Sonderabdruck aus
SCHWEIZERISCHE ZEITSCHRIFT FÜR HYDROLOGIE
BIRKHÄUSER VERLAG BASEL
Vol. XXVI 1964 Fasc. 2

Stickstoff- und Phosphorelimination Ergebnisse von Versuchen im technischen Maßstab

Von K. WUHRMANN, EAWAG, Zürich

1. Zielsetzung für die Elimination von Nährstoffen aus Abwässern

Im Fortbildungskurs 1957 haben wir das Thema der Nährstoffelimination aus Abwässern bereits zur Diskussion gestellt. Wir verweisen auf jenen Bericht [28], in welchem alle einigermaßen in Frage kommenden Lösungen und auch die Literatur bis zu jenem Datum berücksichtigt wurden. Im gegenwärtigen Zeitpunkt können wir einen beachtlichen Fortschritt gegenüber dieser früheren Untersuchung feststellen, da wir nun mit grosser Sicherheit sagen können, welche Methoden für die P- und N-Elimination anwendbar sind. Ferner kann man heute auch präzise Angaben über die einschlägige Verfahrenstechnik machen. Für den weiteren Fortschritt ist es zudem wichtig, dass wir jetzt die noch nicht befriedigend gelösten Einzelfragen bei den verschiedenen Prozessen ziemlich genau kennen.

Wir möchten einleitend die Zielsetzung für die Entfernung von Nährstoffen aus den Abwässern klarstellen. Da man wohl in den meisten Fällen die Nährstoffelimination zum Schutz von Seen (d.h. grossen, stehenden Wassermassen) anwenden möchte, ist die Tatsache zu berücksichtigen, dass es ausschliesslich darauf ankommt, die absolute Menge von Nährstoffen (gemessen als kg/Jahr), die in das Wasserbecken gelangen, um den höchstmöglichen Betrag zu vermindern. In welcher Verdünnung die Nährstoffe dem See zugeführt werden, ist nämlich innerhalb des Bereiches der hydraulischen Gegebenheiten («Durchflusszeit») ganz unwesentlich. Im weitern hat man zu berücksichtigen, dass mit den natürlichen Zuflüssen – sogar wenn sie kein Abwasser aufnehmen – erhebliche Quantitäten von Pflanzennährstoffen verfrachtet werden, welche aus dem Boden im Einzugsgebiet ausgeschwemmt sind. Die Proportion zwischen direkter, abwasserbedingter Düngstoffzufuhr und natürlicher Zufuhr mit den Seezuflüssen

(inkl. Ausschwemmung von Nährstoffen aus landwirtschaftlich genutzten Flächen) ist örtlich stark verschieden. Messungsergebnisse aus dem Einzugsgebiet von schweizerischen Seen gibt AMBÜHL [1]. Summarisch betrachtet findet man, dass in ausgesprochen dichtbesiedelten Seegebieten beispielsweise höchstens rd. 50% des Phosphorzuflusses aus Abwässern stammt und gegebenenfalls mittels künstlicher Massnahmen von den Seen ferngehalten werden könnte. Die Schlussfolgerungen, die man aus den heutigen Kenntnissen ziehen muss, führen eindeutig zur Forderung: Wenn schon versucht werden soll, die human bedingte Eutrophie eines Sees zu verhindern, bzw. rückgängig zu machen, dann werden nur drastische Massnahmen Aussicht auf Erfolg bieten. In quantitativer Hinsicht heisst dies, dass die Zufuhr von Nährelementen auf jene Menge (in kg/Jahr) zurückgeführt werden sollte, die aus dem Einzugsgebiet ohne menschlichen Einfluss unvermeidlicherweise zufliesst. Dann könnte die Geschwindigkeit der Altersentwicklung eines Gewässers auf ihr « natürliches » Mass zurückversetzt werden. Diese Forderung besagt praktisch, dass die Abwässer mit gleicher Zusammensetzung bezüglich Düngestoffen in die Vorflut zurückgegeben werden müssten, wie sie das für die Wasserversorgung entnommene Wasser aufwies. Unbeeinflusste Oberflächengewässer in den Voralpen und in Mittellandregionen führen Stickstoffverbindungen und Phosphorverbindungen im Konzentrationsbereich von rd. 0,5–2 mg N/l, bzw. 0,005–0,05 mg P/l. Nach unserer Meinung sind die zu treffenden Vorkehren für die Nährstoffelimination an diesen Grössenordnungen zu messen, wenn wir wirklich etwas erreichen wollen.

Wir haben uns auf Grund der Erfahrung bezüglich des « technisch Möglichen » das Ziel gesetzt, die Methoden für die Elimination von P und N, die wir heute sicher beherrschen und deren Kostenfolge genau überblickt wird, hinsichtlich ihrer praktischen Durchführbarkeit und ihrer Leistung im Dauerbetrieb zu prüfen. Berücksichtigungswerte Eliminationsverfahren müssen nach unserer Auffassung drei Bedingungen erfüllen:

- Ihre theoretisch mögliche, maximale Leistung muss so gross sein, dass die Konzentration der Endabflüsse unabhängig von der Anfangs-P- und N-Konzentration in den wünschbaren Bereich von beispielsweise 2–4 mg Gesamt-N/l, bzw. 0,05–0,5 mg Gesamt-P/l fällt.
- Die Verfahrenstechnik muss so einfach und übersichtlich sein, dass trotz der unvermeidlichen Streuungen eines praktischen Betriebes die Leistungsschwankungen möglichst klein bleiben oder, mit andern Worten, Überschreitungen der geforderten Endkonzentrationen selten und nur in geringem Umfange vorkommen.

– Die Jahreskosten der Verfahren (Kapitalkosten + Unterhalt + effektive Betriebskosten) sollten tragbar sein. Als tragbar bezeichnen wir beispielsweise eine Erhöhung der Jahreskosten für die biologische Reinigung der Abwässer um 30–50%.

Bei der Diskussion der Zielsetzungen sind wir bisher von der Voraussetzung ausgegangen, dass es sich in erster Linie um die Elimination von Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus den Abwässern handelt. Es ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass wir heute noch nicht wissen, ob wir damit den Anforderungen in jedem Falle genügen. Die Vermutung ist zwar berechtigt, dass weitere, physiologisch unentbehrliche Elemente für Primärproduzenten in den meisten Gewässern natürlicherweise in Konzentrationen vorkommen, die nicht wachstumsbegrenzend sind. Völlige Gewissheit über diesen Punkt besitzen wir aber nicht. Wir werden uns trotz dieser Unsicherheit nachstehend nur mit dem Problem der Entfernung von P- und N-Verbindungen aus den Abwässern beschäftigen.

2. Die Elimination des Stickstoffs

In vorgeklärtem Abwasser liegen die N-Verbindungen in folgender Form vor: als anorganische Ionen (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) und in organischer Bindung (sowohl in gelöster als auch partikulärer Form). Mit dem Durchlaufen einer biologischen Reinigungsstufe verschieben sich die ursprünglichen Anteile der einzelnen Bindungsformen in erheblichem Umfange, und zwar in Abhängigkeit der in der biologischen Stufe verwendeten Betriebsbedingungen.

Man gelangt mit Hilfe der konventionellen, biologischen Reinigungsverfahren (Tropfkörper- oder Belebtschlammssystem) bei Abwässern vorwiegend städtischen Charakters bestenfalls zu einer Verminderung des Gesamt-N-Gehaltes von rd. 45–50%, bezogen auf vorgeklärtes Abwasser. Die biochemische Begründung für diese Tatsache haben wir bereits früher [28] dargestellt. Auch die Behandlung von rohem oder biologisch gereinigtem Abwasser in Teichen oder in künstlichen Algenkulturen, mit dem Ziel einer Inkorporation des N in Organismen, ergibt erwartungsgemäss ganz ungenügende Resultate (vgl. die ausführliche Diskussion [28, 30]).

Unter Berücksichtigung der im ersten Abschnitt aufgestellten 3 Forderungen kommen nach heutigen Kenntnissen nur folgende Wege in Frage, um mit einigermassen befriedigenden Aussichten die notwendige untere Grenzkonzentration (Endabfluss z.B. ≤ 5 mg Gesamt-N/l) zu erreichen:

chemisch-physikalische Methoden

a) Adsorption an Ionenaustauschern und an Adsorptionsmitteln für organische N-Verbindungen. Dieser Weg erwies sich als wirtschaftlich untragbar [17].

b) Überführung des gesamten N des Rohwassers in NH_4^+ und Ausblasen des NH_4^+ in Form von NH_3 bei $\text{pH} > 9$ mit Luft. KUHN [9] hat nachgewiesen, dass die benötigten Luftmengen diese Methode ebenfalls praktisch ausschliessen, abgesehen davon, dass unter Umständen erhebliche Anteile des Rohwasser-N im Endabfluss einer biologischen Stufe nicht als NH_4^+ auftreten (vgl. Abb. 1).

Abbildung 1

Prozentuale Verschiebung der Anteile der Stickstoffkomponenten im Abfluss einer Belebtschlammanlage (Gesamt-N im Anlagenzufluss = 100%) in Funktion des reziproken Wertes der Schlammbelastung mit BSB_5 . Sommerversuche des Faktorenvorsuchs.

N-Elimination mittels mikrobieller Denitrifikation

Wir haben unsere Bemühungen ganz auf diese Verfahrensidee konzentriert, da sie wegen ihrer Einfachheit und vor allem auch aus theoretischen Gründen das gesteckte Ziel am ehesten zu erreichen gestattet.

2.1 Grundlagen der N-Elimination mittels mikrobieller Denitrifikation

Das Verfahrensprinzip ist äusserst einfach: es ist schon lange bekannt, dass der Belebtschlamm einer Anlage zur Reinigung häuslichen Abwassers eine grosse Zahl von fakultativ aeroben Bakterien enthält. Viele dieser Arten erhalten bei Abwesenheit von Luftsauerstoff ihren Energiestoffwechsel dadurch aufrecht, dass sie als Elektronenakzeptoren in der Atmungskette NO_3^- oder NO_2^- verwenden. Die Reduktion dieser beiden N-Oxyde erfolgt dabei bis zum N_2 und in kleinem Umfange auch zu N_2O . Unter geeigneten Bedingungen vollzieht sich die Reduktion mit grosser Geschwindigkeit und ist bei den in einem Abwasser zu erwartenden Nitrit- und Nitratkonzentrationen annähernd quantitativ. Führt man deshalb die biologische Stufe der Abwasserreinigung bis zur vollständigen Oxydation aller N-Verbindungen zu NO_3^- und unterwirft nachher das Belebtschlamm-Abwassergemisch geeigneten Reduktionsbedingungen, so kann theoretisch aller Stickstoff aus dem Abwasser in Gasform als N_2 oder N_2O entweichen. Dieser zweistufige Arbeitsgang hat noch den Vorteil, dass nach allen bisherigen Erfahrungen die Nitrifikation in einer biologischen Reinigungsstufe automatisch einen sehr weitgehenden, oxydativen Abbau der organischen Inhaltsstoffe – die organischen N-Verbindungen eingeschlossen – mit sich bringt.

Die beiden hintereinanderfolgenden, mikrobiellen Prozesse, die bezüglich ihrer Betriebsbedingungen allerdings ganz entgegengesetzte Ansprüche stellen, können ohne besondere Schwierigkeiten in einem kontinuierlichen Prozess miteinander verbunden werden, wie dies gleich zu zeigen sein wird. Vorher müssen wir jedoch auf die einzelnen Verfahrensstufen kurz eingehen.

2.1.1 Nitrifikation beim Belebtschlammverfahren. Im Hinblick auf die grundlegende Arbeit von DOWNING, PAINTER und KNOWLES [5] und das Referat von DOWNING und HOPWOOD [6] können wir uns zum Problem der NH_4^+ -Oxydation durch nitrifizierende Bakterien in einem Belebtschlamm-system kurz fassen. Wie aus den Untersuchungen dieser Autoren hervorgeht, ist die Nitrifikation – im Gegensatz zu den früheren Auffassungen – viel weniger eine Frage der speziellen physiologischen Ansprüche der autotro-

phen Nitrit- und Nitratbildner als eine Frage der relativen Wachstumsgeschwindigkeit dieser Organismen im Belebtschlamm (gemessen an der Wachstumsgeschwindigkeit der andern Bakterien). Man glaubte bisher immer, dass für die Nitrifikation besonders hohe Sauerstoffgehalte im Milieu notwendig seien (auf Grund der Untersuchungen von MEYERHOF [14]), und dass eventuell die organischen Inhaltsstoffe im Abwasser das Wachstum hemmen würden. Beide Einschränkungen sind nur in sehr geringem Ausmasse oder überhaupt nicht gültig. Eine typische physiologische Eigenschaft der Nitrifikanten, nämlich ihre relativ hohen Temperaturansprüche, macht sich in der Mischbiozönose des Belebtschlammes allerdings stark bemerkbar. Die bisher untersuchten Stämme von nitrifizierenden Bakterien weisen ein Temperaturoptimum bei $t \approx 25-28^\circ\text{C}$ auf. Den ungefähren Abfall ihrer Wachstumsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur in einem Belebtschlammssystem haben DOWNING und HOPWOOD in ihrer Formel 5 beziffert. Unsere früheren Ausführungen (WUHRMANN [27]) haben nun gezeigt, dass die Bildung von Überschußschlamm in einer Belebtschlammanlage mit sinkender Temperatur deutlich zunimmt. Dies bedeutet, dass sich mit abnehmender Temperatur im Belüftungsbecken eine zunehmende Diskrepanz der entscheidenden Faktoren für den Aufbau einer nitrifizierenden Flora ergibt: bei einer gleichbleibenden Anlagenbelastung vermindert sich das Verhältnis Schlammkonzentration: Überschußschlamm $x_1/R_h \cdot x_2$ ¹⁾ und gleichzeitig nimmt noch die Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten ab. Bei konstanten Belastungsverhältnissen nähert man sich also mit sinkender Temperatur dem Auswaschungspunkt für die Nitrifikanten immer mehr, sofern man nicht rechtzeitig für eine entsprechende Veränderung der Proportion $x_1/R_h \cdot x_2$ sorgt. Wir haben auf diesen Punkt hier besonders hingewiesen, weil das nachstehende Betriebsbeispiel eine schöne Illustration dazu bringt.

Ohne auf weitere Einzelheiten einzutreten, möchten wir zur weiteren Ergänzung der Ausführungen von DOWNING und HOPWOOD und als Grundlage für die Diskussion in diesem Referat auf die Bedingungen für die Nitrifikation hinweisen, die wir bei unserem Faktorenversuch festgestellt haben (WUHRMANN [27]). In Abb. 1 ist für die Versuche bei $t > 13^\circ\text{C}$ die prozentuale Veränderung der Konzentration der gelösten N-Verbindungen in den Anlagenabflüssen in Funktion der Schlammbelastung (berechnet aus BSB_5) aufgetragen. Man erkennt sofort, dass nahezu unabhängig

¹⁾ x_1 Schlammkonzentration im Belüftungsbecken [kg/m^3]

x_2 Überschußschlamm [kg/m^3 Abwasser]

R_h Hydraulische Raumbelastung des Belüftungsbeckens [$\text{m}^3/\text{m}^3_{\text{BB}} \cdot \text{Tag}$]

von der Sauerstoffspannung, die Nitrifikation bei Schlammbelastungen von etwa $1 \text{ kg BSB}_5/\text{kg TS} \cdot \text{Tag}$ fast quantitativ eintrat. Es ist nun von besonderem Interesse, festzustellen, dass dieser Punkt bei Temperaturen von $t < 11^\circ\text{C}$ sich nach Schlammbelastungen $< 0,3 \text{ kg BSB}_5/\text{kg TS} \cdot \text{Tag}$ verschiebt. In Abb. 2 haben wir die prozentuale Verteilung von NH_4^+ , bzw.

Abbildung 2

Prozentuale Verteilung der anorganischen N-Komponenten (Mittelwerte) in den Abflüssen der Belebtschlammanlagen des Faktorenversuchs. Gesamtanorganischer N = 100%. Sommerversuche ($t = 14-17^\circ\text{C}$, Mittelwert = $16,3^\circ\text{C}$).

NO_2^- und NO_3^- in den Anlagenabflüssen nochmals übersichtlich zusammengestellt (Länge der Felder = 100% = Summe aller anorganischen N-Verbindungen). Die analoge Darstellung für die Winterversuche zeigt nur eine NO_3^- -Bildung in den Feldern von $R_h \approx 10 \text{ m}^3 \text{ pro m}^3 \cdot \text{Tag}$ bei 6000 mg Schlamm im Belüftungsbecken.

Zusammenfassend ergibt sich also, dass wir heute rechnerisch in der Lage sind, die Bedingungen bei einer bestimmten Abwasserqualität ungefähr festzulegen, unter denen eine Nitrifikation erzielt wird. Im übrigen verweisen wir auf die ausführliche Darstellung der Stickstoffumsetzungen in Belebtschlammanlagen, die wir später in einer besonderen Arbeit geben werden.

2.12 Denitrifikation im Belebtschlamm. Der biochemische Mechanismus für die respiratorische Reduktion von NO_2^- und NO_3^- , der zu elementarem Stickstoff (N_2) oder zu Lachgas (N_2O) führt, ist noch nicht in allen Einzelheiten bekannt. An dieser Stelle interessieren uns aber in erster Linie einige ökologische Voraussetzungen, die in einem Belebtschlammssystem erfüllt sein müssen, um diese Reduktionskette ablaufen zu lassen. Wir haben uns

zu diesem Problem schon früher geäußert (WUHRMANN [29, 30], MECHSNER und WUHRMANN [13]). Es sind im wesentlichen zwei Fragen zu beantworten, um die praktische Durchführbarkeit der Denitrifikation zu beurteilen:

a) Sind in einem Belebtschlamm genügend grosse Mengen von Bakterien vorhanden, um die Reduktion von NO_3^- und NO_2^- mit annehmbarer Geschwindigkeit durchführen zu können? Besitzen sie genügend Reservestoffe, die als Wasserstoffdonatoren mobilisiert werden können, um die im Belüftungsbecken gebildete Menge von NO_2^- und NO_3^- zu reduzieren?

b) Welche speziellen Bedingungen sind für die Denitrifikation einzuhalten, insbesondere was die Sauerstoffspannung anbetrifft?

Zu a) Wir haben seit mehreren Jahren Belebtschlämme verschiedener Genese auf ihre Fähigkeit zur Denitrifikation geprüft und kamen immer zum selben Ergebnis: Schlämme, die sich in städtischem Abwasser entwickeln, reduzieren unter anaeroben Bedingungen NO_2^- und NO_3^- bemerkenswert schnell. Die Reduktionsgeschwindigkeiten schwanken natürlich je nach Bedingungen und den Schlammeigenschaften erheblich, sind aber für praktische Zwecke durchaus annehmbar. Abb. 3 zeigt den Verlauf der N_2 -Entwicklung von 3 verschiedenen Belebtschlammtypen unter optimalen Reduktionsbedingungen, wie z. B. nach Zusatz von Glukose als H-Donator.

Abbildung 3

Denitrifikation von NO_3^- durch Belebtschlämme aus Anlagen mit verschiedener Schlammbelastung. Glukose als H-Donator. Mikromanometrische Messung, $t = 25^\circ\text{C}$. I, II hochbelastete Schlämme aus nichtnitrifizierenden Anlagen, III niedrig belasteter Schlamm aus nitrifizierender Anlage. Aus WUHRMANN [29].

Dieses Experiment gibt einen deutlichen Hinweis dafür, dass Schlämme aus niedrig belasteten Anlagen (also z.B. aus einer nitrifizierenden Belebtschlammstufe) erwartungsgemäss deutlich langsamer reagieren als hochbelastete Schlämme. Diese Differenz fällt aber verfahrenstechnisch nicht entscheidend ins Gewicht. Die wichtigste Feststellung, die sich aus unsern eingehenden Untersuchungen ergibt, ist jedoch die Tatsache, dass alle bisher geprüften Schlämme, unabhängig von der Belüftungszeit, bzw. Schlammbelastung im Belüftungsbecken, ohne jeden Zusatz eines Atmungs-substrates in der Lage sind, die normalerweise zu erwartenden Mengen von NO_3^- und NO_2^- im gereinigten Abwasser mit befriedigender Geschwindigkeit zu reduzieren.

Zu b) Die Denitrifikation wird im allgemeinen als streng anaerober Prozess aufgefasst, wobei allerdings in der Literatur (vgl. Sammelreferate von TANIGUCHI [23] und NASON [15]) sowie auch in unseren eigenen Untersuchungen (MECHSNER und WUHRMANN [13]) nicht geringe Widersprüche auftreten. Inzwischen konnten wir diese gegensätzlichen Beobachtungen mindestens teilweise aufklären. Es zeigte sich nämlich, dass eine enge Wechselbeziehung zwischen dem pH-Wert des Milieus und dem Einfluss der O-Spannung auf die Denitrifikationsgeschwindigkeit besteht (WUHRMANN und MECHSNER [26]). Bei allen bisher geprüften Stämmen von denitrifizierenden Bakterien nimmt die Sauerstoffempfindlichkeit der NO_2^- - und NO_3^- -Reduktion stark ab, sobald die Organismen in schwach saure Medien versetzt werden. Umgekehrt erwies sich bei allen Stämmen, dass im pH-Bereich ≥ 7 die Denitrifikation schon von Spuren von Sauerstoff total gehemmt wird. Ein besonders illustratives Beispiel ist in Abb. 4 dargestellt. Das untersuchte Spirillum reduziert bei vollständig aeroben Bedingungen NO_2^- , sobald der pH-Wert des Milieus unter etwa 6,2 sinkt. Die Geschwindigkeit der Reduktion ist unter diesen Umständen nicht ganz so gross wie unter streng anaeroben Verhältnissen bei $\text{pH} \leq 6,7$. Da in Belebtschlammanlagen der pH-Wert selten unter pH 7 liegen wird, ergibt sich die Schlussfolgerung, dass eine Denitrifikation unter Betriebsbedingungen offensichtlich an streng anaerobe Verhältnisse gebunden sein wird. Diese Tatsache ist glücklicherweise für die praktische Durchführung eines kontinuierlichen Prozesses keineswegs kritisch, da die Atmungsintensität von Belebtschlamm gross genug ist, um bei den Schlammkonzentrationen, die normalerweise in einer nitrifizierenden Anlage gehalten werden müssen, den Sauerstoff im Schlammgemisch in kurzer Zeit aufzuzehren, wenn der Schlamm aus einem Belüftungs- in ein unbelüftetes Denitrifikationsbecken übergeführt wird.

Abbildung 4

Abhängigkeit der Denitrifikationsgeschwindigkeit durch *Spirillum (virginianum)* in Abhängigkeit des pH-Wertes des Milieus. Links: Versuche unter streng anaeroben Bedingungen (N-Atmosphäre, Stickstoff nach Reinigung über glühendem Kupferkontakt). Rechts: aerobe Bedingungen, Luft in der Gasphase, Substrat = Nitrit, H-Donator = Laktat. Abnahme der Nitritkonzentration im Milieu in Funktion der Zeit.

Zusammenfassend ergeben diese Untersuchungen also, dass für die Denitrifikation eines voll nitrifizierten Abwassers das Belebtschlammabwassergemisch lediglich während angemessener Zeit ohne Belüftung gehalten werden muss, um eine vollständige Reduktion des NO₂⁻ und NO₃⁻ zu erreichen. Irgendwelche Zusätze von H-Donatoren oder besondere Massnahmen zur Kontrolle der Sauerstoffspannung sind dazu nicht notwendig. Insbesondere erübrigen sich die komplizierten Fließschemata und Kontrollorgane, die BRINGMANN [3] mehrfach vorgeschlagen hat (ohne übrigens ausreichende Zahlenangaben über die Betriebsdaten und erreichten Leistungen seiner Versuchsanlage zu geben).

2.13 *Ergebnisse eines Denitrifikationsversuches im technischen Maßstab.* Auf Grund der Laboratoriumsversuche haben wir in unserer Versuchsanlage in den Jahren 1960–1963 mehrere Experimente im technischen Maßstab vorgenommen, um die theoretischen Überlegungen zu prüfen und praktische Erfahrungen für die Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zu

sammeln. Das Fließschema war einheitlich immer dasselbe: der Abfluss aus dem Belüftungsbecken wurde in ein Becken geleitet, das nur mit einem langsam laufenden Rührwerk versehen war (zur Verhinderung der Schlamm-sedimentation) und gelangte erst dann in üblicher Weise in das Nachklär-becken, aus welchem der Rücklaufschlamm wieder zurück ins Belüftungs-becken gefördert wurde (Abb. 5).

Abbildung 5

Schema der technischen Versuchsanlage zur N-Elimination, BB_2 : Belüftungsbecken 2, BB_3 und BB_4 : Belüftungsbecken 3 und 4 (ausgerüstet mit Rührwerk anstelle der Belüftungsbürsten) in unserer Versuchsanlage Tüffenwies. Nähere Beschreibung der Versuchseinheiten, vgl. WUHRMANN [28].

Das Ergebnis eines früheren Versuches haben wir bereits dargestellt (WUHRMANN [30]). Wir geben nun im nachfolgenden die Resultate des letzten Experiments bekannt, das während eines Jahres unter gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt wurde, und bei welchem wir absichtlich nur das absolute Minimum an Wartung aufwendeten, um zu sehen, wie sich eine solche Anlage im Dauerbetrieb verhält. Die effektiven Betriebsbedingungen sind in Tab. 1 zusammengestellt und die wesentlichen Beobachtungen haben wir in Abb. 6 aufgezeichnet.

Das graphische Protokoll von Abb. 6 bedarf keiner weiteren Erläuterung. Es zeigt mit aller Deutlichkeit die möglichen Eliminationsleistungen und vor allem auch die Fehler, die wir gemacht haben. Vom praktischen Gesichtspunkt aus ist dabei auf folgende Einzelheiten hinzuweisen:

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationskurven (Darstellung A) der einzelnen N-Komponenten im Endabfluss zeigt, dass die Nitrifikation im Belüftungsbecken der begrenzende Faktor für den Erfolg des Verfahrens war. Eine Ausnahme machen zwei kürzere Perioden im August 1962 und im Juni 1963, wo die Denitrifikation sich als unzureichend erwies. Bei einem optimalen Zusammenspiel von Nitrifikation und Denitrifikation lassen sich N-Eliminationen um rund 85–90%, bezogen auf vorgeklärtes Abwasser, erreichen. In diesem Falle ist der organisch gebundene Stickstoff (in gelöster Form und in den Schwebestoffen des Endabflusses) der massgebende Anteil des abfließenden N. Er fällt dann gesamthaft in Konzentrationsbereiche von $< 3\text{--}4\text{ mg/l}$.

Abbildung 6

Graphisches Protokoll der Versuche über N-Elimination vom Juli 1962 bis Juni 1963, Versuchsanlage Tüffenwies der EAWAG. Anlagedaten, vgl. Tab. 1.

Tabelle 1

Effektive Betriebsdaten, Denitrifikationsversuch III

a) Vorklärung			
VKB ₁ + VKB ₂	J = 25 m ³ ,	F = 6,3 m ²	
Zufluss	28,8 m ³ /h		
Theoretische Durchflusszeit	0,87 h		
Flächenbelastung	4,6 m/h		
b) Belüftungsbecken			
BB ₂	J = 6,16 m ³		
Bürste: ET	4 cm		
Tourenzahl	113 U/min		
Zufluss RW	2.7.62–15.11.62: 3,6 m ³ /h,	R _h = 14	m ³ /m ³ · Tag
	16.11.62–20. 6.63: 2,52 m ³ /h,	R _h = 9,82	m ³ /m ³ · Tag
Belüftungszeit (RW allein)	2.7.62–15.11.62: 1,71 h		
	16.11.62–20. 6.63: 2,45 h		
Schlammkonzentration	vgl. graphische Darstellung, Abb. 7.		
O ₂ -Konzentration	vgl. graphische Darstellung, Abb. 7.		
Temperatur	vgl. graphische Darstellung, Abb. 7.		
c) Rücklaufschlamm (RS)			
2. 7.62– 7. 7.62 :	3,6 m ³ /h, 100% bezogen auf RW		
8. 7.62– 6. 8.62 :	5,4 m ³ /h, 150% bezogen auf RW		
7. 8.62– 3. 9.62 :	7,2 m ³ /h, 200% bezogen auf RW		
4. 9.62–15. 11.62 :	3,6 m ³ /h, 100% bezogen auf RW		
16. 11.62–20. 6.63 :	3,6 m ³ /h, 143% bezogen auf RW		
d) Denitrifikationsbecken			
BB ₃ + BB ₄	J = 18,8 m ³		
Paddel	4 U/min		
Zufluss und theoretische Durchflusszeit			
(RW + RS)	2. 7.62– 7. 7.62 :	7,2 m ³ /h	2,61 h
	8. 7.62– 6. 8.62 :	9,0 m ³ /h	2,09 h
	7. 8.62– 3. 9.62 :	10,8 m ³ /h	1,74 h
	4. 9.62–15. 11.62 :	7,2 m ³ /h	2,61 h
	16. 11.62–20. 6.63 :	6,12 m ³ /h	3,07 h
e) Nachklärung			
NKB ₄	J = 12,5 m ³ ,	F = 8,3 m ²	
Theoretische Durchflusszeit (ohne RS):	2. 7.62–15. 11.62 :	3,48 h	
	16. 11.62–20. 6.63 :	4,96 h	
Flächenbelastung (ohne RS):	2. 7.62–15. 11.62 :	0,43 m/h	
	16. 11.62–20. 6.63 :	0,30 m/h	
Mittelwerte 16. 7.62–30. 11.62 (50 Tagesmittelpuben)			
	Zufluss	Abfluss	
	Belüftungsbecken	Nachklärbecken	
BSB ₅	mg O/l	142	7, bzw. η = 95%
KMnO ₄	mg/l	309	32, bzw. η = 90%

Abgesehen vom baulichen Aufwand für die Denitrifikationsbecken, die eine theoretische Durchflusszeit (bei unseren Verhältnissen) von etwa 2,5 h erfordern, verursacht die Denitrifikation keine erwähnenswerten Betriebskosten. Die Grösse der Denitrifikationsbecken ist im übrigen weitgehend eine Funktion der Rücklaufschlammmenge, da sie für die Summe von Ab-

wasser + Rücklaufschlammdurchfluss dimensioniert werden muss. Je höher die Schlammkonzentration im Belüftungsbecken gehalten wird, um so mehr kann die Durchflusszeit im Denitrifikationsbecken abgekürzt werden. Da sich die Forderung nach hoher Schlammkonzentration mit den Betriebsbedingungen für die Nitrifikation deckt, besteht in diesem Punkt eine erwünschte Wechselbeziehung zwischen den beiden Verfahrensstufen.

Ein von der jahreszeitlichen Temperaturschwankung unabhängiges Betriebsergebnis hängt in erster Linie davon ab, dass die Temperaturabhängigkeit der Nitrifikation überwunden werden kann. Die theoretische Basis für die Aufrechterhaltung einer ausreichenden Population nitrifizierender Bakterien in einem Belebtschlammssystem, die von DOWNING entwickelt wurde, sollte es ermöglichen, auch bei unsern klimatischen Verhältnissen eine zeitlich gleichmässige Elimination ohne Schwierigkeiten zu erreichen. Die weitere Arbeit hat sich also offensichtlich auf das Problem der Nitrifikation zu konzentrieren.

3. Die Elimination der Phosphorverbindungen aus Abwasser

Mit den herkömmlichen analytischen Methoden wird Phosphor in vor-geklärtem, städtischem Abwasser einerseits als *o*-Phosphat (PO_4^{3-}) und andererseits als Gesamtposphor erfasst. Die Differenz zwischen diesen beiden Masszahlen entspricht der Summe des organisch gebundenen und Polyphosphatphosphors. Im Abwasser der Stadt Zürich findet man im allgemeinen Gesamt-P-Konzentrationen von 5 bis maximal 10 mg P/l im Tagesmittel. Davon entfällt auf den PO_4^{3-} — P etwa 27% des Gesamt-P (Tagesmittel). Auf Grund der Beobachtungen in unserem Faktorenversuch werden in einer Belebtschlammstufe bis über 30% des Gesamt-P im Anlagenzufluss zurückgehalten, d.h. mit dem Überschussschlamm aus der Anlage entfernt. Beim Durchlauf des Wassers durch die biologische Stufe steigt der Anteil des *o*-Phosphats bis auf rund 85% des Gesamt-P. Verfahrenstechnisch wesentlich ist daher die Tatsache, dass bei der Elimination des P aus dem Abfluss einer biologischen Anlage neben *o*-Phosphat-P immer noch grosse Anteile von organischem und Polyphosphat-P aus dem Abwasser zu entfernen sind.

Für die Elimination von *o*-Phosphat stehen nach heutigen Kenntnissen nur Methoden zur Diskussion, welche das *o*-Phosphat als schwer lösliche Salze binden. Da aber damit das Problem keineswegs gelöst ist, muss man von diesen Verfahren zusätzlich verlangen, dass sie die übrigen P-Verbindungen z.B. adsorptiv festzuhalten gestatten. Ferner ist der weiteren For-

derung zu genügen, dass die Präzipitate in einer Form anfallen, die mit einfachen Mitteln aus dem Wasser abgeschieden werden können. Zusammen mit anderen Wünschen, die man vom verfahrenstechnischen Standpunkt aus ebenfalls gerne erfüllt sehen möchte (z.B. geringer Preis der Chemikalien, leichte Erhältlichkeit, geringe benötigte Konzentrationen, leicht zu beseitigende Fällungsschlämme, pH-unabhängige Reaktion usw.), schränkt sich die Auswahl der Möglichkeiten ausserordentlich ein. Es bleiben zurzeit praktisch nur 3 Verfahren:

Fällung des PO_4^{3-} mit Fe^{3+}	} unter gleichzeitiger Adsorption der übrigen P-Verbindungen an die entstehenden Fällungs-, bzw. unlöslichen Umsetzungsprodukte.
Fällung des PO_4^{3-} mit Al^{3+}	
Fällung des PO_4^{3-} mit Ca^{2+}	

Ferner sind Kombinationsverfahren mit gleichzeitiger Verwendung von Fe^{3+} und Ca^{2+} bei geeigneten pH-Werten denkbar.

Unter den vorgenannten Möglichkeiten stehen aus preislichen Gründen in der Schweiz zurzeit nur die Fe^{3+} -, bzw. Ca^{2+} -Fällung und ihre Kombinationen im Vordergrund. Die Al^{3+} -Fällung, die schon früher (vgl. LEA, ROHLICH und KATZ [10], MALHOTRA [12]) eingehend beschrieben wurde, ist bei uns nicht konkurrenzfähig.

Bevor wir auf die Fe^{3+} - und Ca^{2+} -Fällungsverfahren eintreten, muss noch der Vorschlag einer biologischen Eliminationsmethode erwähnt werden, der von SHAPIRO und LEVIN [20] stammt. Die Autoren stützen sich auf die bekannte Tatsache, dass zahlreiche Mikroorganismen unter streng aeroben Bedingungen und bei Fehlen geeigneter Phosphorylierungssubstrate das aufgenommene *o*-Phosphat in Form von Polyphosphaten speichern (vgl. z.B. KALTWASSER, VOGT und SCHLEGEL [8], dort auch ältere Literatur). SHAPIRO und LEVIN hoffen, durch geeignete Methoden einen Belebtschlamm im Rücklaufzyklus an Phosphor so stark verarmen zu lassen, dass er dann im Belüftungsbecken beim Kontakt mit Abwasser intensiv Phosphat resorbieren und damit eine viel höhere PO_4^{3-} -Elimination vollziehen würde als unter normalen Bedingungen. Die Versuchsergebnisse, welche von den Autoren bisher beigebracht wurden, lassen allerdings geringe Hoffnung, dass mit dieser Methode eine – gemessen an unserer Forderung – ins Gewicht fallende Verbesserung der P-Elimination erreicht werden kann.

3.1 P-Elimination mittels Fe^{3+}

Im Bereich $\text{pH} \leq 7$ ist FePO_4 gemäss den Untersuchungen von GALALGORCHEV und STUMM [7] das dominante Reaktionsprodukt zwischen Fe^{3+} und PO_4^{3-} mit einem Löslichkeitsprodukt $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{PO}_4^{3-}$ von rd. 10^{-23} (25°C).

Über die Geschwindigkeit der Fe-Phosphatbildung bei den geringen Konzentrationen, die in Abwässern vorkommen, ist nichts Genaueres bekannt, und die genannten Autoren weisen ferner darauf hin, dass es schwierig sei, $\text{FePO}_4(\text{s})$ aus der Lösung abzutrennen, da es die Neigung zur Bildung kolloidaler Partikeln aufweise. Aus diesem Grunde, und zur Elimination der übrigen P-Verbindungen muss man mit Überschüssen von Fe^{3+} arbeiten, die gross genug sind, um eine Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in gut und quantitativ flokkulierbarer Form zu erhalten. Die Hydroxydflocken binden dann einerseits das $\text{FePO}_4(\text{s})$ und wirken zugleich als wirksames Adsorbens für die übrigen P-Verbindungen. Zusätzlich werden auch andere gelöste und partikuläre organische Verbindungen aus dem Abwasser in das Sediment mitgerissen. In praxi wird die Fe^{3+} -Fällung und -Flockung durch Zusatz von FeCl_3 -Lösung zum Abwasser bei $\text{pH} \sim 7-8$ vorgenommen. Für die bei unseren Verhältnissen zu erwartenden Konzentrationen von o-Phosphat um rd. $5-6 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ ist eine Eisenmenge nach rein stöchiometrischer Rechnung von $9-11 \text{ mg Fe}^{3+}\text{/l}$ notwendig ($1,8 \text{ mg Fe/mg P}$). Eine zusätzliche Fe^{3+} -Dosis muss aufgewendet werden, um einen gut flokkulierenden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag zu erzeugen. Die hierfür erforderlichen Fe^{3+} -Mengen liegen nach unsern Erfahrungen beim Abwasser der Stadt Zürich bei rd. $10-20 \text{ mg Fe/l}$. Man kommt dann für befriedigende Eliminationsleistungen auf total $20-30 \text{ mg Fe}^{3+}\text{/l}$ biologisch gereinigtes Abwasser.

Die Anwendung von Fe^{3+} ist verfahrenstechnisch auf zwei Wegen möglich:

– Zusatz des FeCl_3 direkt in die Belüftungsbecken, wie dies LOCKETT und ARDERN [11], NESMEJANOFF [16] und neuerdings THOMAS [24] angeben. Wir bezeichnen dieses Verfahren als *Simultanfällung*.

– *Nachfällung* des Abflusses aus einer biologischen Reinigungsanlage in einer speziellen Fällungsstufe, die auf der Basis der heute in der Trink- und Abwassertechnik üblichen, kombinierten Flockungs- und Absetzeinrichtungen mit Schlammrückführung betrieben wird.

Wir haben beide Verfahrenswege in einem strengen Vergleichsversuch im Modellmaßstab geprüft und möchten nachstehend die Ergebnisse und Schlussfolgerungen dieses Experimentes bekanntgeben. Das Fließschema der beiden in Parallele betriebenen und baulich übereinstimmenden Anlagen ist in Abb. 7 aufgezeichnet. Es wurden drei Fe-Dosierungen nacheinander in der Reihenfolge 30, 10, 20 mg Fe/l RW geprüft, wobei jedes Experiment während rund 4–6 Wochen unter Beobachtung stand.

Die wesentlichen Betriebsdaten der biologischen Stufe in den 3 parallelen Versuchsabschnitten sind in Tab. 2 zusammengestellt, und die wichtigsten

Angaben für die Nachfällungsstufe finden sich in Tab. 3. Als Fällungseinrichtung wurde das Modell eines sog. «Accelerators» verwendet. Die Zeichnungen für dessen Herstellung wurden uns freundlicherweise von der Firma Lurgi GmbH in Frankfurt zur Verfügung gestellt.

Abbildung 7

Schema der Versuchsanlage für den Vergleich von Simultanfällung und Nachfällung mit FeCl_3 beim Belebtschlammverfahren, *VKB*: Vorklärbecken, *BB*: Belüftungsbecken, *NKB*: Nachklärbecken, *Acc.*: Accelerator.

Alle Angaben sind Mittelwerte aus täglichen Messungen.

Wie aus den Tab. 2 und 3 hervorgeht, experimentierten wir nur mit Modellen kleiner Dimensionen. Sie wurden aber genau wie Grossanlagen im Durchfluss betrieben und nach unserer langjährigen Erfahrung mit dieser Modellgrösse glauben wir sagen zu dürfen, dass die Betriebsergebnisse nicht wesentlich von denjenigen abweichen, die mit Anlagen technischer Dimensionen gewonnen werden können. Annähernd tägliche Betriebsbeobachtungen und 13–15 Tagesmittelpben (automatischer Probensammler, Proben sofort tief gefroren) dienen zur Kontrolle der Anlagen. Die analytischen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Phosphoruntersuchungen, und zur Information wurde auch der BSB_5 und die Oxydierbarkeit geprüft.

Die wesentlichen Beobachtungen und Untersuchungsergebnisse sind in den Tab. 4–7 zusammengetragen und ferner gibt Abb. 8 ein graphisches Protokoll über den zeitlichen Verlauf der Konzentration der einzelnen P-Komponenten in den Anlagenzuflüssen und -abflüssen. Die Durchschnitte der absoluten Konzentrationen der P-Komponenten sind ferner in Abb. 9

Abbildung 8

Graphisches Protokoll zu den Versuchen über P-Elimination mittels Fe^{3+} -Fällung im Simultan- und Nachfällungsverfahren. Rechts in jedem Protokoll: Mittelwerte der P-Konzentration von Anlagenzufluss und -abfluss. Ganze Kolonnenhöhe = Gesamt-P, weiss = PO_4^{3-} -P, schraffiert = organischer und Polyphosphat-P.

nochmals vereinigt (man beachte: logarithmischer Maßstab für die Konzentration auf der Ordinate!).

Die verschiedenen Tabellen und graphischen Darstellungen sprechen für sich selbst, und wir möchten zusammenfassend nur folgende Punkte hervorheben:

Die von uns gesetzte Grenze der absoluten Konzentration von Gesamt-P im Abfluss wurde nur mittels Nachfällung erreicht (sowohl mit 20 als auch mit 30 mg Fe^{3+} /l). Die Abflussqualität der Simultanfällungsanlage wies er-

Tabelle 2

Effektive Betriebsdaten der biologischen Stufe im Vergleichsversuch Simultanfällung vs. Nachfällung

Verfahren	Sim.	Konv.	Sim.	Konv.	Sim.	Konv.
Fe ⁺ mg/l	30	—	20	—	10	—
Betriebszeit Tage	63	63	29	29	42	42
BB-Inhalt l	40	80	40	80	40	80
Zufluss l/Tag	480	960	480	960	480	960
R _h m ³ /m ³ · Tag	12	12	12	12	12	12
x ₁ mg TS/l	3035 ± 803	3540 ± 980	2380 ± 228	2240 ± 310	3080 ± 624	2620 ± 470
mg organische TS/l	1700	2608	1366	1478	2038	1951
R _B kg BSB ₅ /m ³ · Tag	1,65	1,65	0,24	0,24	1,56	1,56
S _B kg BSB ₅ /kg TS · Tag	0,54	0,46	0,10	0,11	0,51	0,62
S _B [*] kg BSB ₅ /kg organische TS · Tag	0,97	0,63	0,18	0,16	0,76	0,80
Temp. BB °C	13,3	13,4	12,7	12,7	11,9	11,9
pH NKB	7,43	7,63	7,45	7,63	7,46	7,52
NKB-Inhalt l	26	52	26	52	26	52
F dm ²	1,97	3,94	1,97	4,71	1,97	4,71
R _F m/h	1,1	1,1	1,1	0,85	1,1	0,85
O ₂ mg/l	3,5 ± 1,7	3,8 ± 1,5	4,4 ± 1,6	5,9 ± 0,7	3,3 ± 1,8	4,5 ± 1,3
RS %	100	100	100	100	100	100
Konz. mg/l	6190	8263	6669	8108	6766	8664
Schlamm BB						
Vol. 30' cm ³ /l	324	327	243	158	282	208
Index (aus Mittelwerten)	107	92	102	70	91	79
ÜS l/Tag	11,5	8,8	11,7	9,2	9,7	12,3
Konz. mg/l	6190	8263	6670	8108	6770	8664
g TS/Tag	70	63,3	78,7	72	63,6	104
g/m ³ RW	147	66,0	164	75	133	108
l/m ³ RW	23,9	11	24,4	9,6	20,3	12,8

BB = Belüftungsbecken
 NKB = Nachklärbecken
 RS = Rücklaufschlamm
 ÜS = Überschussschlamm

Tabelle 3
Betriebsdaten und Schlammanfall in der Nachfällungsanlage¹⁾

	Versuch mit 10 mg Fe ³⁺ /l	Versuch mit 20 mg Fe ³⁺ /l	Versuch mit 30 mg Fe ³⁺ /l
Raumbelastung des Flockungsraumes m ³ /m ³ · Tag	154	154	154
Flächenbelastung Nachklärraum m/h	3,12	3,12	3,12
pH Zufluss ²⁾	7,54	7,62	7,65
pH Abfluss ²⁾	7,28	7,09	6,95
Überschußschlamm:			
Vol./m ³ RW	6	26	36
Konz. mg/l	3475	2625	2680
Trockensubstanz g TS/m ³ RW	22	66	93
Absetzvolumen nach 30 min, cm ³ /l	858	920	941

¹⁾ Leicht abgeändertes Modell einer « Accelator »anlage Lurgi im reduzierten Maßstab.
²⁾ pH-Korrektur bei allen Versuchen mittels Zusatz von Ca(OH)₂ in den Flockungsraum des « Accelators ».
Alle Angaben sind Mittelwerte aus täglichen Messungen.

Abbildung 9

Zusammenfassung der Mittelwerte der P-Konzentrationen aus der Versuchsreihe über P-Elimination mittels Fe³⁺ im Simultan- und Nachfällungsverfahren (vgl. Abb. 8).

Tabelle 4

Eliminationsversuch mit Eisen(III)-Fällung. Absolute Konzentrationen und Elimination von Verunreinigungsstoffen und P-Verbindungen

Fe ³⁺ -Zusatz mg/l	Komponente		Verfahren mit Simultanfällung			Verfahren mit Nachfällung				
			RW mg/l	Abfluss mg/l	η %	RW mg/l	Abfluss biol. mg/l	Stufe η %	Abfluss Fällungsstufe mg/l	η %
10 mg/l (14 TM-Proben)	KMnO ₄	mg/l	317 ± 58	89 ± 20	72	317 ± 58	95 ± 8	70	54 ± 7	83
	BSB ₅	mg/l	130 ± 51	19 ± 13	85,6	130 ± 51	15 ± 7	87,2	6 ± 4	95,0
	gelöst: PO ₄ ³⁻	mg P/l	2,51 ± 0,47	0,63 ± 0,37	75,7	2,51 ± 0,47	2,04 ± 0,40	19,5	0,99 ± 0,53	60,7
	org. P + Polyph.	mg P/l	1,45	0,39		1,45	0,90		0	
	ungelöst	mg P/l	2,18	0,75		2,18	1,26		1,68	
	Gesamt-P	mg P/l	6,14 ± 1,01	1,77 ± 0,76	71,5	6,14 ± 1,01	4,20 ± 0,71	31,2	2,65 ± 1,02	56,4
20 mg/l (13 TM-Proben)	KMnO ₄		201 ± 39	62 ± 7	69	201 ± 39	81 ± 5	60	40 ± 10	80
	BSB ₅		48 ± 10	7 ± 3	84,8	48 ± 10	7 ± 3	82,4	1,7 ± 0,7	96,2
	gelöst: PO ₄ ³⁻		1,81 ± 0,22	0,21 ± 0,15	88,5	1,81 ± 0,22	1,42 ± 0,17	21,1	0,08 ± 0,04	95,5
	org. P + Polyph.		0,86	0,28		0,86	1,05		0,09	
	ungelöst		1,18	0,35		1,18	0,53		0,27	
	Gesamt-P		3,85 ± 0,69	0,84 ± 0,27	77,9	3,85 ± 0,69	3,0 ± 0,64	22,1	0,44 ± 0,31	88,3
30 mg/l (15 TM-Proben)	KMnO ₄		496 ± 68	71 ± 27	83	416 ± 68	77 ± 10	82	43 ± 5	90
	BSB ₅		138 ± 29	12 ± 12	91,6	138 ± 29	7 ± 4	94,6	2,6 ± 2,2	98,1
	gelöst: PO ₄ ³⁻		3,05 ± 0,44	0,29 ± 0,94	86,9	3,05 ± 0,44	2,27 ± 0,94	26,7	0,17 ± 0,21	94,0
	org. P + Polyph.		2,10	0		2,10	1,29		0,01	
	ungelöst		0,91	0,57		0,91	0,05		0,07	
	Gesamt-P		6,06 ± 1,0	0,80 ± 0,75	87,1	6,06 ± 1,0	3,61 ± 0,58	39,7	0,26 ± 0,21	94,7

± = Standardabweichungen; TM-Proben = Tagesmittelpfen (Tiefgefrieretechnik)

Tabelle 5

Eliminationsversuch mit Eisen(III)-Fällung. Transparenz und Aspekt der Anlagenabflüsse¹⁾

Versuch	Abfluss Biologische Stufe		Abfluss Simultanfällung		Abfluss Nachfällung	
	% D ²⁾	Aspekt	% D ²⁾	Aspekt	% D ²⁾	Aspekt
10 mg Fe/l	62,3	leicht trübe (kleine Flocken)	55,9	leicht trübe (Flocken, opaleszent)	62,2	leicht trübe (opaleszent)
20 mg Fe/l	77,3	klar mit etwas Flocken	63,5	leicht trübe (Flocken, opaleszent)	77,2	klar, etwas Flocken
30 mg Fe/l	79,8	klar mit etwas Flocken	73,0	leicht trübe (Flocken, opaleszent, häufig klar)	84,0	wasserklar

¹⁾ Tägliche Beobachtungen um 14 Uhr.

²⁾ Prozent Durchlässigkeit bei 50 mm Schichtdicke mit Filter S 49 E, Gerät Zeiss «Elko».

Tabelle 6

Eliminationsversuch mit Eisen(III)-Fällung. Gesamteisen in Rohwasser und Abflüssen

Versuch	RW mg Fe/l	Abfluss Biologische Stufe mg Fe/l	Abfluss Simultanfällung mg Fe/l	Abfluss Nachfällung mg Fe/l
10 mg Fe/l	0,70 ± 0,29	0,26 ± 0,07	1,75 ± 1,10	5,42 ± 2,49
20 mg Fe/l	0,37 ± 0,04	0,23 ± 0,03	1,93 ± 0,79	1,67 ± 1,15
30 mg Fe/l	0,96 ± 0,23	0,18 ± 0,06	2,62 ± 2,88	0,57 ± 0,59

± = Standardabweichung

Tabelle 7

Eliminationsversuch mit Eisen(III)-Fällung. Zusammensetzung des Überschussschlammes, in Prozent der Trockensubstanz¹⁾

Versuch		Biologische Stufe	Simultanfällung	Nachfällung
10 mg Fe/l	Asche %	25,5	33,8	52,4
	Glühverlust %	74,5	66,2	47,6
	Gesamt Fe %	0,97	6,7	16,6
20 mg Fe/l	Asche	34,0	42,6	61,0
	Glühverlust	66,0	57,4	39,0
	Gesamt Fe	1,21	10,01	25,6
30 mg Fe/l	Asche	26,3	43,9	69,4
	Glühverlust	73,7	56,1	30,6
	Gesamt- Fe	0,72	15,8	37,0

¹⁾ Berechnung aus den einzelnen Tagesbeobachtungen.

hebliche Streuungen auf, was u. E. nicht anders zu erwarten ist, da die Variabilität der biologischen Stufe sich trotz Fe-Zusatz bis zum Abfluss äussern musste und die Flockung des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oft beeinträchtigte. Die Abflüsse dieser Anlage waren auch optisch häufig unbefriedigend.

Ein Vergleich der *o*-Phosphatwerte im Rohwasser, bzw. dem Zufluss zum Accelator, mit den Konzentrationen in den Abflüssen nach Fällung zeigt eindeutig, dass trotz dem rechnermässig grossen Überschuss an Fe^{3+} , die FePO_4 -Bildung keineswegs quantitativ war. Wir vermuten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Fe^{3+} und PO_4^{3-} bei den gegebenen Konzentrationen relativ gering ist und offenbar längere Reaktionszeiten erfordert, als wir sie zur Verfügung stellten (oder es müssten noch grössere Eisenüberschüsse verwendet werden).

Die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Flocken sind sowohl im Simultanverfahren als besonders auch im Nachfällungsverfahren ein unentbehrliches Adsorptionsmittel, um den organischen und den Polyphosphat-P zu binden. Die Wirkung kommt aber erst voll zur Geltung, wenn genügend Fe^{3+} dosiert wird, um eine optimale Flockung zu erzielen. Bei dem geprüften Abwasser liegt diese Dosis bei etwa 20 mg Fe^{3+} /l. Eine pH-Korrektur (Zusatz von etwas $\text{Ca}(\text{OH})_2$) auf pH ~ 7 –7,5 ist erwünscht.

Der Fe-Zusatz ins Belüftungsbecken (Simultanverfahren) brachte bei den geprüften geringen Anlagenbelastungen ($R_B \ll 0,5$) keine nachteiligen Folgen mit sich. Bei Anlagen mit hoher Raumbelastung, die zur Erzielung einer Vollreinigung mit entsprechend hohen Gehalten an biologischem Schlamm betrieben werden müssen (z. B. 3000 mg/l biologischem Schlamm), sind Gesamtschlammkonzentrationen bei 20–30 mg Fe^{3+} /l von 5000–7000 mg TS/l im Belüftungsbecken zu erwarten. Soll die Simultanfällung bei bestehenden Anlagen eingeführt werden, so ist sehr sorgfältig zu prüfen, ob die Nachklärbecken dann in der Lage sind, diesen Schlamm aufzunehmen!

Wenn der Überschussschlamm aus einer Simultanfällungsanlage in üblicher Weise in einem Faulraum anaerob behandelt wird, geht der als FePO_4 und adsorptiv gebundene P wieder in Lösung, da das Fe^{3+} quantitativ reduziert und zum grösseren Teil sogar zu FeS umgesetzt wird. Der aus dem Abwasser eliminierte P erscheint dann vorwiegend im Faulwasser. Es hängt dementsprechend weitgehend von der Beseitigungsmethode des Faulwassers ab, wohin der eliminierte P schliesslich gelangt. Wird das Faulwasser in konventioneller Weise in die Vorklärung gefördert, so wird sich mit der Zeit im Zufluss zur biologischen Stufe ein Beharrungszustand mit höherem P-Gehalt einstellen, der bei der Dosierung des Fällungsmittels mit berücksichtigt werden muss.

Zusammenfassend findet man also, dass der Wirkungsgrad der eingesetzten Chemikalienmenge bei der Nachfällung bedeutend besser ist als bei Simultanfällung.

3.2 *P-Elimination mittels Kalkfällung*

Die Entfernung von P aus den Abwässern mittels Kalkfällung ist ebenfalls schon mehrfach untersucht und als sehr wirksam befunden worden (RUDOLFS [19], OWEN [18]). Die genaue chemische Grundlage für die P-Fällung mit Ca^{2+} ist allerdings noch etwas unklar. Nach STUMM (briefliche Mitteilung und STUMM [22]) und unsern eigenen Feststellungen ist die P-Elimination stark pH-abhängig und man erreicht erst bei pH-Werten über 10 den besten Effekt. Die Untersuchungen von STUMM [21] weisen darauf hin, dass bei hohen pH-Werten vorzugsweise Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{s})$ ausfällt (nicht Ca-Phosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Nach den Experimenten dieses Autors erreicht man bei pH 10,3 und einem Verhältnis $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ von etwa 6 eine Endkonzentration von $\sim 10^{-5} \text{ mol P/l}$ ($\sim 0,3 \text{ mg P/l}$). Das Ergebnis ändert sich bei gleichbleibendem pH-Wert kaum mehr, wenn die Proportion $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ vergrößert wird. Bei unseren Verhältnissen würde also der der Karbonathärte des Abwassers entsprechende Gehalt an Ca^{2+} bereits zur Apatitbildung ausreichen. Zusätzliche Mengen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden aber benötigt, um den pH-Wert von etwa 10,5 auf billigem Wege zu erreichen. Wir haben gefunden, dass die Dosis von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die rd. 1,5fache Menge der Karbonathärte (als mg CaCO_3 gerechnet) betragen sollte.

Die entsprechenden CaCO_3 - und Apatitniederschläge adsorbieren auch organische Phosphorverbindungen und Polyphosphate sehr gut, haben aber die Eigenschaft, ziemlich schlecht quantitativ zu sedimentieren. Mit einem geringen Zusatz eines Flockungshilfsmittels ist aber leicht ein wasserklarer Abfluss zu erzielen. Wir haben bei Verwendung von 1–2 mg Fe^{3+} (als FeCl_3) ein ausgezeichnetes Ergebnis erzielt.

Im nachfolgenden ist ein Versuch in technischem Maßstab dargestellt, den wir als repräsentativ für die Beurteilung des Verfahrens bei schweizerischen Verhältnissen ansehen. Der Abfluss einer biologischen Reinigungsstufe wurde in einem Accelator halbtechnischer Dimensionen, der uns von der Firma Lurgi, Frankfurt, in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde, nachbehandelt. Tab. 8 enthält die wesentlichen Angaben über die Betriebsbedingungen des Versuchs, der während 74 Tagen unter dauernder Kontrolle stand. Die biologische Stufe wurde als Denitrifikationsverfahren betrieben, doch geben wir in Tab. 8 nur die Daten für die aerobe Stufe an. Mittelwerte und Standardabweichungen der analytischen Erhebungen (total 23 Tagesmitteluntersuchungen) sind in Tab. 9 vereinigt und

Abbildung 10

Graphisches Protokoll des Versuches vom 30. 9. bis 13. 12. 63 über P-Elimination mittels Ca^{2+} -Nachfällung. Werte der Analysenperiode vom 28. 10. bis 13. 12. 63. Weitere Betriebsdaten dieses Versuches, vgl. Tab. 8 u. 9.

der zeitliche Verlauf der wichtigsten Beobachtungsdaten ergibt sich aus der Darstellung in Abb. 10.

Tabelle 8

Effektive Betriebsbedingungen in der biologischen Stufe und der Nachfällungsanlage beim P-Eliminationsversuch mit Ca^{2+} , 30. 9. 63–13. 12. 63. Mittelwerte für die Analysenperiode vom 28. 10. 63–13. 12. 63

a) Biologische Stufe	
Belüftungsbecken	J 6,28 m ³
Bürstenbelüftung	95 U/min ET = 6,5 cm
Zufluss	2,52 m ³ /h, bzw. 60,5 m ³ /Tag
Schlammkonzentration Belüftungsbecken	6000 mg TS/l
O-Konzentration Belüftungsbecken	4 mg O/l
R_{H}	9,65 m ³ /m ³ · Tag
R_{b}	1,04 kg BSB ₅ /m ³ · Tag
Rücklaufschlamm	211%
Nachklärung	J 12,5 m ³
Flächenbelastung (bezogen auf RW)	0,4 m/h
Überschußschlamm:	
Spezifisches Volumen	10,3 l/m ³ RW
Spezifische Trockensubstanz	100 g/m ³ RW
b) Fällungsstufe («Accelerator»)	
Zufluss	1,08 m ³ /h, 26 m ³ /Tag
Raumbelastung des Flockungsraumes (J = 0,418 m ³)	62,2 m ³ /m ³ · Tag
Flächenbelastung des Nachklärhauses (F = 1,25 m ²)	0,87 m/h
Fällungsmittel $\text{Ca}(\text{OH})_2$	268 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /l
FeCl_3	anfängl. 2 mg Fe^{3+} /l, später 1 mg Fe^{3+} /l
Schlammkonzentration im Flockungsraum	3730 mg/l
Temperatur	11,6 °C (15,4 °C → 6,0 °C)
pH-Zufluss	7,4
pH-Abfluss	11,1
Aspekt, Abfluss	wasserklar, farblos
Überschußschlamm:	
Konzentration	6150 mg/l
Spezifisches Volumen	63,5 l/m ³ RW
Spezifische Trockensubstanz	396 g/m ³ RW

Das Resultat dieses Experiments lässt sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

– Die P-Elimination mittels Ca^{2+} -Fällung ergibt unter den angewendeten Bedingungen ein hervorragendes Resultat, sowohl hinsichtlich absoluter Konzentration des Gesamt-P im Endabfluss als vor allem auch hinsichtlich Gleichmässigkeit dieser Konzentration. Im Aspekt ist das nachgefällte Abwasser kaum von reinem Wasser zu unterscheiden.

Tabelle 9

Mittelwerte und Standardabweichungen der Betriebsergebnisse beim P-Eliminationsversuch mit Ca^{2+} . 20 Tagesmittelpföben

	Biologische Stufe			Fällungsstufe	
	Zufluss (RW)	Abfluss (= Zufluss Fällungs- stufe)	η % bezogen auf RW	Abfluss	η % bezogen auf RW
Oxydierbarkeit mg KMnO_4/l	261 ± 33	29 ± 5	$88,7 \pm 2,1$	$13,0 \pm 2,0$	$91,1 \pm 0,6$
BSB ₅ mg O/l	108 ± 23	4 ± 2	$91,4 \pm 2$	$1 \pm 0,2$	$98,9 \pm 0,4$
o-Phosphat ¹⁾ mg P/l	$1,63 \pm 0,31$	$2,73 \pm 0,72$	+ 67,5	$0,15 \pm 0,07$	90,8
Organ. P + Polyphosphat ²⁾ mg P/l	4,73	0,43	90,8	0,28	94,2
Gesamtphosphor mg P/l	$6,36 \pm 1,42$	$3,16 \pm 0,75$	50,3	$0,43 \pm 0,14$	93,4

¹⁾ Positive Differenz zwischen RW und Abfluss biologische Stufe = sehr gut gesichert.

²⁾ Als Differenz zwischen Gesamt-P und o-Phosphat.

– Die Ca^{2+} -Fällung mit Fe^{3+} als Flockungshilfsmittel (1–2 mg Fe^{3+}/l) bringt eine beachtliche zusätzliche Verbesserung eines Anlagenabflusses bezüglich BSB₅ und Oxydierbarkeit mit sich. Dieser Effekt ist sogar noch ausgeprägter als bei der Nachfällung mit FeCl_3 .

Der hohe pH-Wert des Endabflusses von etwa 10,5 muss noch kurz diskutiert werden: Führt man ein solches Abwasser in ein fließendes Gewässer ein, das nur eine geringe Verdünnung gewährleistet, so wird eine gewisse Fließstrecke benötigt, bis das Wasser durch CO_2 -Aufnahme aus der Luft und durch Vermischung auf den normalen pH-Wert im Bereich von pH 7,5–8,5 gesunken ist. Auf dieser Strecke ist mit einer gewissen Kalkausfällung aus dem Flusswasser zu rechnen, die sich evtl. als weisser Kalkbelag auf der Flußsohle bemerkbar machen kann. Man wird diesen Effekt allerdings durch vorherige Neutralisation des Abflusses aus der Flockungsanlage leicht umgehen können, da das Abwasser nach der Fällung praktisch ungepuffert ist und entsprechend nur geringe Säuremengen zur pH-Korrektur notwendig sind (Einblasen von CO_2 , z. B. aus Rauchgasen, würde genügen). Bei Einleitung in Seen ist der hohe pH-Wert bedeutungslos und muss nicht weiter berücksichtigt werden.

Ein gewichtigerer Nachteil des Verfahrens ist die sehr grosse Menge von Überschußschlamm, die in der Fällungsanlage entsteht. Bei dem von uns

verwendeten halbtechnischen Accelator, dessen Schlammmeindickungsraum allerdings wesentlich schlechter arbeitete als bei einem grossen Bauwerk, entstand eine Schlammmenge von im Mittel rd. 63 l/m^3 Rohwasser, mit einem Trockensubstanzgehalt von rd. $6000\text{--}6500 \text{ mg/l}$. Wir haben zahlreiche Absetzversuche mit diesem Schlamm durchgeführt, um seine Eindickungsfähigkeit zu prüfen. Als Mittelwert der Untersuchungen an 46 Tagen erhielten wir die in Abb. 11a eingetragenen, spezifischen Volumina und Endkonzentrationen in Funktion der Absetzzeit. Die Darstellung zeigt sofort, dass sich der Kalkschlamm durch Absetzen weitgehend entwässern lässt (in einem konventionellen Schlammmeindicker). Wir vermuten auch, dass mittels Filtration oder Zentrifugation schon bei geringem Aufwand ein stichfestes Produkt erhalten werden kann, das sich ohne Schaden deponieren lässt. Eine nachträgliche P-Ausschwemmung aus einer solchen Ablagerung ist nicht zu befürchten.

MITTLERE ABSETZKURVE FÜR ÜBERSCHUSSCHLAMM AUS Ca^{2+} -FÄLLUNGSANLAGE, 46 BEOBSACHTUNGEN .

Abbildung 11a

Mittlere Absetzkurve (mit ihrer Vertrauensgrenze) für den Überschussschlamm aus der Ca^{2+} -Fällungsanlage (Accelator). Absetzversuch im Imhoffglas, $J = 11$.

BEISPIEL VON ABSETZKURVEN VON GEMISCHEN AUS ÜBERSCHUSSCHLAMM DER BELEBTSCHLAMMSTUFE (B) UND DER KALK-NACHFÄLLUNG (C).

Abbildung 11b

Absetzkurven von Gemischen aus Überschussschlamm der biologischen Stufe und der Kalkfällungsstufe im P-Eliminationsversuch mittels Ca^{2+} -Nachfällung. Es sind mehrere Absetzkurven des biologischen Schlammes eingetragen. Die Absetzkurven der Gemische erfolgten mit dem biologischen Schlamm, der mit $\text{---}\circ\text{---}$ eingezeichnet ist. Absetzversuch im Standzylinder $J = 21$.

Wir haben zusätzlich auch die gemeinsame Eindickung des Fällungsschlammes mit dem Überschußschlamm der biologischen Stufe untersucht und gefunden, dass der Kalkschlamm eine ausgeprägte Verbesserung der Eindickung des biologischen Schlammes mit sich bringt. Einige typische Absetzkurven sind in Abb. 11 b zusammengestellt. Sehr wahrscheinlich wird also die Beseitigung der Ca_2^+ -Überschußschlämme, trotz dem hohen Gesamtvolumen und Trockengewicht, wesentlich leichter sein als beispielsweise die Lösung des Schlammproblems bei Fällungen mit FeCl_3 oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

3.3 *Phosphorelimination mittels Kombination von Eisen(III)- und Kalkfällung*

Das grosse und vor allem schwer zu handhabende Volumen des Fällungsschlammes bei der Eisenfällung einerseits und die beträchtliche Menge Schlamm-trockensubstanz, die andererseits bei der Kalkfällung entsteht, legt die Prüfung von Kombinationsverfahren nahe, um das Schlammproblem dieser Fällungen zu mildern. Im Anschluss an die Versuche mit Kalkfällung (vgl. vorhergehenden Abschnitt) wurde deshalb mit demselben Accelator eine P-Elimination geprüft, bei welcher mit nur 10 mg Fe^{3+} /l und einem Kalkzusatz bis zu einem End-pH von etwa 8,8 (entsprechend 100–150 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /l bei unserer Wasserhärte) gearbeitet wurde. Die Betriebsdaten und Versuchsergebnisse sind in Tab. 10 und Abb. 12 zusammengefasst. Als Versuchswasser diente der Abfluss einer Belebtschlammanlage mit Denitrifikationsstufe.

Die Durchführung dieser Fällung erwies sich als ebenso einfach wie die reine Kalk- oder Eisenfällung. Die Einhaltung des gewünschten pH-Bereiches war ohne Schwierigkeit möglich und an der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Dosierung musste selten etwas korrigiert werden.

Der Abfluss aus der Fällungsstufe war wiederum wasserklar und farblos, hatte aber gegenüber der Kalkfällung den grossen Vorteil eines viel niedrigeren pH-Wertes. Ein derart behandeltes Abwasser wird deshalb in einer Vorflut auch keine Kalkausscheidungen verursachen. Wie aus Abb. 12 hervorgeht, ist es auch mit diesem Verfahren möglich, den geforderten Grenzwert von $\leq 0,5$ mg P/l im Endabfluss im Dauerbetrieb nicht zu überschreiten. Die Bindung von *o*-Phosphat und organischem, bzw. Polyphosphaten erfolgt in praktisch gleichem Ausmasse wie bei der Eisen- oder Kalkfällung.

Wir betrachten es als wichtig, dass der entstehende Fällungsschlamm fast ebenso gute Sedimentations- und Eindickungseigenschaften aufweist wie der Schlamm aus der Kalkfällung (vgl. Absetzkurve in Abb. 13). Man kann also damit rechnen, mittels einfacher Schlammeindicker und eventueller

Abbildung 12
Graphisches Protokoll des Versuches vom 24. 4. 64 bis 4. 6. 64 (Untersuchungsperiode vom 4. 5. 64 bis 3. 6. 64) über P-Elimination mittels kombinierter Fe³⁺- und Kalkfällung. Weitere Betriebsdaten des Versuches, vgl. Tab. 10.

Tabelle 10

P-Elimination mit Kombinationsverfahren. Betriebsdaten der Nachfällung im Accelator mit Fe^{3+} und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei pH 8,8. (Biol. Stufe vgl. Tab. 8).

Zufluss Accelator	1,08 m ³ /h, 26 m ³ /Tag
Raumbelastung des Flockungsraums ($J = 0,418 \text{ m}^3$)	62,2 m ³ /m ³ · Tag
Flächenbelastung des Nachklärraums ($F = 1,25 \text{ m}^2$)	0,87 m/h
Fällungsmittel: FeCl_3	10 g Fe/m ³
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	100–150 g/m ³
Schlammkonzentration, Flockungsraum	3500 g/m ³
Temperatur, Flockungsraum	15,0 ± 1,3 °C
pH-Zufluss, Flockungsraum	7,57 ± 0,18
pH Endabfluss	8,81 ± 0,18
Aspekt Endabfluss	wasserklar, farblos
Überschußschlamm:	
Konzentration	4540 g/m ³
spezifisches Volumen	53 l/m ³ Zufluss
spezifische Trockensubstanzmenge	245 g/m ³ Zufluss

MITTLERE ABSETZKURVE DES ÜBERSCHUSSCHLAMMES
EISEN + KALK – NACHFÄLLUNG. 18 BEOBSACHTUNGEN.

Abbildung 13

Mittlere Absetzkurve für den Überschußschlamm aus der Eisen-Kalkfällungsanlage (Accelator).
Absetzversuche im Standzylinder, $J = 2 \text{ l}$.

mechanischer Entwässerung das schwierige Überschußschlammproblem der Fällungsstufe gleich gut lösen zu können wie bei der Kalkfällung, nur mit dem grossen Vorteil, dass bedeutend geringere Schlammengen zu verarbeiten sind.

3.4 Fällungsverfahren und Beseitigung der «Restverunreinigungen» aus Kläranlageabflüssen

Wir haben andernorts (WUHRMANN [26, 27]) darauf hingewiesen, dass es bei bester Ausnützung aller Möglichkeiten der biologischen Reinigungsverfahren für städtische Abwässer nicht möglich ist, Abflüsse zu erzielen, die völlig frei von organischen Verbindungen sind. Die «Restverunreinigung» betrug bei unseren Belebtschlammversuchen rund 12% des der biologischen Stufe zugeführten organischen Kohlenstoffs, wenn eine sog. Vollreinigung mit über 92% Reinigungseffekt bezogen auf BSB_5 vorgenommen wurde (BSB_5 der Abflüsse $< 10 \text{ mg/l}$). Bei industriellen Abwässern, beispielsweise der organisch-chemischen Industrie, kann diese Restverunreinigung sehr viel grösser sein, bei gleichzeitigem, mehr oder weniger vollständigem Verschwinden des BSB_5 . Es ist hier nicht die Stelle, um auf die Zukunftsbedeutung dieser Tatsache hinzuweisen. Hingegen soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass es nach heutigen Kenntnissen wohl nur mit Nachfällungsverfahren möglich sein wird, auf einfache Weise die Grösse der Restverunreinigungen in biologisch «voll gereinigten» Abwässern ($\text{BSB}_5 \leq 10 \text{ mg/l}$) zu vermindern. Simultanfällungen sind schon nach der Natur des Verfahrens dazu kaum in der Lage. Ein Vergleich der Werte für die Oxydierbarkeit der Abflüsse im Vergleichsversuch mit Eisen-(III)-Fällung (Abschnitt 3.1) zeigt gemäss Tab. 4 den grossen Unterschied zwischen den beiden Techniken, und ferner beweisen die absoluten Ziffern und die Reinigungseffekte der Oxydierbarkeit bei der Kalkfällung (Tab. 9 und Abb. 10) die mit der Nachfällung erreichbare Verbesserung eines Abflusses. Trotzdem die Oxydierbarkeit kein quantitatives Mass für den Gehalt an organischen Verbindungen eines Wassers ist und die vorliegenden Beobachtungen mit Messungen des organischen Kohlenstoffs ergänzt werden müssen, darf doch geschlossen werden, dass Nachfällungen zur Phosphorelimination eine für die Zukunft wichtige, zusätzliche Verbesserung der Qualität eines Anlagenabflusses durch Verminderung ihres Gehaltes an organischen Restverunreinigungen mit sich bringen. Dieser Effekt wird mit Simultanfällung nicht oder in viel geringerem Umfange erreicht. Wir sind deshalb der Auffassung, dass auch aus diesem Grunde den Nachfällungsverfahren generell der Vorzug gegeben werden sollte.

3.5 Zusammenfassende Beurteilung der Fällungsverfahren zur Phosphorelimination

Auf Grund der vorstehend beschriebenen experimentellen Ergebnisse kommt man zur Schlussfolgerung, dass heute eine Reihe von Verfahren zur Verfügung steht, um das Nährelement Phosphor in allen seinen Bindungs-

Tabelle 11

Zusammenstellung einiger Beurteilungsgrundlagen zum Vergleich der vier experimentell untersuchten Verfahren zur Phosphorelimination unter gleichen Voraussetzungen

	Simultanfällung	Nachfällung		
	Eisen(III)	Eisen(III)	Ca(OH) ₂	Eisen(III) + Ca(OH) ₂
Fällungsmittel und -menge	30 mg Fe ³⁺ /l als FeCl ₃	pH etwa 7,5 25 mg Fe ³⁺ als FeCl ₃ + etwa 50 mg Ca(OH) ₂ zur pH-Stellung	pH 10,5 bis 11 etwa 280 mg Ca(OH) ₂ /l + 1–2 mg Fe ³⁺ /l als Flockungs- hilfsmittel	pH etwa 8,8 10 mg Fe ³⁺ /l als FeCl ₃ + etwa 120 mg Ca(OH) ₂ /l
Fällungsmittelkosten/1000 m ³ Abwasser:				
Fe ³⁺ à Fr. 1.15/kg Fe	34,50	28,75	33,60	11,50
Ca(OH) ₂ à Fr. 12.—/100 kg	—	6,0	1,70	14,40
Total Fr/1000 m ³	34,50	34,75	35,30	25,90
Aspekt Endabfluss	Analog wie Belebtschlammmanlagen. Oft opaleszent	wasserklar, farblos	wasserklar, farblos	wasserklar, farblos
pH-Wert Endabfluss	6,8–7,5	etwa 7,5	etwa 10–11,5	etwa 8,8
Stabilität und Sicherheit des Verfahrens	Quant. Fe-Flockung abhängig von zahlreichen Faktoren des Belebtschlammssystems	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Spezifische Schlammproduktion: Volumen l/m ³ Abwasser	etwa 2,2 × ÜS.-Vol. des normalen Bel.- Schlammverfahrens	(etwa 30) ¹⁾	(etwa 63) ¹⁾	(etwa 53) ¹⁾
Trockensubstanz g/m ³ Abwasser	etwa 2,2 × ÜS.-Gewicht des normalen Bel.-Schlammverf. wie Überschuss-	etwa 80	etwa 400	etwa 250
Eindickungs- und Entwässerbarkeit	schlamm einer Belebtschlammmanlage	schlecht	sehr gut	sehr gut
Bauliche Erfordernisse	Dosieranlage, Auswirkung auf Nachklärbecken und Faulräume sorgfältig zu prüfen	Dosieranlage + Fällungsanlage		

Vorteile:	rasche Installation möglich wo übrige Voraussetzungen vorhanden (genügend Nachklär- und Faulraum, Schlammwasserbeseitigung)	unabhängig von biologischer Anlagestufe (Tropfkörper oder Belebtschlammverfahren) installierbar. Grosse Variationsmöglichkeiten im Betrieb (Art und Kombination der Fällungsmittel)		
		Gute Voraussetzungen für die Beseitigung des Fällungsschlamm, eventuell sogar zusammen mit Überschußschlamm der biologischen Stufe		
		Starker zusätzlicher Effekt bezüglich Beseitigung von organischen «Restverunreinigungen» aus biologischen Abflüssen		
		spezielles Bauwerk erforderlich		
Nachteile:	Nur Fe ³⁺ oder Al ³⁺ als Fällungsmittel verwendbar.			
	Fällung und Flockung von den Vorgängen in biologischer Stufe stark abhängig.			hoher pH-Wert des Abflusses
	Nachklär- und Faulraumvolumen bei bestehenden Anlagen eventuell ungenügend.	Schlammabeseitigung noch ungelöst	sehr grosse Überschußschlammtrockenmasse	grosse Überschusschlamm-trockenmasse
	Rücklösung des P aus der Fällung im Faulraum (P-Kreislauf in der Anlage wegen Faulwasser)			

Voraussetzungen für die Angaben in Tab. 11:

1. Biologische Reinigung eines städtischen Abwassers mittlerer Konzentration
2. Gesamt-P im Zufluss zur biologischen Stufe ≤ 10 mg P/l
3. Elimination des P bis zu $\leq 0,5$ mg Ges. P/l im Endabfluss
4. Preise der Fällungsmittel nach Angaben Sodafabrik Zurzach, Schweiz, gemäss Aufsatz von C. JEGGE in der Neuen Zürcher Zeitung vom 27. Mai 1964
5. Nachfällungsanlagen nach dem Prinzip der Kreislaufführung des Fällungsschlamm (z. B. Accelator)

1) Volumen abhängig von speziellen Bedingungen des Fällungsbauwerks.

formen aus dem Abwasser mit gutem Wirkungsgrad zu entfernen. In Tab. II haben wir nochmals einige der wichtigsten Beurteilungsgrundlagen für die untersuchten Verfahren zusammengestellt, um den Überblick zu erleichtern. Jeder der Prozesse hat seine Vor- und Nachteile, wobei in unseren Augen allerdings die Nachfällungsmethoden allgemein und unter diesen die kombinierte Eisen(III)-Kalkfällung aus technischen und preislichen Gründen im Vordergrund stehen. Es ist bei dem in Tab. II vorgenommenen Preisvergleich für die Chemikalienkosten entscheidend wichtig, dass für alle Systeme gleiche Voraussetzungen angenommen werden bezüglich des Wirkungsgrades der P-Elimination. Im Falle der Simultanfällung mit Eisen haben wir, allerdings im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen, angenommen, dass man mit einem Zusatz von 30 mg Fe/l das gesteckte Ziel von $\leq 0,5$ mg P/l im Abfluss stets erreiche. Es besteht doch die Möglichkeit, dass man in einer Grossanlage – besonders wenn sie mit guten Nachklärbecken ausgerüstet ist – zu diesem Ergebnis kommt.

Schlussfolgerungen

Die Elimination von Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus Abwässern städtischen Charakters ist auf Grund der bisherigen experimentellen Erfahrungen ein Problem, das sich heute mit tragbaren finanziellen Mitteln und mit zuverlässigen Verfahren lösen lässt. Die Verfahrensschritte, welche sich zusätzlich zu den heutigen mechanisch-biologischen Prozessen als notwendig erweisen, bringen zudem noch einen grossen Vorteil mit sich, der besonders für die Zukunft bedeutsam ist, nämlich die weitere Verminderung der Konzentration organischer Inhaltsstoffe in einem Abwasser über jenes Mass hinaus, das mittels biologischer Prozesse allein erreicht werden kann.

Es ist selbstverständlich, dass heute zunächst die Realisierung der ersten und unabdingbar notwendigen Verfahrensstufe, nämlich die Erstellung mechanisch-biologischer Reinigungsanlagen, angestrebt werden muss. Es scheint uns aber nützlich zu sein, dass man bereits jetzt schon mit ausreichender Sicherheit die weiteren Reinigungsschritte kennt und technisch beherrscht. Man kann nun sowohl hinsichtlich der Platzbedürfnisse als auch bezüglich der finanziellen Aufwendungen rechtzeitig Dispositionen treffen.

Summary

Removal of Nitrogen and Phosphorus Compounds from Domestic Sewage. Results of Experiments on a Technical Scale

In even the most densely populated drainage basins of Swiss lakes, less than 50% of the total nitrogen and phosphorus enter the lakes with sewage. Any elimination process for nutrients which is expected to change notably the total amount of these fertilizing elements flowing into lakes, must therefore be highly efficient and reliable. Considering domestic sewage, we assume as a reasonable experimental aim the concentration limit of total nitrogen as 2–4 ppm N and of total phosphorus as ≤ 0.5 ppm P in the final effluent.

Nitrogen elimination. An extensive experiment (1 year continuous observation) on nitrogen removal on the basis of microbial denitrification is described (process fundamentals given in earlier papers of the author). It is found that in practice the nitrification step is critical for the overall result. It was possible to arrive at an average of 4–5 ppm total N in the plant effluent with an average N concentration of 25 ppm N in the plant influent (settled sewage). Additional operational costs for denitrification are negligible. The process is very stable and no impact on the oxidative purification processes of the sewage can be observed.

Phosphorus elimination. Four different processes in connection with the activated sludge treatment of domestic sewage have been studied systematically.

a), b) P-removal by Fe^{3+} (applied as FeCl_3) in a parallel experiment where simultaneous (a) and separate precipitation processes (b) were compared. We speak of simultaneous precipitation when the chemical is added to the mixed liquor in the aeration basin and of separate precipitation when the final effluent of the biological treatment plant is processed. The addition of 10, 20 and 30 ppm Fe^{3+} has been studied in both cases. The required total P concentration of ≤ 0.5 ppm P in the final effluent has been reached in the separate precipitation process by applying 20 and 30 ppm Fe^{3+} . The same amounts of Fe^{3+} used in simultaneous precipitation gave a less constant and smaller elimination effect (0.5–1 ppm P in the final effluent). A concentration of 10 ppm Fe^{3+} was insufficient for adequate P removal in both processes.

c) P-elimination with Ca-hydroxide. This well-known method has been considerably ameliorated by the simultaneous addition of 1–2 ppm Fe^{3+} which acts as an excellent flocculation aid for the predominantly microcrys-

talline apatite and carbonate particles formed in this process. The amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was dosed according to the required pH. Best efficiency was observed (in accord with previous authors) at pH values of 10.5–11.5. An addition of 250–300 ppm of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was necessary to reach this level. These quantities depend entirely on the hardness of the water to be treated and may therefore vary to a large extent from locality to locality. P-removal was excellent and the precipitation process was very stable and reliable. The excess sludge settles and thickens very rapidly and may also be used as an efficient settling aid for the excess sludge of the biological treatment unit. Results of settling experiments with different mixtures of excess activated sludge and the excess sludge from the precipitation unit are presented.

d) P-removal by a separate precipitation, using 10 ppm Fe^{3+} and as much $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as necessary for adjusting the pH to ca. 8.8 (on the average 100 to 120 ppm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was added). It was the aim of this experiment to observe the P-removal under conditions which would give a more easily settling excess sludge than precipitation with iron alone. The degree of P-removal was practically the same as with 20–30 ppm Fe^{3+} (process b) or with Ca^{2+} at pH 11 (process c). The amount of excess sludge in process d) was however considerably smaller than the amount of sludge from the Ca^{2+} precipitation, but its settling properties were comparable. It is concluded that a P-elimination with Fe^{3+} at pH ca. 8.8 and high Ca^{2+} concentrations might be the most economic solution to the problem, both from the point of view of quantities of chemicals as well as the volume and treatability of the excess sludge.

These studies on a technical scale prove that nitrogen and phosphorus removal from biological treatment plants (activated sludge or trickling filters) are easily feasible with reliable methods and at acceptable costs. Separate precipitation as a P-removal process offers in addition the important advantage of reducing considerably the amount of remaining organic pollutants in biological effluents.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] AMBÜHL, H., *Die Nährstoffelimination aus der Sicht des Limnologen*, Schweiz. Z. Hydrol. 26, 569–594 (1964).
- [2] BRINGMANN, G., KÜHN R., und WAGNER, B., *Modellversuche zur biologischen Stickstoffabgasung aus Klärwässern*, Ges.-Ing. 80, 364–367 (1959).
- [3] BRINGMANN, G., *Optimale Stickstoffabgasung durch Einsatz von nitrifizierendem Belebtschlamm und Redoxsteuerung*, Ges.-Ing. 81, 140–142 (1960).

- [4] BRINGMANN, G., *Vollständige biologische Stickstoffeliminierung aus Klärwässern im Anschluss an ein Hochleistungs-nitrifikationsverfahren*, Ges.-Ing. 82, 233–235 (1961).
- [5] DOWNING, A. L., PAINTER, H. A., und KNOWLES, G., *Nitrification in the Activated-Sludge Process*, Proc. Inst. Sew. Purif., p. 2–25 (1963).
- [6] DOWNING, A. L., und HOPWOOD, A. P., *Some Observations on the Kinetics of Nitrifying Activated Sludge Plants*, Schweiz. Z. Hydrol. 26, 271–288 (1964).
- [7] GALAL-GORCHEV, H., und STUMM, W., *The Reaction of Ferric Iron with ortho-Phosphate*, J. inorg. nucl. Chem. 25, 576–574 (1963).
- [8] KALTWASSER, H., VOGT, G., und SCHLEGEL, H. G., *Polyphosphatsynthese während der Nitratmung von Micrococcus denitrificans Stamm 11*, Arch. Mikrobiol. 44, 259–265 (1962).
- [9] KUHN, P. A., *Removal of Ammonia Nitrogen from Sewage Effluent*, M.S. Thesis Univ. Wisconsin (1956) (unpublished).
- [10] LEA, W. L. ROHLICH, G. A., und KATZ, W. J., *Removal of Phosphates from Treated Sewage*, Sew. Ind. Wastes 26, 261–275 (1954).
- [11] LOCKETT, W. J., und ARDERN, E., *Studies on the Activated-Sludge Process*, Ann. Rep. Rivers Dept. City of Manchester (1928).
- [12] MALHOTRA, S. K., *Nutrient Removal from Secondary Effluent by Alum Flocculation and Lime Precipitation*, Ph. D. Thesis, Univ. Wisconsin (1963) (unpublished).
- [13] MECHSNER, K., und WUHRMANN, K., *Beitrag zur Kenntnis der mikrobiellen Denitrifikation*, Path. Microbiol. 26, 579–591 (1963).
- [14] MEYERHOF, O., *Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien, III. Die Atmung des Nitritbildners und ihre Beeinflussung durch chemische Substanzen*, Pflüg. Arch. ges. Physiol. 166, 240–280 (1917).
- [15] NASON, A., *Enzymatic Pathways of Nitrate, Nitrite and Hydroxylamine Metabolisms*, Bact. Rev. 26, 16–41 (1962).
- [16] NESMEJANOFF, *Untersuchungen über die Wirkungen von Eisen- und Aluminiumsalzen Belebungs vorgang des Schlammes*, Ges.-Ing. 58, 471–476 (1935).
- [17] NESSELSON, E. J., *Removal of Inorganic Nitrogen from Sewage Effluents*, Ph. D. Thesis Univ. Wisconsin (1954) (unpublished).
- [18] OWEN, R., *Removal of Phosphorus from Sewage Plant Effluent with Lime*, Sew. Ind. Wastes 25, 548–556 (1953).
- [19] RUDOLFS, W., *Phosphates in Sewage and Sludge Treatment, II. Effect on Coagulation, Clarification and Sludge Volume*, Sew. Wks. J. 19, 178–190 (1947).
- [20] SHAPIRO, J., und LEVIN, G. V., *Reducing Secondary Effluent Phosphorus Concentration*, First Progr. Rep. Dept. Sanit. Engin. and Water Resources, The John Hopkins University, Baltimore (1963) (unpublished).
- [21] STUMM, W., *Chemical Elimination of Phosphates, a Discussion*, Proc. First Int. Conf., London 1962, Advances in Water Pollution Research, Vol. 2, edit. W. W. Eckensfelder, Pergamon Press, Oxford 1964, p. 220–230.
- [22] STUMM, W., *Chemistry of Natural Waters in Relation to Water Quality*, Environmental Measurements, Symposium Taft Sanitary Engineering Center, PHS Publ. Nr. 999-AP-15 (1964).
- [23] TANIGUCHI, SH., *Comparative Biochemistry of Nitrate Metabolism*, Z. allg. Mikrobiol. 1, 341–375 (1961).
- [24] THOMAS, E. A., *Verfahren zur Entfernung von Phosphaten aus Abwässern*, Schweiz. Pat. No. 361543 vom 15. April 1962.

- [25] WUHRMANN, K., *Die dritte Reinigungsstufe, Wege und bisherige Erfolge in der Eliminierung eutrophierender Stoffe*, Schweiz. Z. Hydrol. 19, 409–427 (1957).
- [26] WUHRMANN, K., und MECHSNER, KL., *Über den Einfluss von Sauerstoffspannung und Wasserstoffionenkonzentration des Milieus auf die mikrobielle Denitrifikation*, Path. Microbiol. 28, 99–106 (1965).
- [27] WUHRMANN, K., *Hauptwirkungen und Wechselwirkungen einiger Betriebsparameter im Belebtschlammssystem, Ergebnisse mehrjähriger Grossversuche*, Schweiz. Z. Hydrol. 26 218–270 (1964).
- [28] WUHRMANN, K., *Die heutigen Einrichtungen für verfahrenstechnische Forschungen über biologische Abwasserreinigung und für Studien an Fließgewässern in der Versuchsanlage Tüffenwies der EAWAG*, Verb. Schweiz. Abwasserfachleute, Verbandsbericht Nr. 44/2 (1957).
- [29] WUHRMANN, K., *Effect of Oxygen Tension on Biochemical Reactions in Sewage Purification Plants*, Proc. third Conf. on Biol. Waste Treatment, 1960. In: *Advances in Biological Waste Treatment*, (Pergamon Press, Oxford 1963).
- [30] WUHRMANN, K., *Nitrogen Removal in Sewage Treatment Processes*, XVth Int. Congr. Limnol. (1962) Madison Wisc., Verh. Inter. Vereinig. Limnol. 15, 580–596 (1964).
- [31] WUHRMANN, K., *Microbial Aspects of Water Pollution Control*, Adv. Appl. Microbiol. 6, 119–150 (1964).