

Die Phosphatentfernung als dritte Stufe der Abwasserreinigung

1. Einleitung

In dichtbesiedelten und stark industrialisierten Ländern reicht heute infolge des hohen und ständig wachsenden Wasserverbrauchs das Grundwasser im allgemeinen nicht mehr zur Deckung des häuslichen und industriellen Wasserbedarfes aus. Als Folge wird in zunehmendem Masse Oberflächenwasser in Anspruch genommen. Dadurch erhalten Fragen einer möglichst weitgehenden Abwasserreinigung vor Einleitung in den Vorfluter in zunehmendem Masse Bedeutung. Reinigungsverfahren nun, die über die bekannten ersten beiden Stufen der Abwasserreinigung, der mechanischen und biologischen Reinigung, hinausgehen, werden im allgemeinen als dritte Stufe der Abwasserreinigung angesprochen. Es sind also Verfahren zur Entnahme oder Beseitigung von Abwasserinhaltsstoffen

- die durch die beiden konventionellen Reinigungsstufen nicht oder nur unzureichend entnommen oder beseitigt werden und
- deren Entnahme oder Beseitigung hinsichtlich der Ableitung oder Wiederverwendung des Abwassers erforderlich ist.

Tabelle I gibt dazu einige Beispiele [12].

TABELLE I - Beispiele zur dritten Reinigungsstufe

Verfahren	Zielsetzung
Chlorung	Beseitigung pathogener Keime; Oxidation biologisch resistenter Stoffe
Feinsiebe, Sandfilter	Entnahme von Schwebstoffen
Langsamfilter	Entnahme von Schwebstoffen und organischen Restverschmutzungen
Abwasserteiche, Fischteiche, Landbewässerung, chemische Fällung	Entnahme von Schwebstoffen, organischen Restverschmutzungen und Nährstoffen

Die Anwendung der dritten Reinigungsstufe hängt daher stets von der Unzulänglichkeit der konventionellen Abwasserreinigung und von den Anforderungen an die Abwasserableitung bzw. Wiederverwendung ab.

In stehenden oder langsam fliessenden Gewässern (Seen, Stauhaltungen usw.) sind in den letzten Jahrzehnten häufig intensive Sekundärverschmutzungen als Folge von Algenblüten aufgetreten, die ihre Ursache in einem übermässigen Gehalt des Wassers an Nährstoffen, Stickstoff und Phosphor, haben. Da vielfach ein grosser Teil der Nährstoffe des Gewässers durch Abwasser, auch durch biologisch gereinigtes Abwasser, zugeführt wird, ist die Phosphor- bzw. Stickstoffentnahme zu einem Hauptverfahren der dritten Reinigungsstufe geworden. Fernerhin misst man im allgemeinen dem Phosphor eine wesentlich grössere Gefährdung der Wassergüte zu, so dass die Phosphorentnahme aus Abwasser als wichtigstes Verfahren der dritten Reinigungsstufe angesehen werden kann.

Die Schlüsselstellung des Phosphors ergibt sich aus der Tatsache, dass in vielen Gewässern der Phosphor infolge

seiner geringen Konzentration das Wachstum des Planktons begrenzt, übermässige Zufuhr von Phosphor daher übermässiges Wachstum der Planktons, vor allem der Algen, mit sich bringt. Die Hauptgefährdungen der Wassergüte liegen dabei darin, dass

- dem Wasser übler Geruch und Geschmack verliehen werden kann;
- bestimmte Algenarten stark giftige Substanzen absondern;
- absterbende Algenmassen zu einer erheblichen Sauerstoffzehrung im Gewässer führen;
- Schwierigkeiten bei der Aufbereitung des Wassers zu Trinkwasser auftreten (kurze Filterlaufzeiten durch Verstopfung der Filter mit Algen);
- der Erholungswert des Gewässers infolgedessen reduziert wird.

Während die meisten angeführten Beeinträchtigungen der Wassergüte durch Algenblüten bekannt sind, hat neuerdings Vogler [22] durch eine umfangreiche Materialsammlung dargelegt, welche Schädigungen bei Mensch und Tier durch den Genuss von Oberflächenwasser aufgetreten sind, das durch Algenblüten verunreinigt war.

Die vom Phytoplankton abgesonderten Gifte riefen beim Menschen dysenterieartige Erscheinungen, Schleimhautentzündungen, ja letal verlaufende Paralyse hervor, und führten bei Tieren innerhalb weniger Stunden zum Tode.

In Gebieten intensiver Nutzung von Stehenden oder langsam fliessenden Gewässern wird daher die Phosphorentnahme als Verfahren der dritten Reinigungsstufe des Abwassers in Zukunft in zunehmendem Masse Bedeutung erlangen. Im vorliegenden Beitrag werden die wichtigsten Grundlagen und technischen Möglichkeiten zur Phosphatentfernung angeschnitten.

2. Phosphorentnahme in konventionellen Abwasserreinigungsanlagen

Mit städtischem Abwasser fallen etwa 2 g P/E.d Phosphor an [11]. Einen grossen Teil dieser Menge machen die Polyphosphate aus Waschmitteln aus [5, 11, 14, 23, 26].

Da der Phosphor überwiegend in gelöster Form vorliegt, ist in der mechanischen ersten Stufe der Abwasserreinigung nur eine geringe Elimination zu erwarten. Feststellungen reichen von 0 bis 20 % Entnahme, z. T. bis 50 % [10, 11, 24, 25].

In der biologischen Stufe der Abwasserreinigung wird Phosphor ausschliesslich durch Inkorporation in neue Biomasse mit dem biologischen Schlamm entfernt. Eine nennenswerte Phosphorentnahme ist im allgemeinen jedoch nicht zu verzeichnen. Der Grund liegt darin, dass Abwasser im Normalfall wesentlich mehr Phosphor (oder zu wenig Kohlenstoff) enthält, als die Bakterien bei der Reinigung benötigen. Für das C/P-Verhältnis von biologischen Schlämmen kann ein Wert von etwa

50:1 (mg C/mg P), für Abwasser ein solches von etwa 25:1 angenommen werden [1, 11, 13, 16, 18, 25]. Berücksichtigt man ferner, dass nur etwa 50 % des Kohlenstoffs zusammen mit dem Phosphor in neuer Zellsubstanz inkorporiert und damit abgeschieden werden können, so ergibt sich unter diesen Annahmen ein Erwartungswert von $(25/1) \cdot (1/50) \cdot 0,5 = 0,25 = 25\%$ für die Phosphorentnahme bei der biologischen Reinigung. Dieser Wert stimmt recht gut mit den Ergebnissen veröffentlichter Untersuchungen überein [10, 11, 24, 25, 26].

Natürlich ist mit Abweichungen von dem Entnahmewert von 25 % in Abhängigkeit des C/P-Verhältnisses von Bakterien und Abwasser, sowie des Anteils des Kohlenstoffes zu rechnen, der im Schlamm inkorporiert wird.

Die angeführten Entnahmeleistungen sind zu gering, als dass ein ausreichender Schutz stehender oder langsam fließender Gewässer vor einer übermäßigen Phosphorzufuhr gewährleistet würde. Eine weitergehende Phosphorentnahme ist jedoch nur durch Verfahren der dritten Reinigungsstufe möglich.

3. Die Phosphorentnahme durch chemische Fällung

Obwohl grössere Phosphatmengen im Abwasser durch grossräumige biologische Verfahren [9, 25], durch Züchtung von Algen in künstlich beleuchteten Becken [13] oder durch Zugabe von Kohlenstoff zum Abwasser zur biologischen Assimilation des Phosphors im Schlamm [14, 25] entnommen werden können, bildet die chemische Fällung der Phosphate in dichtbesiedelten Gebieten die wirtschaftlichste und zudem technisch zweckmässigste Lösung der Phosphatentfernung. Im folgenden werden die Grundlagen der chemischen Fällung der Phosphate, ihre technische und betriebliche Verwirklichung, sowie Nebenerscheinungen und Kostenfragen des Verfahrens erörtert.

3.1 Grundlagen der chemischen Fällung von Phosphaten

Die meisten mehrwertigen Metallionen bilden mit Orthophosphat unlösliche Salze. Für die Ausfällung des Phosphats von Abwasser kommen aus wirtschaftlichen Gründen jedoch nur Fe^{+3} , Al^{+3} und Ca^{+2} in Frage. Als Fällmittel werden entsprechend FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ angewendet.

Prinzipiell werden im Fällungsverfahren zunächst dem Abwasser das Fällmittel zugesetzt und bei einer Aufenthaltsdauer von 3-8 min innig mit dem Abwasser vermischt. Die dabei entstehenden Mikrofloccen werden im nächsten Verfahrensschritt zu absetzbaren Makrofloccen geflockt, die schliesslich im Absetzbecken ausgeschieden werden können (s. Abb. 1, 17).

3.1.1 Phosphatfällung mit Eisen-III- und Aluminiumsalzen

Da Eisen-III und Aluminium sich im Bezug auf die Phosphatfällung sehr ähnlich verhalten, werden sie als Me^{+3} gemeinsam behandelt. Während man früher den Mechanismus der Phosphatentfernung durch Me^{+3} in einer Adsorption des Phosphates auf die im Wasser entstehenden Hydroxide $\text{Me}(\text{OH})_3$ sah [4, 7, 8, 25], haben neuere Untersuchungen [2, 11, 18, 19] gezeigt, dass die Bildung von MePO_4 für die Phosphatelimination von ausschlaggebender Bedeutung ist. Eine Synthese beider Ansätze ist mit Hilfe der Komplexbildungstheorie

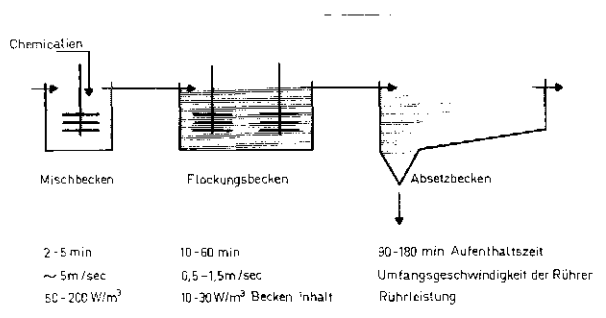
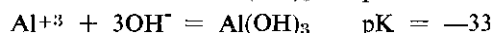


Abb. 1 - Verfahrensschema der Phosphatfällung.

möglich. Danach hat das Metallion Me^{+3} das Bestreben, Anionen als Liganden komplex zu binden. Im Abwasser sind für Eisen-III und Aluminium die wichtigsten Liganden die Hydroxylionen OH^- und das Phosphat PO_4^{3-} . Sie haben die grössten Komplexbildungskonstanten und liegen auf der anderen Seite in grösserer Konzentration vor als viele theoretisch noch in Betracht kommende Liganden. Die negativen Logarithmen pK der Konstanten K betragen im einzelnen etwa.



Infolge der konkurrierenden Ligandenbindung von Hydroxylionen und Phosphat kommt dem pH-Wert bei der Fällung grosse Bedeutung zu. Je geringer der pH-Wert, d. h. je geringer die Hydroxylionenkonzentration, umso bevorzugter wird Phosphat in das Fällungsprodukt eingebaut. Tatsächlich entstehen jedoch Mischverbindungen der summarischen Zusammensetzungen $\text{Me}_n(\text{OH})_{3m}(\text{PO}_4)_{n-m}$ [18]. Da die Bildung von MePO_4 für den Fällungserfolg von zentraler Bedeutung ist, wird die Fällmittelmenge am zweckmässigsten als vielfaches β der stöchiometrisch erforderlichen Fällmittelmenge angesetzt. β kann mit „relative Fällmittelmenge“ bezeichnet werden. $\beta = 1$ bedeutet damit Zugabe der stöchiometrischen Fällmittelmenge. $\beta > 1$ bedeutet Fällmittelüberschuss. β wird dabei als Molbruch Mol Me^{+3} /Mol P angesetzt.

Es konnte gezeigt werden [11], dass neben den genannten Parametern pH und β der Phosphatgehalt des Zulaufes zur Fällung P_z für die prozentuale Phosphatentfernung e von Bedeutung ist. Insgesamt ergibt sich danach folgender Zusammenhang

$$e = k_1 + k_2 \cdot \log \beta + k_3 \cdot \log P_z - k_4 \cdot \text{pH} \quad (1)$$

Eine Auswertung umfangreicher Fällungsversuche ergab, dass die relative Fällmittelmenge β den grössten Einfluss auf e hat, während der pH-Wert und der Phosphatgehalt des Zulaufes nur bei starken Schwankungen dieser Grössen Bedeutung erlangen. Im allgemeinen können daher pH und P_z als konstant angesehen werden, so dass sich die Gleichung mit $k_1' = k_1 + k_2 \cdot \log P_z - k_4 \cdot \text{pH}$ zu $e = k_1' + k_2 \cdot \log \beta$ vereinfacht. (2)

Wie die Auswertung veröffentlichter Versuchsergebnisse in Bild 2 und Tabelle II zeigt, ist die Gleichung bis zu e -Werten 90 bis 95 % gültig.

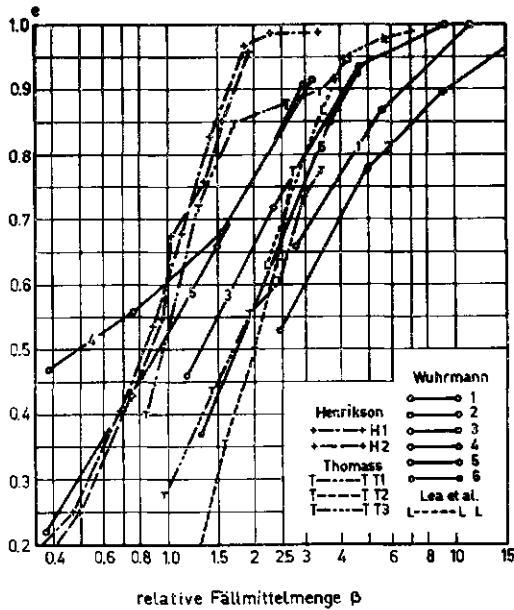


Abb. 2 - Auswertung der Ergebnisse von Fällungsversuchen mit Fe^{+3} und Al^{+3} verschiedener Autoren.

TABELLE II - Auswertung veröffentlichter Versuchsergebnisse

Versuch	Quelle	Probe	P_z	Fällmittel	k_1'	k_2
W1	25	Abwasser	1,0	$FeCl_3$	0,34	0,70
W2	25	Abwasser	1,2	$FeCl_3$	0,22	0,80
W3	25	Abwasser	2,4	$FeCl_3$	0,42	0,78
W4	25	Abwasser	7,2	$FeCl_3$	—	—
W5	25	Abwasser	7,4	$FeCl_3$	0,53	0,78
W6	26	Abwasser	2—5	$FeCl_3$	0,26	1,05
H1	4	H_2O	5,5	$Fe_2(SO_4)_3$	0,62	1,25
H2	4	H_2O	5,5	$Al_2(SO_4)_3$	0,62	1,25
T1	20	Abwasser	13,1	$FeCl_3$	0,53	1,45
T2	20	Abwasser	11,7	$Al_2(SO_4)_3$	0,01	1,70
T3	20	Abwasser	11,7	$FeCl_3$	0,28	0,90
L	7	Abwasser	4,6	$Al_2(SO_4)_3$	0,23	1,15

Die vorstehenden Ueberlegungen treffen entsprechend ihrem Ausgang von der Fällung- und Komplexbildungstheorie nur für den ersten Verfahrensschritt, der Ausbildung der Mikrofloccen, zu. Bei der Erzeugung absetzbarer Makrofloccen durch die Flockung im zweiten Verfahrensschritt, hat der pH-Wert erheblich stärkeren Einfluss.

In Bild 3 sind Mittelwerte der prozentualen Phosphatentfernung von Fällungsversuchen bei gleichen Werten von P_z und β in Abhängigkeit vom pH-Wert für filtrierte und nur abgesetzte Proben aufgetragen. Der Eliminationsunterschied kann als Mass für die Güte des Flockungsvorganges gewertet werden. Man erkennt, dass die Flockung des Müllhausener Abwassers wesentlich schlechter ist als die des Kornwestheimers. Zudem ist für Fe^{+3} als Fällmittel im pH-Bereich um 5,5 und für Al^{+3} um $pH = 6,5$ der Eliminationsunterschied besonders gross. Die Ursache dafür liegt wohl in dem pH-abhängigen Einfluss der im Abwasser enthaltenen organischen Kolloide auf den Flockungsvorgang. Der zweckmässigste pH-Wert für die Flockung ist daher abwasserspezifisch und kann nur experimentell ermittelt werden. Da zudem — wie auch aus Bild 3 hervorgeht — niedrigere pH-Werte die Eliminationswirkung nur ge-

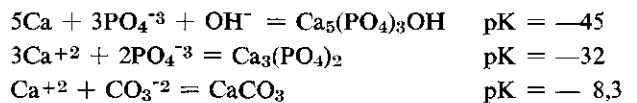
ringfügig erhöhen, sind pH-Werte um oder über dem Neutralpunkt am zweckmässigsten und eine Kalkzugabe zur pH-Einstellung kann erforderlich werden. Damit wird mit Sicherheit auch eine Flotation von Floccen vermieden, die häufig nach Zugabe von Säure oder grösserer Fällmittelmengen durch die Umwandlung von Bikarbonat in Kohlensäure ($HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$) beobachtet wird.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden:

Entscheidender Parameter für die prozentuale Phosphatentfernung ist die relative Fällmittelmenge β . Dem pH-Wert kommt für die Flockung und das Absetzen der Floccen grosse Bedeutung zu. Dabei ist eine pH-Einstellung zwischen 7 und 8 durch Kalkzugabe am zweckmässigsten.

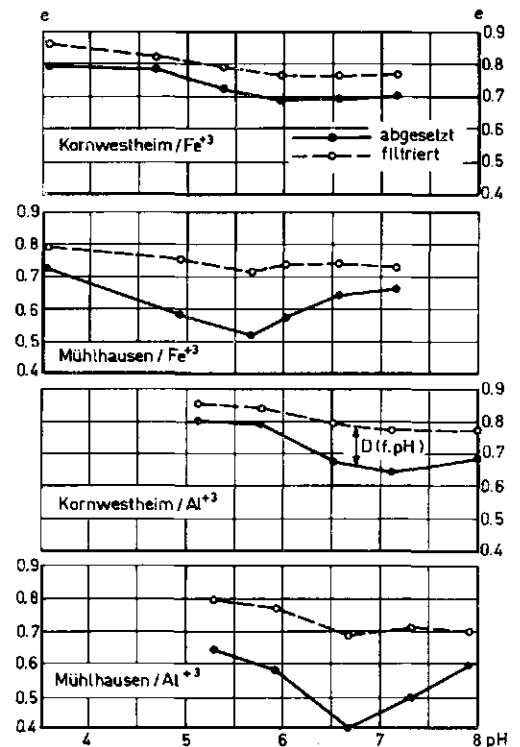
3.1.2 Phosphatfällung mit Kalzium

Auch Kalzium geht Komplexbindung mit einer Reihe von Anionen, die im Abwasser enthalten sind, ein. Die wichtigsten Liganden sind dabei Phosphat PO_4^{-3} und Karbonat CO_3^{-2} . Als unlösliche Komplexe kommen somit das Kalziumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, dessen Existenz jedoch sehr umstritten ist [18], der Apatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ sowie das Kalziumkarbonat $CaCO_3$ in Frage. Die entsprechenden pK-Werte betragen etwa



Zur wirksamen Ausfällung muss das im Neutralbereich als $H_2PO_4^-$ und HPO_4^{-2} vorliegende Phosphat durch pH-Anhebung in PO_4^{-3} umgewandelt werden. Da Abwasser mittlerer Kalziumhärte schon Kalzium im

Abb. 3 - Der Einfluss des pH-Werts auf die Phosphatfällung.



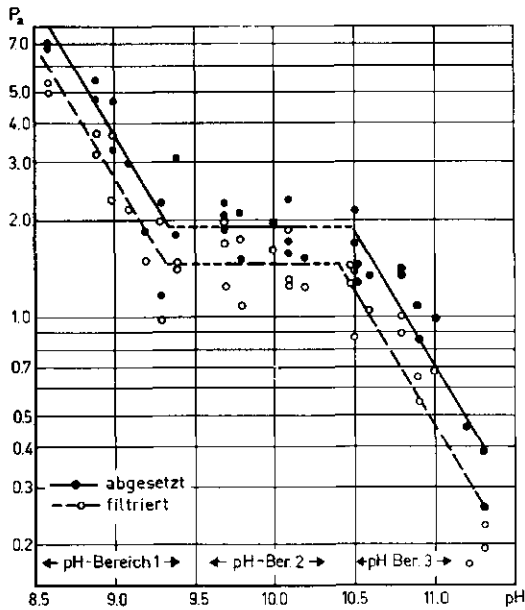


Abb. 4.1 - Einzelversuche mit Kornwestheimer Abwasser mit Ca^{+2} als Fällmittel.

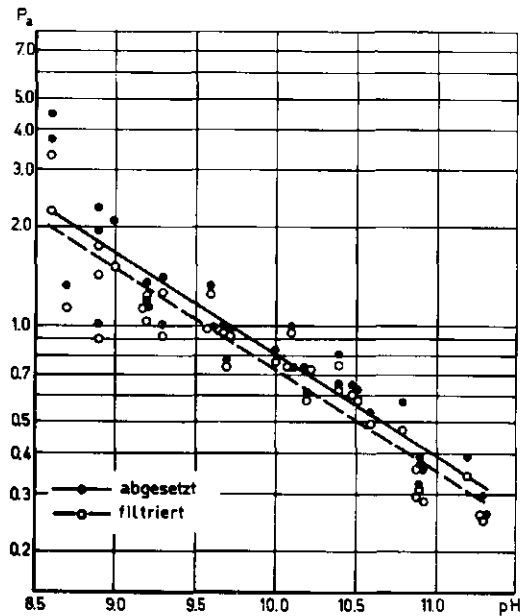


Abb. 4.2 - Einzelversuche mit Mühlhausener Abwasser mit Ca^{+2} als Fällmittel.

Ueberschuss über das Phosphat enthalten, sind nicht das Kalzium sondern die Hydroxylionen des Fällmittels Kalk entscheidend. Durch die gleichzeitige Dosierung von Ca^{+2} -Ionen ist damit Kalzium dem Phosphat gegenüber stets in so starkem Ueberschuss vorhanden, dass nur der pH-Wert, nicht aber der ursprüngliche Phosphatgehalt des Abwassers für den Fällungserfolg massgebend wird. So wurde für den Phosphatgehalt nach der Fällung P_a in Abhängigkeit vom pH-Wert folgenden Beziehung aufgestellt [11]:

$$\log P_a = k_1 - k_2 \cdot \text{pH} \quad (3)$$

die durch umfangreiche Versuche experimentell bestätigt wurde. Abb. 4 zeigt zur Illustration die Ergebnisse von Einzelversuchen bei pH-Anhebung mit Lauge, wo nur das im Abwasser als Härte vorhandene Kalzium als Fällmittel diente. Im pH-Bereich 2 für Kornwestheimer-Abwasser wird der geradlinige Verlauf nach Gleichung 3 durch bevorzugte Fällung von $CaCO_3$ unterbrochen [11].

Auch für den zweiten Verfahrensschritt, der Flockung, ist der pH-Wert von entscheidender Bedeutung. Im allgemeinen sind die Flocken bei der Kalkfällung mit steigendem pH besser absetzbar.

3.2 Erzielbare Phosphatendgehalte

Für den Schutz stehender und langsam fließender Gewässer vor intensiver Phosphatzufuhr durch städtische Abwässer sind die im Fällungsverfahren erzielbaren Phosphatendgehalte von ausschlaggebender Bedeutung.

Entsprechend der für Eisen-III und Aluminium aufgestellten Gleichung 2 steigt die erforderliche relative Fällmittelmenge exponentiell mit zunehmender prozentualer Phosphatelimination e an. Bei Ueberschreitung der oberen Grenze des Gültigkeitsbereiches dieser Beziehung von etwa $e = 90$ bis 95% steigt die Fällmittelmenge zur Erzielung grösserer Eliminationswirkungen stärker als exponentiell an. Es muss daher als wirtschaftlich nicht vertretbar angesehen werden, die Entnahmeleistung über

90 bis 95% zu steigern. Mit anderen Worten: Aus wirtschaftlichen Gründen muss man sich mit einem Restphosphatgehalt von 5 bis 10% des ursprünglichen zufriedengeben. Bei mittleren Phosphatgehalten im Abwasser von etwa 5 bis 15 mg P/l sind also Endgehalte im Bereich von $0,3$ bis $1,5\text{ mg P/l}$ nicht zu umgehen.

Bei der Kalkfällung dagegen sind Endgehalte unter $0,5\text{ mg P/l}$ mit Sicherheit zu erreichen, wenn auch dafür pH-Werte über $10,5$ angewendet werden müssen. Dank des geringen Kalkpreises sind die erforderlichen grossen Fällmittelmengen wirtschaftlich durchaus zu vertreten. Wuhrmann empfiehlt zur Beseitigung restlicher Kalktrüben nach der Fällung noch den Zusatz von 1 bis $2\text{ mg Fe}^{+3}/\text{l}$ [26]. Selbstverständlich muss der Ablauf der Kalkfällung neutralisiert werden. Da durch die Zugabe von Kalk jedoch der Grösste Teil des Karbonats mitgefällt wird, hat der Ablauf nur ein sehr geringes Puffervermögen. Geringe Säuremengen werden daher zur Erzielung eines neutralen Ablaufes ausreichen. Bei grossem Puffervermögen der Vorflut ist eine direkte Einleitung des Ablaufes ungefährlich. Zur Sicherheit kann eventuell CO_2 als Abgas vorher eingeblasen werden [26].

3.3 Das Fällungsverfahren innerhalb der biologischen Abwasserreinigung

Bekanntlich wird durch eine chemische Fällung nur ein geringer Teil der organischen Schmutzstoffe aus dem Abwasser entfernt. Eine Phosphatfällung kann daher eine biologische Abwasserreinigung nicht ersetzen, sondern sie nur ergänzen. Eine geringfügige Reduzierung der biologischen Stufe ist eventuell möglich, da — wie in Abschnitt 3.5 gezeigt wird — die Phosphatfällung einen Teil der noch im Ablauf enthaltenen organischen Stoffe und Schwebestoffe zurückhält [18].

Da die ersten beiden Stufen der Abwasserreinigung im Prinzip erhalten bleiben müssen, stellt sich die Frage nach der zweckmässigen Anordnung der Fällungsstufe innerhalb des Abwasserreinigungsverfahrens und speziell,

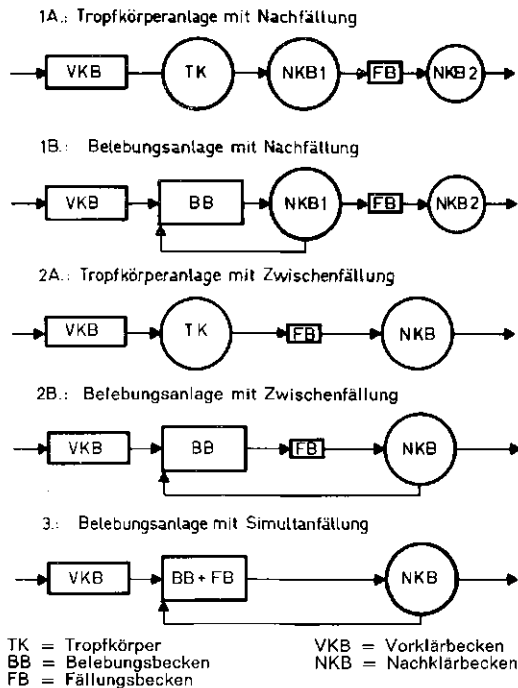


Abb. 5 - Möglichkeiten der Anordnung der Phosphatfällung innerhalb einer Abwasserreinigungsanlage.

ob nicht durch Einbeziehung von Verfahrensschritten der biologischen Reinigung in die Fällungsstufe Baukosten für die Phosphatentnahme eingespart werden können. Selbstverständlich ist dabei zu prüfen, ob das biologische und das chemische Reinigungsverfahren sich gegenseitig nachteilig beeinflusst.

Prinzipiell sind die in Abb. 5 dargestellten Anordnungen möglich. Bei der zunächst wiedergegebenen Nachfällung (1A, 1B) wird der Ablauf der biologischen Reinigung der Phosphatelimination unterzogen. Eine gegenseitige Beeinflussung ist nicht möglich und alle üblichen Fällmittel können angewendet werden.

Bei der Zwischenfällung (2A, 2B) wird das Fällmittel direkt dem Ablauf des biologischen Reaktors zugegeben. Ein Nachklärbecken wird dadurch eingespart.

Beim Tropfkörperverfahren ist dabei eine Beeinflussung der biologischen Reinigung nicht gegeben. Die Wirksamkeit der Phosphatfällung wird vermutlich nicht beeinträchtigt, denn nur kolloidale Stoffe erschweren die Fällung. Diese Stoffe sind jedoch, da nicht absetzbar, im Ablauf des Tropfkörpers und des Nachklärbeckens in etwa gleicher Konzentration vorhanden. Beim Tropfkörperverfahren sind daher für Nach- und Zwischenfällung die gleichen Betriebsergebnisse hinsichtlich der Beseitigung organischer Substanzen wie auch des Phosphors zu erwarten. Beim Belebungsverfahren hingegen beeinflusst der hohe Gehalt an Belebtschlamm das Fällungsergebnis, zumal auch der chemische Schlamm ständig im Kreislauf geführt wird und die chemischen Flocken durch die starke Turbulenz in Belüftungsbecken aufgebrochen werden können [11]. Die Kreislaufführung verbietet zudem die Anwendung der Kalkfällung der erforderlichen hohen pH-Werte wegen, welche die biologische Reinigung zum Erliegen bringen würden. Man hat daher im wesentlichen mit den gleichen Betriebs-

ergebnissen wie bei der Simultanfällung (Bild 5.3) zu rechnen, die eingehend untersucht worden ist [11, 21, 26]. Eine geringfügige Ermässigung der Phosphatentfernung gegenüber der Nachfällung ist unvermeidlich, die Ablaufqualität ist stärkeren Schwankungen unterworfen und der Ablauf ist häufig stark getrübt. Der biologische Reinigungsvorgang hingegen wird nur unwesentlich beeinträchtigt. Jedoch ist der Gehalt an organischen Stoffen im Ablauf der Nachfällung im allgemeinen niedriger als bei der Simultanfällung [11, 26]. Der Grund liegt darin, dass die Nachfällungsstufe mehr organische Substanzen mitfällt als die Simultanstufe. So wurde für ein spezielles städtisches Abwasser nachgewiesen, dass bei etwa gleichen Fällmittelmengen durch die Nachfällung 39 % des KMnO_4 -Verbrauchs des Ablaufs mitgefällt wurden, bei der Simultanfällung hingegen nur 11 % [11].

Sicher lassen sich durch Erhöhung der Fällmittelmenge die gleichen Resultate wie bei der Nachfällung erzielen. Es ist daher im Einzelfall zu prüfen, ob die Einsparungen an Baukosten für das Fällungs- und Nachklärbecken die Mehrkosten für die zusätzlichen Fällmittel überwiegen.

3.4 Erforderliche Fällmittelmengen und -kosten

Für den Betrieb von Phosphatfällungsanlagen ist sowohl in technischer wie auch in wirtschaftlicher Hinsicht die richtige Wahl der Fällmittelmenge von entscheidender Bedeutung. Für die Auswahl des geeigneten Fällmittels sowie für die Bestimmung der technisch erforderlichen Fällmittelmengen, welche den gewünschten Eliminationserfolg gewährleisten, sind ausreichende Versuche in halbertechnischem Massstab unerlässlich. Schätzungen auf Grund von Erfahrungswerten können lediglich bei Planungen den Kostenrahmen abstecken. Die nachfolgenden Ansätze sind daher auch nur als eine Hilfe für solche Schätzungen anzusehen.

Für die dreiwertigen Fällmittel kann diese Schätzung aus Gleichung 2 abgeleitet werden. Bezeichnet man die gewünschte Elimination mit e_{p} , so lässt sich die erforderliche relative Fällmittelmenge $\text{erf } \beta$ ermitteln zu

$$\text{erf } \beta = 10 (e_{\text{p}} - k_1')/k_2$$

Bei experimentell ermittelten Konstanten lässt sich $\text{erf } \beta$ berechnen. Zu einem Anhalt kommt man auf Grund der Tatsache, dass $\text{erf } \beta$ mit zunehmendem k_1' und k_2 abnimmt. Prinzipiell lassen sich danach drei Bereiche für $\text{erf } \beta$ für etwa 90 % prozentuale Phosphatelimination angeben [6, 11]:

1. Geringe relative Fällmittelmengen, entsprechend $\beta < 2$. Dies trifft zu für Abwässer, die gut auf die Phosphatfällung mit dreiwertigen Fällmitteln ansprechen. k_1' und k_2 sind zahlenmässig grosse Werte.
2. Mittlere relative Fällmittelmengen entsprechend $2 < \beta < 3,5$ — zutreffend für Abwässer, die normal auf die Phosphatfällung mit dreiwertigen Fällmitteln ansprechen. Dabei ist eine der Konstanten zahlenmässig ein grosser, eine ein kleiner Wert.
3. Grosse relative Fällmittelmengen, entsprechend $3,5 < \beta < 6$ bei schwer fällbarem Abwasser. Beide Konstanten sind zahlenmässig klein.

Die erforderlich absolute Fällmittelmenge in g Fällmittel je Einwohner und Tag (F_{ET}) ergibt sich dann zu

$$F_{\text{ET}} = \text{erf } \beta \cdot EW_{\text{p}} \cdot z \quad (\text{g Fällmittel/ET}) \quad (4)$$

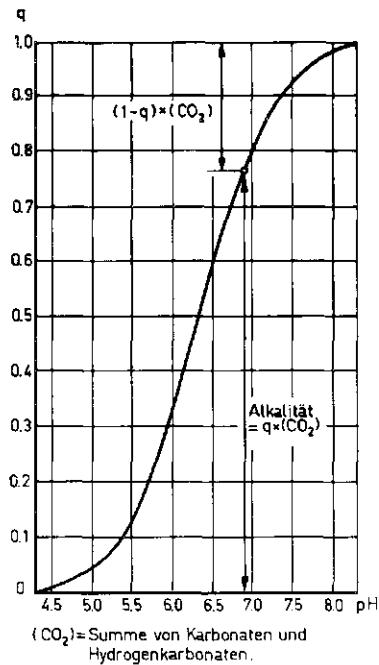


Abb. 6 - Standardisierte Titrationskurve.

und in g Fällmittel je m³ Abwasser (F_V) zu

$$F_V = (\text{erf } \beta \cdot \text{EW}_P / \text{EW}_W) \cdot z \text{ (g Fällmittel/m}^3\text{)} \quad (5)$$

wobei

EW_P Einwohnerwert bezogen auf Phosphat, d. h. der Phosphatanfall je Einwohner und Tag, der mit 1,5 g P/ET angenommen werden kann [11],

EW_W Einwohnerwert bezogen auf den Abwasseranfall, d. h. die Abwassermenge je Einwohner und Tag,

z Quotient aus den Molekulargewichten des Fällmittels pro Fällmittelkation und des Phosphats pro P.

z. B. für FeCl₃ (162,22) als Fällmittel und für PO₄³⁻ (94,98) ergibt sich

$$z = 162,22 / 94,98 = 1,708$$

z. B. für Aluminiumsulfat mit 17,5 % Al₂O₃ (101,58) und für P₂O₅ (141,95) ergibt sich

$$z = \frac{101,58 / 0,175 \cdot 2}{141,95 / 2} = 4,098$$

Während sich die erforderliche Fällmittelmenge bei den dreiwertigen Fällmitteln nach dem Phosphatanfall richtet, ist bei der Kalkfällung der pH-Wert des Rohwassers, der einzustellende pH-Wert und das Puffervermögen des Abwassers innerhalb dieses Bereiches und schliesslich die Abwassermenge massgebend.

Die Fällmittelmenge zur Einstellung eines pH-Wertes von etwa 10,5 bis 11 kann abgeschätzt werden zu [11]:

$$F_V = 41 \cdot \text{Alk.} \cdot (2 - q) / q \text{ mg Ca(OH)}_2 / \text{l} \quad (7)$$

Wobei Alk = Alkalität (Karbonathärte) des Abwassers in mVal/l, q = vom pH des Rohwassers abhängiger Faktor nach Abb. 6.

Einen Ueberblick über die zu erwartenden Fällmittelmengen und -kosten, die ja fast ausschliesslich Betriebs-

kosten der Phosphorelimination ausmachen, geben Tabellen 3 und 4. Als Annahmen wurden dafür getroffen:

Abwasseranfall 150 l/E.T
 Phosphoranfall nach 25 % Entnahmelistung durch die biologische Reinigung 1,5 g P je Einwohner und Tag
 β-Bereiche wie oben

erforderliche Kalkmenge nach Gleichung 4

Preise für
 Weisskalkhydrat 90,00 DM/t
 Eisenchlorid, sublimiert (BASF) 57,50 DM je 100 kg
 Aluminiumsulfat mit 17,5 % Al₂O₃ (Gebr. Giuliani) 26,00 DM je 100 kg
 Abwassersulfat (Gebr. Giuliani) 18,00 DM je 100 kg

TABELLE III - Fällmittelmengen und -kosten für dreiwertige Fällmittel bei EW_W = 150 l/ET U. EW_P = 1,5 g P/ET

1. Anhaltswerte für Fällmittelkosten in DM/EJ				
β-Bereich	Eisenchlorid	Al-Sulfat	Abw.-Sulfat	
1	kleiner 3,30	kleiner 2,70	kleiner 1,90	
2	bis zu 5,80	bis zu 4,70	bis zu 3,40	
3	bis zu 9,90	bis zu 8,00	bis zu 5,80	

2. Anhaltswerte für Fällmittelkosten in DPf/m ³				
β-Bereich	Eisenchlorid	Al-Sulfat	Abw.-Sulfat	
1	kleiner 6,1	kleiner 4,9	kleiner 3,5	
2	bis zu 10,6	bis zu 8,6	bis zu 6,2	
3	bis zu 18,2	bis zu 14,7	bis zu 10,6	

3. Fällmittelmengen in g/m ³ Abwasser				
β-Bereich	Eisenchlorid	Al-Sulfat	Abw.-Sulfat	
1	kleiner 107	kleiner 188	kleiner 196	
2	bis zu 187	bis zu 329	bis zu 343	
3	bis zu 324	bis zu 565	bis zu 588	

TABELLE IV - Fällmittelmengen und -kosten für Weisskalkhydrat

1. Erforderliche kalkmengen in g/m ³			
Alkalität [mVal/l]	pH = 7,0	pH = 7,5	
4	260	190	
8	525	380	
12	785	565	

2. Anhaltswerte für Fällmittelkosten in DM/EJ bei EW _W = 150 l/ET abwasser			
Alkalität [mVal/l]	pH = 7,0	pH = 7,5	
4	1,30	1,00	
8	2,55	1,80	
12	3,80	2,75	

3. Anhaltswerte für Fällmittelkosten in DPf/m ³			
Alkalität [mVal/l]	pH = 7,0	pH = 7,5	
4	2,3	1,7	
8	4,7	3,4	
12	7,0	5,0	

Man erkennt, dass die Fällung mit dreiwertigen Fällmitteln im Durchschnitt grössere Kosten verursacht. Wesentliche Kostenverschiebungen können sich jedoch durch Abweichungen von den getroffenen Annahmen ergeben, da einerseits die Kalkfällung wassermengenintensiv, die Eisen-III- und Aluminiumfällung jedoch phosphatmengenintensiv ist. Da die angegebenen Preise

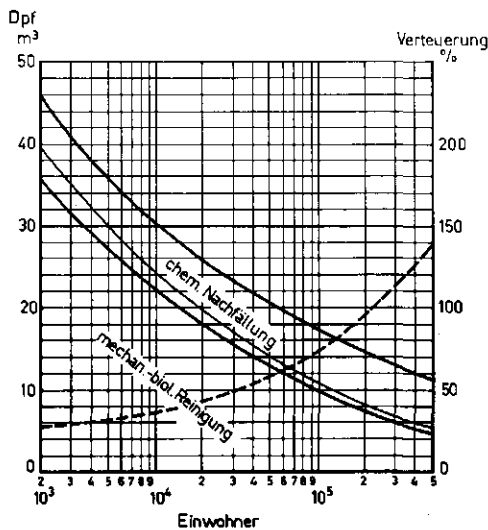


Abb. 7 - Nachfällungskosten nach Hanisch.

keine Transportkosten enthalten, wird die Kalkfällung infolge der grösseren anzuwendenden Fällmittelmengen bei längeren Transportwegen gegenüber Tabelle 3 und 4 stärker verteuert als die Me^{+3} -Fällung.

Hanisch [3] hat die Verteuerung mit der Abwasserreinigung durch die Phosphatnachfällung in Abhängigkeit von der Anlagengrösse bei 0,06 DM/m³ Fällmittelmengen für $FeCl_3$ und Kalk untersucht (Abb. 7). Die untere stark ausgezogene Linie gibt die Kosten in Dpf je m³ für die mechanische und biologische Reinigung an. Der Abstand zu der darüber liegenden stark ausgezogenen Linie sind die Gesamtkosten für die Phosphatfällung, die durch die feine Linie in Baukosten (unterer Teil) und Fällmittelmengen (oberer Teil) unterteilt sind. Die prozentuale Verteuerung der Abwasserreinigung ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Sie steigt im untersuchten Grössenbereich der Anlagen von etwa 30 auf 140 % an.

Bezüglich der Dosierung der Fällmittel ist die Anpassung an die Abwasserzulaufschwankungen von besonderer Bedeutung und soll daher kurz erläutert werden.

Bei den dreiwertigen Fällmitteln ist zur Erzielung eines gleichmässigen Eliminationsergebnisses die Fällmitteldosierung den Schwankungen des Phosphatanfalles, d. h. sowohl der Wassermenge wie auch dem Phosphatgehalt, anzupassen. Infolge des logarithmischen Zusammenhanges zwischen e und β nach Gleichung 2 wirken sich Ueberdosierungen wesentlich schwächer aus als Unterdosierungen, so dass bei konstanter Dosierung ein wesentlich geringerer Anteil der Phosphatfracht zurückgehalten wird als bei angepasster. Eine Dosierung proportional zur Abwassermenge bereitet keine Schwierigkeiten, während der Phosphatgehalt als Regelgrösse aus messtechnischen Gründen nicht verwendet werden kann. Man muss sich daher mit einer experimentellen Ganglinie des Phosphatgehaltes als Steuergrösse begnügen. Die Bedeutung der Anpassung für den Eliminationserfolg soll an einem Beispiel veranschaulicht werden. Bei $k_1' = 0,6$ und $k_2 = 1,0$ ist für 90 % Phosphatentnahme

$$\text{erf } \beta = 10^{(0,9 - 0,6)/1,0} = 10^{0,2} = 2,00$$

Steigt die Phosphatfracht F_p zur Tagesspitze auf das Doppelte ($2F_p$), so ist bei gleichbleibender Dosierung

$\beta = 2,00/2 = 1,00$ und damit $e = 0,6 + 1,0 \cdot \log 1,0 = 0,60 = 60\%$. Die Phosphatfrachten im Ablauf sind im ersten Falle $0,1 F_p$ im zweiten $2 F_p \cdot 0,4 = 0,8 F_p$, d. h. das Achtfache!

Bei der Kalkfällung ist der zur wirksamen Ausfällung erforderliche pH-Wert bei den Schwankungen von Wassermenge, Anfangs-pH-Wert und Puffervermögen konstant zu halten. Dies ist durch eine soll-pH-wertabhängige Steuerung der Kalkzugabe ohne Schwierigkeit zu erreichen.

3.5 Nebenerscheinungen der Fällung

Zu den wichtigsten Nebenerscheinungen der Phosphatfällung gehören der mit dem Verfahren verbundene Anfall von chemischen Schlamm sowie die Mitfällung von organischen Substanzen.

Die Mitfällung von organischen Substanzen bedeutet eine Ermässigung der Vorflutbelastung mit sauerstoffzehrenden Substanzen. So ergaben Nachfällungsversuche mit $FeCl_3$ und Kalk 60 bis 75 % zusätzlichen BSB-Abbau und 40 bis 55 % $KMnO_4$ -Abbau [26]. Andere Versuche ergaben für $FeCl_3$ und Aluminiumsulfat etwa 40 % $KMnO_4$ -Abbau [11].

Der Anfall von chemischen Schlamm ist zur Zeit noch die problematischste Nebenerscheinung der Fällung. Es fehlen zuverlässige Erfahrungen über die anfallenden Schlammengen, über die Schlammigenschaften sowie über erforderliche und zweckmässige Schritte einer Schlammbehandlung und -beseitigung.

Aus den spärlichen Angaben [11, 26] kann man Anhaltswerte von 20 bis 30 g Trockensubstanz je Einwohner und Tag mit etwa 1 % Feststoffgehalt für die Eisen- und Aluminiumfällung ableiten, für die Kalkfällung erhält man Schätzwerte von entsprechend 50 bis 80 g TS/E.d mit 5 % Feststoffgehalt.

Ob der Nachfällungsschlamm infolge der mitgefällten organischen Substanzen ausser einer Eindickung und Trocknung noch zusätzliche Behandlungsmassnahmen erfordert, ist bis heute noch nicht bekannt.

Bei der Simultan- und Zwischenfällung ist mit grosser Wahrscheinlichkeit eine weitergehende Behandlung des Schlammes erforderlich, da er zusammen mit dem biologischen Ueberschussschlamm anfällt. Ob die Schlammfäulung dabei das geeignetste Verfahren ist, lässt sich heute noch nicht mit Sicherheit sagen. Eisen-III-Phosphatverbindungen können im Faulraum durch Reduktion des Fe^{+3} zu Fe^{+2} wieder aufgespalten werden, die hohen pH-Werte des Kalkschlammes werden die biologischen Vorgänge im Faulraum wohl zum Erliegen bringen.

Diese kurzen Andeutungen über das Problem zeigen, das bezüglich der Schlammabeseitigung bei der Phosphatfällung heute noch viele Fragen offen stehen und der Lösung bedürfen.

Bei Nachfällungsanlagen in der Bundesrepublik Deutschland (Randolfszell am Bodensee, Prien am Chiemsee) wird der Schlamm der Al^{+3} -Fällung unter Kalkzusatz nur auf Trockenbeeten entwässert. Erfahrungen darüber sind bisher nicht veröffentlicht.

3.6 Vergleich der Fällmittel

Obwohl infolge der noch zu lösenden Probleme der Schlammabeseitigung eine endgültige Aussage über den Vorzug eines der Fällmittel vor den anderen nicht ge-

troffen werden kann, soll nachfolgend ein kurzer Vergleich der Fällmittel zur Klarstellung der wesentlichen Unterschiede angestellt werden. In diesem Zusammenhang soll angedeutet werden, dass auch eine Kombination von Fällmitteln möglich ist, wie sie z. B. von Wuhrmann (Eisenchlorid und Kalk) mit gutem Erfolg untersucht worden ist [26].

Wenn auch die Zusammensetzung und die Schwankungen von Abwassermenge und Inhaltsstoffen stets eingehende Versuche zur Festlegung des optimalen Fällmittels erfordern, so lassen sich doch zusätzlich zu den Kostenunterschieden (Abschnitt 3.4) folgende Feststellungen verallgemeinern [11, 26]:

1. Gegenüber der Fällung mit Fe^{+3} und Al^{+3} zeitigt die Kalkfällung im allgemeinen einen niedrigeren Phosphatgehalt im Ablauf.
2. Der Eliminationserfolg der Kalkfällung ist weniger anfällig gegen Änderungen oder Schwankungen der spezifischen Abwasserzusammensetzung. Sie hat daher konstantere Eliminationsergebnisse als die Fällung mit dreiwertigen Fällmitteln.
3. Diese Konstanz der Phosphatelimination ist durch die optimale Fällmitteldosierung mittels pH-Steuerung technisch leicht zu realisieren, während die Streuungen des Eliminationsergebnisses bei der Me^{+3} -Fällung noch dadurch verstärkt werden, dass eine phosphatfrachtangepasste Dosierung der Fällmittel nicht möglich ist.

3.7 Zusammenfassung

Die wichtigsten Erkenntnisse über die chemische Fällung des Phosphors aus Abwasser lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. In Gebieten intensiver Wassernutzung spielt die Phosphatelimination aus Abwasser für den Schutz stehender und langsam fliessender Gewässer eine grosse Rolle.
2. Phosphate können aus Abwasser technisch befriedigend und mit wirtschaftlich vertretbaren Mitteln mit Eisen-III- und Aluminiumsalzen sowie mit Kalk eliminiert werden.
3. Abgesehen von Schlammfall und den hohen pH-Werten von Schlamm und Anlagenablauf zeitigt die Kalkfällung im allgemeinen bei geringeren Fällmittelkosten bessere und gleichmässigere Eliminationsergebnisse bei der Nachfällung.
4. Der Fällungserfolg ist stark abwasserspezifisch. Exakte Planungen sind daher nur auf experimentellem Wege möglich. Modelle zur Interpretation solcher Versuche und zur Ableitung von Schlussfolgerungen sind bekannt.
5. Das ungelöste Problem des Schlammfalles und der Schlambeseitigung erfordert weitere Untersuchungen, damit das Gesamtproblem in der chemischen Fällung von Phosphaten technisch und wirtschaftlich optimal gelöst werden kann.

Literaturhinweise

1. Bogan, R. H., Albertson, O. E., Pluntze, J. C., *Use of Algae in Removing Phosphorus from Sewage*, Proc. ASCE No. SA 5, 1960, S. 1-20.
2. Galal-Gorchev, H., Stumm, W., *The Reaction of Ferric Iron with Ortho-Phosphate*, Journ. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963), S. 567-574.
3. Hanisch, B., *Technische und wirtschaftliche Ueberlegungen zur Frage der Stickstoff- und Phosphorelimination*, Schweiz. Zschr. Hydr. XXVI (1964), S. 559-568.
4. Henrikson, A., *Laboratory Studies on the Removal of Phosphates from Sewage by the Coagulation Process*, Schweiz. Zschr. Hydr. XXIV (1962), S. 263-271.
5. Klotter, H.-E., Neussel, R., *Orthophosphate und Polyphosphate im Abwasser und Oberflächenwasser*, Vom Wasser XXVI (1959), S. 110-145.
6. Klotter, H.-E., *Untersuchungen über die Beseitigung von Orthophosphaten und kondensierten Phosphaten aus Abwasser, ein Beitrag zum Problem der Dritten Abwasserreinigungsstufe*, Vom Wasser XXXI (1964), S. 181-286.
7. Lea, W. L., Rohlich, G. A., Katz, W. J., *Removal of Phosphates from Treated Sewage*, Sew. and Ind. Wastes 26 (1954), S. 261-275.
8. Ohle, W., *Phosphor als Initialfaktor der Gewässereutrophierung*, Vom Wasser XX (1953), S. 11-23.
9. Oswald, W. J., Golueke, C. G., Cooper, R. C., Gee, H. K., Bronson, J. C., *Water Reclamation, Algal Production and Methane Fermentation in Waste Ponds*, in: *Advances in Water Pollution Research, Volume 2*, Pergamon Press, Oxford 1964.
10. Owen, R., *Removal of Phosphorus from Sewage Plant Effluents with Lime*, Sew. and Ind. Wastes 25 (1953), S. 548-556.
11. Pöpel, J., *Die Elimination von Phosphaten*, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 16, R. Oldenbourg Verlag, München 1966.
12. Pöpel, J., *Die dritte Reinigungsstufe — Probleme und Lösungsansätze*, Wasser-Kalender 1969, S. 100, Erich Schmidt Verlag, Berlin 1968.
13. Rudolfs, W., *Phosphates in Sewage and Sludge Treatment. I. Quantities of Phosphates*, Sew. Works Journ. 19 (1947), S. 43-47.
14. Sawyer, C. N., *Some New Aspects of Phosphates in Relation to Lake Fertilization*, Sew. Works Journ. 24 (1952), S. 768-776.
15. Sawyer, C. N., *Biological Engineering in Sewage Treatment*, Sew. Works Journal 16 (1944), S. 925-935.
16. Sawyer, C. N., *Bacterial Nutrition and Synthesis*, in: *Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes, Volume I*, Reinhold Publ. Corp., New York 1956.
17. Sontheimer, H., *Verfahrenstechnische Richtlinien für Bau und Betrieb von Flockungsanlagen und für die Koagulationsfiltration*, Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie der Universität Karlsruhe, Heft 3, S. 189-223, Karlsruhe 1967.
18. Stumm, W., Discussion, in: *Advances in Water Pollution Research, Volume 2*, Pergamon Press, Oxford 1964, S. 216-230.
19. Stumm, W., Morgan, J. J., *Chemical Aspects of Coagulation*, Journ. Am. Wat. Works. Ass. 54 (1962), S. 971-994.
20. Thomas, E. A., *Phosphatgehalt der Gewässer und Gewässerschutz*, Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachleuten 35 (1955), S. 271-277.
21. Thomas, E. A., *Verfahren zur Entfernung von Phosphaten aus Abwässern*, Schweiz. Pat. Nr. 361543 vom 15. April 1962.
22. Vogler, G., *Intoxikationen von Mensch und Tier durch Phytoplanktontoxine aus Oberflächengewässern*, Arch. f. Hyg. Bakt. 151 (1967), Heft 1/2.
23. Voss, W., *Der Beitrag des Waschmittel-Phosphors zur Eutrophierung des Bodensees*, Gas- und Wasserf. 104 (1963), S. 397-399.
24. Wuhrmann, K., *Ergebnisse von Grossversuchen an hochbelasteten Belebtschlammanlagen und Tropfkörpern*, Schweiz. Zschr. Hydr. XV (1953), S. 1-93.
25. Wuhrmann, K., *Die dritte Reinigungsstufe: Wege und bisherige Erfolge in der Eliminierung eutrophierender Stoffe*, Schweiz. Zschr. Hydr. XIX (1957), S. 409-427.
26. Wuhrmann, K., *Stickstoff- und Phosphorelimination: Ergebnisse von Versuchen im technischen Massstab*, Schweiz. Zschr. Hydr. XXVI (1964), S. 520-558.