

Nr. 1

**Technischer Leitfaden
zur
Elimination von Phosphor
in
kommunalen Kläranlagen**



**Landesamt
für Wasser und Abfall
Nordrhein-Westfalen**

Nr. 1

**Technischer Leitfaden
zur
Elimination von Phosphor
in
kommunalen Kläranlagen**

Düsseldorf, im Februar 1989

3
4
5
5
5
6
8
8
0
0
2
4
5
7
7
7
7
8
9
11
12
14
16
18
19
20
31
33
33
34
35
37
37
38
3

Der technische Leitfaden zur Elimination von Phosphor in kommunalen Kläranlagen wird als Merkblatt durch das LWA herausgegeben. Gemäß Runderlaß des Ministers für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NRW (MURL) vom 12.02.1988 (MBI. NW. 1988, S. 257) sind Merkblätter des LWA bei der laufenden Arbeit zu berücksichtigen. Von ihnen ist im Hinblick auf das angestrebte Ziel nur in begründeten Einzelfällen abzuweichen.

Bei der Erarbeitung des technischen Leitfadens wirkten mit:

Dr. Baumgart, Emschergenossenschaft/Lippeverband, Essen

Chemie-Ing. Bidder, Fa. Kronos-Titan, Leverkusen

Dr. Bode, Ruhrverband, Essen

RBD Dr. Buysch, LWA NRW, Düsseldorf (Obmann)

Dr. Dahlem, Ing.-Büro Dr. Dahlem, Essen

Dr. Feyen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen

Dr. Firk, Erftverband, Bergheim

Dipl.-Ing. Koch, LWA NRW, Düsseldorf

Dr. Meyer, Ing.-Büro Tuttahs & Meyer, Bochum

RBR Schmidt, Regierungspräsident Köln

Dipl.-Ing. Sürder, Staatliches Amt für Wasser- und Abfallwirtschaft Minden

St.BD Zündorf, Tiefbauamt, Stadt Düren

Impressum:

Herausgeber: Landesamt für Wasser und Abfall
Nordrhein-Westfalen (LWA)
Postfach 5227 · Auf dem Draap 25
Teletex 211 4187 = LWA NRW
Telefax (02 11) 15 90-176
Telefon (02 11) 15 90-0
4000 Düsseldorf 1

Druck: Woeste Druck + Verlag GmbH & Co. KG, Essen

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1. Wasserrechtliche Anforderungen an die P-Elimination	5
1.1 Mindestanforderungen (1. Abwasser VwV)	5
1.2 Weitergehende Anforderungen	5
2. P_{ges}-Gehalt im kommunalen Abwasser	6
3. Verfahren der P-Elimination	8
3.1 Biologische P-Elimination	8
3.2 Chemische Fällungsverfahren	10
3.2.1 Einstufige Verfahren	10
3.2.2 Verfahren der zweiten Stufe bei zweistufiger Fällung	12
3.2.3 Dosierstelle	14
3.3 Chemisch-physikalische P-Elimination	15
4. Fällmittel	17
4.1 Eisensalze	17
4.2 Aluminiumsalze	17
4.3 Kalk	17
4.4 Anforderungen an die Reinheit der Fällmittel	18
4.5 Berechnung des Fällmittelbedarfs	19
5. Lager- und Dosiertechnik	21
5.1 Lager- und Dosiervorrichtung für Fällmittellösungen	22
5.2 Lager-, Löse- und Dosiervorrichtung für Eisen(II)-sulfat	24
5.3 Lager-, Dosier- und Löseanlage für granuliert Fällmittel	26
5.4 Lager-, Ansetz- und Dosiervorrichtung für Kalkprodukte	28
6. Meß-, Steuer- und Regelungstechnik	29
7. Auswirkung der Fällung auf den Metallgehalt im Ablauf von Kläranlagen	30
8. Auswirkung der Fällung auf den Salzgehalt im Ablauf von Kläranlagen	31
9. Auswirkung der Fällung auf die Nitrifikation	33
9.1 Einfluß der Fällmittelzugabe auf das Schlammalter	33
9.2 Veränderung der Säurekapazität und des pH-Wertes	34
9.3 Einfluß auf die Stoffumsetzungsgeschwindigkeit der Nitrifikanten	35
10. Auswirkung der Fällung auf den Klärschlammanfall und die Schlammbehandlung	37
10.1 Möglichkeiten zur Ermittlung des zusätzlichen Anfalls an Trockenmasse	37
10.2 Auswirkung der Fällung auf die anaerobe Schlammstabilisation und die Schlammmentwässerung	38
Anlage 1: Fällmittel für die Phosphatfällung	
Anlage 2: Berechnungsbeispiel zu Kap. 9	

Vorwort

Die Elimination von Phosphor in kommunalen Kläranlagen ist nicht neu, sondern wird auch in NRW in einer Reihe von Kläranlagen seit geraumer Zeit betrieben. Neu ist jedoch, daß die Elimination von Phosphor in Kombination mit der Stickstoff-Oxidation und in naher Zukunft mit der gezielten Stickstoff-Elimination zu betreiben sein wird. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Prozessen sind jedoch erst in jüngerer Zeit systematisch untersucht worden, letzte Detailkenntnisse stehen noch aus.

Der technische Leitfaden gibt dem Betreiber und dem Planer von Kläranlagen sowie den Fachdienststellen einen Überblick über die derzeit verfügbaren Verfahren zur Elimination von Phosphor. Die beschriebenen Wechselwirkungen mit der Stickstoff-Oxidation und -Elimination entsprechen dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse. Es wird deutlich, daß die phosphor- **und** stickstoffbezogene Überplanung einer Kläranlage sehr viel Fachverstand und Erfahrung erfordert.

Düsseldorf, im Februar 1989

Dr.-Ing. Harald Irmer
Präsident des Landesamtes
für Wasser und Abfall NRW

1. Wasserrechtliche Anforderungen an die P-Elimination

1.1 Mindestanforderungen (1. AbwasserVwV)

Die Novelle der Ersten Abwasser-Verwaltungsvorschrift (Gemeinden) - 1. AbwasserVwV - vom 09.11.1988 sieht für Phosphor gesamt (P_{ges}) eine Mindestanforderung von 2 mg/l vor. Diese Mindestanforderung gilt für Abwasserbehandlungsanlagen, die für 3000 kg/d BSB_5 (roh) oder 2000 kg/d BSB_5 (sed.) und größer (Einwohnerwert $EW \geq 50.000$ E) bemessen sind. Die Bestimmung der P_{ges} -Konzentration im Ablauf der Abwasserbehandlungsanlagen erfolgt von der nicht abgesetzten homogenisierten Probe.

Am 22.06.1988 hat der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) mit dem sog. "10-Punkte-Katalog" verstärkte Maßnahmen zum Schutz von Nord- und Ostsee angekündigt. Hiernach soll noch für 1989 eine weitere Verschärfung der 1. Abwasser-Verwaltungsvorschrift wirksam werden. Vorgesehen sind

- für Abwasserbehandlungsanlagen ab 100.000 E eine Mindestanforderung von 1,0 mg/l P_{ges} und
- für Abwasserbehandlungsanlagen ab 20.000 E bis 100.000 E eine Mindestanforderung von 2,0 mg/l P_{ges} .

Diese Verschärfungen sind in dem Ende 1988 vorgelegten Entwurf der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer - AbwasserVwV -, Stand 14.11.1988, formuliert.

1.2 Weitergehende Anforderungen

Im Einzelfall können von den Wasserbehörden an den Ablauf von Kläranlagen weitergehende Anforderungen (zusätzliche und/oder niedrigere Überwachungswerte) gestellt werden, die mit Immissionsbetrachtungen seitens des Gewässers begründet werden (vgl. § 36 b WHG).

2. P_{ges}-Gehalt im kommunalen Abwasser

Über die einwohnerbezogene P_{ges}-Fracht im häuslichen Schmutzwasser werden immer wieder Untersuchungen und Erhebungen durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

P_{ges} in (g/E . d) im häuslichen Schmutzwasser

	Phosphatstudie 1975/1/	Seyfried 1985/1/	Annahme 1988
menschl. Ernähr.	1,9	1,9	1,9
Wasch- u. Rein.- Mittel	3,0	< 1,6	1,1
insges.	4,9	< 3,5	3,0

Während der Anteil aus der menschlichen Ernährung sich praktisch nicht verändert, ist der Anteil aus den Wasch- und Reinigungsmitteln seit 1975 auf weniger als die Hälfte zurückgegangen. Verantwortlich hierfür ist die P-Substitution in den Wasch- und Reinigungsmitteln durch NTA, Zeolithe, usw.

Im gewerblich/industriellen Bereich fehlen umfangreiche Erhebungen, aufgrund derer branchen- und produktionsbezogen Frachtansätze für P_{ges} möglich wären. In der Regel ist jedoch davon auszugehen, daß nennenswerte P_{ges}-Einträge in die öffentliche Kanalisation beispielsweise aus Gewerbe- und Industriebetrieben der Nahrungs- und Waschmittelbranche sowie aus der Textilveredlungsbranche kommen, während sonst die P_{ges}-Emissionen aus dem gewerblich/industriellen Bereich eher gering sind.

Sofern keine solide Meßbasis vorhanden ist, sollte bei der Planung von Kläranlagen von der o.g. einwohnerbezogenen P_{ges}-Fracht für 1988 für das häusliche Schmutzwasser ausgegangen werden. Das Kleingewerbe wird üblicherweise über den

Einwohnergleichwert (EGW) erfaßt, wobei von der gleichen spezifischen P_{ges} -Fracht ausgegangen wird. Größere Industrie- und Gewerbebetriebe sollten frachtmäßig gesondert erfaßt werden.

Die mittlere P_{ges} -Zulauf-Konzentration einer Kläranlage errechnet sich dann aus der täglichen Fracht dividiert durch den entsprechenden Abwasseranfall bei Trockenwetter. In einer größeren Stadt mit einem nennenswerten gewerblichen und industriellen Potential und einem Abwasseranfall von beispielsweise 300 l je Einwohner und Tag (einschl. Fremdwasser) dürfte die mittlere P_{ges} -Konzentration im Kläranlagen-Zulauf bei 10 mg/l liegen, während bei einer ländlichen Gemeinde ohne Industrie mit einem Abwasseranfall von beispielsweise 150 l je Einwohner und Tag (einschl. Fremdwasser) die mittlere Konzentration eher bei 20 mg/l zu finden ist. Im Tagesverlauf und bei Regenwetter unterliegen die Frachten und Konzentrationen größeren Schwankungen.

Zur Vermeidung von Fehlplanungen sollte jede Gemeinde eine repräsentative Meßbasis für die Kläranlagenplanung erstellen. Neben Schwankungen im Tages- und Wochenverlauf sollten auch saisonbedingte Unterschiede (Kampagnen, Ferien) erfaßt werden.

Literatur:

- /1/ Entfernung von Phosphaten aus Abwässern und Nutzbarmachung von Klärschlämmen;
Hoechst-Symposium am 28.11.1986, Frankfurt; S. 16

3. Verfahren der P-Elimination

Phosphor kann nur im festen Aggregatzustand aus dem Abwasser entfernt werden. Die Überführung in diesen Zustand kann entweder durch Aufnahme in die Biomasse oder durch chemische Fällung erfolgen.

Zur Phosphorelimination stehen biologische, chemische und chemisch-physikalische Verfahrenstechnologien und ggf. deren Kombination zur Verfügung.

I.d.R. sind die in Rede stehenden Mindestanforderungen für kleinere Kläranlagen mit einstufigen Fällungsverfahren (z.B. Vor- oder Simultanfällung) einzuhalten. Für große Kläranlagen sind i.d.R. zweistufige P-Eliminationsverfahren (z.B. Nachfällung oder Flockungsfiltration als zweite Stufe) geeignet.

Konventionelle mechanisch-biologische Kläranlagen entfernen Phosphor durch Absetzen und Aufnahme in die Biomasse mit einem Wirkungsgrad von 20-40 %. Höhere Wirkungsgrade ergeben sich bei entsprechend großen Verhältnissen von BSB_5 - zu P-Konzentrationen, da dann die P-Aufnahme durch die Biomasse entsprechend groß ist.

Für weitergehende Anforderungen gem. Ziffer 1.2 sind in jedem Fall mehrstufige Verfahren erforderlich. Kombinationsverfahren haben gegenüber einstufigen Verfahren folgende Vorteile:

- höhere Effizienz,
- geringerer Fällmittelbedarf und
- weniger Sekundärbelastung.

3.1 Biologische P-Elimination

Die Aufnahme von Phosphor in die Biomasse steigt deutlich an, wenn die Bakterien dem "Streß" anaerob-aerob wechselnder Milieubedingungen ausgesetzt werden. Unter anaeroben Bedingungen geben sie Phosphor ab, unter

aeroben Bedingungen nehmen sie wieder Phosphor auf, und zwar erheblich mehr als ohne die vorgeschaltete anaerobe "Schockbehandlung".

Voraussetzung für die biologische P-Elimination ist zumindest die Anordnung einer anaeroben Stufe. In dieser Stufe darf weder gelöster Sauerstoff noch Nitrat im Abwasser vorhanden sein. In Verbindung mit nitrifizierenden Klärstufen ist folglich eine weitgehende Denitrifikation notwendig.

Der im Belebtschlamm angereicherte Phosphor geht unter den anaeroben Bedingungen der Schlammbehandlung wieder im Schlammwasser in Lösung. Wenn daher Wasser aus der Schlammbehandlung in den Abwasserreinigungsprozeß zurückgeführt wird, muß dieses i.a. einer chemischen Fällung unterzogen werden, die vorzugsweise durch Zugabe von Kalk erfolgen sollte.

Es gibt eine Reihe von biologischen P-Eliminations-Verfahren /3/, von denen nur einige in der Bundesrepublik Deutschland für die praktische Anwendung geeignet sind. Praktische Erfahrungen liegen bisher nur an wenigen Stellen vor. Zur Ausführung einer derartigen Verfahrensstufe ist unbedingt die Einschaltung eines Fachbüros zu empfehlen.

Aus ökologischer, aber auch aus prozeßtechnischer Sicht ist die biologische P-Elimination wünschenswert. Die Anforderungen der Novelle der 1. Abwasser-Verwaltungsvorschrift sind bei den normalen P-Konzentrationen des Kläranlagenzulaufs jedoch nicht erfüllbar. Daher ist in der Regel eine Kombination mit der chemischen Fällung angezeigt. Deren vorgezogene Einrichtung steht der späteren Ertüchtigung einer Kläranlage mit einer biologischen P-Elimination nicht im Wege.

3.2 Chemische Fällungsverfahren

Die chemischen Fällungsverfahren werden im Prinzip nach dem Einsatzort des Fällmittels unterschieden. Gebräuchlich sind die Verfahren der Vor- und Simultanfällung in unmittelbarer Verknüpfung mit der biologischen Abwasserreinigung sowie die Nachfällung oder Flockungsfiltration als Verfahren nach der biologischen Hauptstufe. Die Direktfällung (ohne nachgeschaltete biologische Stufe) entspricht heute nicht mehr den a.a.R.d.T. in der kommunalen Abwasserreinigung und wird an dieser Stelle nicht diskutiert.

Nachfolgend werden die einzelnen Verfahren kurz erläutert, auf die Ausführungen des ATV-Fachausschusses 2.8 /2/ wird hingewiesen.

3.2.1 Einstufige Verfahren

Vorfällung

Von Vorfällung spricht man, wenn vor der biologischen Reinigungsstufe eine chemisch-mechanische Behandlung des Abwassers durchgeführt wird (Abb. 1). Sie kann jedem biologischen Reinigungssystem vorgeschaltet werden, jedes handelsübliche Fällmittel kann eingesetzt werden. Allerdings darf bei Tropfkörperanlagen zur Vermeidung der Verockerung des Füllmaterials kein 2-wertiges Eisen eingesetzt werden.

Die Vorfällung hat die im folgenden genannten Vor- und Nachteile.

Vorteile:

- Entlastung der biologischen Stufe einschließlich Ausgleich von Belastungsschwankungen
- in Gegenüberstellung zur Simultanfällung kein Zuwachs des anorganischen Anteils des Belebtschlammes (vgl. Ziffer 9.).

Nachteile:

- erhöhter Gesamtschlammanfall
- erschwerte Denitrifikation (zu hohe Kohlenstoffentnahme)
- mögliche Verschlechterung des Schlammindexes.

Die Dosierstelle ist so zu wählen, daß durch eine starke Turbulenz eine gute Durchmischung des Fällmittels mit dem Abwasser erfolgt (ggf. Mischaggregat erforderlich).

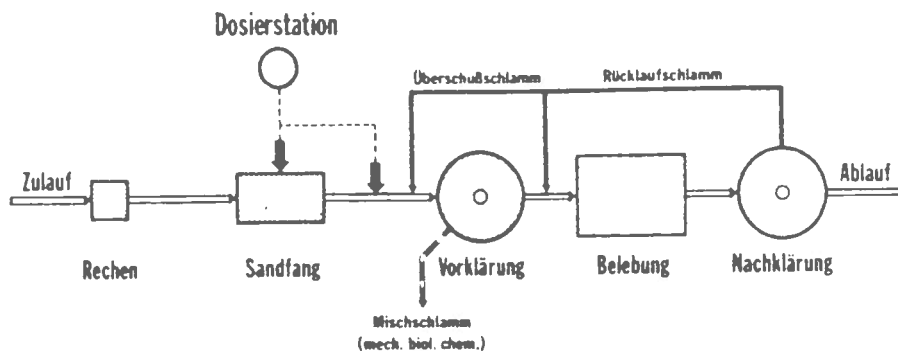


Abb. 1: Fließschema der Vorfällung (Beispiel)

Simultanfällung

Bei der Simultanfällung erfolgt die Fällmittelzugabe innerhalb der biologischen Stufe (Abb. 2). Beim Belebungsverfahren wird das Fällmittel in der Praxis sowohl in den Zulauf zum Belebungsbecken, in den Zulauf zum Nachklärbecken (nicht bei Verwendung von Fe^{2+}), in den Rücklaufschlammstrom oder direkt in das Belebungsbecken dosiert.

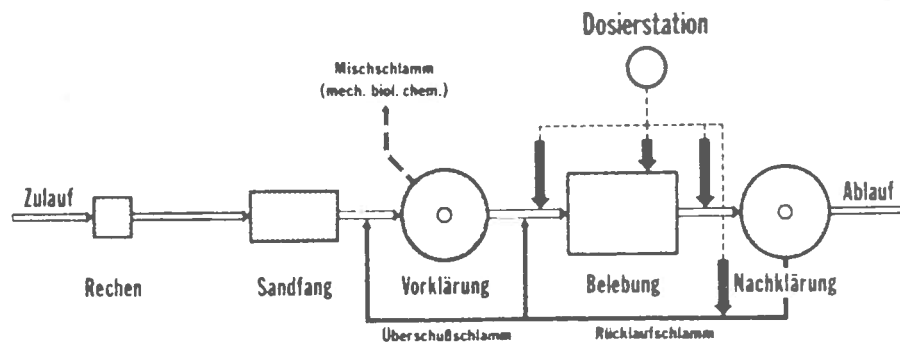


Abb. 2: Fließschema der Simultanfällung (Beispiel)

Ein Vorteil des Verfahrens liegt in der weitgehenden Ausnutzung der Fällmittel, die auf der Rezirkulation mit dem Rücklaufschlamm beruht. Allerdings wird dadurch auch der anorganische Anteil des Schlammes im Belebungsbecken erhöht. Dies ist bei der Auslegung der biologischen Stufe hinsichtlich Wirkungsgrad, Schlammbelastung und Schlammalter (Nitrifikation/Denitrifikation) sowie der Nachklärung zu berücksichtigen. Bei der Auswahl der Fällmittel ist darauf zu achten, daß keine die Nitrifikation störenden Nebenwirkungen auftreten (s. Ziffer 9).

Beim Scheibentauchkörper sind die Verhältnisse ähnlich wie beim Belebungsverfahren. Bei Tropfkörperanlagen bietet sich dagegen die Zugabe in den Nachklärbeckenlauf als alleinige Dosierstelle an, wobei auf ausreichende Durchmischung und Flockung zu achten ist.

Die Simultanfällung wird auch bei Teichanlagen angewendet, allerdings ist 2-wertiges Eisen hier nicht geeignet.

3.2.2 Verfahren der zweiten Stufe bei zweistufiger Fällung

In Verbindung mit der Vor- oder Simultanfällung können folgende Verfahren der zweiten Stufe eingesetzt werden:

Nachfällung

Bei der Nachfällung werden Fällung und Flockung sowie die Abscheidung der geflockten Substanzen in einer getrennten, der biologischen Reinigung nachgeschalteten Stufe vorgenommen. Die Fällmittel werden hinter der Nachklärung in ein Mischbecken (M) dosiert, dem ein Flockungsbecken (F) nachgeschaltet ist. Die Abtrennung der Flocken kann in Sedimentations- (Abb. 3), Flotations- oder Filtrations-einrichtungen geschehen.

In Flotationseinrichtungen wird im Vergleich zu Sedimentationseinrichtungen eine erhöhte Entnahme der suspendierten Stoffe resp. verminderte P-Ablaufkonzentration (in der Kläranlage Simmerath etwa 50 %) bei geringerer

Bauwerksgröße und Erzeugung eines kompakteren Schlammes (höherer TS-Gehalt) erzielt. Nachteilig sind die vergleichsweise höheren Betriebskosten von Flotationsanlagen infolge des notwendigen Lufteintrags.

Filtrationseinrichtungen bewirken eine über die Elimination bei der Flotation deutlich hinausgehende Reduzierung der P-Ablaufkonzentration (in der Kläranlage Simmerath ca. 50 %), allerdings bei erheblich höheren Bauwerksinvestitionen.

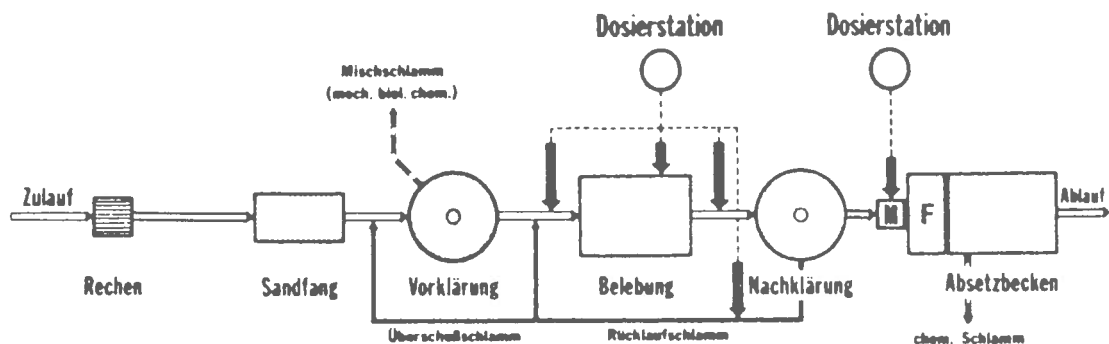


Abb. 3: Fließschema zur Nachfällung in Kombination mit der Simultanfällung (Beispiel)

Flockungsfiltration

Die Flockungsfiltration trägt wie jede Filtration zu einer Stabilisierung der Ablaufwerte bei. Sie ist also dann angezeigt, wenn besonders niedrige Konzentrationen im Ablauf gefordert werden.

Bei normalen Abwasserverhältnissen wird allerdings die Flockungsfiltration nur in Kombination mit den bisher beschriebenen Verfahren (s.o.) zu betreiben sein. Als alleiniges Verfahren sind i.a. eine unwirtschaftlich schnelle Beladung des Filters und kurze Filterlaufzeiten zu erwarten. Entscheidend ist auch die Auswahl des Fällmittels. Hier treten spezifische Besonderheiten hinsichtlich Filteraufbau und -beladung auf.

Das Fällmittel wird in das biologisch gereinigte Abwasser intensiv eingemischt und vorgeflockt, wobei der eigentliche Flockungsprozeß sowohl im Überstand des Filters als auch im Filterbett selbst stattfindet. Gegebenenfalls läßt sich durch die Kombination von Metallsalzen und organischen Flockungshilfsmitteln die Effizienz steigern.

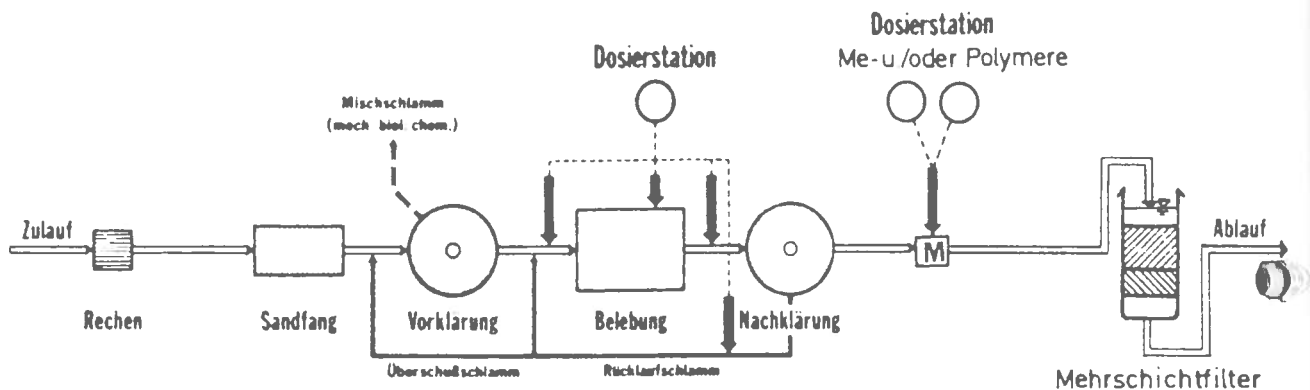


Abb. 4: Fließschema zur Flockungsfiltration in Kombination mit der Simultanfällung (Beispiel)

3.2.3 Dosierstelle

Für die Auswahl der Dosierstelle gelten folgende Kriterien:

1. gute Einmischbedingungen
(große Turbulenz, hoher Energieeintrag)
2. kurze Entfernung von der Lager- und Dosiervorrichtung
3. gut zugänglich und sichtbar

Für die Vor- und Nachfällung sowie insbesondere die Flockungsfiltration hat Punkt 1 besondere Bedeutung.

3.3 Chemisch-physikalische P-Elimination

Es sind zwei Verfahren in der Diskussion:

- Aktivtonerde-Verfahren (Adsorption)
- Kristallisations-Verfahren.

Beide Verfahren sind in der Bundesrepublik Deutschland in der kleintechnischen Erprobung; großtechnische Anlagen gibt es zur Zeit nur für das Kristallisations-Verfahren, und zwar in Japan und in den Niederlanden.

Beim Aktivtonerde-Verfahren wird die gute Adsorptionswirkung der Aktivtonerde auf Phosphate genutzt (Adsorptionsstufe). In einer weiteren Stufe wird die Aktivtonerde regeneriert und in die Adsorptionsstufe zurückgeführt. Das Phosphat fällt als Calciumphosphat mit ca. 10 % P-Gehalt an.

Beim Kristallisations-Verfahren wird das biologisch behandelte Abwasser unter Zudosierung von Natronlauge oder Kalkmilch einem Wirbelbettreaktor (1. Stufe) zugeführt. Das Wirbelbett besteht aus geeigneten Kristallisationskernen, z.B. Sand, granuliertem Phosphaterz oder Calcit. An diesen Kernen kristallisiert das Phosphat als Calciumphosphat aus. Dem Wirbelbettreaktor ist als 2. Stufe ein Mehrschichtfilter zur Elimination der suspendiert vorliegenden Phosphate nachzuschalten.

Bei beiden Verfahren fällt wiederverwertbares Calciumphosphat (Düngemittel) an. Das Abwasser wird nicht zusätzlich mit Sulfat oder Chlorid belastet. Die großtechnische Bewährung steht in der Bundesrepublik Deutschland noch aus.

Literatur:

- /1/ MATSCHÉ, N.: Die biologische Phosphorelimination.
Schriftenreihe Siwawi Bochum,
Bd. 13 (1988), S. 125

- /2/ ATV-FA 2.8: Phosphorelimination
(3. Arbeitsbericht)
Korrespondenz Abwasser
30 (1983), 3, 191
- /3/ LWA-Materialien "Stickstoff- und Phosphat-
elimination in kommunalen
Kl?ranlagen"
Band 1/89; Kapitel 9

4. Fällmittel

Als Phosphatfällmittel kommen Eisen- und Aluminiumsalze sowie, unter bestimmten Randbedingungen, Kalkverbindungen in Frage.

4.1 Eisensalze

Fällmittel auf Eisensalzbasis werden als Flüssigprodukte mit dreiwertigem Eisen oder als festes Eisen(II)-sulfat angeboten. Auf Grund guter Verfügbarkeit, günstiger Kosten und positiver Nebenwirkungen auf die Abwasser- und Schlammbehandlung (z.B. Schlammindexverbesserung, Faulgasentschwefelung) haben Eisensalze in der Klärtechnik eine besondere Bedeutung erlangt. Dies gilt insbesondere für die Simultanfällung.

Detaillierte Angaben über Eigenschaften, Kosten und Anwendung von Metallsalzen sind tabellarisch mit dem Kostenstand 1988 aufgeführt (Anlage 1).

4.2 Aluminiumsalze

Aluminiumsalze werden als Sulfate in Granulatform oder als flüssige Chloride angeboten. Das bekannteste Produkt ist ein Mischprodukt aus Aluminium- und Eisen(III)-sulfat. Auch hier sind positive Einflüsse auf den Schlammindex zu erwarten. Andere Aluminiumsalze, die vornehmlich bei der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden, spielen in der Abwasserbehandlung aus Kostengründen eine untergeordnete Rolle (vgl. Anlage 1).

4.3 Kalk

Kalkprodukte wie Weißkalkhydrat und Weißfeinkalk (Brantkalk) finden bei der Vor- und ggf. Nachfällung sowie in Verbindung mit der biologischen P-Elimination Verwendung. Neuere Untersuchungen lassen die Dosierung von Kalk in den Zulauf zur Nachklärung als "quasi"-Simultanfällung möglich erscheinen. Weißkalkhydrat nach DIN 19611 oder DIN 1060 kostet ca. 170,-- DM/t (incl. ca. 100 km

Fracht). Die mittlere Dosiermenge für die Fällung mit Kalk beträgt ca. 100 g/m^3 Abwasser.

Die Kalk-Fällung zeichnet sich durch geringen Ioneneintrag aus. Außerdem gewinnt die Kalkanwendung im Hinblick auf die Erhaltung der Säurekapazität zunehmend an Bedeutung (vgl. 9.2). Dieses gilt besonders für Kläranlagen, die nitrifizieren, aber noch keine Denitrifikation betreiben und/oder Abwasser mit geringer Pufferkapazität behandeln.

4.4 Anforderungen an die Reinheit der Fällmittel

Die heute am Markt vorhandenen Fällungschemikalien sind großtechnisch hergestellt bzw. handelt es sich um Nebenprodukte der Stahl- oder der Chemieindustrie. Fremdstoffgehalte in den Chemikalien sind nicht zu verhindern und im wesentlichen rohstoffbedingt.

In vorhandenen Kläranlagen, in denen Fällmittel eingesetzt werden, ist durch Kontrollen im Ablauf keine signifikante Erhöhung der Ablaufwerte bezüglich Schwermetalle festgestellt worden.

Von einer generellen Zunahme der Schwermetallgehalte im Klärschlamm bei Einsatz der Abwasserfällung ist ebenfalls nicht auszugehen.

Zur Vermeidung unzulässiger Abfallbeseitigung ist es erforderlich, Richtwerte für die in Fällmitteln enthaltenen "Begleitschwermetall"-Konzentrationen zu beachten (vgl. Tabelle). Mit der Nennung dieser Werte ist beabsichtigt, die derzeit auf dem Markt erhältlichen üblichen Fällmittel, die u.a. auch zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden, weiterhin für die Anwendung im Abwasserbereich zuzulassen.

Tabelle: Richtwerte für Schwermetallkonzentrationen
in Fällmitteln

Schwermetall	Konzentrationen	
	mg/mol Fe	mg/mol Al
Blei	5,0	2,5
Cadmium	1,0	0,5
Chrom	15,0	7,5
Kupfer	15,0	7,5
Nickel	20,0	10,0
Quecksilber	1,0	0,5
Zink	30,0	15,0

Mit regional unterschiedlicher Bedeutung stehen gegebenenfalls Zwanganfallprodukte als Fällmittel zur Verfügung. Es handelt sich überwiegend um chloridische, flüssige Eisen- und/oder Aluminiumsalze. Nach Abwägung der Punkte Qualitätskonstanz, Reinheit und Verfügbarkeit können diese Produkte sehr wirtschaftlich einsetzbare Phosphatfällmittel darstellen.

4.5 Berechnung des Fällmittelbedarfs

Die Phosphatfällung mit Metallsalzen basiert auf folgender Reaktionsgleichung (Me = Metall, Sammelbegriff für Fe und Al):



Daraus resultiert ein theoretischer Fällmittelbedarf von einem Mol Me auf ein Mol P. In der Praxis ist ein Fällmittelüberschuß notwendig, der bei einer Vor- oder Simultanfällung mit $\beta = 1,5$ kalkuliert werden muß.

$$\beta = \frac{\text{mol Me}}{\text{mol P}} = \text{Verhältnis von effektiv zugegebener zu stöchiometrisch erforderlicher Fällmittelmenge}$$

Als absoluter Fällmittelbedarf an Metallen ergibt sich:

$$\frac{\text{Atomgewicht Fe}}{\text{Atomgewicht P}} \times \beta = \frac{55,85}{30,97} \times 1,5 = 2,7 \frac{\text{g Fe}}{\text{g P}}$$

$$\frac{\text{Atomgewicht Al}}{\text{Atomgewicht P}} \times \beta = \frac{27}{30,98} \times 1,5 = 1,3 \frac{\text{g Al}}{\text{g P}}$$

Beispiel:

- Annahmen:
- tägliche Zuflußsumme 5.000 m³
 - Abwasseranfall 200 l/(E·d)
 - P_{ges}-Konzentration im Zulauf der Kläranlage
13 mg/l im Mittel
 - 3 mg/l P_{ges} wird durch normale mechanische
Behandlung eliminiert
 - P_{ges}-Konzentration im Zulauf zur Biologie
10 mg/l
 - Fällmittel: Eisen(III)-salz-Lösung
mit 138 g Fe/kg
zum Preis von 200,-- DM/t

Rechnung:

$$\frac{10 \times 2,7 \times 1000}{138} = 196 \text{ g Fällmittel/m}^3$$
$$\frac{196 \times 200 \times 100}{1000 \times 1000} = 3,9 \text{ PF/m}^3$$
$$\frac{3,9 \times 200 \times 365}{100 \times 1000} = 2,85 \text{ DM/(E \cdot a)}$$
$$\frac{10 \times 5000 \times 2,7 \times 1000}{1000 \times 138} = 978 \text{ kg Fällmittel/d}$$

5. Lager- und Dosiertechnik

Zur betrieblichen Realisierung der chemischen Phosphatfällung ist - mit Ausnahme der Nachfällung und Flockungsfiltration - nur eine geeignete Lager- und Dosiervorrichtung für das Fällmittel notwendig.

Fällmitteltyp	Anlieferungsart	Lager- und Dosiervorrichtung
Lösungen	Gummierte Tankwagen	Kunststofftank mit säurefester Dosierpumpe
Salze	Kippfahrzeuge	Lösebunker mit säurefester Dosierpumpe
Granulate und Pulver	Silofahrzeuge	Silo mit Dosierschnecke und Lösevorrichtung
Suspension	Tankwagen	Tank mit Rührwerk und Dosierpumpe

Die Größe der Lagerstation richtet sich in erster Linie nach der Anlieferungsmenge. Sie beträgt für alle Fällmittel 23-25 t und sollte, um die Transportkosten niedrig zu halten, nicht unter 18 t liegen.

Für die im Beispiel unter Ziffer 4.5 angenommenen Kläranlagengröße von ca. 25.000 E ist bei der max. Anlieferungsmenge von 25 t Fällmittel ein 18 m³-Tank notwendig. Diese Menge reicht dann bei dem im Beispiel errechneten Fällmittelverbrauch von 978 kg/d für 25 Tage aus.

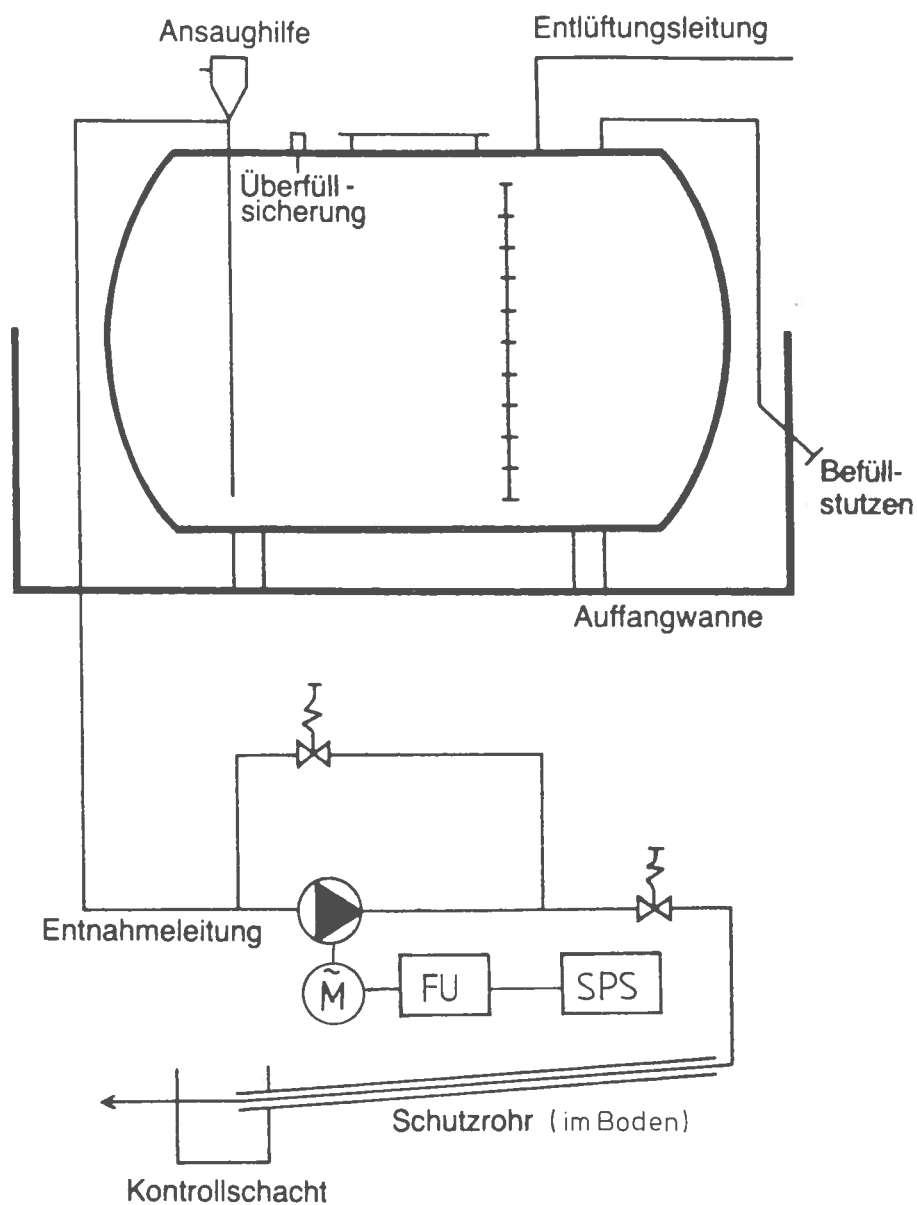
Die meisten Fällmittel sind schwach wassergefährdende Stoffe (Wassergefährdungsklasse WGK 1). Alle Tätigkeiten gem. § 19 I WHG an Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen der WGK 0 und 1 (vgl. "Ausnahmekatalog nach § 19 I WHG, Fachbetriebe" vom 28. April 1988) sind derzeit nicht fachbetriebspflichtig. Die Fachbetriebspflicht nach § 19 I WHG ist bei der Aufstellung, Instandhaltung, Instandsetzung und Reinigung von Lager- und Dosiervorrichtungen nur für wassergefährdende Stoffe der WGK 2 und 3 zu beachten.

5.1 Lager- und Dosiervorrichtung für Fällmittellösungen

Tankanlage gemäß Abb. 1 bestehend aus:

- a) Vorratstank aus PE-HD schwarz (stehend) oder GF-UP (stehend oder liegend) mit Prüfzeichen. Fassungsvermögen mindestens 20 m^3 .
- b) Auffangwanne mit Prüfzeichen und Leckagesonde
- c) Überfüllsicherung mit optischer und akustischer Anzeige, mit Prüfzeichen.
- d) Füllstandsanzeige
- e) Befülleitung DN 80
- f) Entlüftungsleitung DN 100-125
- g) Saugleitung DN 15-25
- h) Ansaughilfe (Saugwindkessel)
- i) Mindestens zwei säurefeste Dosierpumpen, handregelbar mit Drehstrommotor. Ausrüstbar mit programmgeführter Frequenzsteuerung.
- j) saug- und druckseitige Armaturen
- k) Montagetafel mit Auffangwanne und Leckagesonde
- l) Dosierleitung verlegt im Leerrohr mit Kontrollschacht
- m) Elektroschaltschrank
- n) Wetterschutz für die Dosiereinrichtungen bei Außenaufstellung
- o) Betriebsvorschriften.

Fällmittellösungen sind saure, korrosive Flüssigkeiten. Als Werkstoffe kommen ausschließlich Kunststoffe in Frage. Unbedingt erforderliche Metallteile, wie z.B. Elektroden, müssen aus Titan oder Hasteloy C gefertigt sein.



Dosierpumpe mit Drehstrommotor (M)

Frequenzumrichter (FU)

Speicherprogrammierbare Steuereinheit (SPS)

Abb. 1: Lager- und Dosieranlage für Fällmittellösungen

5.2 Lager-, Löse- und Dosiervorrichtung für Eisen(II)-sulfat

Lösebunker (Einsumpfbunker) gemäß Abb. 2 bestehend aus:

- a) Tiefbunker aus säurefest beschichtetem Beton (Beschichtung mit Prüfzeichen). Fassungsvermögen mindestens 40 m^3 .
- b) Leckschutz als doppelwandige GFK-Beschichtung mit Vakuumüberwachung oder äußere Dränage mit Kontrollschacht.
- c) Einfüllöffnung mit Abdeckung und Gitterrost.
- d) Lösewasserzuführung (Betriebswasser) am Beckenboden durch gelochte Rohre.
- e) In den Bunker integrierter oder extern angeordneter Sammelbehälter für die Eisensulfat-Lösung als Dosierpumpenvorlage.
- f) Temperaturmessung und Möglichkeit zur Korrektur der Dosiermenge.
- g) Absenkvorrichtung für die Lösung im Lösebunker.
- h) Dosiervorrichtung wie in Kapitel 5.1 i)-n) beschrieben.
- i) Betriebsvorschriften.

Einsumpfbunker fungieren gleichzeitig als Lager- und Löseinheiten und arbeiten nach dem Prinzip der gesättigten Lösung. Gesättigte Eisen(II)-sulfat-Lösung enthält bei 10°C 400 g Produkt im Liter und hat eine Dichte von 1,2 g/ml.

Neben Kunststoffen kann bei Eisen(II)-sulfaten auch Edelstahl 1.4571 als Werkstoff verwendet werden.

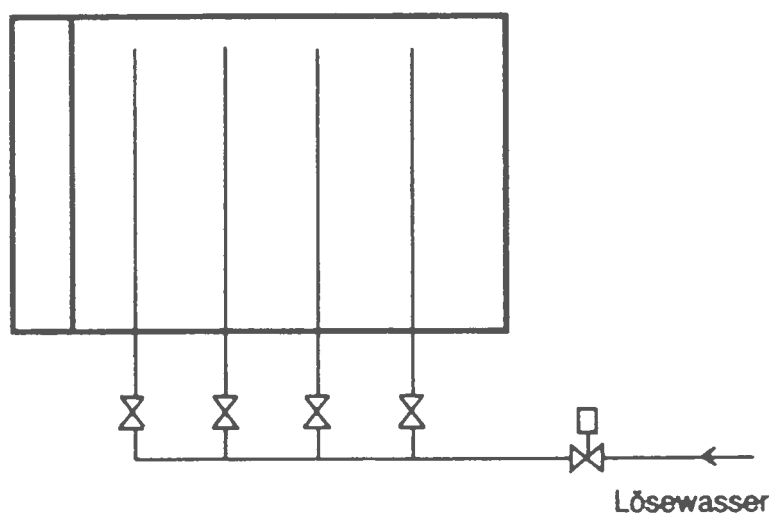
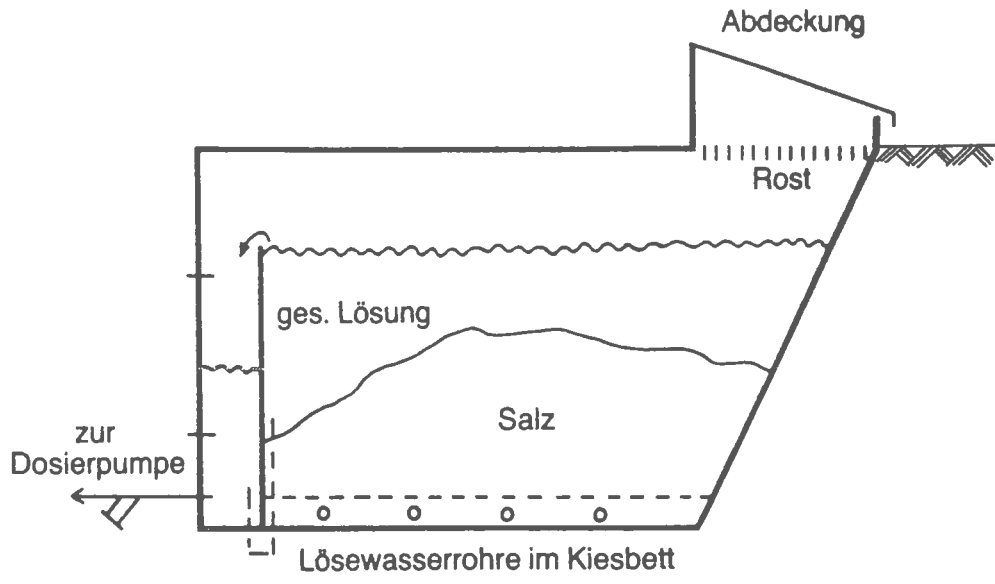


Abb 2: Lager- und Löseanlage für Eisen(II)-sulfat (Einsumpfbunker)

5.3 Lager-, Dosier- und Löseanlage für granulierte Fällmittel

Siloanlage gemäß Abb. 3 bestehend aus:

- a) Vorratssilo aus Stahl oder Kunststoff, runde oder eckige Form. Fassungsvermögen mindestens 35 m^3 .
- b) Maschinenraum darunter
- c) Isolierung (z.B. gegen direkte Sonneneinstrahlung)
- d) Siloauslauftrichter
- e) Siloabsperrschieber
- f) Befülleitung DN 80 mit Zubehör
- g) Entlüftungsstutzen DN 150
- h) Abluftfilter
- i) Füllstandsanzeige
- j) Siloaustragshilfen (z.B. Brückenbrecher)
- k) Dosierschnecke mit ansteuerbarem Antrieb
- l) Lösetrichter (Suspensionstrichter) mit Lösewasserzuführung und Überfüllschutz
- m) Ggf. Transportpumpe für die Suspension
- n) Dosierleitung verlegt im Leerrohr
- o) Elektroschaltschrank
- p) Betriebsvorschriften

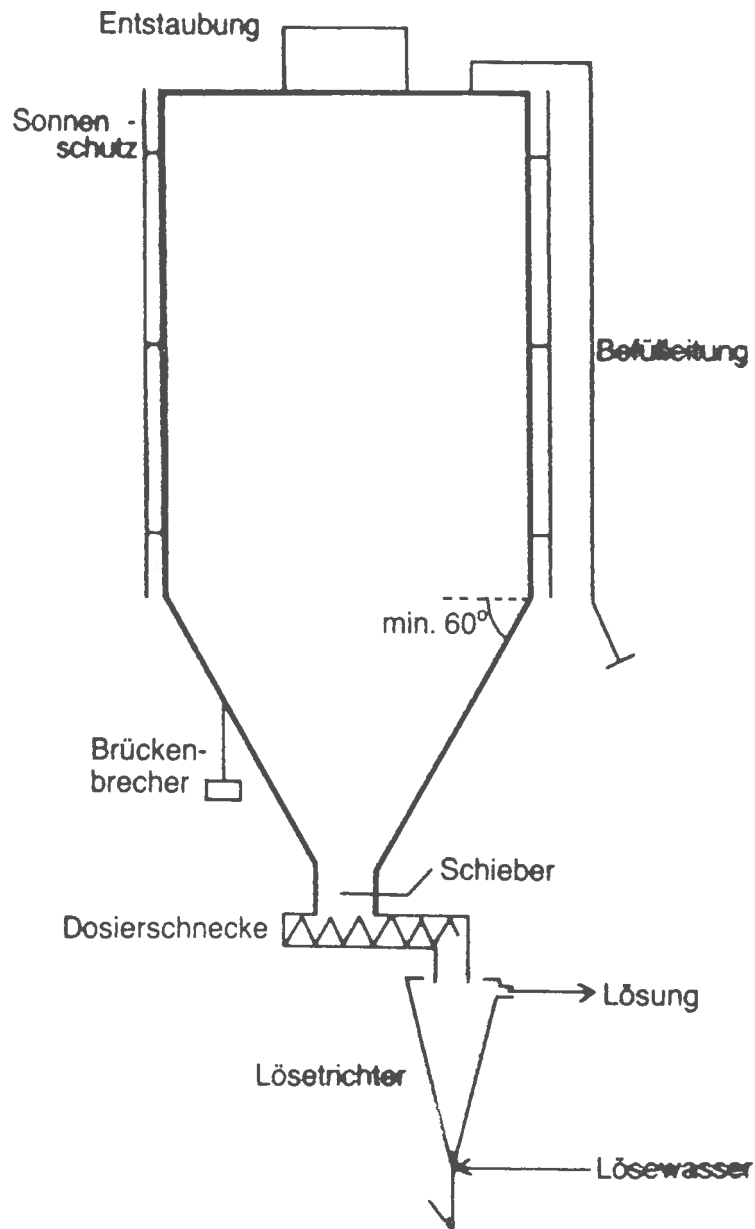


Abb. 3: Lager-, Dosier- und Löseanlage für granulierte Fällmittel

5.4 Lager-, Ansetz- und Dosiervorrichtung für Kalkprodukte

Pulverförmige Kalkprodukte werden im Silo gemäß Ziffer 5.3 bevorratet. Zur Entnahme aus dem Silo und zum Ansetzen der Kalkmilch ist ein Austrags- und Dosiersystem sowie ein Ansetzbehälter erforderlich. Bei der Verwendung von Weißfeinkalk muß zusätzlich ein Löschbehälter installiert werden. Die Dosierung der Kalkmilch (Suspension) erfolgt beispielsweise mit regelbaren Exzentrerschneckenpumpen, deren Dosierleistung über den pH-Wert gesteuert wird.

Kalk kann auch als anwendungsfertige Suspension geliefert werden. Zur Bevorratung ist ein Tank gemäß Ziffer 5.1 erforderlich, der allerdings mit einem Rührwerk ausgestattet sein muß.

6. Meß-, Steuer- und Regelungstechnik

Die Schwankungen der P-Zulaufkonzentration und der stündlichen P-Frachten werden bei den heute üblichen großen Volumina in Belebungsanlagen bei Trockenwetter stärker als bei Regenwetter ausgeglichen. Eine Anpassung der Fällmitteldosierung an den Zulaufvolumenstrom ist daher bei der Simultanfällung in Belebungsanlagen nur bedingt sinnvoll. Bei der Vorfällung und bei Tropfkörperanlagen kann eine Anpassung der Fällmitteldosierung an die P-Zulauffracht zweckmäßig sein.

Grundsätzlich ist eine kontinuierliche Bestimmung der Phosphatfracht als Produkt aus Zulaufvolumenstrom und ständig gemessener P-Konzentration möglich.

Bei sehr großen Anlagen mit entsprechender Prozeßleittechnik und entsprechendem Personal mit chemischen Kenntnissen kann diese aufwendige Dosiertechnik mit kontinuierlicher Volumenstrom- und P-Konzentrationsmessung angebracht sein.

Um eine sinnvolle Anpassung der Fällmitteldosierung auch für kleinere Anschlußgrößen vornehmen zu können, bietet sich die Vorgabe von Phosphat-Frachtganglinien an. Diese sind mit Hilfe speicherprogrammierbarer Steuerungen (SPS) kostengünstig in Steuerbefehle für die Fällmitteldosierung umzusetzen. Die Ganglinien können mit Hilfe der Betriebsanalytik ermittelt werden. Zweckmäßig ist eine Abstufung der Dosierung nach Tagesabschnitten (mindestens eine Tag-/Nachtschaltung) und ggf. nach Wochentagen.

Bei phosphatfrachtabhängiger Dosierung kann die überstöchiometrische Fällmitteldosierung mit einem kleineren Sicherheitsfaktor und daher mit geringerem Fällmittelverbrauch erfolgen.

7. Auswirkung der Fällung auf den Metallgehalt im Ablauf von Kläranlagen

Die mit dem Fällmittel dem Abwasser zugegebenen Metalle (Me) sind je nach der Art des Fällmittels hauptsächlich Eisen und/oder Aluminium. Die übrigen Metalle (Verunreinigungen des Fällmittels) spielen, sofern die Anforderungen an die Reinheit der Fällmittel eingehalten werden, keine Rolle (vgl. Ziffer 4.4).

Die in den Kläranlagenablauf gelangenden Fällmittel- bzw. Metallanteile hängen im wesentlichen ab von der Effektivität der Abtrennung der suspendierten Stoffe aus dem Abwasser. Eine Rolle spielen auch die Fällmitteldosierung bzw. der β -Wert, der pH-Wert bzw. die Alkalität des Abwassers sowie die Prozeß- einschl. Dosiertechnik.

Eisen oder Aluminium im Ablauf von Kläranlagen liegt i.a. als schwer lösliches Phosphat und Hydroxid und damit in suspendierter Form vor.

Bei einer üblichen Fällmitteldosis (z.B. β -Wert = 1,5 bei Simultanfällung), bei pH-Werten um den Neutralpunkt und bei Vorhandensein ausreichend bemessener Nachklär- bzw. Absetzbecken werden Eisen- oder Aluminiumgehalte von 1,0 mg/l im Ablauf i.a. nicht überschritten, selbst wenn, wie oftmals festgestellt wird, im Zulauf der Kläranlage höhere Eisengehalte als 1,0 mg/l gemessen werden. Im Ablauf von Flockungsfiltrationsanlagen liegt der Eisen- bzw. Aluminiumgehalt i.a. unter 0,5 mg/l.

8. Auswirkung der Fällung auf den Salzgehalt im Ablauf von Kläranlagen

Die Fällung von Phosphor mit Metallsalzen bedingt zwangsläufig eine Aufsalzung des Kläranlagenablaufs mit Chlorid (Cl^-) und/oder Sulfat (SO_4^{2-}). Die durch die Fällmittelzugabe hervorgerufenen zusätzlichen Chlorid- oder Sulfat-Gehalte können anhand folgender Beispielrechnungen im Einzelfall errechnet werden.

1. Beispiel: Simultanfällung mit Eisen(III)-Chlorid FeCl_3

- Annahme:
- P_{ges} -Konzentration im Zulauf der Kläranlage 13 mg/l im Mittel
 - 3 mg/l P_{ges} wird durch normale mechanische Behandlung eliminiert
 - P_{ges} -Konzentration im Zulauf zur Biologie 10 mg/l
 - β -Wert = 1,5

Rechnung: $\text{Fe-Dosis} = \text{P}_{\text{ges}} \times \frac{\text{Atomgewicht Fe}}{\text{Atomgewicht P}} \times \beta$

55,85 = Atomgewicht von Fe

30,97 = Atomgewicht von P

$$\text{Fe-Dosis} = 10 \text{ mg/l} \cdot \frac{55,85}{30,97} \cdot 1,5$$

$$= 27,1 \text{ mg/l}$$

1 mg Fe III entspricht 1,9 mg Cl^-

Die Aufsalzung beträgt somit:

$$\text{Cl}^- = 27,1 \times 1,9 = 51,5 \text{ mg/l}$$

2. Beispiel: Simultanfällung mit Eisen(II)-sulfat



Annahmen: wie Beispiel 1

Rechnung: $\text{Fe-Dosis} = \text{P}_{\text{ges}} \times \frac{\text{Atomgewicht Fe}}{\text{Atomgewicht P}} \times \beta$

$$\text{Fe-Dosis} = 27,1 \text{ mg/l}$$

1 mg Fe^{2+} entspricht 1,7 mg SO_4^{2-}
Die Aufsalzung beträgt somit
 $\text{SO}_4^{2-} = 27,1 \times 1,7 = 46,1 \text{ mg/l}$

Die normalen Ablaufkonzentrationen von kommunalen Kläranlagen mit geringen Industrieanteilen betragen $\text{Cl}^- \leq 100 \text{ mg/l}$ bzw. $\text{SO}_4^{2-} \leq 200 \text{ mg/l}$. D.h. infolge der Anwendung von Metallsalzen steigt der Salzgehalt im Ablauf von Kläranlagen bezogen auf Cl^- um ca. 50 %, bezogen auf SO_4^{2-} um ca. 25 %. Bei Vorflutern mit besonderen Anforderungen an die Nutzung ist im Einzelfall zu prüfen, ob diese Aufsalzung toleriert werden kann.

Da bei der Fällung Phosphat und Hydrogencarbonat eliminiert werden, bleibt der Gesamt-Salzgehalt (Leitfähigkeit) im Ablauf der Kläranlage nahezu gleich.

Sofern alle Kläranlagen mit einem Einwohnerwert $> 50.000 \text{ E}$ im Rheineinzugsgebiet in NRW mit Anlagen zur Simultanfällung ausgestattet wären und ausschließlich Eisen(III)-Chlorid als Fällmittel zum Einsatz käme, würde hierdurch die mittlere Chlorid-Konzentration im Rhein bei Bimmen um etwa 0,5 mg/l steigen. Die mittlere Chlorid-Konzentration lag 1986 im Rhein bei Bimmen bei rd. 170 mg/l.

9. Auswirkung der Fällung auf die Nitrifikation

Vor dem Hintergrund der Überlegung, viele Kläranlagen auf die gleichzeitige Elimination von N und P umrüsten zu wollen, verdienen die Wechselbeziehungen zwischen den beiden Eliminationsprozessen besondere Beachtung.

Die Zugabe von Fällmitteln ins Belebungsbecken zur simultanen P-Entfernung bewirkt einige wesentliche Änderungen der Rahmenbedingungen der dort stattfindenden biologischen Prozesse. Im Hinblick auf die biologische Nitrifikation sind in der Hauptsache die folgenden drei Einflüsse von Bedeutung:

- Veränderung des Schlammalters
- Veränderung der Säurekapazität und des pH-Wertes
- Beeinflussung der Stoffwechselgeschwindigkeit der Nitrifikanten.

Im folgenden Text werden die Wechselbeziehungen zwischen beiden Prozessen für Belebungsanlagen aufgezeigt.

9.1 Einfluß der Fällmittelzugabe auf das Schlammalter

Neben der Produktion von biologischem Überschussschlamm kommt es im Belebungsbecken durch die Simultanfällung zu einem zusätzlichen Anfall an Trockenmasse, so daß die Masse des täglich abzuziehenden Schlammes ansteigt. Bedingt durch die Erhöhung der abzuziehenden Trockenmasse erniedrigt sich das Schlammalter (Quotient aus Gesamtschlamm Trockenmasse des Belebungsbeckens und der täglich abgezogenen Trockenmasse). Fällt das Schlammalter unter den für die Nitrifikation notwendigen kritischen Wert, geht die Nitrifikationsleistung zurück. Es kann zu einem völligen Erliegen der Nitrifikation kommen. Allerdings trägt in manchen Fällen die durch die Zugabe von eisenhaltigen Fällmitteln bedingte Verbesserung der Absetzeigenschaften des Schlammes (Schlammindex) zu einer Erhöhung des in den Belebungsbecken erreichbaren Trockensubstanzgehaltes bei. Dieser Mechanismus kann

bewirken, daß ein Teil des nachteiligen Einflusses der Fällschlamm- bildung auf das Schlammalter kompensiert werden kann.

In Anlage 2 werden die Einflüsse auf das Schlammalter an einem Beispiel exemplarisch sichtbar gemacht, das nicht verallgemeinert werden sollte.

9.2 Veränderung der Säurekapazität und des pH-Wertes

Bei der Vor- und Simultanfällung ist zu beachten, daß sich die Fällmittelzugabe auf den pH-Wert im Belebungsbecken auswirkt. Saure Fällmittellösungen verringern die im Abwasser vorhandene Pufferkapazität, die recht unterschiedlich sein kann. Die Pufferkapazität - ausgedrückt als Säurekapazität K_S 4,3 - bezeichnet die Menge an Säure, die einem Liter Abwasser zugegeben werden muß, um einen pH-Wert von 4,3 einzustellen.

In Abhängigkeit von der im Abwasser angetroffenen Pufferkapazität bewirkt die Zugabe einer bestimmten Menge saurer Fällmittel eine Senkung des pH-Wertes, die eine Störung der biologischen Prozesse und vor allem auch der Nitrifikation zur Folge haben kann. In den meisten Fällen sollte daher eine Restsäurekapazität von nicht weniger als K_S 4,3 = 2,0 mmol/l im Belebungsbecken angestrebt werden /1/.

Um die Veränderungen der Säurekapazität im Belebungsbecken rechnerisch vollständig erfassen zu können, muß der Einfluß der Nitrifikation und der Denitrifikation gleichfalls berücksichtigt werden. Während bei der Nitrifikation Pufferkapazität "verbraucht" wird, wird sie bei der Denitrifikation zurückgewonnen. Bezogen auf den jeweils umgesetzten Stickstoff beträgt der Rückgewinn maximal die Hälfte der durch die Nitrifikation erfolgten Absenkung. In vielen Fällen ist die Denitrifikation Voraussetzung für den Erhalt einer akzeptablen Restsäurekapazität im Gesamtprozeß.

Bei weichen Wässern kann häufig nicht auf eine künstliche Erhöhung der Pufferkapazität durch Zugabe entsprechender Chemikalien verzichtet werden, falls die Vor- oder Simultanfällung mit sauren Fällmitteln bei gleichzeitiger Nitrifikation zur Anwendung kommen soll.

9.3 Einfluß auf die Stoffumsetzungsgeschwindigkeit der Nitrifikanten

Gesicherte großtechnische Erfahrungen zu dieser Thematik liegen bislang noch nicht vor. Die bisherigen Veröffentlichungen auf der Basis von Laboruntersuchungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Eine Beeinflussung der Aktivität der Nitrifikanten durch Aluminiumsalze konnte nicht festgestellt werden.
- Eine gewisse Hemmung (ca. 10 %) des Stoffumsatzes bei der Zugabe von Eisen(II)-sulfat wurde von mehreren Autoren beobachtet.
- Bei der Zugabe von Eisenchloriden wurde mehrfach eine gewisse Stimulanz der Stoffwechselaktivität der Nitrifikanten festgestellt.

Diese Versuche wurden bei konstanten Randbedingungen (u.a. pH-Werten über 7) durchgeführt /3/.

Literatur:

/1/ N.N.

"Umwandlung und Elimination von Stickstoff im Abwasser"
Arbeitsberichte der ATV-Fach-
ausschüsse 2.6 und 2.8
KA 1/87, 34. Jg., S. 77-85 und
KA 2/87, 34. Jg., S. 167-171

/2/ N.N.

"Phosphorelimination"
3. Arbeitsbericht des ATV-Fach-
ausschusses 2.8
KA 3/83, 30. Jg., S. 191-199

/3/ Nolting, B.

Wechselwirkung zwischen Nitri-
fikation und Phosphatfällung
6. Bochumer Workshop
Neue wasserrechtliche Rege-
lungen - Konsequenzen, Hand-
lungsbedarf, Lösungsansätze
Schriftenreihe Siedlungswas-
serwirtschaft Bochum,
Heft 13, 1988

10. Auswirkung der Fällung auf den Klärschlammanfall und die Schlammbehandlung

Durch den Einsatz der Fällung bei der Abwasserbehandlung wird der Anfall an Trockenmasse erhöht. Während sich die Erhöhung der Trockenmasse annähernd berechnen bzw. abschätzen läßt, ist die Änderung des Volumens nur schwer zu prognostizieren.

Die Änderung von Trockenmasse und Volumen ist abhängig von:

- Art des Fällungsverfahrens
- Menge und Art des zudosierten Fällmittels sowie der Einmischbedingungen
- Anteil der zusätzlichen Entnahme von Schwebstoffen und Kolloiden
- dem Grad der biologischen Reinigung und
- der Abwasserzusammensetzung (Industrie, Gewerbe).

Bei der Vor- und Simultanfällung gelangt der Fällschlamm mit den übrigen Klärschlämmen in die nachfolgende Schlammbehandlung (Faulung/Entwässerung), lediglich der Schlamm aus der Nachfällung und Flockungsfiltration läßt sich getrennt erfassen und behandeln.

Bei der Simultanfällung tritt i.d.R. eine positive Beeinflussung der Schlammeindickeigenschaften und des Entwässerungsverhaltens ein.

10.1 Möglichkeiten zur Ermittlung des zusätzlichen Anfalls an Trockenmasse

- Eine erste Abschätzung des zusätzlichen Anfalls an Trockenmasse kann über den Fällmitteleinsatz mit folgenden Werten erfolgen /1/:

2,5 g/g Eisen
4,0 g/g Aluminium.

- Betriebswerte /l/ für zusätzlich anfallende Trockenmasse und Volumenzuwächse ergeben sich aus folgender Tabelle:

Vorfällung	20 g/(E · d) 0,7 l/(E · d) *)
Simultanfällung	10-15 g/(E · d) 0,25 l/(E · d) *)
Nachfällung	15 g/(E · d) 1,0 l/(E · d) *)

*) gemessen im Schlammtrichter des jeweiligen Absetzbeckens

10.2 Auswirkung der Fällung auf die anaerobe Schlammstabilisation und die Schlammwässerung

Eine Beeinträchtigung des Faulprozesses durch Metallsalze ist bisher aus der Praxis nicht bekannt. Dies dokumentiert sich auch in der identischen Gasausbeute von Anlagen mit und ohne Fällung. Die Dimensionierung der Schlammbehandlung ist unter Berücksichtigung des Schlammzuwachses zu überprüfen.

Als positiv bei der Fällung mit Eisensalzen ist die Verminderung von H_2S im Faulgas zu werten /2/. Damit wird im allgemeinen eine gesonderte Entschwefelung des Faulgases aus Immissions- und Korrosionsschutzgründen entbehrlich (z.B. beim Einsatz des Faulgases in Blockheizkraftwerken).

Eine Phosphorrücklösung aus Fällschlamm bei der Faulung ist bei ausreichender Faulzeit nicht zu befürchten. Sofern hier oder bei der übrigen Schlammbehandlung Rücklösungsercheinungen festgestellt werden, müssen die Prozeßwässer gefällt werden. Dies gilt insbesondere auch für die biologischen Verfahren zur P-Elimination.

Literatur

- /1/ Mertsch, V.: Auswirkung weitergehender Maßnahmen der Abwasserreinigung auf die Schlammbehandlung;
Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft der Ruhruniversität Bochum, Bd. 13, 1988
- /2/ v. Hagel, G.: Neue Aspekte zum Stand des Einsatzes der chemischen Fällung/Flockung in der Abwasserreinigung
Korrespondenz Abwasser 10/1986

Fällmittel für die Phosphatfällung

Name Formel Lieferform	Wirk- substanz pro kg Lieferform	Kosten		Typische Dosiermenge und Kosten*			Lagerung und** Dosierung	Anwendungs- breite	
		prot Lieferform in ca. 25 t-Partien frei Anlage	pro mol Wirksub- stanz	g Fällmittel/m ³ Abwasser	DPf/m ³ Abwasser	DM/ (EW.a.)			
Eisen(III)- salz- Lösung nach DIN 19602	Eisen(III)- chlorid FeCl ₃ oder	2,47 mol ≅ 138 g Fe ³⁺	200 DM	8,1 DPf	196	3,9	2,85	Kunststoff- tank (≥ 20 m ³) mit säuref. Dosierpumpen ab ca. DM 60.000	Vorfällung Simultan- fällung Nachfällung Flockungs- filtration
	Eisen(III)- chlorid- sulfat FeClSO ₄ ca. 40%ige Lösungen	2,20 mol ≅ 123 g Fe ³⁺	175 DM	8,0 DPf	220	3,9	2,85		
Eisen(II)- sulfat nach DIN 19609	Eisen(II)- sulfat FeSO ₄ · 7H ₂ O kristallines, feuchtes Salz (Grünsalz) oder	3,2–3,5 mol ≅ 180–200 g Fe ²⁺	ca. 60 DM	1,9 DPf	150	0,9	0,66	Lösebunker (≥ 40 m ³) mit säuref. Dosierpumpen ab ca. DM 250.000	Simultan- fällung (Vorfällung) (Flockungs- filtration)
	getrocknetes Feingranu- lat	3,49 mol ≅ 195 g Fe ²⁺	175	5,0 DPf	139	2,4	1,75		
Aluminium- sulfat	Aluminium- Eisensulfat Al ₂ (SO ₄) ₃ Fe ₂ (SO ₄) ₃ · xH ₂ O Granulat	3,19 mol ≅ 71 g Al und 31 g Fe ³⁺	240 DM	7,5 DPf	152	3,6	2,63	wie bei ge- trocknetem Eisensulfat	wie bei Eisen(III)- salz-Lö- sungen
Aluminium- chlorid	Aluminium- chlorid AlCl ₃ · xH ₂ O ca. 30%ige Lösung	2,15 mol ≅ 58 g Al ³⁺	230 DM	10,7 DPf	225	5,2	3,80	wie bei Eisen(III)-salz- Lösungen	
Aluminium- hydroxid- chlorid- (sulfat) nach DIN 19634	Poly- aluminium- chlorid (sulfat) Lösung	ca. 2 mol	300–500 DM	15–25 DPf				wie bei Eisen(III)- salz- Lösungen	Vorfällung Nachfällung Flockungs- filtration

* Die Kosten sind reine Fällmittelkosten. Preisstellung November 1988. Berechnung des Fällmittelbedarfs unter Punkt 4.5.

** Lager- und Dosiertechnik in Kapitel 5

Berechnungsbeispiel zu Kapitel 9

In der folgenden Berechnung werden die Einflüsse auf das Schlammalter, das zum Erhalt der Nitrifikation eine bestimmte kritische Größe nicht unterschreiten darf, exemplarisch für einen einstufigen Belebungsprozeß sichtbar gemacht. Die gewählten Annahmen können nicht verallgemeinert werden.

Annahmen:

- BSB₅-Konzentration nach der Vorklärung $C_{BSB5} = 200 \text{ mg/l}$
- Phosphor-Konzentration nach der Vorklärung $C_{Pges} = 10 \text{ mg/l}$
- Schlammbelastung (Nitrifikations- und Denitrifikationsvolumen) $B_{TS} = 0,10 \text{ kg BSB}_5 / (\text{kg TS} \cdot \text{d})$
- spezifische Überschussschlammproduktion $\dot{U}_B = 0,7 \text{ kg TS/kg BSB}_5$
- β -Wert für die Fällung (Kap. 9, /2/) $\beta = 1,5$
- Wirkungsgrad der BSB₅-Elimination $\eta_{BSB5} = 96 \%$
- Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken (ohne Fällmittel) $TS_R = 3,3 \text{ g/l}$
- Schlammindex (ohne Fällmittel) $ISV = 125 \text{ ml/g}$
- spezifische Fällungsschlammproduktion (Kap. 9, /3/) $\dot{U}_{Fe} = 2,5 \frac{\text{kg TS}}{\text{kg Fe}}$

- 2 -

Rechnung:

Auf der Grundlage der getroffenen Annahmen läßt sich die zuzugebende Metallmenge M in Abhängigkeit von der im Abwasser vorliegenden Phosphorkonzentration und der β -Zahl wie folgt berechnen:

$$M = \beta \cdot \frac{\text{P-Konzentration}}{\text{Mol-Masse von P}} \cdot \text{Mol-Masse von Me}$$

Somit müßten-bezogen auf das zufließende Abwasser- folgende Dosierungen bei Eisensalzen von

$$M = 1,5 \cdot \frac{10 \text{ mg/l}}{31 \text{ g/mol}} \cdot 55,8 \text{ g/mol}$$

$$M = 27 \text{ mg Fe/l}$$

und bei Aluminiumsalzen von

$$M = 1,5 \cdot \frac{10 \text{ mg/l}}{31 \text{ g/mol}} \cdot 27 \text{ g/mol}$$

$$M = 13 \text{ mg Al/l}$$

zugegeben werden.

Aus der eingangs vorgegebenen Schlammbelastung und dem Trockensubstanzgehalt von 3,3 g/l ergibt sich eine BSB₅-Raumbelastung

$$B_{R,BSB5} = B_{TS} \cdot TS_R = 0,10 \cdot 3,3 = 0,33 \left[\frac{\text{kg BSB}_5}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$$

Um die anteilige Auswirkung, die die Fällungsschlammproduktion auf das Schlammalter hat, errechnen zu können, wird zuerst die Bestimmung des Schlammalters beim Betrieb ohne Fällmittelzugabe vorgenommen. Die auf 1 m³ Belebungsbeckenvolumen bezogene Überschußschlammproduktion beträgt:

$$\begin{aligned} \dot{U}_{S_{R,BSB5}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right] &= B_{TS} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right] \cdot TS_R \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot \dot{U}_{S_B} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kg}} \right] \cdot \eta \cdot \frac{BSB_5}{100} \\ &= 0,10 \cdot 3,3 \cdot 0,7 \cdot 0,96 \\ &= 0,22 \left[\text{kg/m}^3 \cdot \text{d} \right] \end{aligned}$$

- 3 -

Unter Vernachlässigung des Biomassenaustrages aus der Nachklärung ergibt sich daraus ein Schlammalter t_{TS} [d] von

$$t_{TS} = \frac{TS_R}{\dot{U}S_{R,BSB5}} = \frac{3,3}{0,22} = 15 \text{ d bezogen auf das Gesamtsystem}$$

bzw. 10 d bezogen auf den aeroben Teil bei einem angenommenem Verhältnis Denitrifikations- zu Nitrifikationsvolumen von 1 : 2.

Aus der oben berechneten notwendigen Zugabe von 27,0 mg Fe/l läßt sich unter Zuhilfenahme des Verhältnisses aus Eisen- und BSB₅-Konzentration die sich für das Eisen ergebende Raumbelastung " $B_{R, Fe}$ " berechnen:

$$\begin{aligned} B_{R, Fe} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right] &= B_{R, BSB5} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right] \cdot \frac{Fe \text{ [mg/l]}}{C_{BSB5} \text{ [mg/l]}} \\ &= 0,33 \cdot \frac{27}{200} = 0,044 \frac{\text{kg Fe}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \end{aligned}$$

Somit läßt sich die durch die Fällmittelzugabe bewirkte Schlammproduktion wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned} \dot{U}S_{R, Fe} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right] &= B_{R, Fe} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right] \cdot \dot{U}S_{Fe} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kg}} \right] \\ &= 0,044 \cdot 2,5 \\ &= 0,11 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right] \end{aligned}$$

Zusammen mit der biogenen Überschussschlammproduktion ergibt sich ein Schlammalter von:

$$t_{TS} = \frac{3,3}{(0,22 + 0,11)} = 10 \text{ d bezogen auf das Gesamtsystem}$$

Wenn sich der Schlammindex durch die Zugabe von Eisensalzen nicht verbessert, müßte in vorstehendem Berechnungsbeispiel das um 1/3 niedrigere Schlammalter durch eine Vergrößerung des Belebungsbeckens um die Hälfte kompensiert werden, damit wiederum ein Schlammalter von 15 Tagen erreicht würde:

$$t_{TS} = \frac{3,3 \cdot (1,0 + 0,5)}{(0,22 + 0,11)} = 15 \text{ d (rechnerischer Wert)}$$

- 4 -

Die Beispielrechnung zeigt, daß bei Beibehaltung der ursprünglichen biologischen Reinigungsleistung (ohne Fällmittelzugabe) durch die Einrichtung einer Simultanfällung im Beispielfall wie folgt reagiert werden muß:

1. Vergrößerung des Belebungsbeckenvolumens um 50 %, d.h. Erniedrigung der rechnerischen Schlammbelastung von $B_{TS} = 0,1$ auf $B_{TS} = 0,07$ kg BSB₅/(kg TS · d) bezogen auf das Gesamtsystem oder
2. entsprechende Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes auf ca 5 g/l (sofern möglich).

Die Bemessung der Nachklärung ist bei der zweiten Alternative zu überprüfen.

Zu gleichen Ergebnissen kommt man auch über eine Schlammengenbetrachtung (s. Ziffer 10.1).

Geht man im Gegensatz zur durchgeführten Beispielrechnung jedoch von einer Verbesserung des Schlammindezeswertes von den angenommenen 125 ml/g auf 100 ml/g aus, so ließe sich der TS-Gehalt in dem Belebungsbecken von 3,3 g/l wahrscheinlich auf Werte um 4,0 g/l steigern (abhängig u.a. von der Geometrie, Maschinenteknik und Bemessung der Nachklärung). Dann müßte das Belebungsbecken statt um 50 % nur um ca. 25 % vergrößert werden, um ein Schlammalter von 15 d zu gewährleisten.

