



Saskia Zimmermann,  
Umweltwissenschaftlerin  
und Doktorandin in der  
Abteilung Wasserressourcen  
und Trinkwasser.  
Koautoren: Yunho Lee,  
Urs von Gunten

## Mit Ferrat Spurenstoffe und Phosphat entfernen

Neben Ozon bietet sich neu auch Ferrat zur weitergehenden Behandlung von Abwasser in Kläranlagen an. Beide Stoffe oxidieren anthropogene organische Mikroverunreinigungen. Ferrat hat den zusätzlichen Vorteil, dass es gleichzeitig noch Phosphat ausfällt. Doch wie gross müssen die Ferratdosen sein? Und ist der Einsatz von Ferrat wirtschaftlich? Erste Erfahrungen aus dem Eawag-Labor.

Geklärtetes Abwasser ist nicht frei von Medikamenten, Körperpflegeprodukten und Haushaltschemikalien und trägt somit in beträchtlichem Mass zur Gewässerverschmutzung bei. Da es nur teilweise möglich ist, die Anwendung der Produkte zu verringern, überlegt man derzeit, wie diese Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser entfernt werden könnten [1]. Eine Strategie ist, konventionelle Abwasserreinigungsanlagen (ARA) um eine dritte Behandlungsstufe zu erweitern. In diesem zusätzlichen Schritt könnten die Mikroverunreinigungen durch Oxidationsprozesse abgebaut werden. So war dank langjähriger Erfahrungen der Eawag auf dem Gebiet der Ozonung ein grosstechnisches Pilotprojekt auf der ARA Regensdorf möglich, bei dem Ozon als Oxidationsmittel eingesetzt wurde [2].

Als Alternative zu Ozon bietet sich neu auch Ferrat  $[\text{Fe}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}]$  an. Es ist ein Oxidations- und Desinfektionsmittel und enthält Eisen in der Oxidationsstufe +VI. Besonders interessant ist Ferrat, weil es im Gegensatz zu Ozon nicht nur als Oxidationsmittel, sondern auch als Fällungsmittel wirkt: Zunächst reagiert es in Form von Fe(VI) als Oxidationsmittel, wobei es zu Fe(III) reduziert wird. Fe(III) wiederum kommt bereits seit vielen Jahren bei der Phosphatfällung in der Abwasserreinigung zum Einsatz und ist somit ein nützliches, nicht-toxisches Abbauprodukt von Ferrat. Für Ferrat spricht überdies, dass bei der Oxidation – soweit bekannt – keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen.

Über die mögliche Anwendung von Ferrat in der Abwasserbehandlung wird erst seit Kurzem geforscht. Die Eawag hat nun untersucht, wie hoch das Potenzial von Ferrat zur Oxidation einer breiten Palette an Mikroverunreinigungen im Abwasser – auch im Vergleich zu Ozon – ist und welche Ferratdosen nötig sind, um Phosphat aus dem Abwasser zu fällen.

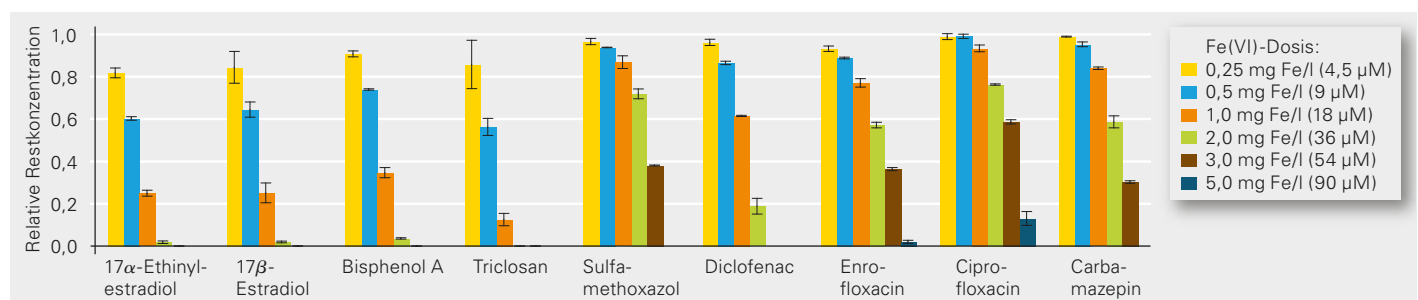
### Ferrat entfernt reaktive Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser.

Ziel war es, die Oxidation einer möglichst breiten Palette an Mikroverunreinigungen mit unterschiedlichen Eigenschaften direkt im Abwasser zu analysieren. Ähnlich wie Ozon, greift auch Ferrat elektronenreiche funktionelle Gruppen in den Molekülen der Mikroverunreinigungen an. Dazu zählen insbesondere:

- ▶ Phenole, z.B. enthalten in den hormonell wirksamen Stoffen  $17\alpha$ -Ethinylestradiol,  $17\beta$ -Estradiol, Bisphenol A und im Biozid Triclosan,
- ▶ Amine, z.B. enthalten in den Antibiotika Sulfamethoxazol, Enrofloxacin, Ciprofloxacin und im Schmerz- und Entzündungsmittel Diclofenac,
- ▶ Olefine (Substanzen mit Doppelbindungen), z.B. enthalten im Antiepileptikum Carbamazepin.

Abb. 1 zeigt, dass bereits eine Ferratdosis von ca. 2 mg Fe/l zur vollständigen Oxidation von Phenolen ausreicht. Amine und Olefine hingegen werden erst durch eine Ferratdosis von ca.

Abb. 1: Relative Restkonzentrationen einer breiten Palette von Mikroverunreinigungen mit elektronenreichen funktionellen Gruppen im geklärten Abwasser aus der ARA Dübendorf in Abhängigkeit von der Ferratdosis.





Postdoktorand Yunho Lee bestimmt die Fe(VI)-Konzentration einer Versuchslösung.

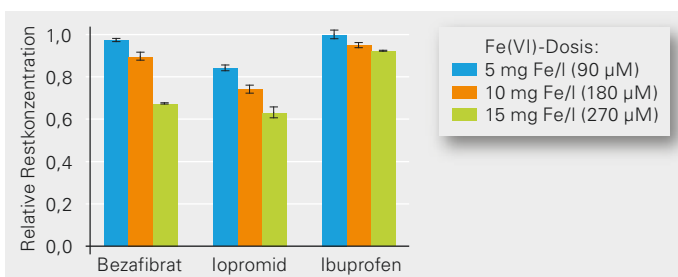
5 mg Fe/l vollständig oxidiert, sind also insgesamt weniger reaktiv als Phenole [3, 4]. Aus der Literatur weiss man zudem, dass Ferrat ebenfalls mit anderen elektronenreichen Gruppen wie Sulfiden und Thiolen reagiert; in unserem Projekt haben wir dies aber nicht überprüft.

Fehlen diese elektronenreichen Gruppen jedoch, werden wesentlich höhere Ferratdosen benötigt: So wurden für den Lipidsenker Bezafibrat und das Röntgenkontrastmittel Iopromid 15 mg Fe/l benötigt, um eine 40%ige Oxidation zu erreichen, und bei der gleichen Dosis wird das Schmerz- und Entzündungsmittel Ibuprofen sogar nur zu 10% umgesetzt [3] (Abb. 2).

**Ferrat oxidiert Mikroverunreinigungen insgesamt weniger effizient als Ozon.** Verschiedene Studien der letzten Jahre haben Ozon als effizientes Mittel zur Oxidation von Mikroverunreinigungen im Abwasser bestätigt. Daher ist der Vergleich der beiden Oxidationsmittel für die Abwasserbehandlung von grossem Interesse. Abbildung 3 fasst die Oxidation ausgewählter Mikroverunreinigungen mit elektronenreichen funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von den Ferrat- und Ozondosen zusammen.

Nur eine der untersuchten Substanzen, das 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, wurde durch beide Oxidationsmittel etwa gleich effizient abgebaut. Hier reichten jeweils Dosen von 20  $\mu$ M Fe(VI) (~1 mg/l) oder Ozon zur vollständigen Oxidation aus. Alle anderen geteste-

Abb. 2: Relative Restkonzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen ohne elektronenreiche funktionelle Gruppen im geklärten Abwasser aus der ARA Dübendorf in Abhängigkeit von der Ferratdosis.

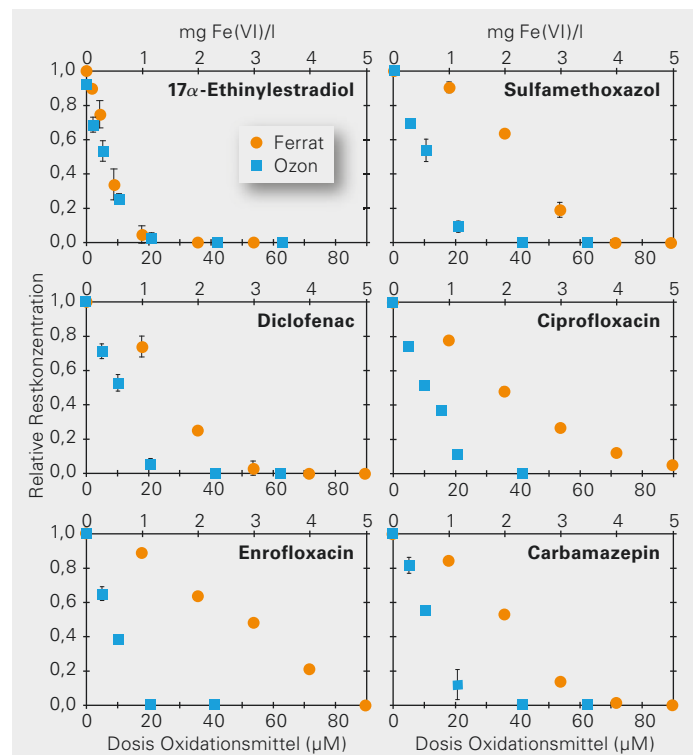


ten Mikroverunreinigungen wurden weniger effizient durch Ferrat als durch Ozon umgesetzt. Um eine fast vollständige Oxidation zu erreichen, musste in etwa die dreifache Menge an Ferrat im Vergleich zu Ozon aufgewendet werden, so z. B. 20  $\mu$ M (= 1 mg/l) Ozon im Vergleich zu 53  $\mu$ M (= 3 mg/l) Ferrat für die Oxidation von Diclofenac [3].

**Ferrat macht die geringere Reaktivität durch höhere Stabilität wett.** In weiteren Versuchen zur Kinetik der Oxidationsreaktionen fanden wir heraus, dass die Reaktionskonstanten der untersuchten Mikroverunreinigungen mit Ferrat etwa drei bis vier Grössenordnungen niedriger liegen als die mit Ozon [3]. Eigentlich hätten wir hier aufgrund der vorangegangenen Experimente deutlich höhere Werte erwartet. Wie kann es also dazu kommen, dass Ferrat trotzdem eine nur wenig schlechtere Effizienz bei der Oxidation von Mikroverunreinigungen aufweist als Ozon?

Dazu muss man die Stabilität des jeweiligen Oxidationsmittels im Abwasser in Betracht ziehen. Ferrat wird durch andere Bestandteile im Abwasser und durch Selbsterfall weniger schnell gezehrt als dies bei Ozon der Fall ist. Die Zeit bis zum vollständigen Abbau einer Ferratdosis von 40–45  $\mu$ M betrug z. B. im Ablauf der Nachklärung der ARA Regensdorf mehr als 30 Minuten – dies bei einem pH von 8 und bei 5 mg/l DOC (dissolved organic carbon = gelöster organischer Kohlenstoff). Dagegen war die gleiche Ozondosis in nur 5 Minuten aufgezehrt. Somit liegt Ferrat über

Abb. 3: Relative Restkonzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen im geklärten Abwasser aus der ARA Dübendorf nach Oxidation durch Fe(VI) (orange Kreise) oder Ozon (blaue Quadrate) in Abhängigkeit von der Dosis des jeweiligen Oxidationsmittels.



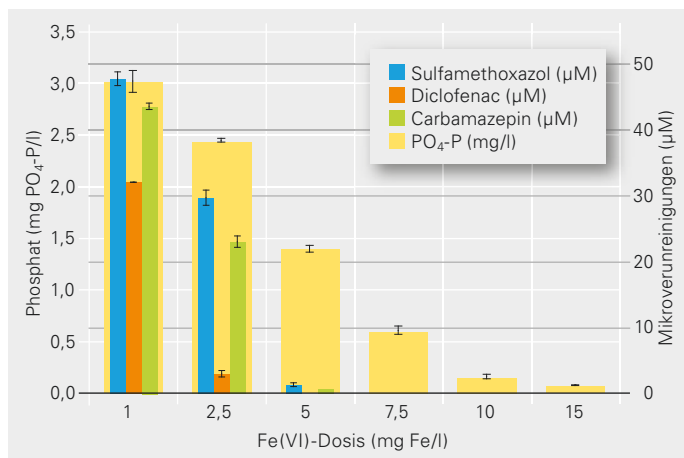


Abb. 4: Oxidation ausgewählter Mikroverunreinigungen und gleichzeitige Phosphatfällung im geklärten Abwasser aus der ARA Dübendorf in Abhängigkeit von der Ferratdosis.

einen längeren Zeitraum vor, erreicht einen höheren Expositionswert (Konzentration × Zeit) und gleicht über diesen Weg seine geringere Reaktivität mit Mikroverunreinigungen praktisch aus [3]. Unsere Tetsts ergaben ferner, dass das Ferrat dem Ablauf der Nachklärung und nicht dem Zulauf zur biologischen Stufe beigemischt werden sollte, da es dort durch den Belebtschlamm und den hohen DOC zu rasch gezehrt wird.

**Fällung von Phosphat im Abwasser durch das Ferratabbauprodukt Fe(III).** Ferrat [Fe(VI)] wird während der Oxidation von Mikroverunreinigungen und anderen Abwasserbestandteilen sowie durch Selbsterfall zu Fe(III) reduziert. Fe(III) wiederum hat eine lange Tradition bei der chemischen Fällung von Phosphat in der Abwasserreinigung. Wir wollten nun wissen, wie hoch die Ferratzugabe sein muss, um gleichzeitig auch das Phosphat im Abwasser fällen zu können. Bei unseren Laborversuchen experimentierten wir mit einem Phosphatgehalt von 3,5 mg PO<sub>4</sub>-P/l, was einer realistisch hohen Phosphatkonzentration im Zulauf einer Kläranlage entspricht.

Tatsächlich reicht eine Ferratdosis von 7,5 mg Fe/l aus, um den Phosphatgehalt auf unter 0,8 mg PO<sub>4</sub>-P/l – entsprechend den Schweizer Einleitungsbestimmungen von Abwasser in Vorfluter – zu verringern (Abb. 4). Dies entspricht einer etwa 80%igen Fällung. Die drei reaktiven Mikroverunreinigungen Sulfamethoxazol, Diclofenac und Carbamazepin wurden bereits bei einer Ferratdosis von 5 mg Fe/l nahezu vollständig oxidiert. Somit sind die Ferratdosen, die zur vollständigen Oxidation reaktiver Mikroverunreinigungen benötigt werden, geringer als die Ferratdosen zur Phosphatfällung [3].

**Der Einsatz von Ferrat macht Sinn.** Insgesamt haben unsere Untersuchungen ergeben, dass sich Ferrat gut zur Oxidation von Mikroverunreinigungen in Abwasser eignet. Zwar ist es im Vergleich zu Ozon etwas weniger effizient, hat aber den zusätzlichen Vorteil der Phosphatfällung. Die Ferratdosen zur Phosphatfällung sind höher als die, die zur vollständigen Oxidation reaktiver Mikro-

verunreinigungen benötigt werden. Somit könnte es im Hinblick auf die Betriebskosten einer ARA sinnvoll sein, Ferrat zur vollständigen Oxidation reaktiver Mikroverunreinigungen einzusetzen und dabei eine teilweise Phosphatfällung zu erreichen. Anschliessend könnte das restliche Phosphat, wie bisher auch praktiziert, mit Fe(III) oder Fe(II) gefällt werden.

Fragen stellen sich momentan noch im Hinblick auf die Herstellung und Lagerung des Ferrats. Da es im Kontakt mit Wasser zerfällt, sind der Transport und die Lagerung in wässriger Lösung nicht möglich. In Pulverform muss Ferrat luftdicht aufbewahrt werden, um es vor Luftfeuchtigkeit zu schützen. Am Besten wäre daher die kontinuierliche Herstellung (z. B. mit Hilfe einer elektrochemischen Zelle) und Beimischung vor Ort. Aber auch ein Anmischen des pulverförmigen Ferrats auf der ARA wäre denkbar. Kläranlagen, die die chemische Phosphatfällung mit Fe(II)- und Fe(III)-Lösungen bereits praktizieren, könnten ihre vorhandenen Pumpen und Mischsysteme dann ebenfalls für den Ferrateinsatz verwenden.

Aktuell ist der Einsatz von Ferrat teurer als die Anwendung von Ozon. Während sich die Herstellungskosten für Ozon auf 1–2 CHF/kg belaufen, kostet Ferrat ca. 18 CHF/kg (Vergleich basierend auf dem Molekulargewicht von Ozon und Fe(VI) in K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>). Erfahrungsgemäss sinken die Herstellungskosten für Chemikalien jedoch drastisch, sobald mit der Grossproduktion begonnen wird. Bei einer vollständigen Kostenanalyse müssen für Ferrat zusätzlich die Kostensenkung durch die gleichzeitige Phosphatfällung sowie die geringeren Investitionskosten für die benötigte Infrastruktur im Vergleich zu Ozon (Gebrauch von bereits vorhandenen Dosierungsvorrichtungen für die Phosphatfällung mit Eisen) in Betracht gezogen werden. ○ ○ ○

[1] Gälli R., Ort C., Schärer M. (2009): Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Bewertung und Reduktion der Schadstoffbelastung aus der Siedlungsentswässerung. Umwelt-Wissen Nr. 0917. Bundesamt für Umwelt, Bern. [www.umwelt-schweiz.ch/uw-0917-d](http://www.umwelt-schweiz.ch/uw-0917-d)

[2] Abegglen C., Escher B.I., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R., Rensch D. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser – Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Bundesamt für Umwelt, Bern. [www.eawag.ch/media/20090616/](http://www.eawag.ch/media/20090616/)

[3] Lee Y., Zimmermann S.G., Kieu A.T., von Gunten U. (2009): Ferrate (Fe(VI)) Application for Municipal Wastewater Treatment: A Novel Process for Simultaneous Micropollutant Oxidation and Phosphate Removal. *Environmental Science & Technology* 43 (10), 3831–3838.

[4] Lee Y., Yoon J., von Gunten U. (2005): Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)). *Environmental Science & Technology* 39 (22), 8978–8984.