
Erfahrungen mit dem Einsatz einer Aluminiumhydroxidsuspension aus der Aluminiumoberflächenbehandlung zur Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen

Uwe Iske (Essen) und Dieter Brodalla (Düsseldorf)

Zusammenfassung

Die Wirksamkeit von frisch gefälltem reaktiven Aluminiumhydroxid aus der Neutralisation von Beiz- und Anodisierlösungen der aluminiumverarbeitenden Industrie zur Elimination von Phosphor aus kommunalem Abwasser wurde in Laboruntersuchungen getestet und mit der Effizienz handelsüblicher Fällungschemikalien verglichen. Im Ergebnis der Untersuchungen wurde auf einer Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 28 000 EW die bisher zur Phosphorfällung eingesetzte Eisenchloridsulfat-Lösung durch eine Aluminiumhydroxidsuspension ersetzt. Die Einleitung erfolgte unmittelbar nach Neutralisation der aluminiumhaltigen Produktionsströme direkt in den städtischen Abwassersammler. Über einen Zeitraum von mehr als vier Jahren konnte der im Rahmen des Abwasserabgabengesetzes erklärte Überwachungswert von 0,8 bzw. 0,6 mg/l Phosphor sicher eingehalten werden.

Schlagwörter: Industrieabwasser; Abwasserreinigung; Kommunal; Phosphorelimination; Fällungsmittel; Aluminiumverbindung; Salz

Summary

Experiences with the Use of an Aluminium Hydroxide Suspension from Aluminium Surface Treatment Plants for Phosphorus Removal in Municipal Sewage Treatment Plants

The effectiveness of using freshly precipitated reactive aluminium hydroxide from the neutralisation of pickling and anodizing solutions from the aluminium processing industry to remove phosphorus from municipal wastewaters was tested in laboratory tests and compared to the effectiveness of commercially available precipitating agents. As a result of the trials, at a sewage treatment plant for 28,000 p.e. the iron chlorid sulphate solution which had been used so far for phosphorus precipitation was replaced by an aluminium hydroxide suspension. Immediately after the neutralisation of the aluminium-containing production flows, the suspension was discharged directly into the municipal collector. For a per-

iod of more than four years, we were able to fully comply with the monitoring value of 0.8 or 0.6 mg/l for phosphorus, as laid down the Wastewater Charges Act.

Key words: industrial wastewater, wastewater treatment, municipal, phosphorus removal, precipitant, aluminium salts

1. Einleitung

Phosphor ist neben Stickstoff als essenzieller Nährstoff für Wasserorganismen eine der wesentlichen Ursachen für die Eutrophierung der Gewässer. Deshalb hat die verstärkte Elimination von Phosphorverbindungen im Rahmen der kommunalen Abwasserbehandlung einen besonderen Stellenwert. Für Seen und gestaute Gewässer als Vorfluter gilt eine Phosphorkonzentration im Bereich von 5–10 µg/l als kritisch, für langsame Fließgewässer sollte die Konzentration nicht mehr als 100–200 µg/l betragen. Das war für den Gesetzgeber der Anlass, die Mindestanforderungen an die Phosphorkonzentration im Ablauf kommunaler Kläranlagen in den vergangenen Jahren wiederholt zu verschärfen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt fordert die „Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer“ vom 21. März 1997 im Anhang 1 „Häusliches und kommunales Abwasser“ für Anlagen der Größenklasse 4 einen Mindestwert von 2 mg/l P und für die Größenklasse 5 einen von 1 mg/l P [1], wobei in Abhängigkeit von einer speziellen Vorflutersituation auch noch niedrigere Konzentrationen gefordert werden können, da 1 mg P über Pflanzenwachstum mit nachfolgender Hydrolyse zu einem Sauerstoffverbrauch von 150 mg führen kann. Zur sicheren Einhaltung der gesetzlichen Anforderungen sind Betriebswerte anzustreben, die bei etwa 50% des Überwachungswertes liegen.

Phosphor kann im Gegensatz zum Stickstoff nicht durch Überführung in den gasförmigen Zustand aus dem Abwasserstrom entfernt werden. Eine Elimination ist nur in Form unlöslicher, sedimentierbarer Verbindungen möglich. Das kann entweder durch Fällungsreaktionen unter Verwendung geeigneter Fällungschemikalien in Kombination mit Sorptionsprozessen und durch Inkorporation in die mikrobielle Zellstruktur erfolgen.

2. Zur Phosphorelimination verwendete Fällmittel

Zur Phosphorelimination werden zur Zeit auf kommunalen Kläranlagen bevorzugt saure Eisen- und Aluminiumsalze (Chloride/Sulfate) eingesetzt. Die Gründe dafür sind zum einen die niedrigen Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Phosphate zwischen 0,03–3 mg/l, bezogen auf P, in einem pH-Bereich von 5–7, niedrige Kosten und gute Verfügbarkeit (Verwendung eisen- und aluminiumhaltiger Beizen aus der Metallgewinnung und -bearbeitung) und zum anderen positive Auswirkungen auf den weiteren Klärprozess (Verbesserung des Schlammindex, Faulgasentschwefelung bei Einsatz von Eisensalzen). Teilweise kommen, wenn auch mit untergeordneter Bedeutung, Kalkhydrate oder Kalkmilch zum Einsatz.

Neben sauren Eisen- und Aluminiumsalzen wird Aluminium zunehmend auch in Form basischer Aluminate eingesetzt, die

aus Tonerden oder direkt aus Bauxit gewonnen werden oder als Nebenprodukte in der aluminiumbe- und -verarbeitenden Industrie anfallen. Die Verwendung basischer Aluminate hat den Vorteil, dass keine zusätzliche Aufsalzung des Abwassers erfolgt und der Prozess der Nitrifikation bei Wässern mit geringer Säurekapazität nicht durch eine pH-Wert-Absenkung beeinträchtigt wird.

Neben der gewünschten Ausfällung schwer löslicher Phosphate werden in Konkurrenzreaktionen gleichzeitig Hydroxide gebildet, die gemeinsam mit den Phosphaten sedimentieren. Obwohl diese Hydroxide aufgrund ihrer großen reaktiven Oberfläche sorptiv den Prozess der Phosphorelimination unterstützen, ist demzufolge ein stöchiometrischer Fällmittelzusatz in der Regel nicht ausreichend.

Bei Einsatz von Fällmitteln auf der Basis saurer oder alkalischer Eisen- bzw. Aluminiumverbindungen ist die erste Spontanreaktion eine Hydrolyse, verbunden mit der Bildung amorpher, reaktiver Metallhydroxide. In den nachfolgenden Ausführungen wird gezeigt, dass neben der Bildung schwerlöslicher Metallphosphate Adsorptionsmechanismen an den primär gebildeten Metallhydroxidflocken wesentlich zur Phosphorelimination aus kommunalem Abwasser beitragen.

3. Einsatz von Aluminiumhydroxid als Fällmittel

Während der Einsatz saurer Eisen- und Aluminiumsalze bzw. alkalischer Aluminate zur Phosphatfällung auf kommunalen Kläranlagen den Stand der Technik darstellt, wurde Aluminium in Form von Hydroxidsuspensionen in Deutschland bisher technisch nicht verwendet, obwohl die prinzipielle Fähigkeit von Aluminiumhydroxiden zur Bindung von Phosphaten umfassend beschrieben war [2, 3, 4] und in Kanada und Südafrika Aluminiumhydroxid bereits erfolgreich technisch in kommunalen Kläranlagen zur Phosphorelimination Verwendung fand [5, 6, 7].

Galarnau und Gehr [8] wiesen in labor- und großtechnischen Untersuchungen nach, dass durch Zusatz von Aluminiumhydroxid im Molverhältnis Al:P = 8:1 sowohl in Modelllösungen als auch im realen kommunalen Abwasser phosphorhaltige Verbindungen mit hoher Effizienz eliminiert werden können, wobei die Eliminationsrate für Orthophosphate und polykondensierte Phosphate > 95% und für organisch gebundene Phosphate ca. 40% beträgt [7]. Metcalf und Eddy Inc. [9] ermittelten bei einem Molverhältnis von 2–3:1 Eliminationsraten von 85% für polykondensierte Phosphate, von 70% für Orthophosphate und von 15% für organisch gebundene Phosphate.

Neben dem pH-Wert besitzen Struktur und Amorphität der Hydroxidflocke einen signifikanten Einfluss auf die Bindungsaffinität, da mit zunehmendem Alter ein Kristallisationsprozess einsetzt, bei dem nichtstrukturell gebundene reaktive Hydroxidgruppen in feste Brückenbindungen einbezogen und in das Kristallgitter definiert eingebunden werden und somit nicht mehr als reaktive Gruppen zur Verfügung stehen. Sims und Ellis [4] wiesen durch Röntgenstrukturuntersuchungen den Einfluss dieses Alterungsprozesses auf die amorphe Struktur und die Sorptionskapazität von frisch gefälltem Aluminiumhydroxid nach.

4. Einsatz einer technischen Aluminiumhydroxidsuspension zur Phosphorelimination auf einer kommunalen Kläranlage im Ruhreinzugsgebiet

4.1 Herkunft des Aluminiumhydroxids

In Deutschland werden jährlich ca. 200 000 t Strangpressprofile und ca. 50 000 t Walzbleche aus Aluminium oberflächenveredelt. Zusammen mit Zubehörteilen und sonstigen Anwendungen liegt der Anteil, der in Eloxal- und Anodisierwerken jährlich bearbeitet wird, in der Größenordnung von 50 Mio. m². Die verwendeten Aluminiumlegierungen enthalten keine Schwermetalle, lediglich Silicium und Magnesium werden zulegiert. Im Prozess der Oberflächenbehandlung werden nach vorhergehender Reinigung die Werkstücke überwiegend zunächst mit Natronlauge gebeizt, um Riefen und Kratzer von den mechanischen Herstellungsprozessen (Pressen, Walzen) zu entfernen. Dies erfolgt mit verdünnter Natronlauge, der spezielle Additive zugefügt werden, um ein dekoratives seidmattes Finish zu erzielen. Diese speziellen Additive stammen vorzugsweise aus der Zuckerchemie, sind vollständig biologisch abbaubar und weisen in der Regel Lebensmittelqualität auf. Der Prozess des dekorativen Beizens erfordert einen gleichmäßigen Abtrag von ca. 100 g Aluminium je m². Das Aluminium geht dabei als Aluminat in Lösung. In verdünnter Schwefelsäure werden die Werkstücke anschließend unter Gleichstrom anodisiert bzw. eloxiert, d.h. eine schützende Oxidschicht wird aufgebracht. Im Gegensatz zur Galvanotechnik wird hierbei keine Schicht aufgetragen, sondern die Oxidschicht wächst in das Metall hinein. Die Oberfläche in ihrer ursprünglichen Form, einschließlich des dekorativen Beizfinishes, bleibt somit erhalten. In einem weiteren Schritt kann die Oberfläche eingefärbt werden. Abschließend wird die Oxidschicht mit vollentsalztem Wasser bei Temperaturen > 96 °C verdichtet, um eine entsprechende Korrosionsbeständigkeit zu erzielen.

Die alkalischen und sauren Spül- bzw. Badlösungen enthalten Aluminium in gelöster Form und werden in der Regel einer ge-

genseitigen Neutralisation mit pH-Wert-Feineinstellung unterworfen, wobei eine lockere, großvolumige, schwer absetzbare Hydroxidflocke gebildet wird, die selbst unter Zusatz von Flockungshilfsmitteln nur zu einer Suspensionsdichte von 10–15 g/l sedimentiert. Stand der Technik ist es, diese Suspension über Filterpressen abzufiltrieren, zu deponieren oder einer Verwertung zuzuführen. Aufgrund der sorptiven Eigenschaften und des hohen Reinheitsgrades ist unter bestimmten Voraussetzungen ohne große technische Aufwendungen eine Verwertung in der kommunalen Abwasserreinigung zur Phosphorelimination denkbar.

In einem Eloxalwerk mit einer Produktionskapazität von jährlich 1 200 000 m² zu behandelnder Oberfläche, das ca. 2 km von einer kommunalen Kläranlage entfernt in die städtische Kanalisation einleitet, wurden zur unmittelbaren Dosierung der neutralisierten alkalischen und sauren aluminiumhaltigen Beiz- und Anodisierlösungen im Anschluss an die Neutralisationsanlage ein 20 m³ fassendes Sedimentationsbecken sowie 2 Behälter mit je 20 m³ als Pumpenvorlage errichtet, aus denen eine eingedickte Suspension von Aluminiumhydroxid (~10 g/l Al₂O₃) entsprechend den Vorgaben des Klärwerkbetreibers direkt in den städtischen Abwasserkanal dosiert werden kann. Das Aluminiumhydroxid enthält keine Schwermetalle in relevanten Konzentrationen.

4.2 Untersuchungen im Labormaßstab

Um Funktionsstörungen der Kläranlage und eine Gefährdung der Qualität der Abwasserbeschaffenheit auszuschließen, wurde im Vorfeld einer großtechnischen Erprobung die Effizienz der Phosphorelimination mittels Aluminiumhydroxid umfassend in Laborversuchen geprüft und mit der Wirksamkeit der üblicherweise eingesetzten kommerziellen Fällmittel verglichen. Zu diesem Zweck wurde Aluminiumhydroxid durch Neutralisation von Aluminiumsulfat mittels Natronlauge bzw. von Natriumaluminat durch Schwefelsäure hergestellt. Als phosphorhaltige wässrige Medien dienten Modelllösungen,

Fällmittel	β-Wert							
	0,5		1,0		2,0		4,4	
	M	KA	M	KA	M	KA	M	KA
FeCl ₃	4	22	20	48	40	70	97	97
Na ₂ Al ₂ O ₄	5	11	26	32	57	28*) 68	89	87
Al(OH) ₃	8	12	18	27	36	48	75	79

M = Modell-Lösung Orthophosphat (4,5 mg/l ortho-Phosphat-P), KA = kommunales Abwasser (4,2–5,5 mg/l Pges.)

*) = schlecht sedimentierbar

Tabelle 1: Phosphoreliminationsrate [%] in Abhängigkeit vom eingesetzten Fällmittel und vom β-Wert

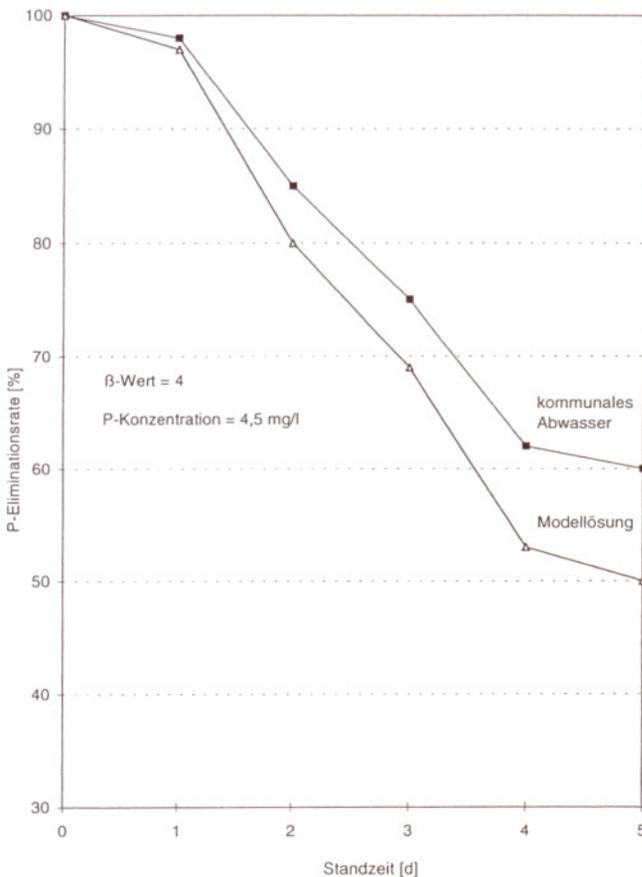


Abb. 1: Einfluss der Standzeit von Aluminiumhydroxid auf die Sorptionsaktivität

die Phosphor ausschließlich in ionogener Form als Orthophosphat enthielten, sowie reale Kläranlagenzuläufe nach Vorklärung, bei denen der lösliche Phosphoranteil nur etwa 60% betrug. Zur Quantifizierung des Alterungsprozesses (Übergang von amorpher zu kristalliner Struktur) wurden Hydroxide mit unterschiedlichen Standzeiten eingesetzt.

4.3 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Zur Durchführung der Fällung wurden in einem 2-Liter-Reaktionsgefäß 1 000 ml der jeweiligen phosphorhaltigen Lösung (Konzentrationsbereich 4,5–5,5 mg/l P) vorgelegt und bei einer Rührerdrehzahl von 500 U/min das Fällmittel (Aluminiumhydroxid-/Aluminatlösung mit ca. 30 g/l Al, Eisen-III-

chloridlösung mit 50 g/l Fe) über einen Zeitraum von 10 min in Konzentrationen entsprechend β-Werten von 0,5–4,4 zugesetzt, wobei β=1 dem Zusatz von einem Mol Wirksubstanz (Fe/Al) pro Mol zu eliminierendem Phosphor entspricht. Nach einer weiteren Rührzeit von 25 min wurden die Fällungsansätze zur Sedimentation in Spitztrichter (Imhoff-Trichter) überführt. Nach einer Sedimentationszeit von 2 h wurde das weitestgehend schwebstofffreie Überstandswasser auf P(ges.) nach DIN 38406 – E22 untersucht. Temperatur und pH-Wert wurden während der Fällungsreaktionen konstant gehalten (21 °C, pH 7,5).

Ohne Berücksichtigung der Kanalfießstrecke beträgt bei mittleren hydraulischen Bedingungen die Aufenthaltszeit bis Ablauf Belebung in der Abwasserbehandlungsanlage ca. 5 h. Somit lagen die in den Laboruntersuchungen gewählten Reaktionszeiten wesentlich ungünstiger.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der verschiedenen Fällungsversuche zusammengefasst. Vergleicht man die erzielten Eliminationsraten bei unterschiedlichen β-Werten, so erkennt man mit steigender Dosierung bei allen getesteten Fällmitteln einen Anstieg der Eliminationsrate, wobei im Falle des sedimentierten kommunalen Abwassers (Ablauf Vorreinigung) im Vergleich zur Modelllösung prinzipiell die höheren Eliminationsraten erreicht werden. Ein Vergleich der Fällmittel untereinander ergibt für Eisenchlorid bei Einsatz von kommunalem Abwasser die besten Ergebnisse über den gesamten Konzentrationsbereich. Bei niedrigeren Dosierungen im β-Wert-Bereich von 0,5–2,0 werden teilweise bei Einsatz von Modelllösung und Aluminat bzw. Hydroxid vergleichsweise höhere Eliminationen erreicht.

Bei einem β-Wert von 4,4 wird mit Eisenchlorid sowohl bei der orthophosphathaltigen Modelllösung als auch bei realem Abwasser mit einer Eliminationsrate von 97% eine nahezu quantitative Ausfällung der Phosphorverbindungen erreicht. Die mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxid erzielten Eliminationsraten liegen vergleichsweise bei 75% (Modelllösung) und 79% (Abwasser). Aluminat zeigt mit 89 bzw. 87% Elimination eine etwas höhere Effizienz als Aluminiumhydroxid. Unterschiede in der Wirksamkeit zwischen Hydroxiden, ausgefällt aus einer Aluminiumsulfatlösung mittels Natronlauge bzw. gewonnen aus Natriumaluminat durch Neutralisation mit Schwefelsäure, konnten nicht festgestellt werden.

4.4 Einfluss der Standzeit auf die Aktivität des Aluminiumhydroxids

Untersuchungen zum Einfluss der Standzeit auf die Aktivität des Aluminiumhydroxids ergaben die in Abbildung 1 dargestellten Abhängigkeiten. Daraus ist erkennbar, dass die Wirksamkeit von frisch gefälltem amorphem Hydroxid etwa über einen Zeitraum von 24 h erhalten bleibt. Danach ist ein Rückgang der Aktivität mit fortschreitender Standzeit erkennbar, der nach etwa vier bis fünf Tagen einen annähernd stationären Zustand erreicht. Im Falle der Modelllösung (ausschließlich Orthophosphat-Phosphor) liegt die Reaktivität des Hydroxids noch bei etwa 50% des Ausgangswertes, im Falle des vorgeklärten kommunalen Abwassers bei 60%. Interessanterweise tritt die Wirkung des Alterungsprozesses bei Einsatz des kommunalen Abwassers, das neben den in ionogener Form vorliegenden Orthophosphaten ungelöste Polyphosphate und organisch gebundenen Phosphor enthält, zeitlich verzögert ein. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen von

Galarneau und Gehr [8], die bei ihren Untersuchungen ebenfalls einen vergleichsweise erhöhten Rückgang der Sorptionskapazität von gealtertem Aluminiumhydroxid für Orthophosphat-Phosphor beobachten konnten. Zusammenfassend kann aus den Untersuchungen im Labormaßstab abgeleitet werden, dass bei Einsatz von frisch gefälltem Aluminiumhydroxid mit einer Standzeit bis zu etwa 24 h bei einem β -Wert um 4 eine ausreichend sichere Phosphorelimination aus kommunalem Abwasser möglich ist.

5. Untersuchungen im großtechnischen Maßstab

Aufgrund der positiven Ergebnisse mit Aluminiumhydroxid zur Phosphorelimination im Labormaßstab wurde versucht, die bisher praktizierte Phosphorfällung mittels Eisenchloridsulfat auf einer kommunalen Kläranlage des Ruhrverbandes mit einer Ausbaugröße von 28 000 EW auf eine Aluminiumhydroxidsuspension umzustellen, die kontinuierlich in einem über die städtische Kanalisation angeschlossenen Eloxalbetrieb anfällt. Die Entfernung zwischen Einleitungsstelle und Kläranlage beträgt ca. 2 km.

Bei der Kläranlage handelt es sich um eine nitrifizierende Belebungsanlage mit einem Trockenwetterzufluss im 24-Stundenmittel von 99 l/s, entsprechend 8 554 m³/d. Nachdem das Abwasser im Zuflussbereich mittels einer archimedischen Schnecke auf Kläranlagenniveau gehoben wird, durchfließt es zunächst einen Gegenstromrechen und nachfolgend einen belüfteten Sandfang mit anschließendem rechteckigen Vorklärbecken. Nach der Vorklärung wird das Abwasser in zwei parallel betriebenen druckbelüfteten Becken biologisch gereinigt. Die Phosphorfällung erfolgte simultan mit einer Eisenchloridsulfatlösung. Nach Verlassen der Nachklärung durchfließt das gereinigte Abwasser zur Feinreinigung drei nachgeschaltete Schönungsteiche.

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erstreckte sich über einen Zeitraum von vier Monaten und beinhaltete die vier folgenden Phasen:

1. Ermittlung des Ausgangszustandes der Kläranlage bezüglich Belastung und Wirkungsgrad bei Einsatz von Eisenchloridsulfat und Simultanfällung (β_{Fe} -Wert = 1,5)
2. Paralleler Einsatz von Eisenchloridsulfat und Aluminiumhydroxid (β_{Fe} -Wert = 1 und β_{Al} -Wert = 2,7)
3. Vollständiger Ersatz von Eisenchloridsulfat durch Aluminiumhydroxid (β_{Al} -Wert = 2,7)
4. Reduzierung der Hydroxideinsatzmenge (β_{Al} -Wert = 1,8).

Da aufgrund des alterungsbedingten Aktivitätsverlustes die Lagerzeit des Hydroxids so kurz wie möglich gehalten werden sollte, erfolgte die Einleitung an der Anfallstelle direkt in das öffentliche Abwassernetz. Somit diente im Vorfeld der Kläranlage der Abwassersammler über eine Fließstrecke von ca. 2 km bereits als Misch- und Reaktionssystem für die Fällungs- und Sorptionsprozesse.

Da jedoch die geltende Ortssatzung die Einleitung von Aluminium auf 10 mg/l begrenzt, wurde vor Beginn der Untersuchung die Genehmigung des Kanalbetreibers und der Unteren Wasserbehörde eingeholt.

Beschaffenheit des Zulaufabwassers

Die Beurteilung und Quantifizierung eines eventuellen Einflusses verschiedener Fällmittel und Verfahrenstechnologien auf die Reinigungsleistung einer Kläranlage sowie die Beschaffenheit des gereinigten Abwassers erfordern die Kenntnis der Beschaffenheit des Abwasserzulaufs. Deshalb wurde über den gesamten Untersuchungszeitraum der Zulauf zur Kläranlage auf die wesentlichen abwasserrelevanten Kenngrößen untersucht. Wie die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, stellt sich das Abwasser im Mittel als relativ gleichmäßig belastet dar. Somit war die Voraussetzung gegeben, fällmittelbedingte Einflüsse auf den Betriebszustand der Kläranlage zuzuordnen und interpretieren zu können.

Kenngröße	Phase									
	I		II		III		IV		Mittel	
pH-Wert	7,4		7,3		7,5		7,4		7,4	
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	631		558		636		613		610	
Wasserfluß l/s	100		140		102		116		115	
	mg/l	kg/d								
CSB	361	2826	263	3115	319	2769	323	3131	317	2960
BSB ₅	133	1019/45*)	95	1193/52*)	110	961/46*)	109	1036/44*)	112	1052/45*)
abfiltrierbare Stoffe	257	2173	162	1917	192	1695	156	1477	192	1816
TN	31	246	25	297	31	267	30	285	29	274
TKN	30	236	22	255	29	251	28	273	27	254
TKN: BSB ₅	0,23	0,23	0,23	0,21	0,26	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24
Gesamt P	3,8	30	2,9	35	3,5	330	3,1	30	3,3	31
gelöster P	2,0	16	0,7	8,8	1,3	11	1,4	14	1,4	12
ungelöster P	1,8	14	2,2	26	2,2	19	1,7	16	1,9	19

*) BSB₅-Elimination in Vorklärstufe in %

Tabelle 2: Mittlere Zulaufbeschaffenheit der Kläranlage im Untersuchungszeitraum (vier Monate)

Untersuchungsphase	Kenngröße	Zulauf KA (mg/l)	Ablauf Teich (mg/l)	Eliminationsrate	
				(mg/l)	(%)
I $\beta_{\text{Fe}} = 1,5$	Pges.	3,8	0,66	3,1	83
	Pgel.	2,0	0,32	1,7	84
	CSB	361	28	333	92
	BSB ₅	133	4	129	97
	TIN	20,0	12,6	7,4	33
II $\beta_{\text{Fe}} = 1,5$ $\beta_{\text{Al}} = 2,7$	Pges.	2,9	0,25	2,7	91
	Pgel.	0,70	0,20	0,5	71
	CSB	263	23	240	91
	BSB ₅	95	3	92	97
	TIN	15,8	8,8	7,0	44
III $\beta_{\text{Al}} = 2,7$	Pges.	3,5	0,34	3,2	90
	Pgel.	1,3	0,21	1,1	84
	CSB	319	26	293	92
	BSB ₅	110	3	107	97
	TIN	21,0	14,8	6,2	30
IV $\beta_{\text{Al}} = 1,8$	Pges.	3,1	0,50	2,6	84
	Pgel.	1,4	0,30	1,1	79
	CSB	323	29	294	91
	BSB ₅	109	3	106	97
	TIN	18,0	12,9	5,1	28

Tabelle 3: Ablaufbeschaffenheit und Reinigungsleistung während der vier Untersuchungsphasen

Reinigungsleistung und Ablaufbeschaffenheit

Die wesentlichen Ergebnisse bezüglich Reinigungsleistung und Ablaufbeschaffenheit sind in der Tabelle 3 zusammengefasst. Sie zeigen, dass die Umstellung von Eisenchloridsulfat auf Aluminiumhydroxid zur Phosphorelimination weder zu negativen

Auswirkungen auf den Abbau der organischen Schmutzstoffe noch zu einem Rückgang der Phosphoreliminationsrate führt. Bezogen auf den CSB und BSB₅, werden über den gesamten Untersuchungszeitraum Reinigungsleistungen von 92 bzw. 97% erreicht. Für Phosphor konnte bei Einsatz von Aluminium als Hydroxidsuspension (Wirkstoff ungelöst) im Vergleich zur traditionellen Simultanfällung mit Eisenchloridsulfat (Wirkstoff gelöst) eher eine bessere Eliminationsrate erzielt werden, wie ein Vergleich der Ergebnisse von Untersuchungsphase I mit 83% und Untersuchungsphase III mit 90% Elimination zeigt. Diese Tendenz ist auch am arithmetischen Mittel der P(ges.)-Konzentration an der Messstelle Ablauf Schönungsteich für den Gesamtzeitraum der jeweiligen Versuchsphasen erkennbar (Phase I = 0,66 mg/l P; Phase III = 0,34 mg/l P; Phase IV = 0,50 mg/l P). Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass in den Phasen III und IV vergleichsweise höhere Wirksubstanzkonzentrationen eingesetzt wurden.

Bekanntermaßen besteht bei Anlagen mit vorgeschalteter Fällung die Gefahr einer überproportionalen Elimination von leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen im Vorfeld der biologischen Stufe, was zu Problemen bei der Stickstoffelimination (Denitrifikation) führen kann. Unter Einbeziehung des Kanalnetzes als Misch- und Fällungssystem ist dies besonders zu beachten. Nach wasserrechtlichem Genehmigungsbescheid ist die Ableitung von Stickstoff (N_{anorg}) für die Anlage auf 15 mg/l begrenzt. Diese Konzentration konnte jedoch in allen vier Untersuchungsphasen im Mittel eingehalten werden. Betrachtet man die Zulauffrachten zur Anlage und die Eliminationsraten der Vorklärung für die Kenngröße BSB₅ als Maß für bioverfügbare Kohlenstoffverbindungen, so ist mit Umstellung auf Hydroxidfällung keine wesentliche Veränderung festzustellen (Tabelle 2). Das für die Denitrifikation relevante Verhältnis TKN:BSB₅ von im Mittel 0,24 im Zulauf zur Kläranlage verringert sich im Ablauf der Vorklärung auf 0,30, ermittelt im Rahmen einer mehrtägigen Kläranlagenintensivuntersuchung im Jahre 1998. Diese Verschiebung des TKN/BSB₅-Verhältnisses in der Vorklärung ist als vergleichsweise niedrig zu betrachten. Demzufolge ist eine Beeinträchtigung einer eventuellen Denitrifikationsstufe durch überproportionale BSB₅-Elimination nicht zu besorgen.

Ein Vergleich der Werte für den mittleren Schlammindex der verschiedenen Versuchsphasen ergab keinen Hinweis auf eine Verschlechterung der Schlammeigenschaften bezüglich Flockenstruktur und Absetzeigenschaften nach Umstellung auf Aluminiumhydroxid. Der Schlammindex lag für die Versuchsphasen I, III und IV konstant bei 135 ml/g. In der Phase II verbesserte er sich auf einen mittleren Wert von 105 ml/g, was im Zusammenhang mit der parallelen Dosierung von Eisen und Aluminium stehen könnte.

Unter Berücksichtigung der Abwasserüberwachung mittels 2-Stunden-Mischproben bzw. qualifizierter Stichprobe wurden für die Phase III 2-Stunden-Ganglinien am Ablauf Schönungsteich für die Kenngröße P(ges.) aufgenommen. Die Untersuchungen ergaben bei einem Tagesmittel von 0,34 mg/l P(ges.) eine Schwankungsbreite in den 2-h-Mischproben von 0,30–0,37 mg/l P(ges.), sodass auch bei Anwendung der qualifizierten Stichprobe (QST) als Probenahmeart eine Überschreitung des erklärten abwasserabgaberelevanten Wertes von 0,6 mg/l P(ges.) nicht zu besorgen ist.

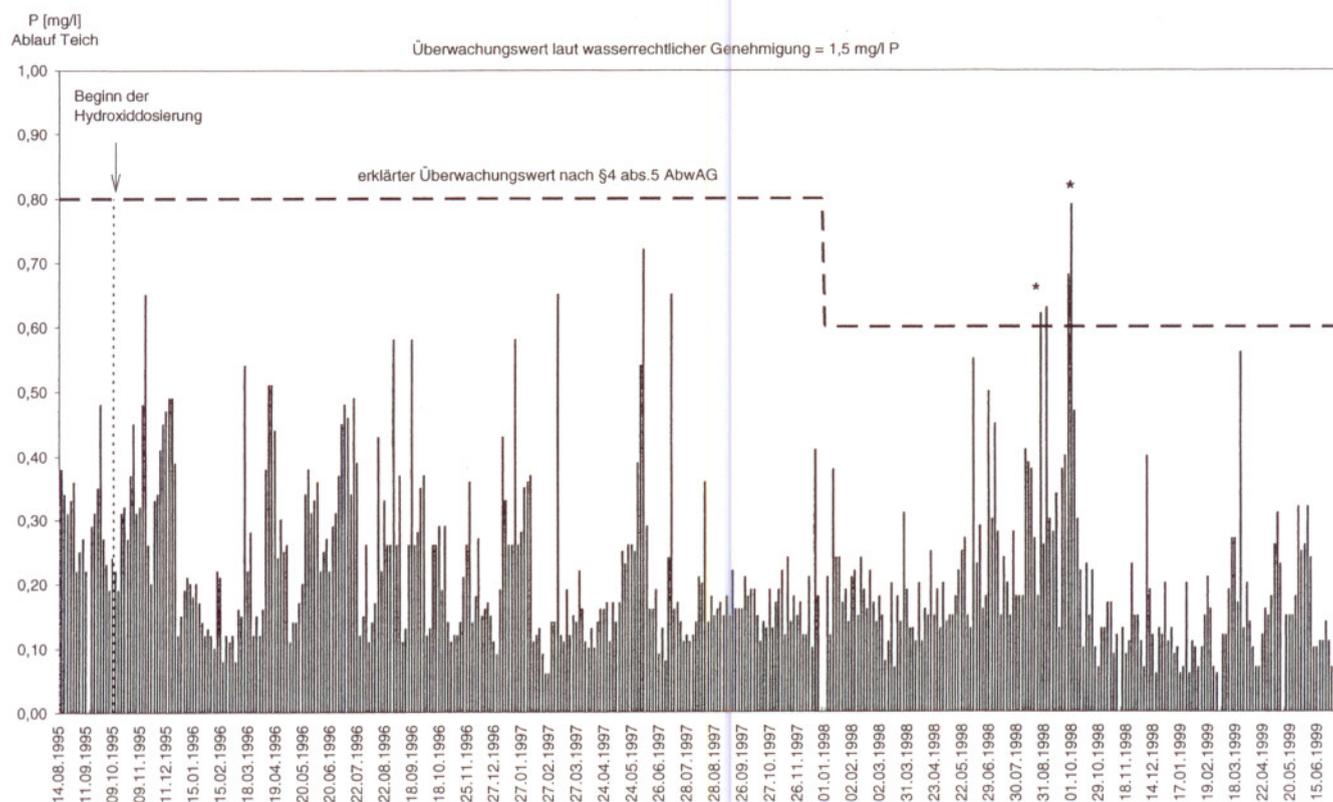
Die chemische Phosphorelimination bedingt zwangsläufig einen erhöhten Schlammanfall auf der Kläranlage, der unter Berücksichtigung der zusätzlich mit ausgefällten Abwasserinhaltsstoffen bei Anwendung von Eisen etwa 2,5 und bei Aluminium etwa 4,0 g TS/g Metall beträgt. Werden diese Werte zugrunde gelegt, errechnet sich bei einer Phosphortagesfracht von 30 kg bei Verwendung von Eisen als Fällmittel ($\beta = 1,5$) ein Schlammanfall von 203 kg/d TS; bei Verwendung von Aluminium ($\beta = 5$) erhöht sich der rechnerische Schlammanfall auf 522 kg/d TS. Demnach ergibt sich für die Hydroxidfällungsvariante ein Mehranfall an Schlamm von 319 kg/d TS, entsprechend 116 t/a. Bezogen auf die Gesamtschlammfracht der Anlage von etwa 740 t/a TS entspricht das

einem Anteil von etwa 15%. Demgegenüber steht eine Verminderung der Ableitung von Chlorid- und Sulfationen. Darüber hinaus wirkte sich der Einsatz der neutralen bis schwach basischen Hydroxidsuspension positiv auf die Nitrifikationsleistung aus, da Störungen des Nitrifikantenwachstums aufgrund von zeitweise auftretenden pH-Wert-Absenkungen nicht mehr auftraten.

6. Ergebnisse im Langzeiteinsatz von Aluminiumhydroxid zur Phosphorelimination

Nachdem die Eignung von frisch gefälltem Aluminiumhydroxid zur Elimination von Phosphor aus kommunalem Abwasser in einem viermonatigen Pilotversuch unter technischen Bedingungen auf einer kommunalen Kläranlage nachgewiesen und stabile Verhältnisse bezüglich Reinigungsleistung und Phosphorablaufkonzentrationen sicher dokumentiert werden konnten, wurde dem Eloxalbetrieb die Genehmigung zur Einleitung seiner Hydroxidlösung im Dauerbetrieb erteilt. Zur Sicherung eines stabilen Kläranlagenbetriebs waren mit der Genehmigungserteilung bestimmte Auflagen verbunden. So ist beispielsweise seitens des Einleiters die kontinuierliche Bereitstellung einer ausreichenden Hydroxidmenge mit hoher Aktivität auch an Wochenenden und Feiertagen zu gewährleisten, die Dosiermenge zu dokumentieren und entsprechend den Vorgaben des Kläranlagenbetreibers zu variieren. Darüber hinaus sind bestimmte Qualitätsstandards bezüglich der Schwermetallbelastung einzuhalten.

Nach Abschluss der Untersuchungsphase IV erfolgte die Phosphorelimination auf der Kläranlage ausschließlich durch das von dem Eloxalbetrieb in den städtischen Abwasser-sammler eingeleitete Aluminiumhydroxid mit Frachten, die



*) Unterbrechung der Hydroxideinleitung

Abb. 2: Phosphorkonzentration im Ablauf der Kläranlage bei Einsatz von Aluminiumhydroxid als Fällmittel

einem β -Wert von etwa 5 entsprachen. Ablagerungen von Aluminiumhydroxid im Kanalsystem konnten zu keinem Zeitpunkt festgestellt werden.

Im Rahmen der Selbstüberwachung wurden vom Klärwerkspersonal täglich am Ablauf Schönungsteich Proben entnommen und mittels Alternativmethode (Schnelltest) die Konzentration an P(ges.) bestimmt.

Im wasserrechtlichen Genehmigungsbescheid wird für diese Anlage die Einhaltung einer maximalen Ablaufkonzentration von 1,5 mg/l P(ges.) gefordert. In Abbildung 2 ist der Verlauf der Phosphorkonzentration im gereinigten Abwasser über einen Zeitraum von etwa vier Jahren dargestellt. Wie Abbildung 2 zu entnehmen ist, konnte dieser Überwachungswert mit großem Sicherheitsabstand eingehalten werden. Da der nach § 4 Abs. 5 AbwAG vom Anlagenbetreiber erklärte verminderte Überwachungswert von 0,8 mg/l P(ges.) über mehr als zwei Jahre garantiert werden konnte, erfolgte zum 1. Januar 1998 eine weitere Reduzierung des abwasserabgaberelevanten Überwachungswertes auf 0,6 mg/l P(ges.). Die Mitte August und September aufgetretenen geringfügigen Überschreitungen stehen im Zusammenhang mit Umbaumaßnahmen in der Eloxalanlage, die kurzzeitige Unterbrechungen der Hydroxidableitungen zur Folge hatten.

Die geforderte Stickstoffablaufkonzentration von 15 mg/l N_{anorg} konnte mit im Mittel 10,3 mg/l mit ausreichendem Sicherheitsabstand trotz der praktizierten Vorfällung eingehalten werden.

7. Fazit

Die Wirksamkeit von frisch gefälltem reaktiven Aluminiumhydroxid aus der Neutralisation aluminiumhaltiger Beiz- und Anodisierlösungen der aluminiumverarbeitenden Industrie wurde in Laboruntersuchungen getestet und mit der Wirksamkeit handelsüblicher Fällungsprodukte verglichen. Untersuchungen zur Alterung von Aluminiumhydroxid ergaben, dass nach einer Standzeit von etwa 24 h der Übergang von amorpher zu kristalliner Struktur, verbunden mit einem Reaktivitätsverlust, beginnt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Prozess der Phosphorelimination neben der Ionenreaktion zu einem großen Teil über Adsorptionsmechanismen mit der Metallhydroxidflocke abläuft.

Auf einer kommunalen Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 28 000 EW wurde die bisher zur Phosphorfällung eingesetzte Eisenchloridsulfat-Lösung durch eine Aluminiumhydroxidsuspension ersetzt, die in einem im Einzugsbereich der Kläranlage ansässigen aluminiumverarbeitenden Unternehmen anfällt. Die Einleitung erfolgte unmittelbar nach Neutralisation

der verschiedenen aluminiumhaltigen Produktionsströme direkt in den städtischen Abwassersammler.

Über einen Zeitraum von vier Jahren konnte der im Rahmen des Abwasserabgabengesetzes erklärte Überwachungswert von 0,8 bzw. 0,6 mg/l mit ausreichendem Abstand eingehalten werden. Negative Einflüsse auf die Reinigungsleistung der Kläranlage sowie die Schlammeigenschaften (Schlammindex) konnten nicht beobachtet werden. Die Umstellung auf Aluminiumhydroxid als Fällmittel (β -Wert = 5) führte zu einem erhöhten Rohschlammfall von etwa 15 %.

Literatur

- [1] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (AbwV), Neufassung vom 21. März 1997 (BGBl. I, S. 566).
- [2] Hsu, P. H.; Rennie, D. A.: Reactions of phosphate in aluminum systems. I. Adsorption of phosphate by x-ray amorphous aluminum hydroxid *Can. J. Soil Sci.* 42, 197–209 (1962).
- [3] Lijklema, L.: Interactions of orthophosphate with iron(III) and aluminum hydroxides, *Environ. Sci. Tech.* 14 (5), 537–541 (1980).
- [4] Sims, J. T.; Ellis, B. G.: Changes in phosphorus adsorption associated with aging of aluminum hydroxide suspensions, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 912–916 (1983).
- [5] Hsu, P. H.: Disposal of alum sludge to the existing activated sludge wastewater treatment plant, Technical Report WRE73–1, Department of Civil Engineering and Applied Mechanics, McGill University, Montreal (1973).
- [6] Power, S. P. B. et al.: Chemical phosphorus removal from municipal wastewater by the addition of waste alum sludge to the activated sludge system Research Report W66, Department of Civil Engineering, University of Cape Town, Rondebosch, South Africa (1992).
- [7] Lavoie, J.-Y.; Meloch, F.: Valorisation des boues d'alun d'une usine de traitement d'eau potable pour le traitement des eaux usées, *Sciences et Techniques de l'Eau*, 26 (2), 111–118 (1993).
- [8] Galarneau, E.; Gehr, R.: Phosphorus removal from wastewaters: Experimental and theoretical support for alternative mechanisms, *Wat. Res.* 31 (2), 328–338 (1997).
- [9] Metcalf and Eddy Inc.: Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, 3. Aufl. McGraw-Hill, New York (1991).

Autoren

Dr. Uwe Iske
Ruhrverband
Kronprinzenstraße 37, 45128 Essen

Dr. Dieter Brodalla
Alcon Aluminium Consult GmbH
Benrather Schloßallee 71, 40597 Düsseldorf



Beilagenhinweis

ATV-DVWK, 53773 Hennef
Gemeinschaftstagung

Kommunale Wasserwerke Leipzig GmbH, €04003 Leipzig
Prospekt

WIN-LINE Kanalsanierung GmbH, 82237 Wörthsee
Prospekt

CTS Composites GmbH, 22885 Barsbüttel
Prospekt