



Phosphateliminierung mit Eisensalzen

1. Phosphor im Abwasser und Gewässer

Phosphor ist ein wesentlicher Inhaltsstoff von Nahrungsmitteln und Konsumgütern und verbleibt in entsprechenden Mengen im Abwasser.

Im Zulauf von kommunalen Kläranlagen werden typische Konzentrationen von 5 – 20 mg/l im Rohabwasser nachgewiesen.

Nicht nur im Bereich der Agrarwirtschaft fördert der Dünge- und Nährstoff Phosphor das Wachstum und damit die Produktion von Biomasse. Im aquatischen

Milieu äußert sich ein Überangebot an Phosphor in einem massenhaften Wachstum von freischwebenden und festsitzenden Algen. Diese Erscheinung wird als „Eutrophierung“ bezeichnet (eutroph: griech. gut wachsen).

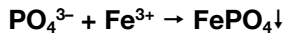
Durch das Absterben der Algenmasse wird der natürliche Sauerstoffhaushalt des Gewässers stark beansprucht. Leidtragende sind dann die Lebewesen – nicht selten kommt es infolge von Eutrophierung zu einem massenhaften Fischsterben. Aus diesem Grund sind Maßnahmen zur Entlastung der Gewässer ergriffen worden und die gezielte Phosphatelimination in Abwasserbehandlungsanlagen wurde eingeführt.



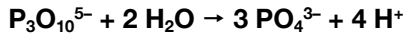
Abb. 1: Großklärwerk Köln-Stammheim

2. Chemische Grundlagen

Ausschließlich das Orthophosphat kann durch dreiwertige Metalle chemisch ausgefällt werden.



Bei den im Abwasser enthaltenen Phosphaten handelt es sich sowohl um strukturell unterschiedliche (Ortho-, Meta- und Poly-) als auch um organisch gebundene Phosphate. In der Kanalisation und vor allem in der Kläranlage wandeln sich diese unterschiedlichen Phosphate (Gesamtphosphat), u.a. durch Abbaumechanismen, zum größten Teil in das fällbare Orthophosphat um. Diese Reaktion lässt sich am Beispiel der Hydrolyse eines Polyphosphates beschreiben:



Die Reaktionsgleichung der Phosphatfällung ist stark vereinfacht. In der Praxis liegen die Phosphationen nicht als PO_4^{3-} vor, vielmehr handelt es sich um pH-abhängige Gleichgewichte gemäß der Abbildung 2.

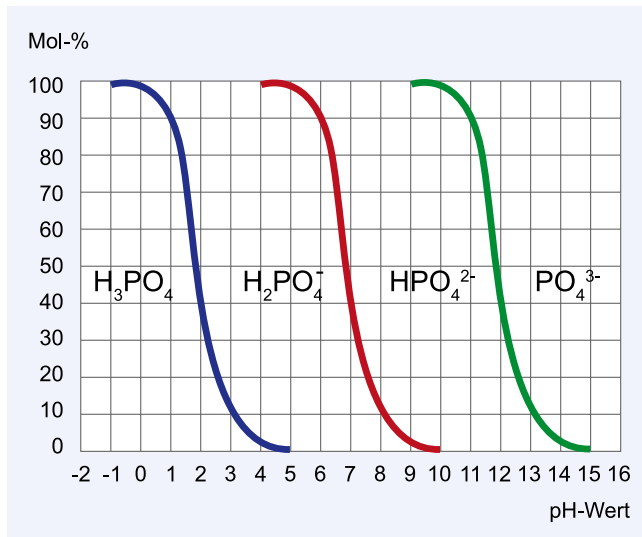


Abb. 2: Abhängigkeit der Phosphationenkonzentration vom pH-Wert

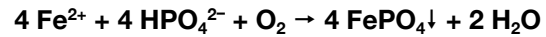
Es wird ersichtlich, dass die Phosphationen im häuslichen Abwasser (pH-Wert 6-8) nur als Hydrogen- bzw. Dihydrogenphosphate vorkommen und PO_4^{3-} -Ionen erst bei einem pH-Wert oberhalb von 9,5 existieren.

Für den Einsatz von Eisen-III-Salzen ergeben sich folgende Fällungsreaktionen:

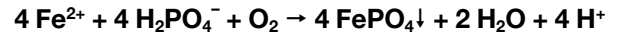


Bei Einsatz von zweiwertigen Eisensalzen erfolgt im Belebungsbecken gleichzeitig eine Oxidation, daher ist der Einsatz dieser Produkte der Simultanfällung vorbehalten:

pH > 7:



pH < 7:



Für die Oxidation im Kontakt mit Belebtschlamm wird kein Bedarf an Sauerstoff gemessen. Die Oxidationsgeschwindigkeit beträgt bei pH 7 wenige Minuten, wobei viele im Abwasser enthaltene Stoffe die Reaktion katalysieren

3. Verfahren zur Elimination von Phosphor aus dem Abwasser

3.1 Phosphatabscheidung in der Vorklärung

Auf Kläranlagen mit mechanisch-biologischer Abwasserreinigung wird ein Teil des Phosphors in partikulärer Form zusammen mit den Feststoffen in der Vorklärung abgeschieden. Die Abscheideleistung liegt dabei in der Größenordnung von 10 – 20 % der Zulaufmenge. Der Einsatz von Fällungsmitteln zur Vorfällung im Hauptstrom wird nur sehr selten betrieben, weil häufig die gefällten Nährstoffe für den weiteren Reinigungsprozess fehlen.

Eine Variante der Vorfällung ist die Behandlung hochbelasteter Abwasserteilströme. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für Abwasser aus der Lebensmittelindustrie (z.B. Molkereien, Schlachtbetriebe). Anstatt der herkömmlich eingesetzten Sedimentationsbecken werden hier kompakte Flotationsbecken betrieben.

Die Vorfällung hat in den letzten Jahren wieder an Bedeutung gewonnen, da der energiereiche Primärschlamm zu einer deutlich höheren Faulgasproduktion beiträgt.

Außerdem wird durch die Entlastung der Biologie weniger Energie zur Versorgung der aeroben Biomasse mit Sauerstoff benötigt.

3.2 Phosphatelimination im Belebungsbecken

3.2.1 Biologische Phosphorelimination

Grundlage der biologischen Phosphatelimination ist die Fähigkeit bestimmter Bakterienstämme, über für das Zellwachstum notwendige Maß hinaus Phosphor aufzunehmen und in Form von Polyphosphaten zu speichern. Die Bakterien nehmen dann vermehrt Phosphor auf, wenn sie einem schnellen Wechsel von anaeroben und aeroben Zuständen ausgesetzt werden. Die Ausschleusung des Phosphors aus dem System erfolgt über den Überschussschlamm.

Eine Berechnungsmethode zur Effizienz der biologischen Phosphatelimination ist auf unserer Homepage www.kronosecochem.com hinterlegt.

Mit der gezielten biologischen Phosphatelimination haben sich einige Betriebsprobleme, vor allem in der nachfolgenden Schlammbehandlung, ergeben. Hier sind u.a. zu nennen: Verschlechterung des Entwässerungsverhaltens der Klärschlämme, hohe P-Rückbelastungen und Ablagerungen im Bereich der Schlamm entwässerung.

Die erhöhte biologische Phosphatelimination reicht nicht immer aus, um die geforderten Grenzwerte im Ablauf sicher einzuhalten. Deshalb wird die gezielte biologische Phosphatelimination in der Regel mit einer Fällmitteldosierung gekoppelt, die die Erfüllung der Grenzwerte sicherstellt.

3.2.2 Simultanfällung

Die Simultanfällung, d.h. die chemische Phosphatfällung gleichzeitig mit dem biologischen Abbau, stellt das am häufigsten genutzte Verfahren zur chemischen Phosphatelimination dar. Als Dosierstellen kommen alle turbulenten Zonen der biologischen Stufe in Frage: Zulauf zur Belebung, Ablauf der Belebung, Belebtschlammbecken und Rückführschlammleitung.

Eisenionen, die an der Dosierstelle nicht an der Fällungsreaktion teilgenommen haben, gelangen als Eisenhydroxid in den Belebtschlammkreislauf. Dort haben sie erneut mehrfach die Gelegenheit, sich an der Phosphatbindung zu beteiligen. Dies ist ein großer Vorteil der Simultanfällung und begründet auch den häufigen Einsatz dieser Methode.

Hier ist auch der Einsatz von zweiwertigen Eisensalzen möglich, wodurch sich eine größere Flexibilität in der Produktauswahl ergibt.

Die Simultanfällung kann auch bei belüfteten und unbelüfteten Teichanlagen eingesetzt werden, wobei letztere auf ein dreiwertiges Produkt angewiesen sind.

3.3 Nachfällung als Flockungsfiltration

Zur Erzielung sehr geringer Ablaufkonzentrationen von z.B. $< 0,2 \text{ mg/l } P_{\text{ges}}$ müssen nicht nur gelöste Phosphatverbindungen eliminiert werden, sondern auch partikuläre Abwasserinhaltsstoffe optimal zurückgehalten werden. Das zu behandelnde Abwasser wird dabei durch eine Filterschicht geführt, an der die nach der Reinigung im Abwasser verbliebenen Feststoffe abgetrennt werden.

Die Dosierung des Fällmittels erfolgt in den Zulauf des Flockungsfilters. Die Phosphorkonzentration im Filterzulauf sollte 1 mg/l nicht überschreiten, um die Filterstandzeiten hoch zu halten.

Da das Filter nur mit max. 4 g Fe/m^3 beschickt werden sollte, empfiehlt sich bei diesem Verfahren immer eine Kombination mit einer vorhergehenden Simultanfällung.

3.4 Zweipunkt-/Mehrpunkt fällung

Bei der Zwei-/Mehrpunkt fällung werden mehrere Fällungsverfahren miteinander kombiniert; am häufigsten als Vor- und Simultanfällung, als Simultan- und Nachfällung oder als Zweipunkt-Simultanfällung.

Durch die Zweipunkt fällung ergeben sich u.a. folgende Vorteile:

1. Frühzeitige Entlastung nachfolgender Verfahrensstufen z.B. der Flockungsfiltration
2. Wirtschaftlicher Einsatz der Chemikalien durch höheren Gesamtwirkungsgrad im Gegensatz zur Dosierung an einem Zugabepunkt.

Bei einer Zweipunkt-Simultanfällung werden z.B. durch Eisenzugabe im Zulauf der Belebung 90% der Phosphatelimination mit β -Werten von $1,0 - 1,2$ erreicht, anschließend ist bei einer Zugabe von Eisensalz im Ablauf der Belebung nur noch eine geringe Restkonzentration mit relativ hohen β -Werten $> 2,0$ zu eliminieren.

Im Gegensatz dazu müsste bei nur einer Zugabestelle (Belebungsbecken) die gesamte Phosphatkonzentration mit β -Werten $> 2,0$ gefällt werden.

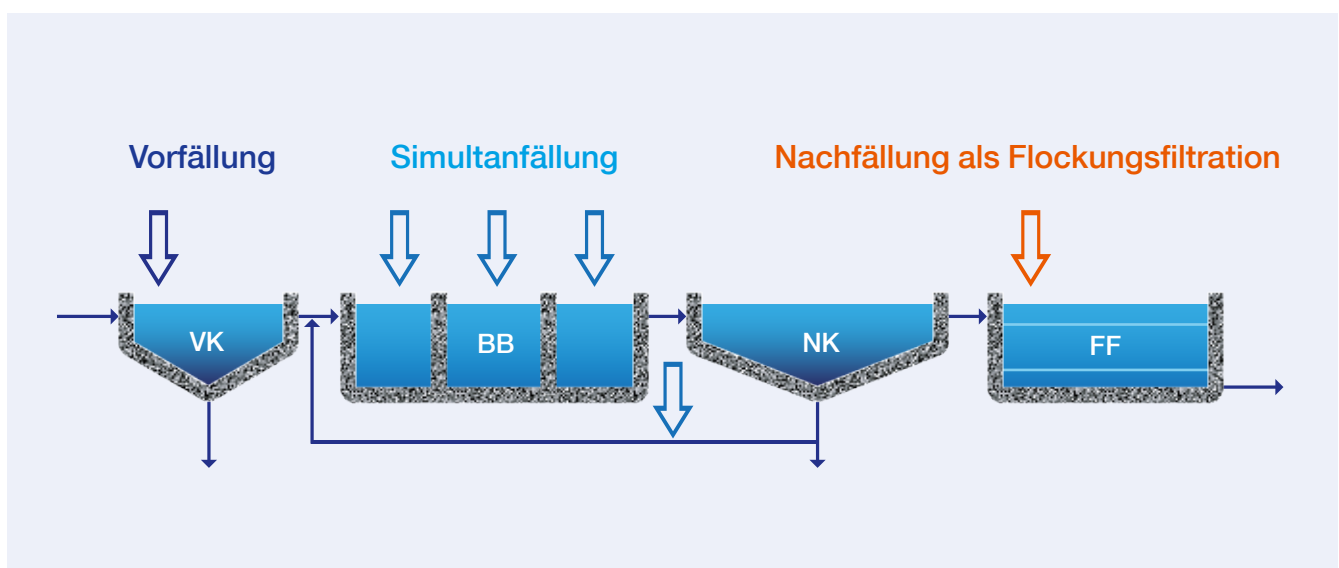


Abb. 3: Schema der verschiedenen Dosiermöglichkeiten

Produkt	Wirksubstanz	Typenblatt
QUICKFLOC* Eisen-II-sulfat	17,8 % Fe ²⁺ \triangleq 3,19 mol/kg	Technische Information TI 1.01
FERROFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung	8,6 % Fe ²⁺ \triangleq 1,54 mol/kg 0,6 % Al ³⁺ \triangleq 0,22 mol/kg	Technische Information TI 1.04
KRONOFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung	8,7 % Fe ²⁺ \triangleq 1,56 mol/kg	Technische Information TI 1.05
FERRIFLOC Eisen-III-chloridsulfat-Lösung	12,3 % Fe ³⁺ \triangleq 2,20 mol/kg	Technische Information TI 1.06

* feuchtes Salz

Tab. 1: KRONOS Eisensalze für die Phosphateliminierung

4. KRONOS Eisensalze

Vier klassische KRONOS ecochem Phosphatfällmittel auf Eisensalzbasis stehen dem Anwender zur Verfügung (Tab. 1):

QUICKFLOC, FERROFLOC, KRONOFLOC und FERRIFLOC.

Kernstück der chemischen Phosphatfällung ist die Lager-, Löse- und Dosiervorrichtung für das Fällmittel. Entsprechend den Erfordernissen der jeweiligen Lieferform der Fällmittel werden unterschiedliche Lager-, Löse- und Dosiervorrichtungen angewandt (siehe hierzu die Technischen Informationen TI 2.01 und TI 2.03 der KRONOS ecochem). Die Dosierung und der Transport der Fällmittellösung zur Dosierstelle werden meist mittels Membranpumpen vorgenommen.

5. Dosiermenge

Der Fällmittelbedarf richtet sich nach dem Phosphatgehalt im Abwasser und der biologisch eliminierten Phosphatmenge.

Zur Erzielung von Phosphatablaufwerten < 1 mg P_{ges}/l sind β -Werte von etwa 1,2 – 1,5 erforderlich. Für Werte < 2 mg P_{ges}/l reichen im Allgemeinen β -Werte zwischen 1,1 und 1,3.

Aufgrund von Stoßbelastungen, wie z.B. Spülstöße, werden in vielen Kläranlagen Ablaufwerte von bis zu 50 % des Überwachungswertes angestrebt. Zur Erreichung dieser Betriebsmittelwerte sind bei der Abschätzung des Fällmittelbedarfs deutlich höhere β -Werte anzusetzen.



Abb. 4: KRONOS ecochem Eisensalze

Betriebsmittelwert mg PO ₄ -P/l	β -Wert
1,5	1,2
1,0	1,5
0,5	2- 2,5
0,2 (Flockenfiltration)	> 2,5

Tab. 2: β -Werte für Betriebsmittelwerte

Beispiel zur Berechnung der erforderlichen Fe-Dosiermenge

Für die Beispielkläranlage mit Nitrifikation und Denitrifikation gelten folgende Parameter:

Zulauf Biologie	10 g P/m ³ 280 g BSB ₅ /m ³
Überwachungswert	2,0 g P/m ³
Betriebsmittelwert	1,0 g P/m ³

Berechnung der zu fällenden Phosphat-Konzentration für die Beispielkläranlage

Zulauf Belebung	10,0 g PO ₄ -P/m ³
Betriebsmittelwert	-1,0 g PO ₄ -P/m ³
P-Bindung durch Nitri/DeNi (A202): 1,5 % von 280 g BSB ₅ /m ³	-4,2 g PO ₄ -P/m ³
zu fällende PO ₄ -P-Konzentration	= 4,8 g PO₄-P/m³

molare Massen:	1 mol Fe \triangleq 55,85 g 1 mol P \triangleq 30,97 g
----------------	---------------------------------------------------------------

β -Wert (Tab. 2)	1,5
------------------------	-----

Zur Fällung von 1 mol P wird 1,5 mol Fe benötigt, daraus ergibt sich

$$m_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{P}}} \cdot \beta\text{-Wert} \cdot m_{\text{P}} = \frac{55,85}{30,97} \cdot 1,5 \cdot 4,8 \text{ g P/m}^3$$

Erforderliche Dosiermenge für **1 m³ Abwasser mit 4,8 g P/m³** = **13,0 g Fe/m³**

Bezogen auf die Lieferform entstehen folgende Bedarfsmengen:

73,0 g	QUICKFLOC Eisen-II-sulfat/m³ \triangleq 183 ml/m ³ gesättigte QUICKFLOC Lösung (400 g/l)
99,4 ml	FERROFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung/m³
109,5 ml	KRONOFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung/m³
69,5 ml	FERRIFLOC Eisen-III-chloridsulfat-Lösung/m³

6. Säurekapazität

Die Säurekapazität in mmol/l ist definiert als Menge 0,1 mol/l HCl, die benötigt wird, um bei einer Titration von Wasser darin einen pH-Wert von 4,3 zu erreichen. Abwasser hat eine Säurekapazität im Bereich von 4 – 8 mmol/l. Diese wird bei der Elimination von Stickstoff- und Phosphorverbindungen teilweise verbraucht, wobei der Verbrauch bei der Stickstoffelimination 5 – 10 mal höher ist.

Eine zu geringe Restsäurekapazität im Ablauf einer Kläranlage kann u.a. folgende negative Auswirkungen haben: Störung der Stickstoffelimination, Phosphatrücklösungen, Betonkorrosion und Flockenabtrieb. Detaillierte Informationen zu den Effekten der Säurekapazität bietet die Technische Information 3.05 der KRONOS ecochem.

7. Steuerung und Regelung der Dosierung

Um den variierenden Zulauffrachten Rechnung zu tragen, bietet sich als erste Annäherung eine einfache Tag-Nacht-Schaltung für die Dosierpumpen an. Ein weiterer Schritt zur Anpassung der Dosiermengen an die Phosphatfracht ist die Steuerung der Dosierung nach 24-h-Ganglinien.

Die heute verfügbare P-online-Mess- und Regeltechnik erlaubt darüber hinaus eine optimale Anpassung der Dosiertechnik an den effektiven Bedarf.

Welche Regelstrategie eingesetzt werden sollte, hängt in erster Linie von der Anlagengröße, der vorhandenen Messtechnik sowie den angestrebten bzw. geforderten Überwachungswerten ab.



Abb. 5: Lager- und Dosierstation für flüssige Eisensalze



Abb. 6: Dosiereinheit

8. Bestimmung des Phosphatgehalts

Zur Bestimmung der Phosphatkonzentration des Abwassers stehen dem Kläranlagenbetreiber praktische Kompaktphotometer zur Verfügung. In der Regel sind Methoden und Apparaturen so eingestellt, dass direkt $\text{mg P}_{\text{ges}}/\text{l}$ angezeigt wird. Ist das nicht der Fall, muss Folgendes beachtet werden:

1. Der Gesamtphosphorgehalt (P_{ges}) lässt sich nur durch vorherigen sauer-oxidativen Aufschluss ermitteln. Insbesondere bei Phosphatbestimmungen im Zulauf ist das „Kochen“ unerlässlich.
2. Bei direkter Analyse von z.B. Ablaufproben wird nur Orthophosphat (P_{ortho}) erfasst.
3. Obwohl immer von Phosphatfällung und Phosphatgehalt die Rede ist, wird als Maßeinheit der Phosphorgehalt pro Liter verwendet. Die Umrechnung von Phosphat auf Phosphor geschieht mit dem Faktor 0,326:

$$3 \text{ mg PO}_4/\text{l} \approx 1 \text{ mg P/l.}$$

9. Nebeneffekte

Mit Eisenverbindungen angereicherte Schlämme besitzen gegenüber Schlämmen aus anderen Phosphateliminationsverfahren bessere Eindickeigenschaften.

Nachfolgend einige positive Effekte der Dosierung mit Eisensalzen:

- verbesserte Reinigungsleistung
- verbesserte CSB-Ablaufwerte
- verbesserte Schlammstruktur
- bessere Trübwasserabscheidung
- bessere Schlammmentwässerungseigenschaften
- gesteigerte Faulgasausbeute
- schwefelwasserstofffreies Faulgas
- geringere Phosphatrücklösung als bei biologischer Phosphatelimination
- geringeres Risiko für MAP-Kristallisation in der Schlammbehandlung.

10. Schlammanfall

Bei der Abwasserbehandlung fällt Klärschlamm an. Dies gilt auch für die Phosphatentfernung, unabhängig vom Verfahren. An dieser Stelle wird für die chemische Phosphatelimination mit Eisensalzen exemplarisch der Mehranfall an Schlamm berechnet:

Fällschlamm	
spezifische Schlammproduktion (Eisen)	2,5 g TS/g Fe
Fällmittelbedarf (siehe Kap. 5)	13 g Fe/m ³
Fällschlamm	32,5 g TS/m ³

Abwasserbedingter Schlammanfall	
pro Einwohner und Tag	50 g TS
Abwassermenge pro Einwohner und Tag	120 l
Schlammproduktion	416,7 g TS/m ³
Schlammehranfall durch Fällung	ca. 8 %

Die TS-Zunahme beträgt ca. 5–10 % und ist insbesondere bei der Klärschlammverbrennung zu beachten.

Mehrkosten bei erhöhtem Schlammanfall stehen Einsparungen durch bessere Eindick- und Entwässerungseigenschaften gegenüber.



Abb. 7: Belebungsbecken

Quelle: Stadtentwässerung Dresden GmbH

Diese Ausführungen sollen dem Verbraucher Hinweise und Anregungen geben; sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind unverbindlich. Gesetzliche Bestimmungen, auch hinsichtlich etwaiger Schutzrechte Dritter, müssen in jedem Fall beachtet werden. Vor Gebrauch unserer Produkte bitte die Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern beachten.

KRONOS INTERNATIONAL, Inc.
KRONOS ecochem
Peschstr. 5 · D-51373 Leverkusen
Telefon +49 214 356-0 · Telefax +49 214 44117
E-Mail: kronos.ecochem@kronosww.com
www.kronosecochem.com

© KRONOS 2012

DS2253D/1112D