

BEDEUTUNG DER PHOSPHATE AUS KOMMUNALEN ABWÄSSERN FÜR DIE GEWÄSSEREUTROPHIERUNG, MÖGLICHKEITEN DER RÜCKGEWINNUNG UND VERWENDUNG IN DER DÜNGUNG

L. CERVENKA & F. TIMMERMANN

Abstract

Phosphorus in communal waste water is the most relevant factor for water eutrophication affecting adversely the biology and quality of the water. By mechanical and biological treatment only about 30% of the phosphorus can be removed from the waste water. Using ferric and aluminic salts or lime for precipitating, the P-content of the biological pretreated waste water from the urban sewage treatment plant at Göttingen decreased to < 1 ppm.

The precipitates ranged from 6,8–14,5% in total P_2O_5 by high relative solubilities of about 90%. In pot experiments with *Lolium perenne* the precipitates reached as high yields and P-uptake as the commercial P-fertilizers Thomasphosphate and Rhenianphosphate.

Der Trophiegrad eines Gewässers wird in entscheidender Weise vom Phosphatgehalt bestimmt, da von den essentiellen Nährelementen Phosphor zumeist als Minimumfaktor die Phytoplankton- und Makrophytenproduktion im wässrigen Milieu am stärksten begrenzt (Uhlmann & Albrecht 1968). Infolge der geringen Löslichkeit gelangen von den durch Verwitterung und Mineralisation im Boden freigesetzten Phosphaten unter natürlichen Verhältnissen nur außerordentlich geringe Mengen in die Gewässer. Über längere Zeiträume kann es jedoch in Stillgewässern durchaus zur Phosphatanreicherung kommen, die wesentliche Voraussetzung für die Eutrophierung ist. Dieser Prozeß wird durch anthropogene Einwirkungen, insbesondere durch P-Einleitungen mit den häuslichen und industriellen Abwässern rasant beschleunigt und kann zu einer ersten Gefährdung der Gewässerbiologie und Beeinträchtigung der Wassergüte führen.

1. Folgen der Eutrophierung

Auf den massiven Eingriff in den natürlichen P-Kreislauf reagieren die Wasserpflanzen mit starkem Wachstum und übermäßiger Vermehrung. Das wiederum löst eine Reihe von Sekundärprozessen mit negativen Auswirkungen auf die Wasserbeschaffenheit aus:

- Erhöhte Konzentrationen von Algenstoffwechsel- und -abbauprodukten, damit verbundene Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung bei Trinkwassernutzung;
- Schwefelwasserstoffentwicklung am Gewässergrund, erhöhte Ammoniumgehalte als Folge von Reduktionsprozessen;
- Beeinträchtigung des Sauerstoffhaushaltes und Verschiebung des pH-Wertes, damit Gefährdung von Wasserflora und -fauna.

Für die Biosynthese von 1 g Algenmasse wird etwa 1 g P benötigt. Nach Absterben und Absinken in tiefere Wasserschichten sind rund 140 g O₂ erforderlich, um diese Biomasse wieder zu mineralisieren. Die große Sauerstoffbeanspruchung in einem eutrophen Fließgewässer zeigen Untersuchungen von Leine-Wasser oberhalb der Stadt Göttingen. Von Januar bis Oktober 1971 wurden kontinuierlich O₂-Gehalts-, pH-, Leitfähigkeits- und Temperaturmessungen des Flußwassers durchgeführt; darüber hinaus wurde die Strahlungsintensität registriert.

Die in Abbildung 1 dargestellten Ergebnisse zeigen die großen Schwankungen des O₂-Sättigungsgrades zwischen den Nachmittagsstunden (15–18 Uhr) mit bis zu 180%iger O₂-Sättigung und den Morgenstunden vor Sonnenaufgang (5–6 Uhr) mit nur 60%iger Sättigung.

Auch der pH-Wert des Wassers unterliegt in Abhängigkeit von der Photosynthese der Wasserflora erheblichen Tag-Nacht-Schwankungen. Im Mai wurden pH-Unterschiede von 1,4 (zwischen 7,8 und 9,2) gemessen.

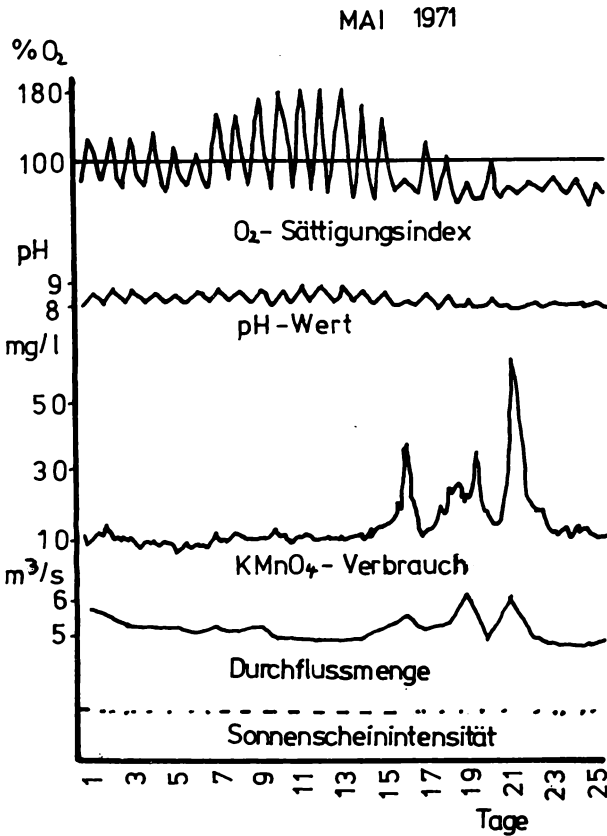


Abb. 1. Wichtige Kenngrößen zur Beurteilung des Sauerstoffhaushaltes in der Leine (Göttingen – Stegemühle).

Tabelle 1. Nährstoff-Eliminierung und Rückgang des BSB, durch unterschiedliche Abwasserbehandlung.

	Rohabwasser (200 l/E/Tag)		nach mechanischer Reinigung		nach vollbiolog. Reinigung		nach 3. Reinigungsstufe, chemischer Fällung und Denitrifikation	
	g/E-Tag	mg/l	g/E-Tag	mg/l	g/E-Tag	mg/l	g/E-Tag	mg/l
Ges. P	3	15	2,7	13,5	2,1	10,5	< 0,15	1
Ges. N	12	60	10,8	54	7,2	36	1,2	6
Kalium	7	35	6,3	31,5	5,6	28	5,6	28
BSB ₅	60	300	40	200	6	30	< 3	15
				% Abn.*)		% Abn.*)		% Abn.*)
				10		30		> 95
				10		40		90
				10		20		20
				33		90		> 95

*) Bezogen auf die Ausgangssubstanz

2. Anteil der Abwasserphosphate an der Eutrophierung

Wenn auch die Vorstellungen über den prozentualen Anteil am Phosphateintrag in die Gewässer noch etwas differieren (Berhardt, Clasen & Nusch 1973), kann doch mit Bestimmtheit davon ausgegangen werden, daß die Hauptlast von den Siedlungsabwässern kommt, deren Phosphate etwa zur Hälfte den menschlichen und tierischen Fäkalien und den polyphosphathaltigen Wasch- und Spülmitteln entstammen (Welte 1974, Mudrack 1973).

Daß auch durch intensive landwirtschaftliche, insbesondere ackerbauliche Bodennutzung von Hanglagen über verstärkten Bodenabtrag (Erosion) oder dem Pflanzenbedarf nicht angepaßte P-Düngung von Hochmoorböden eine Erhöhung des natürlichen Phosphateintrags verursacht werden kann, soll nicht verhehlt werden (Bernhardt 1976).

Verbotswidrige Phosphateinleitungen aus landwirtschaftlichen Betrieben in Form von Tierexkrementen (Gülle, Jauche), Silosäften und Waschwässern können allerdings nicht dem durch die landwirtschaftliche Bodennutzung bedingten Eintrag angelastet werden. Im allgemeinen kann man jedoch davon ausgehen, daß der Phosphataustrag aus landwirtschaftlich genutzten Böden nur unwesentlich höher liegt als auf den ungenutzten Standorten.

3. Leistung der Klärverfahren

In den Klärwerken wird ein Teil des ursprünglich im Rohabwasser enthaltenen Phosphates eliminiert, ca. 10% in der mechanischen und 30% in der biologischen

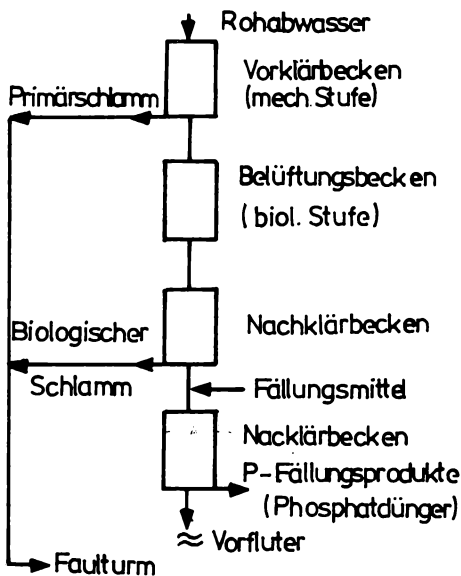


Abb. 2. Verfahren der Abwasserklärung.

Reinigungsstufe. Durch eine zusätzliche chemische Fällung können mehr als 95% des Phosphates entfernt werden (Tabelle 1). Bei der Phosphatfällung in den kommunalen Kläranlagen sind 4 Verfahren zu unterscheiden (Abbildung 2):

- Direktfällung — in einem Fällungsbecken; die biologische Stufe entfällt; ein Nachklärbecken ist nachgeschaltet;
- Vorfällung — im Vorklärbecken vor der mechanischen Stufe — die biologische Klärung ist nachgeschaltet;
- Simultanfällung — die Fällung wird im Belüftungsbecken durchgeführt;
- Nachfällung — der mechanischen und biologischen Stufe ist ein zusätzliches Nachklärbecken (Fällungsbecken) nachgeschaltet.

In Anbetracht der abzusehenden Erschöpfung der abbauwürdigen Rohphosphatvorräte auf der Erde (Revelle 1976, Wachtel 1975) und der inflationären Preisentwicklung für Rohphosphate in den vergangenen Jahren erscheinen Verfahren zur Wiedergewinnung und sinnvollen Verwendung der Abwasserphosphate dringend geboten.

Als erfolgversprechende Methode bietet sich die Nachfällung an, die gegenüber den anderen 3 Verfahren u.a. den Vorzug hat, relativ P-reiche und für Düngungszwecke geeignete Fällungsprodukte zu liefern.

4. Phosphatfällungsprodukte und Düngewirksamkeit

Mechanisch-biologisch geklärtes Abwasser der Göttinger Kläranlage wurde unter Laborbedingungen durch Zugabe von FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 + \text{Ca(OH)}_2$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und Ca(OH)_2 einer P-Fällung unterzogen. Um vergleichende Aussagen über die Wirksamkeit der verschiedenen Fällungsmittel machen zu können, erfolgte die Zugabe der Al- und Fe-Salze in Abhängigkeit vom Gesamt-P-Gehalt des Abwassers. Als Basis wurde das stöchiometrische Verhältnis von P zu Fe (FePO_4) bzw. zu $\text{Al}(\text{AlPO}_4)$ genommen. Von Ca(OH)_2 wurden steigende Mengen von 50 bis 300 mg/l Abwasser zugesetzt.

Mit der Zugabe der anderthalb- bis zweifachen stöchiometrischen Fe- bzw. Al-Menge konnte eine über 90%ige Phosphateliminierung aus dem Klärwasser erreicht werden. Durch Zusatz von 100 mg Ca(OH)_2 /l Klärwasser konnte der P-Gehalt bis auf 1/10 des ursprünglichen Gehaltes gesenkt werden.

Die Fällungsprodukte wiesen Gesamt- P_2O_5 -Gehalte von 6,8% (Fe-Fällung) über 8,9% (Ca-Fällung) bis 14,5 (Al-Fällung) bei durchweg hohen Citronensäure- und Citratlöslichkeiten von 90 v.H. (Ausnahme: Al-Fällungsprodukt 50 v.H.) des Gesamt- P_2O_5 auf.

Um die Düngewirksamkeit der Fällungsprodukte vergleichend zu den in der landwirtschaftlichen Praxis verbreitet angewandten P-Düngemitteln Thomasphosphat und Rhenaniaphosphat zu prüfen, wurde ein Mitscherlich-Gefäßversuch mit Deutschem Weidelgras (*Lolium perenne* L.) angesetzt (Cervenka & Timmermann 1975).

Wie die Erträge und P-Entzüge der einzelnen Düngungsvarianten ausweisen (Tabelle 2), haben sowohl die Fällungsprodukte als auch die handelsüblichen P-Düngemittel hohe Mehrerträge gegenüber der P-ungedüngten Kontrolle erbracht. Setzt man die Erträge der mit Thomasphosphat gedüngten Varianten

Table 2. Trockensubstanzerträge und P_2O_5 -Entzüge (Gefäßversuch mit P-Fällungsprodukten und -Düngemitteln).

Fällungsprodukte P-Düngemittel bzw.	1. Schnitt		2. Schnitt		3. Schnitt		Gesamt-Ertrag 1. - 3. Schnitt					
	g TS/ Gefäß	rel.	Entzug P_2O_5 / Gefäß	g TS/ Gefäß	rel.	Entzug P_2O_5 / Gefäß	g TS/ Gefäß	rel.	Entzug P_2O_5 / Gefäß			
Kontrolle	5,8	25	9	3,2	7	5	3,2	16	9	12,0	19	23
Thomasphosphat	22,9	100	115	20,0	100	78	20,0	100	120	63,0	100	313
Rhenaniaphosphat	20,5	89	101	16,8	84	78	16,5	83	107	53,7	85	284
Fe-Fällung	21,6	94	117	17,7	88	82	17,3	87	120	56,6	90	318
Al-Fällung	19,7	86	78	17,1	86	65	17,1	85	98	54,0	86	240
Ca-Fällung	21,7	95	111	17,9	89	77	17,9	89	106	57,6	91	294
(Fe+Ca) Fällung	21,5	94	87	17,9	89	56	17,7	88	85	57,1	91	229
GD 5%	0,95		8	1,3		7,7	0,6		5	1,9		11

gleich 100, so ist aus den Relativerträgen der mit den Fällungsprodukten gedüngten Varianten eine den marktgängigen P-Düngemitteln vergleichbar gute Wirksamkeit abzulesen. Sowohl in den Erträgen als auch in den P-Entzügen schneiden die A1- P-Fällungsprodukte am ungünstigsten ab.

Zusätzlich wurde die P-Aufnahme aus Fällungsprodukten, denen bei der Fällung das Radioisotop ^{32}P zur Markierung zugesetzt wurde, in einem Neubauer-Kleingefäßversuch geprüft.

Aus den P_2O_5 -Aufnahmeraten (Tabelle 3) ist zu ersehen, daß das Phosphat im Aufwuchs des 1. Weidelgrasschnittes fast ausschließlich dem Samen entstammt. Im 2. und insbesondere 3. Schnitt bestätigt der hohe den Fällungsprodukten entstammende P-Anteil die gute P-Wirksamkeit der bei der Ca-P-Fällung gewonnenen Substanzen.

Die Ergebnisse stehen damit in guter Übereinstimmung mit den im Mitscherlich-Gefäßversuch gewonnenen Ertrags- und P-Entzugsdaten.

Bei der P-Fällung wird zugleich der Großteil der Schwermetalle ausgefällt. Da die Anwendung der Fällungsprodukte zur Düngung in der Landwirtschaft oder im Gartenbau möglicherweise zu einer toxischen Schwermetallbelastung des Bodens bzw. der gärtnerischen Substrate führen könnte, wurden die Fällungsprodukte auf ihre Schwermetallgehalte untersucht (Tabelle 4). Die Fällungsprodukte des Göttinger Abwassers weisen verhältnismäßig niedrige Schwermetallgehalte auf, die auf die geringe Einleitung von Abwässern aus dem Bereich der metallverarbeitenden Industrie zurückzuführen sind.

Zusammenfassung

Der überwiegende Teil der in den häuslichen Abwässern anfallenden Phosphate wird durch die mechanisch-biologischen Reinigungsstufen der Klärwerke nicht

Tabelle 3. Neubauerversuch mit ^{32}P -markierten Fällungsprodukten.

P-Fällungsprodukte aus	Aufnahme von Fällungsprodukt-P in % der Gesamt-P-Aufnahme der Pflanzen		
	Deutsches Weidelgras		
	1. Schnitt	2. Schnitt	3. Schnitt
Fe-Fällung	1,6	11	27
Al-Fällung	1,1	9	15
Ca-Fällung	4,9	33	72
(Fe+Ca) Fällung	4,5	30	71

Tabelle 4 Schwermetallgehalte in P-Fällungsprodukten in ppm.

P-Fällungsprodukte	Zn	Pb	Ni	Cu	Cd
Fe-Fällung	355	50	62	31	6
Al-Fällung	895	83	53	98	10
Ca-Fällung	90	50	40	28	3
(Fe+Ca) Fällung	220	60	72	32	10

zurückgehalten, sondern gelangt weiterhin in die Gewässer.

Durch die P-Anreicherung wird eine Eutrophierung der Gewässer mit üppigem Wachstum der Wasserflora eingeleitet. Die übermäßige Produktion organischer Substanz hat wiederum Sekundärprozesse zur Folge, die zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Wassergüte führen (Geruchs- und Geschmacksbeeinflussung, O₂-Mangel, H₂S-Entwicklung, pH-Verschiebung u.a.m.).

Technische Maßnahmen zur Verminderung der Einleitung abwasserbedingter P-Verbindungen in die Gewässer wie z.B. Ringkanalisation bedeuten keine Elimination, sondern nur eine Verlagerung der P-Frachten aus dem Bereich der Störmöglichkeiten. Auch durch eine Substitution der Polyphosphate in den Waschmitteln durch andere waschwirksame Substanzen läßt sich das Abwasserphosphat-Problem nicht lösen, weil nur ca. 50% des in den häuslichen Abwässern enthaltenen Phosphates den Waschmitteln entstammen.

Chemische Fällung ist z.Z. die wirksamste Maßnahme zur P-Eliminierung aus den häuslichen Abwässern. Von den möglichen Verfahren erscheint die Nachfällung besonders wirksam und vorteilhaft, da eine weitgehende Entfernung von Trübstoffen und Färbungen, eine zusätzliche Senkung des Rest-BSB₅, eine weitgehende Zurückhaltung von Bakterien, Viren und Darmparasiten, die restliche Ausfällung von Schwermetallen und die Gewinnung wertvoller P-Düngersubstanzen erreicht wird.

Literatur

- Bernhardt, H. (1976): Die Bedeutung der Erosion landwirtschaftlich genutzter Flächen als Ursache der eutrophierenden Phosphorbelastung stehender Gewässer. Untersuchung zur Kontamination von Grund- und Oberflächenwasser durch land- und forstwirtschaftliche Bodennutzung. *Forschung u. Beratung*, Reihe C 30: 139–166.
- Bernhardt, H., J. Clasen & E.A. Nusch (1973): Vergleichende Untersuchungen zur Ermittlung der Eutrophierungsvorgänge und ihrer Ursachen an Riveris- und Wahnbachtalsperre. *Jahrbuch Vom Wasser* 40: 245–303.
- Cervenka, L. & F. Timmermann (1975): Phosphatfällungsprodukte aus biologisch geklärten Abwässern und ihre Verwendungsmöglichkeit in der Landwirtschaft. Vortrag 87. VDLUFA-Kongreß. Mannheim, 10.9.1975.
- Mudrack, K. (1973): Vergleich der Vorfluterbelastung durch Abwasserreststoffe und durch Bodenerosionen. *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* 10: 249–256.
- Revelle, R. (1976): The resources available for agriculture. *Scientific American* 235: 164–178.
- Uhlmann, D. & E. Albrecht (1968): Biogeochemische Faktoren der Eutrophierung von Trinkwassertalsperren. *Limnologica* (Berlin) 6: 225–245.
- Wachtel, H. (1975): Die Phosphatvorkommen und die Versorgung der Landwirtschaft. Symposium 1975. Phosphat als Pflanzen- und Bodennährstoff (Österreichische Düngerberatungsstelle).
- Welte, E. (1974): Zur Frage der Gewässerverunreinigung. *Phosphorsäure* 30: 121–139.

Anschrift der Verfasser:

Dr. L. Cervenka und Dr. F. Timmermann, Institut für Agrikulturchemie, Von-Siebold-Str, 6, 3400 Göttingen.