Die dritte Reinigungsstufe: Wege und bisherige Erfolge in der Eliminierung eutrophierender Stoffe

Von Dr. K. WUHRMANN

Chef der biologischen Abteilung der EAWAG

In den letzten 25 Jahren wurde mit zunehmender Deutlichkeit offenbar, dass die Entfernung der organischen Verunreinigungsstoffe aus städtischen Abwässern nur eine Teilaufgabe der Abwasserbeseitigung darstellt. Die sogenannte Mineralisierung der Schmutzstoffe beseitigt wohl das Problem der direkten Beeinträchtigung des Sauerstoffhaushaltes und die Nachteile durch sekundäre Verunreinigung wegen der *Massenentwicklungen heterotropher Organismen* in Vorflutern; aber auch die biologisch gereinigten Abwässer können zu schwerwiegenden sekundären Verunreinigungen führen, die durch die *düngende Wirkung von Pflanzennährstoffen* auf die *autotrophe Flora* (höhere Wasserpflanzen und Algen) zustande kommen. Die Förderung des Organismenwachstums durch Zusatz von Stickstoff- und Phosphorverbindungen wird seit langem in der sogenannten Teichwirtschaft zur Vermehrung des Futterangebots bei der künstlichen Fischzucht ausgenutzt. In grösseren öffentlichen Gewässern ist jedoch ein übermässiges Pflanzenwachstum mit allen seinen Folgeerscheinungen (Wasserblüten und starke Sauerstoffdefizite in Seen, Verkrautungen an Seeufern und in Flüssen usw.) durchaus unerwünscht. Quantitative Angaben über die relativen Anteile der einem Gewässer mit den Abwässern, natürlichen Zuflüssen aus landwirtschaftlich genutztem Land, Regen usw. zugeführten Nährstoffe stehen leider nur in geringem Umfange zur Verfügung. SAWYER [19]¹⁾ hat für zwei kleine Seen in Wisconsin (USA) aufschlussreiche Bilanzen über die Nährstoffzuflüsse angegeben. Messungen über die beträchtliche Organismenproduktion, die durch Abwasserdüngung in Fliessgewässern ausgelöst

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 426.

wird, wurden anhand von Modellversuchen von WUHRMANN [28], [29] mitgeteilt.

Wir werden uns in den nachfolgenden Ausführungen nicht mit der Frage beschäftigen, welche der drei wichtigen Pflanzennährstoffe in Abwässern – Stickstoff, Phosphor und Kalium – für die Eutrophierungserscheinungen in Seen und Flüssen primär verantwortlich sind. Ein Blick auf Tabelle 1, in welcher die Ausgangslage für unsere Fragestellung zu-

Tabelle 1

N-, P- und K-Konzentration in städtischem Abwasser und reinen, natürlichen Bächen

Wasser	Gesamt-N, mg/l			Gesamt-P, mg/l			Gesamt-K, mg/l		
	gelöst	fest	Total	gelöst	fest	Total	gelöst	fest	Total
Abwasser, Stadt Zürich									
März 1953. . . .	16–20	3–5	20–25	0,5–3,5	0,5–2,5	2,5–4	1	9–12	10–13
Sept./Okt. 1955 .	12–18	2–6	14–24	3,0–4,9	1,5–3,0	4,5–7,9			
Bach ¹⁾									
Schweiz.Mittelland (Landw. Gebiet) .	3,5	0,2	3,7	0,04	0,04	0,08			3,3
Bach ¹⁾ Voralpen (Weiden, Wald) .	0,9	0,1	1,0	0,01	0,03	0,04			1,2
1) Jahresmittel 1954/55.									

sammengefasst ist, zeigt sofort, dass ein durchschnittliches häusliches Abwasser hinsichtlich aller drei Pflanzennährstoffe im Vergleich mit natürlichen Gewässern eine ziemlich konzentrierte Lösung darstellt. Immerhin wird man dem Kalium zunächst eine wesentlich geringere Bedeutung zuschreiben können als dem P und N, da seine Konzentration auch in natürlichen Gewässern so hoch ist, dass es in Anbetracht der geringen Mengen der beiden anderen Nährelemente unter keinen Umständen als wachstumsbegrenzender Faktor in Frage kommt. Die beiden anderen Nährelemente, N und P, werden wir gleichwertig behandeln, unbekümmert darum, welchem der beiden in der Praxis zunächst die grössere Bedeutung zugemessen werden soll.

Das bis heute wirksamste Verfahren der Elimination von N, P und K aus Abwässern steht uns in der *Verrieselung* auf landwirtschaftlich genützem Boden zur Verfügung. Wir erinnern nur an die Konzentrationsabnahme von 83% bei N, 95% bei P und rund 70% bei K, die gemäss Tabelle 2

im Berliner Abwasser in den Rieselfeldern beobachtet wurde [4]. Da eine Abwasserverrieselung in der Schweiz aus klimatischen und Platzgründen im allgemeinen aber nicht in Frage kommt, ist es unnötig, sich mit dieser Methode näher zu befassen. Die landwirtschaftliche Verwertung sollte

Tabelle 2

*Elimination von N, P und K aus Abwasser der Stadt Berlin mittels Verrieselung
(nach KNOLL [4])*

	Or- ganischer N+ NH ₄ ⁺ mg N/l	NO ₃ ⁻ mg N/l	Gesamt-N mg N/l	PO ₄ ⁻³ mg P/l	Gesamt-K mg K/l
Abwasser	109	0	109	6,7	51,7
Drainagewasser	7,2	11,5	18,7	0,3	16,1
Elimination mg/l			90,3	6,4	35,6
Elimination %			83	96	69

allerdings auch bei uns für das *Faulwasser* noch weitgehend möglich sein, so dass wenigstens die in ihm enthaltenen, beachtlichen Nährstoffmengen von den Vorflutern ferngehalten und nützlich verwendet werden können. Wir haben deshalb zu prüfen, welche anderen (künstlichen) Verfahren, sei es auf rein chemischer oder auf biologischer Grundlage, uns zur Elimination der Nährlemente heute in technisch brauchbarer Form zur Verfügung stehen.

1. Elimination der Nährstoffe durch «Inkarnation»

Es ist naheliegend, die biologische Abwasserreinigung, wenn irgend möglich, so durchzuführen, dass die in einem Abwasser vorhandenen, gelösten N-, P- und K-Verbindungen möglichst vollständig von den *beterotrophen* Mikroorganismen in einer Belebtschlamm- oder Tropfkörperanlage aufgenommen und als Biomasse im Überschußschlamm abgetrennt werden können. Als zweite Möglichkeit steht theoretisch die Überführung gelöster Nährstoffe in *autotrophe* Mikro- oder Makrophyten in Abwasserteichen zur Verfügung.

a) *Elimination von N und P durch «Inkarnation» in heterotrophe Organismen
bei der biologischen Abwasserreinigung*

Aus der Übersicht in Tabelle 3 geht hervor, dass in Bakterien rund 5,5mal mehr Kohlenstoff als Stickstoff und rund 15,5mal mehr Kohlenstoff

Tabelle 3

Prozentuale Zusammensetzung von Bakterien und Schlämmen aus Kläranlagen
(bezogen auf Trockensubstanz)

Komponente	Bakterien ¹⁾		Belebtschlamm (häusliche Abwasser) ²⁾		Tropfkörper- schlamm (häusliche Abwasser) ²⁾		Belebtschlamm Zucker- fabrik- abwasser ²⁾	Schwebestoffe, vorgeklärte häusliche Abwasser ²⁾
	Bereich	häufigste Werte	Bereich	Mittel- werte	Bereich	Mittel- werte	Mittelwerte	Mittelwerte
% Org. C	40–60	45–55	20–42	38	20–47	30	44	34
% Gesamt-N	2,5–15	8–10	4,7–6,7	6	3,2–4,8	3,8	5,0	3,7
% Gesamt-P	2,5–4	3–3,5	1,5–1,7	1,6	0,7–1,2	1,0	0,7	1,4
% Gesamt-K	0,1–2	1	0,4–0,6	0,5	0,3–0,5	0,4	0,2	0,4
C:N		5,5		6,3		7,9	8,8	
C:P		15,5		24		30	63	

¹⁾ Nach Zusammenstellungen bei POTTER [12].
²⁾ Nach Untersuchungen der EAWAG.

Tabelle 4

C:N- und C:P-Verhältnis in häuslichem Abwasser (Stadt Zürich 1949/50)¹⁾

Komponente	Vorgeklärtes Abwasser		Biologisch gereinigt Belebtschlammverfahren $R_h = 10 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{Tag}$	
	roh	Membran filtriert	roh	Membran filtriert
Organischer C mg C/l .	67,3	37,7	16,2	11,6
Gesamt-N mg N/l . .	34,0	29,1	22,2	20,6
Gesamt-P mg P/l . . .	2,75	1,74	1,54	1,28
C:N	1,98	1,3	0,7	0,5
C:P	24,4	21,6	9,6	9,1

• ¹⁾ Aus WUHRMANN [30].

als Phosphor vorhanden ist. Im Überschußschlamm biologischer Reinigungsanlagen sind diese Verhältniszahlen noch höher wegen der Anwesenheit unzersetzter kohlenstoffreicher Verbindungen pflanzlicher Herkunft. Setzt man diesen Werten die entsprechenden Ziffern von häuslichem Abwasser gegenüber (Tabelle 4), so ist sofort ersichtlich, dass im Abwasser ein überaus grosses Defizit an resorbierbarem Kohlenstoff besteht, das

heisst, die von heterotrophen Organismen benötigten Mengen von Kohlenstoff zur Ausnutzung des angebotenen, assimilierbaren Stickstoffes (grösstenteils in Form von NH_4) stehen gar nicht zur Verfügung. Es ist dabei noch zu berücksichtigen, dass von den im vorgeklärten Abwasser vorhandenen Kohlenstoffverbindungen rund 60% in den Schwebestoffen vorliegen und deshalb zum grössten Teil nicht abgebaut werden können (wenigstens nicht innerhalb der kurzen Belüftungszeiten in Reinigungskörpern). Das C:N-Verhältnis liegt besonders ungünstig, während das Verhältnis C:P die vollständige Ausnutzung des gelösten Phosphors anscheinend ermöglichen sollte. Die Situation ist aber auch hier ungünstig, wenn man sich daran erinnert, dass neben dem Kohlenstoff, der in Zellmaterial niedergelegt wird, eine mindestens so grosse Menge von Kohlenstoffverbindungen als Energielieferant zur Aufrechterhaltung des Zellstoffwechsels veratmet werden muss. In Wirklichkeit steht also für den Aufbaustoffwechsel eines Belebtschlammes oder Tropfkörperassens nur höchstens die Hälfte des C zur Verfügung, den wir in resorbierbarer Form im Abwasser vorfinden. Es ist deshalb bei der üblichen Zusammensetzung häuslichen Abwassers zum vorneherein ausgeschlossen, dass eine weitgehende Elimination der Nährstoffe N und P mittels Fixierung in Biomasse erfolgen kann. Dies geht aus Tabelle 5, in welcher die Elimination der gelösten Anteile von N und P bei einem Belebtschlammversuch mit niedriger Raumbelastung zusammengestellt ist, mit aller Deutlichkeit hervor. Dabei ist die Elimination des P erwartungsgemäss etwas besser als von N (vgl. auch die Angaben über

Tabelle 5
Elimination von N, P und K durch Inkarnation beim Belebtschlammverfahren

Komponente (nur echt gelöst)	Häusliches Abwasser Stadt Zürich, Februar/März 1953 $R_h = 7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{Tag}$						Zuckerfabrikabwasser (1955) mit 1500 mg Saccharose/l $R_h = 5 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{Tag}$		
	ohne Zusatz			mit 500 mg Glukose/l					
	RW mg/l	Abfluss mg/l	Elimin. %	RW mg/l	Abfluss mg/l	Elimin. %	RW mg/l	Abfluss mg/l	Elimin. %
Gesamt-N . . .	17,8	14,4	19,0	17,8	5,2	70,8	124,9 ¹⁾	37	70,4
Gesamt-P . . .	2,0	1,5	25,0	2,0	0,3	85,0	6,9 ¹⁾	0,01	~ 100
Gesamt-K . . .	1,8	1,5	16,5	1,8	1,2	33,4	38,2	58,2	+ 34,5

¹⁾ Nach Zusatz von NH_4^+ und PO_4^{3-} zum Rohwasser.

P-Elimination bei RUDOLFS [15], [16]). Beobachtungen an unserer früheren technischen Versuchsanlage (ZEHENDER [32], WUHRMANN [30]) zeigten, dass besonders die Elimination des Stickstoffs bei der biologischen Abwasserreinigung nicht nur streng begrenzt ist, sondern noch in beträchtlichem Umfange von der Raumbelastung der Reinigungskörper abhängt.

Logischerweise muss mittels einer Verbesserung des C:N- bzw. C:P-Verhältnisses im Rohwasser, zum Beispiel durch Gegenwart einer leicht vergärbaren Kohlenstoffverbindung, sofort eine weit bessere Elimination von N und P erreicht werden. Dies ist schon von SEISER [22] und RICHARDS und WEEK [13] erkannt worden. In Tabelle 5 geben wir die Ergebnisse eigener Beobachtungen wieder, die zeigen, dass auf diesem Wege das angestrebte Ziel tatsächlich erreicht werden kann. In der Praxis wird man aber nur bei der Reinigung gewisser industrieller Abwässer die Bedingungen für eine weitgehende Bindung von N und P in Organismenschlamm vorfinden.

b) *Elimination von N und P durch «Inkarnation» in autotrophe Organismen*

Die CO₂-assimilierenden Organismen können sich den benötigten Kohlenstoff zum Körperaufbau aus dem CO₂ der Luft oder des Wassers selbst beschaffen. Es wurde deshalb von Abwasserfachleuten häufig die Auffassung vertreten, das Abwasser einer *Nachbehandlung in Abwasserteichen* oder entsprechenden künstlichen Installationen zu unterziehen, in denen durch autotrophe Mikro- oder Makrophyten die Nährstoffe N und P aufgenommen würden. Um diese Idee zu prüfen, müssen wir über folgende Angaben verfügen:

- a) die maximale Menge und Zusammensetzung von Biomasse, die von Makrophyten, zum Beispiel pro Quadratmeter Teichfläche und in der Zeiteinheit, aufgebaut wird;
- b) die maximale Menge und Zusammensetzung von Biomasse, die Algen pro Volumeneinheit eines Teiches oder künstlichen Behälters in der Zeiteinheit zu produzieren vermögen.

Dank den eingehenden Messungen von RICKETT [14] über die *Makrophytenbestände* an den seichten Ufern des hocheutrophierten Lake Mendota (Madison, Wisconsin) und den neueren Bestandesaufnahmen in Gewässern von Florida und dem Mississippidelta (zusammengestellt von PENFOUND [11]) besitzen wir einige Zahlenangaben über die Biomasse, die in geschlossenen Makrophytenaufwüchsen investiert ist. RICKETT hat auch die

Biomasse von geschlossenen *Cladophorawiesen* bestimmt. Leider sind keine N- und P-Analysen aller untersuchten Wasserpflanzen durchgeführt worden, so dass man die Angaben von SCHUETTE und HOFFMANN [20] über *Myriophyllum* auch auf die anderen Arten übertragen muss. Der dabei mögliche Fehler spielt aber für das Endresultat unserer Betrachtung keine Rolle. Wählt man aus den Angaben der zitierten Autoren die *höchsten* Gewichtsmengen an Pflanzenmaterial aus, die sie überhaupt gemessen haben, so gelangt man zu den Ziffern in Tabelle 6. Die angegebenen Biomassen entsprechen den Höchstwerten, welche die betreffenden Biozöonosen in der Vegetationsperiode erreichten. Es ist dabei daran zu erinnern, dass die meisten Wasserpflanzen innerhalb einer Periode von 60–90 Tagen zu Beginn des Sommers auswachsen, dann der Zuwachs ungefähr im August null wird und später negative Werte annimmt (Beginn des Absterbens, vgl. Zahlenangaben bei PENFOUND [11]). Wenn wir voraus-

Tabelle 6

Trockensubstanz und investierte Elemente N und P in Wasserpflanzenbeständen zur Zeit maximaler Entwicklung (Juli/August) nach 60–90 Tagen Vegetationszeit

Bestand	Trockensubstanz g/m ²	Investierte Elemente ¹⁾		Benötigte Bestandesflächen z. Invest. des Gesamt-N bzw. Gesamt-P von 10000 Ein- wohnern während der Vege- tationsperiode von 90 Tagen	
		Gesamt-N g/m ²	Gesamt-P g/m ²	Gesamt-N ²⁾ m ²	Gesamt-P ²⁾ m ²
Gemischter Bestand, Lake Mendota, Sand/ Steinboden, 1–3 m Wassertiefe ³⁾	450	13,5	2,3	830 000	590 000
do. schlammiger Boden ³⁾	701	21	3,6	540 000	380 000
<i>Typha latifolia</i> (Florida) ⁴⁾	1500	45	7,6	250 000	180 000
<i>Eichhornia</i> (New Orleans) ⁴⁾ . . .	1280	38	6,5	300 000	210 000
<i>Cladophorawiese</i> (Lake Mendota) ³⁾ .	189	5,5	0,25	2 000 000	5 400 000

¹⁾ Nach Analysen von *Cladophora* und *Myriophyllum* aus SCHUETTE und HOFFMANN [20].

²⁾ Annahme: 0,5 m³ Abwasser/E-Tag mit 25 mg N/l und 3 mg P/l, entsprechend 11 250 000 g N/10 000 E-90 Tage; 1 350 000 g P/10 000 E-90 Tage.

³⁾ Maximalwerte aus RICKETT [14].

⁴⁾ Nach ODUM (*Typha*) und EARLE (*Eichhornia*), zitiert nach PENFOUND [11].

setzen, dass die Zuwachsgeschwindigkeit der Makrophytenbestände innerhalb der genannten 90 Tage konstant sei, so können wir die Fläche berechnen, die bestockt sein muss, um den N- und P-Anfall im Abwasser von beispielsweise 10000 Einwohnern quantitativ während 90 Tagen zu inkarnieren (letzte Kolonne von Tabelle 5). Es ist dabei nochmals darauf hinzuweisen, dass diese Makrophytenkulturen nur während der zu 90 Tagen angenommenen Zuwachsperiode diese effektive Elimination von Nährstoffen aus dem Abwasser vollbringen; in den übrigen 270 Tagen des Jahres wäre die Eliminationsleistung auf einen Bruchteil des notwendigen Wertes reduziert. Besonders ineffektiv bei der Nährstoffelimination zeigen sich die Fadenalgenbestände (*Cladophora*).

Über die möglichen Eliminationsleistungen von *Algenbeständen* in der Natur sind wir nicht orientiert, hingegen lassen sich aus den Arbeiten über die industrielle Grossproduktion von Grünalgen einige Angaben gewinnen, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind. Unter den für künstliche Massenkulturen ausgearbeiteten, optimalen Bedingungen benötigt man

Tabelle 7

Maximale Produktion von Chlorella bei künstlicher Züchtung in halbertechnischem Maßstab, Belichtung 24stündig, $t = 25^{\circ}\text{C}$

Nährlösung	Produktion mg Trockensubstanz je l·Tag	Investierte Elemente ¹⁾			Inhalt der Züchtungsbecken zur Investition des Gesamt-N und Gesamt-P von 10000 E ²⁾ (Durchflusszeit minimal 24 h)	
		N mg/l·Tag	P mg/l·Tag	K mg/l·Tag	Für Gesamt-N m ³	Für Gesamt-P m ³
Optimale, synthetische Nährlösung nach PRUESS <i>et al.</i> (1954) ³⁾	3000	114	16,5	12	(1100)	(910)
Do. nach MYERS <i>et al.</i> [8]	2500	95	47,5	10	(1180)	(320)
Häusliche Abwasser ⁴⁾	120	4,6	2,3	0,5	27000	6500

¹⁾ Nach Analysen von *Chlorella pyrenoidosa* (PRUESS *et al.* (1954) und OSWALD *et al.* [9]).

²⁾ Annahme: 0,5 m³ Abwasser/E·Tag mit 25 mg N/l und 3 mg P/l, entsprechend 125000 g N/10000 E·Tag; 15000 g P/10000 E·Tag.

³⁾ Künstliche Nährlösungen mit 300 mg N/l und 40 mg PO₄³⁻-P/l.

⁴⁾ Nach OSWALD *et al.* [9].

unter Verwendung der relativ dünnen Nährlösung, wie sie ein Abwasser darstellt, bereits ungeheure Zuchtbehälter, um den von 10000 Einwohnern anfallenden N und P in den Algen niederlegen zu können, wobei wir bei unseren Berechnungen zum vorneherein einen Wirkungsgrad der Elimination von 100% annahmen. Nun haben aber gerade die Versuche von OSWALD *et al.* [9] gezeigt, dass in den Algenkulturen nur der $\text{NH}_4\text{-N}$ weitgehend aufgenommen wird, die Konzentration des organischen Stickstoffs in den Kulturlösungen aber praktisch immer gleich hoch bleibt. Wir dürfen wohl annehmen, dass die Produktionsleistung eines natürlichen Teiches höchstens 1–5% derjenigen einer künstlichen Algenzucht, die mit ausgewählten Organismen und unter günstigsten Bedingungen arbeitet, erreichen kann.

Aus den Ausführungen in diesem Abschnitt geht unseres Erachtens hervor, dass es ein *aussichtsloses Unterfangen ist, in künstlichen Installationen – seien es Teiche oder geschlossene Bauwerke – mittels autotrophen Organismen eine nambafte Elimination von N und P aus Abwasser unter tragbaren Bedingungen zu erreichen.*

2. Phosphorelimination mit Fällungsverfahren

a) Fällung mit Kalk

Orthophosphorsäure lässt sich mit Kalk zu Trikalziumphosphat fällen, das bei hohen pH-Werten sehr schwer löslich ist. Der Zusatz von hohen Kalküberschüssen zu Abwasser führt deshalb zu einer weitgehenden Elimination der PO_4^{3-} -Ionen (RUDOLFS [15], [16]). OWEN [10] hat das Verfahren im praktischen Betrieb am nachgeklärten Abfluss einer Tropfkörperanlage geprüft und gelangte zu einer Verminderung der PO_4^{3-} -Konzentration von 65–95% bzw. der Gesamt-P-Konzentration von 67–77% (Ausgangslösung mit etwa 6 mg gelöstem P pro Liter), wenn die Kalkdosierung so eingestellt wurde, dass ein pH-Wert von rund 11 entstand. 500–600 mg CaO pro Liter Abwasser wurden benötigt. THOMAS [23] gelangte zu ähnlichen Resultaten mit phosphorreichem Abwasser einer schweizerischen Kläranlage. Das Verfahren ist theoretisch geeignet, den gewünschten Eliminationseffekt zu erreichen, besitzt aber den Nachteil, dass sehr hohe Kalkmengen benötigt werden (entsprechender Schlammfall!) und der Endabfluss stark alkalisch ausfällt. Organische, gelöste P-Verbindungen werden ferner nur in ungenügendem Ausmasse erfasst, wie wir dies bei Fällungen mit einem industriellen Abwasser beobachten konnten. Die praktische Anwendung der Kalkfällung wird deshalb nur in Einzelfällen in Erwägung zu ziehen sein.

b) Fällung mit Eisen oder Aluminium

Zwei- und dreiwertiges Eisen sowie Aluminium bilden mit Orthophosphat ebenfalls sehr schwer lösliche Salze. Ihre Löslichkeit scheint bei pH-Werten um den Neutralpunkt am kleinsten zu sein. Die Angaben über die

Abbildung 1

Verminderung der Konzentration des Gesamtphosphors in Abflüssen einiger biologischer Abwasserreinigungsanlagen nach Fällung mit verschiedenen hohen Zusätzen von FeCl_3 (ohne Regulierung des pH). c_0 = P-Konzentration des unbehandelten Abflusses (einschliesslich Schwebestoffe), c_{gel} = P-Konzentration nach Fällung mit 40 mg Fe^{+3} /l.

Löslichkeit der beiden Phosphate (ZHAROVSKII [33], SEIDELL [21], GME-LIN [3]) sind widersprechend. Die Verhältnisse sind im einzelnen noch durchaus nicht abgeklärt und offenbar sehr kompliziert. Insbesondere scheinen Adsorptionsvorgänge neben den rein stöchiometrischen Um-

setzungen bei der Behandlung von PO_4 -Lösungen mit Fe oder Al eine wesentliche Rolle zu spielen (besonders auch bei Metaphosphaten, Polyphosphaten usw.). Jedenfalls folgt die Abnahme der PO_4 -Konzentration nach Fällung mit Al^{+3} und Fe^{+3} mindestens bei grösseren Verhältnissen zwischen Fällungsmittel und Phosphat angenähert der Freundlichischen Adsorptionsisotherme, wie dies aus Abb. 2 geschlossen werden kann. Der

Abbildung 2

Beziehung zwischen verbleibender P-Konzentration in einer Orthophosphatlösung und dem Verhältnis x/m von Fällungsmittelmenge (m) und gebundenem Phosphat (x) bei Fällungen mit Al^{+3} und Fe^{+3} .

Exponent der Adsorptionsfunktion beträgt bei Al (Versuche von LEA *et al.* [6]) etwa 0,29, bei Fe^{+3} nach eigenen Versuchen etwa 1,0. In beiden Fällen liegen bei sehr kleinen Verhältnissen zwischen Fällungsmittelmenge und adsorbiertem P spezielle Bedingungen vor (Anfangsstadium der Adsorptions-

kurven). Im praktischen Fall der Abwasserfällung werden die Bedingungen durch die neben PO_4^{3-} anwesenden, zahlreichen anorganischen und organischen P-Verbindungen aus Wasch- und Reinigungsmitteln und den organischen Schmutzstoffen sehr stark kompliziert, wie dies aus dem völlig verschiedenen Verlauf der P-Elimination bei Abflüssen aus einigen Kläranlagen in der Nähe von Zürich hervorgeht (Abb. 1). Die Abbildung zeigt gleichzeitig, dass die P-Fällung, wenigstens bei kleinen Konzentrationen des Elementes im Abwasser, schon mit verhältnismässig geringen Fällungsmittelmengen sehr wirksam sein kann.

Die wichtigste Bedingung bei der Anwendung dieser Fällungsmittel ist die *Einhaltung des optimalen pH-Wertes* für die P-Adsorption und die *sorgfältige Durchführung der Flockung* durch Einschaltung einer genügenden Flockungszeit, unter stetigem gleichmässigem Rühren des Flockungsgemisches. LEA *et al.* [6] haben für die P-Elimination mit Aluminium ein pH-Optimum von rund 7,5 festgestellt. Für die Fällung mit Fe^{+3} ist der optimale pH-Wert noch nicht genau bestimmt worden. Aus den Kurven in Abbildung 2 zeigt sich, dass die Flockungsmittelmenge je nach Gewichtseinheit des P, welches eliminiert werden muss, sehr stark wechselt. In besonders P-reichen Abwässern können die benötigten Dosierungen beträchtliche Dimensionen annehmen, wie dies aus den Untersuchungen von THOMAS [23] hervorgeht.

Die Untersuchungen von LEA *et al.* [6] und unsere eigenen Erfahrungen zeigen, dass die kontinuierliche Durchführung der P-Elimination mittels Fällung *keinerlei technische Schwierigkeiten* bietet und zu gleichmässigen Resultaten führt. Wir geben in Tabelle 8 die Beobachtungen anlässlich eines

Tabelle 8

*Nachfällung von biologisch gereinigtem, häuslichem Abwasser mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Tagesmittelwerte von 6 Wochen Durchflussbetrieb*

Gelöste Abwasserkomponenten		Vorgeklärtes Abwasser	Biologisch gereinigt (Belebtschlamm, $R_h = 14 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{Tag}$)	Biologisch gereinigt und gefällt ¹⁾
KMnO ₄	mg/l . . .	253	78	35
BSB ₅	mg/l . . .	71	8	4
Organischer N	mg N/l . .	9,8	5,1	4,4
Gesamt-P	mg P/l . .	3,7	2,1	0,37
1) 28 mg Al ⁺³ /l, pH nach Al-Zusatz = 6,5, t = 18,9°.				

Experimentes wieder, in welchem die Fällung ununterbrochen im Durchflussverfahren während sechs Wochen durchgeführt wurde. Die Tabelle zeigt, dass durch die angewendete Aluminiumfällung neben dem Phosphor auch die anderen gelösten Abwasserkomponenten eine gewisse Konzentrationsabnahme erfahren. Der wesentlichste Nebengewinn besteht bei einer guten Fällung in einem völlig *klaren Abfluss*, weil sämtliche, aus der biologischen Stufe mitgerissenen Schwebestoffe ebenfalls niedergeschlagen werden.

Das für die Praxis wohl in erster Linie zu berücksichtigende Fällungsmittel ist *Aluminiumsulfat*, da es, auf Äquivalenzbasis berechnet, bedeutend mehr leistet als dreiwertiges Eisen und zudem wesentlich billiger ist als zum Beispiel Ferrichlorid. Aus einem Versuch von THOMAS [23], der einen Vergleich beider Fällungsmittel gestattet, kann man entnehmen, dass zum Beispiel der Phosphatgehalt des geprüften Abwassers von anfänglich 36 mg PO_4^{-3} pro Liter mittels $350 \text{ mg Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ pro Liter bzw. $350 \text{ mg FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ pro Liter auf 8 mg PO_4^{-3} pro Liter gesenkt werden konnte. Auf Äquivalenzbasis berechnet, wurden also $28,4 \text{ mg Al}^{+3}$ pro Liter bzw. 73 mg Fe^{+3} pro Liter eingesetzt. Da bei uns zur Zeit das Aluminiumsulfat nur etwa 0,6mal soviel kostet wie Ferrichlorid (berechnet auf Äquivalenzbasis der Metallionen), so ergibt sich eine sehr grosse Preisdifferenz zugunsten des Aluminiums. Auch wenn man im Beispiel von THOMAS den Fe-Verbrauch auf die Hälfte vermindert, um der Verbesserung der Fe-Fällung durch die von ihm durchgeführte Belüftung des Fällungsgemisches Rechnung zu tragen, erweist sich die Aluminiumfällung preislich immer noch als beträchtlich vorteilhafter. Das billigste, bei uns zur Zeit zur Verfügung stehende Fällungsmittel wäre vermutlich allerdings das *Ferrosulfat*. Über seine Anwendungsweise und Wirksamkeit bei der P-Elimination fehlen aber noch die experimentellen Unterlagen.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass man mit *verhältnismässig geringen Aufwendungen an Fällungsmitteln* (zum Beispiel $20\text{--}30 \text{ mg Al}^{+3}$ pro Liter) das Problem der Phosphorelimination aus Abwässern auf technisch einfache Art lösen kann. Die P-Elimination stellt nicht ein Verfahrensproblem dar, sondern ist lediglich von finanziellen Erwägungen abhängig.

3. Stickstoffelimination mittels Denitrifikation

Unter Denitrifikation verstehen wir die mikrobielle Reduktion von NO_3^- und NO_2^- zu elementarem Stickstoff (N_2) oder Stickstoffoxydul (N_2O). Wir haben bereits in einer früheren Arbeit (WUHRMANN [30]) die

Frage diskutiert, ob die in biologischen Reinigungsanlagen auftretenden Stickstoffverluste eventuell durch bakterielle Denitrifikation hervorgerufen sein könnten (vgl. auch die Zusammenfassung bei VIEHL [25]). Nach unseren früheren Untersuchungen müssten diese Stickstoffverluste bis zu zwei Drittel der gesamten bei der biologischen Reinigung eliminierten N-Menge ausmachen (vgl. Tabelle 24 bei WUHRMANN [30]). Die Denitrifikation wurde besonders von amerikanischer Seite im Zusammenhang mit der sogenannten Blähschlambildung in Belebtschlammanlagen ausgiebig erörtert. Dass die Entstehung gasförmigen Stickstoffs bei der Abwasserreinigung unter gewissen Bedingungen tatsächlich in beträchtlichem Umfang stattfinden kann, geht aus diesen Berichten eindeutig hervor. Es fragt sich deshalb, ob eine technisch brauchbare Lösung zu finden ist, um diese Art des N-Verlustes bei der biologischen Abwasserreinigung so weit zu fördern, dass das Ziel einer weitgehenden Elimination des Stickstoffes aus einem Kläranlagenabfluss erreicht werden kann.

Gemäss der Definition der Denitrifikation ist zunächst die weitgehende Oxydation der N-Verbindungen in einem Abwasser zu Nitrat oder Nitrit als erstes Glied in der Eliminationskette zu erreichen. In der Abwassertechnik bestehen bereits viele Erfahrungen über die Bedingungen, unter welchen eine Nitrifizierung von Abflüssen erhalten werden kann. Wir möchten auf diesen Punkt nicht weiter eintreten, sondern nur hervorheben, dass als einer der entscheidenden Faktoren für die Nitratbildung in einer Belebtschlammanlage die Sauerstoffspannung im Belüftungsbecken zu betrachten ist. Dies ist durch die Physiologie der Nitrat- und Nitritbildner begründet, denn MEYERHOF [7] zeigte, dass die Oxydation von NH_4 zu NO_2 durch *Nitrosomonas* an verhältnismässig hohe Sauerstoffspannungen gebunden ist. Ferner wachsen mindestens einige der in biologischen Reinigungskörpern auftretenden Nitrifikanten in Zoogloenform (WINOGRADSKY und OMELIANSKY [26], WINOGRADSKY [27]), so dass ihre Sauerstoffversorgung noch zusätzlich erschwert wird.

Es ist bekannt, dass eine grosse Zahl von Bakterien Nitrate zu reduzieren vermag (vgl. Zusammenfassung bei FRY [2]), sei es, um den Stickstoff als NH_4 zu assimilieren oder um den Sauerstoff des NO_3 als finalen Wasserstoffakzeptor auszunützen. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass unter den Bakterien, die hauptsächlich als Eiweissersetzer bei der Abwasserreinigung eine Rolle spielen (Gattung *Pseudomonas*), offenbar besonders viele Typen zu finden sind, welche die zur Denitrifikation notwendigen Fermente besitzen. SAWYER und BRADNEY [18] fanden zwischen 100000 und einer Million denitrifizierende Bakterien pro Kubikzentimeter

Belebtschlamm, Zahlen, die nach unseren Beobachtungen eher zu niedrig sind. Der genaue Verlauf der Bildung von N_2 durch Bakterien ist noch nicht abgeklärt. Möglicherweise sind verschiedene Varianten, je nach Bakterienart, zu erwarten (ALLEN und VAN NIEL [1]; VERHOEVEN [24]; KORSAKOVA [5]). Die bisherigen Vorschläge, die experimentell aber noch nicht vollständig bewiesen sind, können in folgendem Schema nach FRY [2] zusammengefasst werden:

Der erste Schritt der Reduktion von Nitrat scheint bei allen Organismen zunächst zu Nitrit zu führen. Mindestens einige der Reaktionen in der Denitrifikationskette werden von Fermenten gesteuert, die sauerstoffempfindlich sind (SACHS und BARKER [17]). Die Reduktion von NO_3 und NO_2 verläuft deshalb nur unter *anaeroben* Bedingungen oder bei extrem niedrigen Sauerstoffspannungen.

Die Reduktion von 2 Mol NO_3^- zu N_2 erfordert theoretisch 6 Mol Wasserstoff zur Bindung des Nitrat-Sauerstoffs. Hier liegt das massgebende Problem der N-Elimination aus Abwasser, und zwar deshalb, weil in der ersten Gärungsphase, in welcher wir die N-Verbindungen mikrobiologisch zu NO_3 oxydieren müssen, der allergrösste Teil der verwertbaren Wasserstoffdonatoren im Rohwasser veratmet oder assimiliert wird. Eine Reduktion des gebildeten NO_3 könnte dann (nach Schaffung anaerober Bedingungen) nur noch mit Hilfe von Assimilaten, die als Reservestoffe in den Bakterien niedergelegt sind, erfolgen. Hochbelastete Schlämme, die durch eine starke endogene Atmung gekennzeichnet sind (WUHRMANN [31]), wären demnach für eine Denitrifikation besonders geeignet. Es ist aber heute noch nicht bekannt, ob sich die Bedingungen für eine weitgehende Nitrifikation mit der Forderung zum Aufbau von Schlamm, der reich an mobilisierbaren Wasserstoffdonatoren ist, vereinigen lässt. Unsere bisherigen experimentellen Untersuchungen über die zweckentsprechenden Betriebsbedingungen von Belebtschlammmanlagen zum Erreichen dieses Zieles stecken leider noch in den Anfängen.

Als weitere Möglichkeit könnte man natürlich wie im Laboratorium zum Beispiel Zucker oder Laktat als H-Donatoren zu einem nitrifizierten Belebtschlamm-Abwasser-Gemisch zusetzen und würde damit prompt eine Entbindung von N_2 auslösen. Praktisch kommt ein solches Verfahren nicht in Frage, und wir haben nach H-Donatoren zu suchen, die auf der Kläranlage zur Verfügung stehen und von der denitrifizierenden Flora auch ausgenutzt werden können. Zunächst ist es naheliegend, an die Verwendung von vorgeklärtem Abwasser zu denken, obschon theoretisch noch andere Möglichkeiten vorhanden sind. Man gelangt dann zu einem *zweistufigen* Betrieb einer Anlage, wobei jeder Stufe Rohwasser zufließt (vgl. Schema II in Tabelle 9). Die N-Verbindungen des Zuflusses zur ersten Stufe führt man möglichst vollständig in Nitrate über (intensive Belüftung). In der zweiten Stufe wird das Belebtschlammgemisch nicht mehr belüftet, sondern es soll im Gegenteil möglichst rasch der aus der ersten Stufe mitgeschleppte Sauerstoff veratmet werden, um alsdann mit Hilfe der zweiten Portion von Rohwasser die Nitrate reduzieren zu können. Bei dieser Anordnung ist es natürlich ausgeschlossen, die Stickstoffmenge, welche in der zweiten Rohwasserportion enthalten ist, in grösserem Umfang zu eliminieren, als dies durch Inkarnation erfolgen kann, so dass der Gesamtwirkungsgrad der Anlagekombination ebenfalls zum vorneherein einer Beschränkung unterworfen ist. Immerhin gelangt man mit dieser Anordnung, der noch eine Al-Fällung zur Elimination des Phosphors nachgeschaltet werden kann, doch zu beträchtlichen Konzentrationsvermindierungen des N und P, wie dies aus Tabelle 9 eindeutig hervorgeht²⁾. Die in dieser Tabelle verwerteten Beobachtungen haben vorläufig noch durchaus provisorischen Charakter und sollen zunächst nur als Beispiel für ein mögliches Arbeitsprinzip gewertet werden. Systematische Versuche über die günstigsten Bedingungen in betriebstechnischer Hinsicht (speziell über die Belastungen, die den beiden Gärungsstufen für einen optimalen Wirkungsgrad der Denitrifikation zugemutet werden können) stehen noch aus. In der Anordnung gemäss Tabelle 9, II, verhielt sich die Raumbelastung von Belüftungsbecken und Denitrifikationsbecken wie 1:2. Die Ziffern in Tabelle 9 zeigen, dass auf dem Wege einer *gelenkten Denitrifikation eine Elimination des Stickstoffs in weit höherem Masse erreicht werden kann, als dies mit der gewöhnlichen, einstufigen Betriebsweise biologischer Reinkörper möglich ist.*

²⁾ Wir möchten an dieser Stelle unseren Mitarbeitern, den Herren Dr. F. v. BEUST und W. ANDERES, für die Überwachung der Versuchsanlage und die analytischen Arbeiten unseren besten Dank aussprechen.

Tabelle 9

Elimination von N und P mittels Denitrifikation und Al^{+3} -Fällung
Tagesmittelwerte von 6 Wochen Durchflussbetrieb

	I				II

	RW mg/l	Abfluss mg/l	Elimination mg/l	%	RW mg/l	Abfluss mg/l	Elimination mg/l	%
Gesamt-N	31,8	19,4	12,4	37	28,4	10,9	17,5	62
Gesamt-P	2,51	1,34	1,17	47	2,35	0,21	2,14	91

BB Belüftungsbecken; $R_h = 10 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{Tag}$.
 DB Denitrifikationsbecken.
 ⦿ Nachklärbecken.

4. Zusammenfassung

1. Die Elimination der Pflanzennährelemente N und P aus Abwasser durch «Inkarnation» in Organismensubstanz (Belebtschlamm oder Tropfkörperschlamm) ist wegen des kleinen C:N- bzw. C:P-Verhältnisses bei den meisten Abwässern nur in ganz beschränktem Umfang möglich. Eine Ausnahme bilden kohlenhydratreiche, industrielle Abwässer.
2. Die «Inkarnation» von N und P in autotrophe, höhere Wasserpflanzen oder Algen ist als aussichtslos zu betrachten, da die hierfür benötigten Teichflächen oder künstlichen Zuchtbehälter untragbare Dimensionen annehmen und ohne künstliche Hilfsmittel (Belichtung!) zudem nur saisonmässig wirksam wären.
3. Die P-Elimination mittels Fällung eines vorgereinigten Abwassers mit Fe^{+3} oder Al^{+3} ist weitgehend möglich. Die Al^{+3} -Fällung ist wesentlich wirtschaftlicher. Technische Schwierigkeiten des Verfahrens bestehen nicht. Seine praktische Anwendung ist ein finanzielles Problem.
4. Die N-Elimination ist durch gelenkte, mikrobielle Denitrifikation möglich. In einer ersten Reinigungsstufe wird eine weitgehende Nitrifizie-

rung der N-Verbindungen des Rohwassers vorgenommen (intensive Belüftung) und sodann in einer zweiten Stufe unter anaeroben Bedingungen, zum Beispiel mit Zuhilfenahme von ungereinigtem Abwasser als H-Donator, eine Denitrifikation der gebildeten Nitrate veranlasst.

RÉSUMÉ

- 1° L'élimination dans les eaux usées des éléments nutritifs pour plantes, N et P, par «incarnation» en substance d'organismes (boue activée ou boue de lits bactériens) n'est possible qu'en une mesure limitée dans la plupart des eaux usées, à cause du faible quotient C:N, respectivement C:P. Les eaux usées industrielles riches en hydrates de carbone font exception.
- 2° L'«incarnation» d'azote et de phosphore dans des plantes aquatiques supérieures autotrophes ou des algues est à considérer comme irréalisable, vu que les superficies d'étang ou de bassins de cultures artificielles, nécessaires à cette fin, seraient démesurées; de plus, il faudrait les éclairer artificiellement, sinon leur rendement varierait avec les saisons.
- 3° On peut éliminer un taux élevé de phosphore en précipitant l'eau usée, épurée au préalable, par Fe^{+3} ou Al^{+3} . La précipitation au Al^{+3} est cependant la méthode la plus économique. Le procédé n'offre pas de difficultés techniques. Son application pratique est un problème d'ordre financier.
- 4° L'élimination de l'azote est possible au moyen d'une dénitrification microbienne dirigée. Dans une première étape d'épuration, on procède à une nitrification poussée des composés d'azote dans l'eau brute (aération intense); dans une seconde étape, en régime anaérobie, utilisant par exemple de l'eau usée non épurée comme donateur d'hydrogène, on procède à la dénitrification des nitrates présents.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ALLEN, M. B., und C. B. VAN NIEL, J. Bact. 64, 397 (1952).
- [2] FRY, B. A., *The Nitrogen Metabolism of Microorganisms* (Methuen & Co., London 1955).
- [3] GMELIN, x., *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl. (1934), Teil B.
- [4] KNOLL, F., *Fünfzig Jahre Berliner Stadtentwässerung* (Berlin 1928), S. 488.
- [5] KORSAKOVA, M. P., Bull. Acad. Sci. USSR Ser. 6, 1221 (1927).
- [6] LEA, W. L., G. A. ROHLICH und W. J. KATZ, Sewage industr. Wastes 26, 261 (1954).
- [7] MEYERHOF, O., Pflüg. Arch. ges. Physiol. 166, 240 (1917).
- [8] MYERS, J., J. N. PHILLIPS und R. GRAHAM, Plant Physiol. 26, 539 (1951).
- [9] OSWALD, W. J., H. B. GOTTAAS, H. F. LUDWIG und V. LYNCH, Sewage industr. Wastes 25, 26 (1953).
- [10] OWEN, R., Sewage industr. Wastes 25, 548 (1953).

- [11] PENFOUND, W. T., *Limnol. Oceanogr.* 1, 92 (1956).
- [12] POTTER, J. R., *Bacterial Chemistry and Physiology* (Wiley, New York 1947).
- [13] RICHARDS, E. H., und M. G. WEEKS, *J. Soc. chem. Ind.* 40 R, 252 (1921).
- [14] RICKETT, H. W., *Trans. Wisc. Acad. Sci. Arts Lett.* 20, 501 (1921).
- [15] RUDOLFS, W., *Sewage Wks. J.* 19, 43 (1947).
- [16] RUDOLFS, W., *Sewage Wks. J.* 19, 178 (1947).
- [17] SACHS, L. E., und H. A. BARKER, *J. Bact.* 58, 11 (1949).
- [18] SAWYER, C. N., und L. BRADNEY, *Sewage Wks. J.* 17, 1191 (1945).
- [19] SAWYER, C. N., *J. New Engl. Wat. Wks. Ass.* 61, 109 (1947).
- [20] SCHUETTE, H. A., und A. E. HOFFMANN, *Trans. Wisc. Acad. Sci. Arts Lett.* 20, 529 (1921).
- [21] SEIDELL, A., *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, Bd. 1 (v. Norstrand Comp., New York 1940), S. 536.
- [22] SEISER, A., *Gesundheitsing.* 51, 273 (1928).
- [23] THOMAS, E., *Monatsbull. schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm.* 35, 271 (1955).
- [24] VERHOEVEN, W., *Dissertation* (Delft 1952).
- [25] VIEHL, K., *Gesundheitsing.* 70, 365 (1949).
- [26] WINOGRADSKY, S., und V. OMELIANSKY, *Zbl. Bakt.* [III] 5, 329, 377, 429 (1899).
- [27] WINOGRADSKY, H., *Ann. Inst. Pasteur* 76, 35 (1949).
- [28] WUHRMANN, K., *Gesundheitsing.* 72, 253 (1951).
- [29] WUHRMANN, K., *Bull. Centre belge Etude Docum. Eaux*, N° 15 (1952).
- [30] WUHRMANN, K., *Schweiz. Z. Hydrol.* 15, 1 (1953).
- [31] WUHRMANN, K., *Proc. Sympos. activated Sludge*, New York 1955 (Reinhold Publ. Comp., New York 1956).
- [32] ZEHENDER, F., *Schweiz. Z. Hydrol.* 10, 4 (1948).
- [33] ZHAROVSKII, F. G., *Trudy Komiss. Anal. Khim. Akad. Nauk. SSSR* 3, 101 (1951), vgl. *Chem. Abstr.* 25741 (1953).