus Wikipedia

Biologische Phosphatelimination

Grundlage:

- bestimmte Bakterienstämme können in einem über das Zellwachstum hinaus gehenden Maß Phosphor aufnehmen und als Polyphosphate speichern
- dies erfolgt insbesondere dann, wenn die Bakterien einem Wechsel von anaeroben und aeroben Zuständen ausgesetzt werden.
- Phosphor (als Polyphosphat) wird anschließend mit dem Überschussschlamm ausgeschleust.

Probleme:

- biologische Phosphatelimination reicht oft nicht aus, um die im Ablauf geforderten Grenzwerte einzuhalten
- Biologische Phosphatelimination ist empfindlich (pH-Wert, Temperatur,)

Lösung:

Kopplung der biologischen Phosphatelimination mit einer chemischen Phosphatelimination durch Fällung

Vorgänge bei der chemisch-physikalischen Phosphatentfernung

- Zudosierung des Fällmittels in den Abwasserstrom
- Fällungsreaktion: Bildung der schwerlöslichen Verbindungen aus Eisen(III)-, Al(III)-, Ca(II)- Ionen und PO_4^{3-}
- Bildung von Mikroflocken
- Bildung von Makroflocken
- Abscheidung der Makroflocken und Abtrennung

Fällmittel

- Verwendung von Salzen mehrwertiger Metallionen: **Fe³⁺, Fe²⁺, Al³⁺, seltener Ca²⁺**
- diese Ionen bilden mit Orthophosphat PO_4^{3-} schwerlösliche Verbindungen: **FePO₄, AlPO₄, Ca₃(PO₄)₂** oder **Ca₅(PO₄)₃OH** (Eisenphosphat, Aluminiumphosphat Calciumphosphat und Hydroxylapatit)
- Eisen(II)-Salze (Fe²⁺-Ionen) müssen in sauerstoffhaltigem Wasser zu Fe³⁺ oxidiert werden können → Verwendung im wesentlichen auf Simultanfällung im Belebungsbecken limitiert (später)
- Im Abwasser wird durch die Fällung PO_4^{3-} durch die entsprechenden Anionen der Fällmittel (Chlorid Cl⁻ oder Sulfat SO_4^{2-}) ausgetauscht. Diese sind in den erforderlichen Konzentrationen unbedenklich für Gewässer
- Abgeschiedene Phosphate: Bestandteil des Klärschlammes (entweder als Düngemittel verwendet oder gehen in die Klärschlammverbrennung)

Beispiele für Fällmittel:

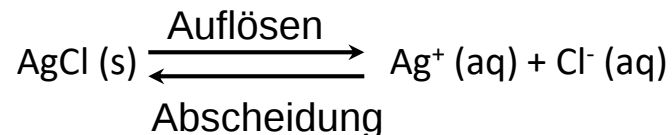
- Eisenchloride FeCl₂, FeCl₃
- Eisenchloridsulfat FeCl(SO₄) (Nebenprodukt der TiO₂-Gewinnung)
- **Eisensulfat FeSO₄ (Nebenprodukt der TiO₂-Gewinnung)**
- Calciumhydroxid Ca(OH)₂

Wichtig für Prozess der Fällung: Löslichkeit

- auch eine schwerlösliche Verbindung löst sich ein wenig in Wasser, ein Großteil der Verbindung bleibt jedoch ungelöst als Feststoff im Wasser vorhanden (z. B. als Niederschlag oder Bodenkörper)
- eine **gesättigte Lösung** liegt vor; Geschwindigkeit des AuflöSENS des Feststoffs gleich der Geschwindigkeit, mit der sich der Feststoff wieder abscheidet.
- sowohl gelöste Menge (ist natürlich sehr gering), als auch Niederschlagsmenge bleiben konstant.

Bsp.: Silberchlorid AgCl ist in Wasser schwerlöslich, ein kleiner Teil löst sich aber dennoch

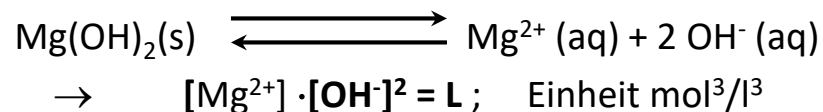
→ über festem AgCl bildet sich eine gesättigte Lösung



Quantifizierung der Löslichkeit: Löslichkeitsprodukt

- in der gesättigten Lösung gilt: $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L$
mit: $[\text{Ag}^+]$ und $[\text{Cl}^-]$: Konzentrationen der betreffenden Ionen in der gesättigten Lösung in mol/L
 L : **Löslichkeitsprodukt** von AgCl in mol^2/l^2
- Löslichkeitsprodukt L ist für eine bestimmte Substanz eine Konstante, die von der Temperatur abhängt
- es gibt Tabellen mit Werten für L , i.d.R. bei 25 °C (siehe Folie 35)
- je kleiner L , desto schwerer löslich ist die Substanz.

Löslichkeitsprodukt L für Ionenverbindungen, die nicht die 1:1 Stöchiometrie wie AgCl haben:



Ausschnitt: Tabelle mit Löslichkeitsprodukten (L)

Substanz	Formel	Temperatur	K_{sp}	L
Eisen(II)carbonat	FeCO_3	18°C-25°C	2×10^{-11}	
		25°C	3.13×10^{-11}	
Eisen(II)fluorid	FeF_2	25°C	2.36×10^{-6}	
Eisen(II)hydroxid	Fe(OH)_2	18°C	1.64×10^{-14}	
		25°C	$1 \times 10^{-15}; 8.0 \times 10^{-16}; 4.87 \times 10^{-17}$	
Eisen(II)oxalat	FeC_2O_4	25°C	2.1×10^{-7}	
Eisen(II)sulfid	FeS	18°C	3.7×10^{-19}	
		25°C	8×10^{-19}	
Eisen(III)hydroxid	Fe(OH)_3	18°C	1.1×10^{-36}	
		25°C	2.79×10^{-39}	
Eisen(III)phosphat	FePO_4	25°C	1.3×10^{-22}	
-, Dihydrat	$\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	25°C	9.91×10^{-16}	
Europium(III)hydroxid	Eu(OH)_3	25°C	9.38×10^{-27}	

Übung: Berechnung des Löslichkeitsproduktes einer Substanz aus ihrer Löslichkeit:

In Wasser lösen sich bei 25 °C 0,00188 g Silberchlorid pro Liter Lösung.
Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt für AgCl.

Lösung:

1. Berechnen, wieviel mol AgCl sich lösen

(gesättigte Lösung):

$$n = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{0,00188\text{g}}{143\text{ g/mol}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgCl}$$

2. Aus 1 mol AgCl entstehen durch Dissoziation 1 mol Cl⁻ und 1 mol Ag⁺

→ aus $1,31 \cdot 10^{-5}$ mol AgCl entstehen jeweils $1,31 \cdot 10^{-5}$ mol Ag⁺ und Cl⁻ pro Liter in der gesättigten Lösung

$$3. L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = (1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l})^2 = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Einfluss des pH-Wertes auf die Phosphatfällung

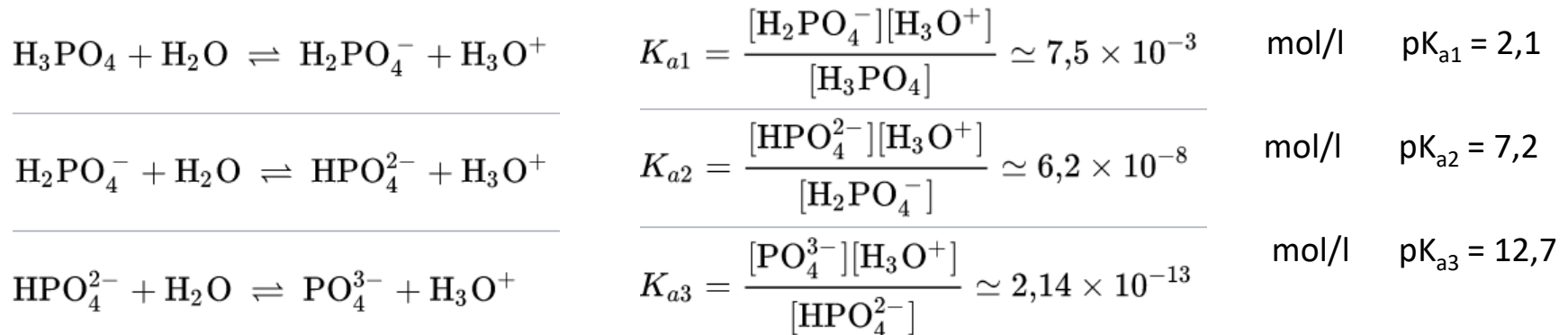
- Metallphosphate besitzen eine Löslichkeit, die vom pH-Wert abhängt
- Minimum der Löslichkeit für FePO_4 : pH 5,0 – 5,5
- Minimum der Löslichkeit für AlPO_4 : 6,0 – 7,0
- in der Praxis: optimal zur Durchführung der Phosphatfällung pH 6,5 – 8,5, da hier die Flockenbildung optimal ist.
- die meisten kommunalen Abwässer haben pH-Werte in diesem Bereich

pH-Wert-Kontrolle notwendig:

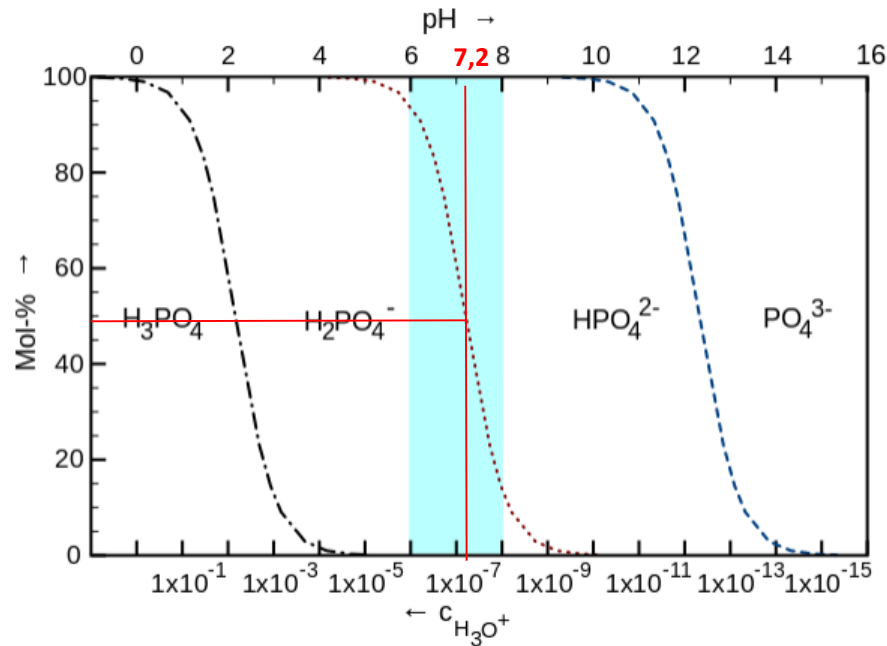
- Art und Konzentration des zugesetzten Fällmittels kann – insbesondere bei geringer Säurekapazität* des Abwassers – evtl. zu einem für die biologische Reinigungsstufe (Nitrifikation) zu niedrigen pH-Wert führen. Evtl. muss dieser korrigiert werden oder ein anderes Fällmittel gewählt werden, z. B. FeSO_4 anstelle von FeCl_3 oder AlCl_3
- *Definition Säurekapazität: mmol an Salzsäure ($c=0,1 \text{ mol/l}$), die zu einem Liter Wasser hinzutitriert werden müssen, um pH = 4,3 zu erreichen. Abwasser hat i. d. R. eine Säurekapazität von 4 – 8 mmol/l

Phosphationen in wässriger Lösung: pH-abhängige Gleichgewichte

Dissoziationsgleichgewichte der Phosphorsäure, Säurekonstanten und pK_a -Werte (25 °C)



Vorliegen verschiedener Phosphationen als $f(\text{pH-Wert})$



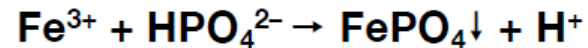
- im häuslichen Abwasser (pH-Wert ca. 6 – 8) liegen ausschließlich HPO_4^{2-} (Hydrogenphosphationen) und H_2PO_4^- (Dihydrogenphosphationen) vor
- bei $\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 7,2$: jeweils 50 Mol% H_2PO_4^- und 50 Mol% HPO_4^{2-}
- Phosphat PO_4^{3-} liegt erst oberhalb von ca. pH 9,5 vor

Frage: Was würde geschehen, wenn der pH-Wert zur Fällung von FePO_4 auf $> 9,5$ angehoben würde?

Reaktionsgleichungen für die Fällungsreaktionen von Phosphationen mit Eisen(III)-Salzen im pH-Wert-Bereich des häuslichen Abwassers (pH 6-8)

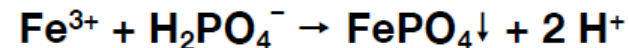
- Im pH-Bereich $> 7,2$ liegt überwiegend HPO_4^{2-} vor.

Fällungsreaktion:



- Im pH-Bereich $< 7,2$ liegt überwiegend H_2PO_4^- vor:

Fällungsreaktion:



Reaktionsgleichungen für die Fällungsreaktionen von Phosphationen mit Eisen(II)-Salzen im pH-Wertbereich des häuslichen Abwassers (pH 6-8)

- **Wichtig: Eisen(II)-Salze (Fe^{2+}) können nur dann eingesetzt werden, wenn sie in O_2 -haltigem Wasser zu Fe^{3+} oxidiert werden!**
→ Einsatz von Fe^{2+} nur bei der Simultanfällung im Belebungsbecken möglich (siehe später)
- Im pH-Bereich $> 7,2$ liegt überwiegend HPO_4^{2-} vor.

Fällungsreaktion: $4 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{HPO}_4^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{FePO}_4\downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$

- Im pH-Bereich $< 7,2$ liegt überwiegend H_2PO_4^- vor:

Fällungsreaktion: $4 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{FePO}_4\downarrow + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+$

Konkurrenzreaktionen

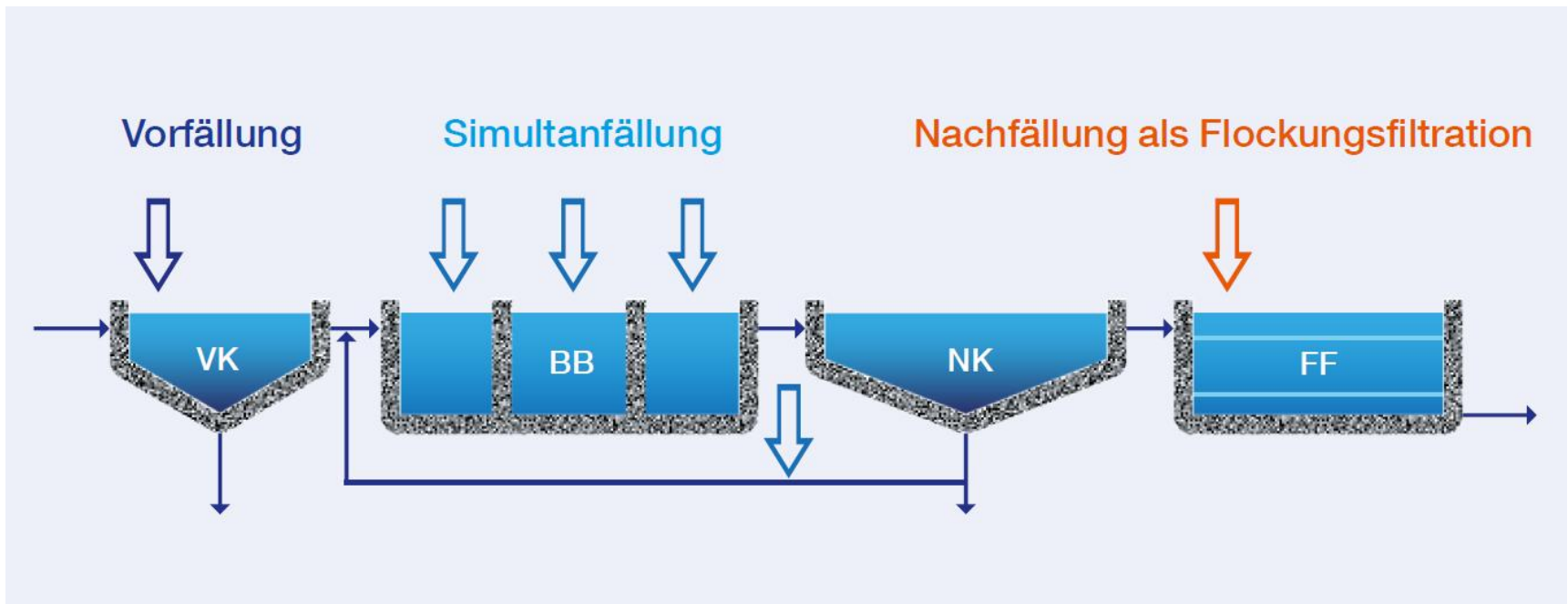
Mögliche Reaktionen:

- Hydroxidbildung $\text{Me}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_3$ bei der Fällung mit Fe^{3+} und Al^{3+}
- Carbonatbildung $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ bei der Fällung mit Ca^{2+}
- Adsorption
- Komplexierung

→ Mehrverbrauch an Fällmittel und

→ mehr Fällschlamm

Verfahren zur chemisch-physikalischen Elimination von Phosphor aus Abwasser (Phosphatfällung)



Quelle: Hach-Lange GmbH

Fällungsarten

Simultanfällung

- am häufigsten genutztes Verfahren
- Fällungsreaktion erfolgt simultan mit den biologischen Reinigungsprozessen im Belebungsbecken
- Mögliche Dosierstellen für das Fällungsmittel (meist Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-chlorid oder Aluminiumsalz): Zulauf Belebungsbecken, Ablauf, Belebtschlammbecken, Rückführschlammleitung
- Eisen- oder Aluminiumphosphate verbleiben im Nachklärbecken beim Belebtschlamm → Zunahme von Überschussschlamm

Vorteile:

- Einsatz von Eisen(II)-Salzen möglich → größere Flexibilität in Auswahl des Fällmittels
- Eisenionen, die nicht als Eisenphosphat ausgefällt wurden, können als Hydroxide mit der Schlammrückführung erneut an der Phosphatfällung teilnehmen
- Zugabe der Fällmittel bewirkt verbesserte Schlammstruktur und bessere Absetzeigenschaften

Fällungsarten

Vorfällung

- Fällung erfolgt vor der biologischen Stufe, z. B. im Vorklärbecken
- Eher selten angewandt, da häufig die gefällten Nährstoffe im weiteren Prozess fehlen
- **Vorteile:** Gelegentlich angewandt zur Entlastung der biologischen Stufe, etwa bei stark belasteten Abwasserströmen (z. B. aus Schlachtbetrieben oder Molkereien) oder wenn anders die erforderlichen Ablaufwerte nicht eingehalten werden können
- **Nachteile:** hohes Primärschlammaufkommen und ein hoher Verbrauch von dreiwertigen Fällmitteln (kostenintensiv)

Nachfällung

- Phosphorfällung findet in einem zusätzlichen Reaktionsbecken hinter der Belebungsstufe
- es müssen dreiwertige Metallsalze eingesetzt werden
- **Vorteile:** sehr geringe Phosphatablaufkonzentrationen erreichbar
- **Nachteile:** Verbrauch an Fällungsmittel sehr hoch (siehe β -Wert!), nachgeschaltete Abtrennung der entstehenden Flocken nötig

Alternativ: Zweipunkt-/Mehrpunktfällung

- Kombination mehrerer Fällungsverfahren miteinander (z. B. Vor- und Simultanfällung, Simultan- und Nachfällung oder Zweipunkt-Simultanfällung)
- Wird in der Vorlesung nicht behandelt!

Fällmittelbedarf

abhängig von:

- dem Phosphatgehalt des Abwassers
- der in der biologischen Trennstufe eliminierten Phosphatmenge
- der Höhe des Überwachungswertes (Phosphatablaufwert, Betriebsmittelwert - dieser ist gesetzliche Vorgabe)
- Ort der Zudosierung des Fällmittels
- pH-Wert des Rohabwassers
- ggf. von der Gegenwart von Substanzen, die mit dem Fällmittel unerwünschte Komplexe etc. eingehen (z. B. Huminstoffe)

→ Ziel: Fällmittelbedarf abschätzen/vorausberechnen!

Abschätzung der erforderlichen Fällmittelmenge mit Hilfe des sog. β -Wertes

$$\beta = \frac{\frac{X_{Me}}{M_{Me}} \frac{\text{mol}/\text{m}^3}{\text{mol}/\text{m}^3}}{\frac{X_P}{M_P} \frac{\text{mol}/\text{m}^3}{\text{mol}/\text{m}^3}} = \frac{\text{mol Me}/\text{m}^3}{\text{mol P}/\text{m}^3} = \frac{\text{tatsächlicher Fällmittelbedarf}}{\text{stöchiometrischer Fällmittelbedarf}}$$

überlegen Sie:
warum sind
die β
unterschiedlich?

X_{Me} : erforderliche Masse des Metalls des Fällmittels (g/m^3 Abwasser)

X_P : zu fällende Masse an Phosphor (g/m^3 Abwasser)

M_{Me} : Molmasse des Metalls (g/mol)

M_P : Molmasse des Phosphors (g/mol)

! Betrachtet wird nur der PO_4 -P-Gehalt, d. h. es wird angenommen, P liegt vollständig als Orthophosphat vor, d. h. Stoffmenge (mol) P = Stoffmenge (mol) Orthophosphat PO_4^{3-} !

Bestimmung der zu fällenden Phosphatkonzentration über Bilanzierung

Annahme: Fällung im Belebungsbecken (Simultanfällung):

Bilanz: zu fällender Phosphor X_p (in g/m³)

= (Phosphor im Zulauf zum Belebungsbecken) – (Phosphor im Ablauf des Belebungsbeckens) – (Phosphor gebunden durch Nitrifikation/Denitrifikation)

Damit kann, bei Kenntnis des β -Wertes, zunächst die erforderliche Masse des Metalls des Fällmittels berechnet werden sowie bei Kenntnis der Stöchiometrie und der Molmasse des Fällmittels (des Salzes) die Masse des nötigen Fällmittels pro Volumeneinheit Abwasser.

β-Werte als Funktion des Phosphatablaufwerts (Betriebsmittelwert, Überwachungswert)

Betriebsmittelwert mg PO ₄ -P/l	β-Wert
1,5	1,2
1,0	1,5
0,5	2- 2,5
0,2 (Flockenfiltration)	> 2,5

Der β-Wert steigt mit steigendem (strengerem) Überwachungswert und abnehmender zu fallender Phosphatkonzentration