

Eutrophierung und Abwasserreinigung

Von Dietrich Gleisberg, Joachim Kandler, Hannsjörg Ulrich und Peter Hartz^[*]

Die durch zivilisatorische Einflüsse beschleunigte Eutrophierung vor allem stehender Gewässer beruht im wesentlichen auf erhöhter Nährstoffzufuhr. Zur Zurückdrängung wird eine Verringerung der Phosphor- und teilweise der Stickstoffzufuhr vorgeschlagen. Sofern diese Elemente aus Abwässern stammen, kann das durch deren weitergehende Reinigung erreicht werden. Während für die Entfernung des Stickstoffs in erster Linie die Nitrifikation und Denitrifikation in Frage kommen, empfiehlt sich zur Elimination des Phosphors die Phosphatsfällung, die technisch ausgereift, wirtschaftlich und auch in bestehenden Kläranlagen einsetzbar ist. Der Erfolg der Maßnahme für die Gewässer hängt dabei besonders von der Erreichung sehr niedriger Phosphor-gehalte ab.

1. Auswirkungen und Ursachen der Eutrophierung

1.1. Eutrophierungsphänomene

Unter Eutrophierung wird die Nährstoffanreicherung in Oberflächengewässern verstanden. Zugleich bezeichnet man damit die Erscheinungen, die als Folge der Nährstoffanreicherung besonders in stehenden und langsam fließenden Gewässern beobachtet werden^[1]. Die Eutrophierung ist ein natürlicher Alterungsprozeß, der jedoch durch zivilisatorische Einflüsse beschleunigt und verändert werden kann. Als Folge des reichlichen Nährstoffangebotes wird primär das Wachstum der Wasserpflanzen, besonders der Planktonalgen, verstärkt. Es kann zu massenhaften Algenvermehrungen, zu „Wasserblüten“ mit besonders hoher Algendichte (Zahl der Individuen pro Volumeneinheit) kommen.

Neben dem günstigen Effekt der Erhöhung der Produktion an tierischem Plankton und Fischen hat ein derartiges Algenwachstum jedoch vor allem negative Folgen. Die Algen sinken, besonders nach ihrem Absterben, aus der oberen Schicht des Gewässers, der Wachstumszone, in tiefere Schichten ab und werden dabei unter Sauerstoffverbrauch bakteriell zersetzt. Die Abnahme des Sauerstoffgehaltes in tiefen Schichten ist typisch für eutrophe Seen^[2]. Die Entnahme von Trinkwasser kann problematisch werden, und der Laich von Fischen kann ersticken. Am Boden solcher Gewässer können schließlich anaerobe chemische Umsetzungen unter Freisetzung z. B. von Schwefelwasserstoff stattfinden. Erst nach der Sommerstagnation, wenn die Wassermassen im Herbst und Frühjahr durch die Windbewegung zur Zirkulation gebracht werden, können die sauerstoffarmen Wassermengen wieder mit Sauerstoff angereichert werden.

Eine charakteristische Folge der Eutrophierung ist außerdem eine Verschiebung hinsichtlich der Arten und der Artenvielfalt der Algen. Beim Übergang eines Sees vom oligotrophen, d. h. wenig gedüngten, in den eutrophen Zustand werden Kieselalgen durch Grünalgen und diese durch Blaualgen verdrängt, wobei die Zahl der vorkommenden Arten häufig abnimmt^[3].

1.2. Geographische Abgrenzung

Der Übergang oligotroper, d. h. nährstoffärmer Gewässer, in den eutrophen Zustand wurde in den letzten Jahren vor al-

lem dort beobachtet, wo sich in der Umgebung von stehenden Gewässern der Einfluß der Zivilisation stark bemerkbar machte, d. h. in Nordamerika, Skandinavien, der Schweiz und den Niederlanden sowie in der Bundesrepublik Deutschland in Schleswig-Holstein, Süddeutschland und an einigen Talsperren. In der Bundesrepublik Deutschland wohnen etwa 5% der Bevölkerung im Einzugsgebiet derartiger Gewässer^[4].

In Fließgewässern sind die Eutrophierungsphänomene weniger deutlich erkennbar. Das liegt u. a. daran, daß sich in stehenden Gewässern die Nährstoffe stärker anreichern können, da auch die bereits von Wasserpflanzen aufgenommenen Nährstoffe nach dem Absterben dieser Pflanzen wieder teilweise zur Verfügung stehen. Außerdem werden aufgrund der geringeren Turbulenz des Wassers die oberen Schichten stehender Gewässer stärker erwärmt, und die Lichtdurchlässigkeit wird weniger durch aufgewirbelte Schwebstoffe beeinträchtigt als in Fließgewässern^[5]. Als Grenze der Strömungsgeschwindigkeit, unterhalb der verstärktes Algenwachstum bevorzugt beobachtet wird, werden 0.3 m/s genannt^[6].

Die Eutrophierung ist grundsätzlich nicht auf Süßwasser beschränkt; sie erstreckt sich ebenso auf Küstengewässer^[7], Meeresbuchten^[8] und das offene Meer^[9]. In jedem Fall handelt es sich jedoch um örtlich beschreibbare Phänomene.

1.3. Ursachen der Eutrophierung

1.3.1. Wachstumsfaktoren

Die pflanzliche Primärproduktion in den Gewässern hängt von mehreren Einflußgrößen ab, u. a. von Licht, Temperatur und Wasserbewegung^[11]. Die zivilisationsbedingte Zunahme ist jedoch auf das erhöhte Angebot an Nährstoffen zurückzuführen, die von Wasserpflanzen ebenso wie von Landpflanzen benötigt werden. Die Analyse der Trockensubstanz einiger in eutrophen Seen vorkommender Algenarten zeigt die wichtigsten Nährlemente (Tabelle 1)^[10].

Daneben werden Molybdän, Vanadium, Chlor, Cobalt, Sili- cium u. a. gefunden, in Einzelfällen bis zu 20 Elemente^[11]. Diesem Nährstoffbedürfnis trägt auch die Zusammensetzung der Nährösung New Algal Assay Medium (NAAM) Rechnung, die für Algenversuche im Laboratorium zur Prüfung des Eutrophiegrades eines Gewässers vorgeschlagen wurde (Tabelle 2)^[12].

Von den hauptsächlich benötigten Nährstoffen steht der Kohlenstoff im allgemeinen reichlich zur Verfügung, da das im Wasser gelöste Kohlendioxid und die damit im Gleichgewicht stehenden Ionen CO_3^{2-} und HCO_3^- aus der Atmosphäre und durch den bakteriellen Abbau organischer Substanz ergänzt werden^[13]. Stickstoff ist wie Kalium und Calcium sowie

[*] Dr. D. Gleisberg, Dr. J. Kandler [+] und Dr. H. Ulrich
Hoechst AG, Werk Knapsack
5030 Hürth-Knapsack

Dr. P. Hartz
Hoechst AG, Werk Hoechst

[+] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Trockensubstanz von Blau- und Grünalgen [10].

Element [%]	Blaualge <i>Microcystis</i>	Blaualge <i>Anabaena</i>	Grünalge <i>Cladophora</i>
C	46.5	49.7	35.3
N	8.1	9.4	2.3
P	0.7	0.77	0.56
K	0.8	1.2	6.1
Ca	0.53	0.36	1.7
S	0.27	0.53	1.6
Fe	0.27	0.08	0.23
Mg	0.17	0.42	0.23
Na	0.04	0.18	0.18
Mn	0.03	0.008	0.10
Zn	0.005	0.000	0.001
Cu	0.004	0.007	0.019
B	0.0004	—	0.0085

Tabelle 2. Zusammensetzung der Nährlösung New Algal Assay Medium (NAAM) [12].

	[mg/l]		[µg/l]
NaNO ₃	25.5	H ₃ BO ₃	185.64
K ₂ HPO ₄	1.044	MnCl ₂	265.27
MgCl ₂ ·6H ₂ O	12.39	ZnCl ₂	32.7
MgSO ₄ ·7H ₂ O	14.7	CoCl ₂	0.78
CaCl ₂ ·2H ₂ O	4.41	CuCl ₂	0.009
NaHCO ₃	15.0	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	7.26
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	92.7	FeCl ₃	96.00
		Na ₂ EDTA·2H ₂ O	300.00

Schwefel und Eisen in den meisten Gewässern im Überschuß verfügbar, zumal Bakterien und Blaualgen Luftstickstoff in organischer Bindung zu fixieren vermögen.

1.3.2. Begrenzung des Wachstums

Bei der großen Anzahl der für das Algenwachstum relevanten Einflüsse mußte sich bei Untersuchungen über den jeweils wachstumsbegrenzenden Faktor, den Minimumfaktor im Sinne des Liebigschen Gesetzes^[14], eine Vielfalt von Resultaten ergeben. So wurde in zahlreichen Fällen Phosphor als wachstumsbegrenzend ermittelt^[15–18], in anderen Fällen die Elemente Stickstoff, Eisen, Kohlenstoff, Cobalt, Magnesium, Molybdän, Zink und Mangan^[19–27].

Um trotzdem eine allgemein anwendbare Strategie für die Bekämpfung der Eutrophierung entwickeln zu können, wird heute die Ansicht vertreten, daß es weniger darauf ankommt, welcher Stoff im aktuellen Fall als Minimumfaktor vorliegt, sondern darauf, ob ein Element (oder eventuell zwei Elemente) von den Gewässern weitgehend ferngehalten werden kann. Gelingt es, dessen Gehalt im Wasser auf sehr tiefe Werte zu drücken, so kann es generell die Schlüsselrolle des Minimumfaktors übernehmen. In diesem Sinne konzentrieren sich die Bemühungen auf den Phosphor und mit Einschränkungen auf den Stickstoff als diejenigen Elemente, die im wesentlichen durch zivilisatorische Einflüsse in die Gewässer gelangen.

Als wahrscheinliche Grenzkonzentration, unterhalb derer Phosphor mit großer Sicherheit wachstumsbegrenzend wirkt, gab Sawyer 0.01 mg P/l an^[28]. Andere Autoren nennen höhere Werte. Dabei erschwert das Vermögen vieler Algen, Phosphor bis zum 30fachen ihres tatsächlichen Bedarfs zu speichern und wieder abzugeben^[31], eine genaue Bestimmung. Aussagekräftiger als ein Grenzwert, der nur für die Zeit nach der Vollzirkulation im Frühjahr gelten kann, dürfte die zulässige

Oberflächenbelastung eines Sees sein, die nach Vollenweider pro m² und Jahr für oligotrophe Seen 0.2–0.5 g Gesamt-P und 5–10 g Gesamt-N beträgt. Seen mit jährlicher Belastung z. B. von 1 g Gesamt-P/m² und gleichzeitig 10 g Gesamt-N/m² sind eutroph. Dabei wird die Tiefe des Sees als zusätzlicher Parameter herangezogen^[29].

1.3.3. Nährstoffquellen

Eine systematische Betrachtung aller möglichen Phosphorquellen stellte Coughlin an^[30] (Tabelle 3).

Tabelle 3. Phosphorquellen [30].

1. Lokalisierbare Herkunft
1.1. Abflüsse von Ballungsgebieten und Gemeinden
1.1.1. Menschliche Exkremente
1.1.2. Haushaltsabfälle
1.1.3. Nahrungsmittelreste
1.1.4. Industrieabfälle
1.1.5. Gesammeltes Regenwasser } in der städtischen Abwasserleitung
1.2. Direkt in die Wasserläufe geleitete Industrieabwasser
1.3. Chemische Produkte, die zur Wasseraufbereitung verwendet werden
2. Diffuse Quellen
2.1. Ländliche Abflüsse
2.1.1. Landwirtschaftlicher Ursprung
2.1.1.1. Bodenerosion
2.1.1.2. Berieselungswasser
2.1.1.3. Düngemittelverluste
2.1.1.4. Exkremente der Haustiere
2.1.2. Nichtlandwirtschaftlicher Ursprung
2.1.2.1. Organische Forstabfälle
2.1.2.2. Exkremente wild lebender Tiere
2.2. Quellen und natürliche Gewässer
2.3. Eigene Reserven der Seen
2.3.1. Sedimente
2.3.2. Fauna und Flora
2.3.3. Wasserkörper
2.4. Atmosphäre
2.4.1. Regen
2.4.2. Staubniederschlag

Für eine vereinfachte Betrachtungsweise kann man als Hauptquellen die Abläufe aus Haushalten, d. h. das kommunale Abwasser, und die diffusen ländlichen Abläufe betrachten. Für die Bundesrepublik Deutschland kann überschlägig angenommen werden, daß die menschlichen Ausscheidungen, die Waschmittel – diese beide zusammengefaßt im häuslichen Abwasser – und die Zuläufe ländlichen Ursprungs je etwa einen Beitrag von einem Drittel liefern^[31]. In einzelnen Fällen kann der Anteil z. B. der Waschmittelphosphate höher sein, z. B. am Bodensee mit 30–40 %^[32]; in anderen Fällen, z. B. an Talsperren in ländlichen Gebieten, kann der Anteil aus ländlichen Abläufen überwiegen^[33, 34]. Für die Schweiz wird eine pauschale Verteilung von rund 30 % aus menschlichen Abfällen, 40 % aus Waschmitteln und 30 % aus der Erosion des gedüngten Kulturbodens einschließlich eines geringen Anteils aus der natürlichen Gesteinsverwitterung angegeben^[35]. Aus diesen unterschiedlichen Angaben wird deutlich, daß die Frage der Phosphorquellen regional zu betrachten ist und für einzelne Gewässer und Regionen individuelle Lösungen gefunden werden müssen.

1.4. Eutrophierung durch kommunales Abwasser

In den Fällen, in denen der Phosphoreintrag durch kommunales Abwasser überwiegt, ist dessen weitgehende Befreiung von Phosphor eine Möglichkeit, die Eutrophierung zu be-

kämpfen. Bei dem besonders gut untersuchten Lake Erie in Nordamerika beträgt dieser Anteil 59%^[36]. Es wurde gefordert^[37], in den Zuläufen den Phosphorgehalt um folgende Anteile zu vermindern: um 95% in den Haushaltsabwässern, um 90% in den Industrieabwässern und um 60% in den Abläufen von ländlichen Flächen.

Diese Werte können für andere Seengebiete abweichen, geben jedoch einen guten Hinweis auf die Ziele solcher Aktionen. Dabei ist die Elimination aus den Zuläufen von ländlichen Gebieten zweifellos besonders schwierig, und ihre Wirksamkeit ist teilweise umstritten. Über die Elimination des Phosphors aus Abwässern herrscht jedoch eine übereinstimmende Meinung, die im folgenden besprochen werden soll.

2. Stand der Abwasserreinigung

2.1. Herkömmliche Abwasserreinigung

Herkömmliche Verfahren zur Abwasserreinigung bestehen im wesentlichen aus physikalischen, biologischen und in Sonderfällen aus chemischen Vorgängen. Unter den physikalischen Vorgängen nimmt das Absetzen der größeren Verunreinigungen in der meistens vorgeschalteten mechanischen Reinigungsstufe den ersten Rang ein, unter den biologischen Vorgängen die aerobe Stufe, bei der im zweiten Schritt die organischen Inhaltsstoffe des Abwassers durch Bakterien abgebaut werden^[6]. Der in der mechanischen und in der biologischen Stufe anfallende Schlamm wird in der Regel in einer anaeroben Stufe, in einem Faulturm, weiter abgebaut und hygienisch verbessert^[6]. Das Resultat einer derartigen herkömmlichen zweistufigen Abwasserreinigung ist ein optisch klarer Ablauf, der weitgehend frei von Schwebstoffen ist und beispielsweise einen Maximalgehalt an organischen Inhaltsstoffen entsprechend 20 mg BSB₅/l hat^[*].

Der erhöhte Wasserverbrauch und die Vervollständigung der Kanalisation haben zu einer zunehmenden Abgabe von Abwasser an die Vorfluter geführt. Als Ergebnis neuer Einsichten, wie sie in den vorhergehenden Abschnitten geschildert wurden, setzt sich die Erkenntnis durch, daß weitere Reinigungsschritte zur Elimination der Nährstoffe Phosphor und Stickstoff notwendig sind.

2.2. Weitergehende Abwasserbehandlung

Für die Elimination des Phosphors bietet sich die Ausfällung der Phosphate mit Eisen-, Aluminium- oder Calciumsalzen an (siehe Abb. 1). Zur Elimination des Stickstoffs werden ebenfalls Verfahren entwickelt, die allerdings aufwendiger sind.

Den größten Fortschritt hat die Fällungsreinigung zur Phosphatelimination in den letzten Jahren in Schweden gemacht, wo bereits 1974 das Abwasser von 50 % der Bevölkerung in den dichter besiedelten Gebieten durch chemische oder biologisch-chemische Reinigungsstufen lief^[38]. Im Bereich der Großen Seen in Nordamerika arbeiten über 200 Kläranlagen mit der Fällungsreinigung, in der Schweiz ca. 70. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die bisher bekannt gewordenen Anlagen mit Fällstufe in der Bundesrepublik Deutschland.

[*] Unter BSB₅ (biologischer Sauerstoff-Bedarf in fünf Tagen) versteht man die Sauerstoffmenge, die zum oxidativen Abbau der organischen Stoffe im Wasser in fünf Tagen bei 20°C im Dunkeln verbraucht wird. Man gibt auch die Mengen der organischen Inhaltsstoffe in mg BSB₅/l an.

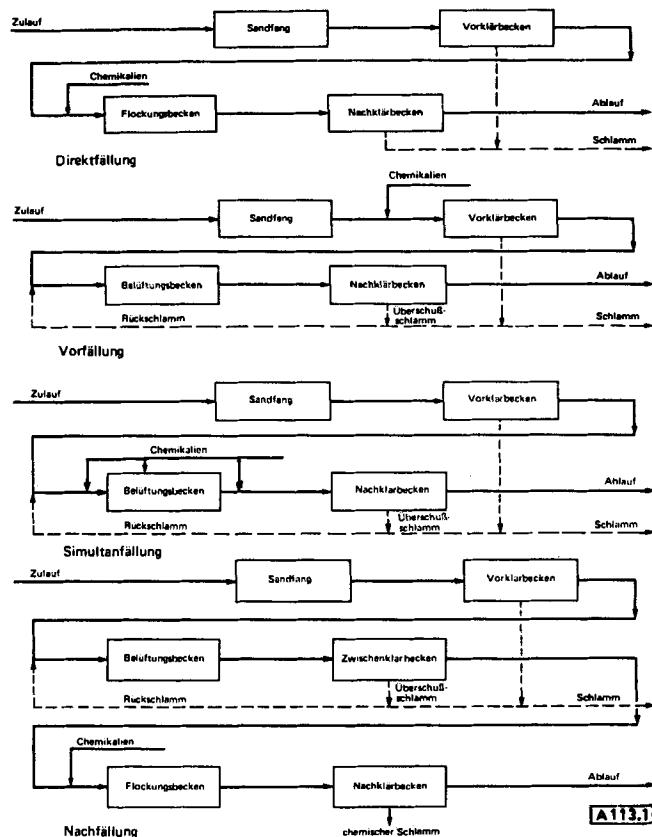


Abb. 1. Methoden der Fällungsreinigung zur Phosphatelimination. Die Direktfällung wird bei Anlagen ohne biologische Reinigungsstufe angewendet. Einzelheiten siehe Abschnitt 3.1.7.

Tabelle 4. Stand der Fällungsreinigung in der Bundesrepublik Deutschland (siehe Abb. 1). 23 der 35 Fällungsreinigungsanlagen befinden sich an Seen und Talsperren (Einzelheiten siehe Abschnitt 3).

Fällmethode	Geogr. Bereich	Fällmittel	Zahl der Anlagen
Direktfällung	Nord	Al-Salze	1
Vorfällung	Nord	Al-Salze	3
	Mittel	Al-Salze, Al-/Fe-Salze	6
	Süd	Al-Salze, Kalk + Fe-Salze	6
Simultanfällung	Nord	Fe-Salze	2
	Mittel	Fe-Salze	2
	Süd	Al-Salze	4
Nachfällung	Nord	Al-Salze	4
	Süd	Fe- oder Al-Salze	3
nicht bekannt	Mittel	Fe-Salze	2
	Süd	Al-Salze	2

3. Phosphatelimination

3.1. Fällungsreinigung

3.1.1. Fällmittel

Zur Ausfällung von Phosphaten aus Abwässern werden im wesentlichen folgende Verbindungen verwendet: Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Calciumhydroxid, Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-sulfat, Eisen(III)-chloridsulfat und Eisen(III)-chlorid.

Wegen ihrer hygrokopischen Eigenschaften werden Eisen(III)-Salze meist in gelöster Form angeboten, während man Aluminiumsalze auch in fester Form zusetzt, wobei die Produkte aus Gründen der besseren Dosierbarkeit zum Teil granuliert werden. Technische Aluminiumsalze enthalten im allge-

meinen größere Mengen Eisen. Diese Fällmittel sind also Fällmittelgemische. Bei der Fällungsreinigung werden darüber hinaus gelegentlich zwei Fällmittel gleichzeitig eingesetzt^[39]. Oft handelt es sich um nachbehandelte Abfallprodukte oder um Verbindungen auf der Basis von Abfallstoffen.

3.1.2. Chemismus der Fällung

Gemeinsam ist den genannten Fällmitteln, daß sie schwerlösliche Hydroxide und Phosphate bilden. Bei der Fällung werden Hydroxidphosphate ausgeschieden, die nach dem ermittelten durchschnittlichen M^{III}/P-Verhältnis von ca. 3:2 die Zusammensetzung $[M^{III}(OH)]_3(PO_4)_2$ haben^[40, 41]. Aluminiumphosphat mit dem gleichen Al/P-Verhältnis findet man als Wavellit $Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$ in der Natur. Die Fällung mit Kalk ergibt Strukturen, die in ihrer Zusammensetzung dem Hydroxylapatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ entsprechen^[42]. Studien zur Aluminiumhydroxidfällung beweisen u. a. die Bildung eines achtkernigen Komplexes^[43], so daß auch bei der Phosphatsfällung die Bildung mehrkerniger Komplexe wahrscheinlich ist.

Es wird u. a. angenommen, daß das in der Fällmittel-Lösung vorgebildete Metallhydroxid beim Eintritt in das phosphathaltige Abwasser Hydroxid- gegen Phosphat-Ionen austauscht^[44]. Wenn man das Fällmittel in Wasser vorlegt und das phosphathaltige Abwasser zusetzt, wird weniger Phosphat eliminiert; dies zeigt, daß der OH^-/PO_4^{3-} -Austausch relativ langsam abläuft. Unter diesen Bedingungen haben sich nicht nur die Hydroxidkomplexe und Flocken vollständig formiert, sondern sind durch adsorbierte Stoffe auch teilweise abgeschirmt. Es ist daher anzunehmen, daß das Phosphat bei rascher Vermischung des Fällmittels mit dem Abwasser vorwiegend direkt gebunden wird. Darüber hinaus werden Phosphat-Ionen auch durch Adsorption abgeschieden.

Die Elimination e ist von der relativen Fällmittelmenge β (M : P), dem Phosphatgehalt des Abwassers P_z und dem pH-Wert des Abwassers nach der Fällung abhängig:

$$e = k_1 + k_2 \log \beta + k_3 \log P_z - k_4 \text{ pH}$$

Die Prüfung dieser Gleichung zeigte, daß die Versuchsergebnisse mit zufriedenstellender Genauigkeit (5 %) erfaßt werden. k_1 bis k_4 sind empirische Konstanten^[44].

Die Wirkung der Fällmittel ist pH-abhängig. Für die Fällung von Orthophosphat ergibt sich die stärkste Elimination mit Eisensalzen bei pH = 5, mit Aluminiumsalzen bei pH = 6 und mit Kalk bei pH > 10. Es werden aber auch bei pH-Werten, die erheblich von den angegebenen abweichen, noch zufriedenstellende Eliminationen gefunden^[40].

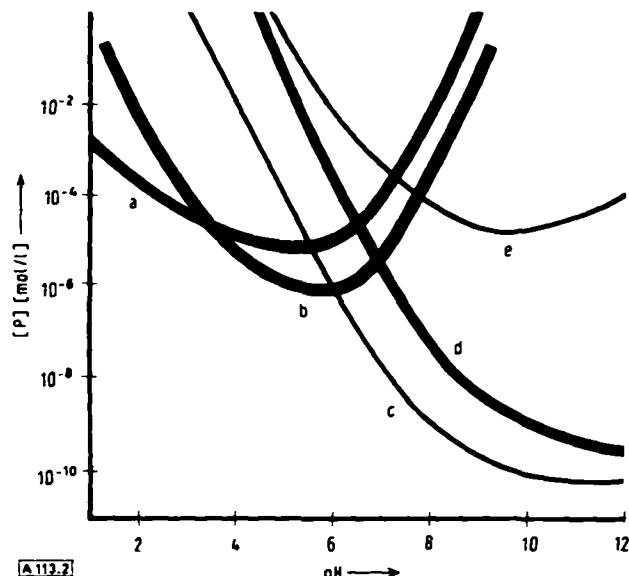


Abb. 2. Löslichkeit von Phosphaten in Abhängigkeit vom pH-Wert. a: $FePO_4$, b: $AlPO_4$, c: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, d: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, e: $Ca_4H(PO_4)_3$.

Bei den genannten pH-Werten liegt auch die Löslichkeit der entsprechenden reinen Phosphate am niedrigsten^[45] (Abb. 2).

3.1.3. Orthophosphat und kondensierte Phosphate

In die Haushaltsabwässer gelangen anorganische und organische Phosphorverbindungen. 85–90 % der Phosphorverbindungen sind anorganischer Natur^[40]. Die anorganischen Phosphorverbindungen bestehen überwiegend aus Orthophosphaten, da auch die in das Abwasser eintretenden kondensierten Phosphate vor Erreichen der Kläranlage zum Teil hydrolysiert^[46]. In der Kläranlage setzt sich der Hydrolyseprozeß fort. Lewin fand etwa 20 % Anteil an kondensierten Phosphaten im Zulauf, während im Ablauf keine kondensierten Phosphate mehr enthalten waren^[47]. Untersuchungen im Zulauf einer kommunalen Kläranlage ergaben die in Tabelle 5 gezeigte Verteilung, wonach ein erheblicher Teil der zulaufenden Phosphate schon im Vorklarbecken zum Orthophosphat hydrolysiert.

Bei den kondensierten Phosphaten handelt es sich in erster Linie um das aus Waschmitteln stammende Pentanatriumtriphosphat $Na_5P_3O_{10}$, daneben um Tetranatriumdiphosphat und um höher kondensierte Phosphate. Kondensierte Phosphate – soweit sie noch nicht hydrolysiert sind – werden wie Orthophosphat direkt gefällt^[40]. Die Elimination hängt

Tabelle 5. Verteilung der Phosphate im Abwasser einer kommunalen Kläranlage (P-Gehalt in mg/l). Die Anlage ist für rund 10000 EGW („Einwohnergleichwerte“) ausgelegt.

	Gesamt	Orthophosphat	Kondensierte Phosphate			Σ
			Diphosphat	Triphosphat	Andere	
Rohabwasser						
unfiltriert	36.2					
filtriert	15.9	10.2	0.7	4.1	0.9	5.7
ungelöst	20.3					
Ablauf Vorklärung						
unfiltriert	30.1					
filtriert	23.3	21.6	0.35	0.65	0.7	1.7
ungelöst	6.8					

bei den kondensierten Phosphaten in unterschiedlicher Weise vom pH-Wert ab (Abb. 3).

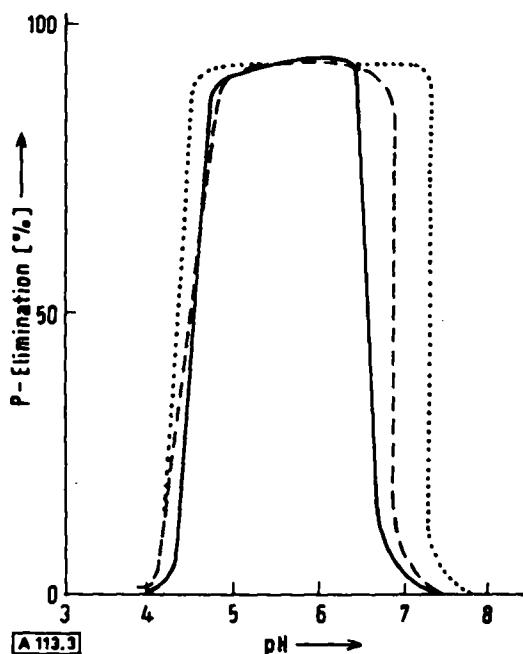


Abb. 3. Elimination kondensierter Phosphate mit Aluminiumsulfat in Abhängigkeit vom pH-Wert. —: Diphosphat, - - -: Triphosphat, ·····: höher kondensierte Phosphate. Angegeben ist der pH-Wert nach der Fällung.

Alle diese Diagramme geben keinen Hinweis darauf, daß die Fällung kondensierter Phosphate an die gleichzeitige Hydrolyse gebunden ist. Der Eliminationsgrad bei der Fällung ist für Triphosphat und Orthophosphat etwa gleich, während er unter den gleichen Bedingungen bei Diphosphat 5-10% und bei Metaphosphat 10-15% niedriger liegt^[48].

Es kann angenommen werden, daß durch Adsorption an der Fällflocke auch ein Teil des organisch gebundenen Phosphors ausgeschieden wird. Diese Verbindungen gehen in der biologischen Reinigungsstufe in anorganische Phosphate über, wobei gleichzeitig die Hydrolyse der kondensierten Phosphate vervollständigt wird^[46].

3.1.4. Fällmittelmenge

Das Molverhältnis von Aluminium und Eisen(III) zu Phosphor wurde bei über 90proz. Ausfällung von Orthophosphat zu $M:P = 1.4:1$ bestimmt^[41]. Unter Praxisbedingungen werden bis zu $2.0:1$ gefunden^[40], was auf die vorherrschende unerwünschte Ausfällung von reinen Hydroxiden hindeutet. Wird die optimale Fällmittelmenge eingesetzt, so liegt der Gehalt an Fällmittel-Kationen im Ablauf nicht höher als im Zulauf des unbehandelten Rohabwassers. Leumann^[49] fand bei Simultansfällung (siehe Abb. 1) mit Eisensalz im Mittel 0.174 mg Fe/l im Ablauf gegenüber 0.206 mg Fe/l im Rohabwasser. Bei der Fällung mit Aluminiumsalz wurden ähnliche Verhältnisse gefunden^[50].

Höhere Gehalte an Fällmittel-Kationen im Ablauf als im Zulauf deuten auf das Vorhandensein von Komplexbildnern wie Nitrilotriessigsäure hin, wodurch auch der Bedarf an Fällmittel erhöht wird^[51]. Bei der Fällung mit Calciumhydroxid sind erheblich höhere Mengen als bei der Fällung mit Aluminium- oder Eisen(III)-Verbindungen erforderlich, wie u. a. eine

Tabelle 6. Dosierung von Fällmitteln und optimale pH-Bereiche für die Fällung [52].

Methode der Fällung	Al	Fe ^{III}	Ca
Vorfällung			
Dosierung [g/m ³]	6-12	10-25	100-150
pH	6-7	≈ 5	> 9.5
Simultansfällung			
Dosierung [g/m ³]	6-10	6-20	—
pH	5.5-7.0	5-7	—
Nachfällung			
Dosierung [g/m ³]	6-12	10-25	180-425
pH	5.5-7.5	5	11.5

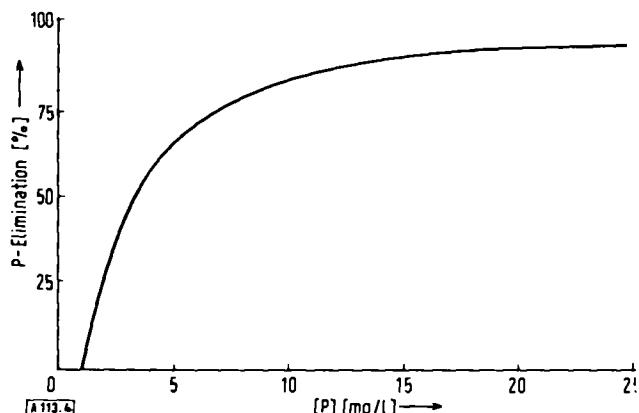


Abb. 4. Phosphatelimination bei konstantem pH-Wert (nach der Fällung 6.5 ± 0.3) und konstantem Verhältnis $M^{III}:P$ (1.6:1).

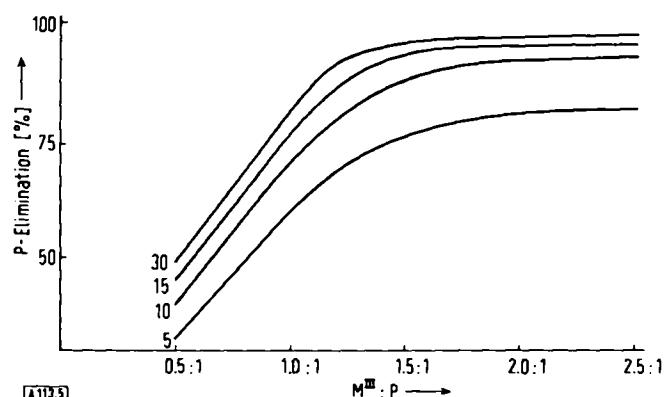


Abb. 5. Phosphatelimination in Abhängigkeit vom Verhältnis $M^{III}:P$ und von der Ausgangskonzentration (angegeben als mg P/l). pH-Wert nach der Fällung 6.5 ± 0.2 ; Leitungswasser mit 14° Deutscher Härte.

OECD-Aufstellung zeigt (Tabelle 6)^[52], entsprechend der erst oberhalb $\text{pH} = 9$ einsetzenden Fällung von Hydroxylapatit.

3.1.5. Ausmaß der Phosphatelimination

Bei konstantem Molverhältnis $M^{III}:P$ steigt das Ausmaß der P-Elimination bei Einsatz eines technischen Aluminiumsulfat/Eisen(III)-sulfat-Fällmittels mit zunehmendem Ausgangsphosphatgehalt (Abb. 4). Daß Phosphat in niedriger Konzentration schlechter als in höherer Konzentration eliminiert wird, läßt sich durch Erhöhung der Fällmittelmenge nur zum Teil ausgleichen (Abb. 5). Aluminiumsulfat ergab beim direkten Vergleich mit Eisen(III)-chlorid die weitergehende Phosphatelimination^[53].

3.1.6. Flockung

Die Abscheidung des gefällten Phosphates ist abhängig von der Flockenausbildung. Die Hydroxidphosphate bilden zunächst sehr kleine Partikel, die nur dann abgeschieden werden, wenn das Zeta-Potential gegen 0 geht.

Die Flockenausbildung und damit der Fällmittelbedarf werden also durch die im Abwasser vorhandenen Ionen beeinflußt. Es kann bei hohem Zeta-Potential vorteilhafter sein, dieses durch Zugabe von Polyelektrolyten zu senken, als Überdosen an Fällmittel zuzusetzen, weil damit der für die Flockung günstige pH-Bereich verlassen wird^[40].

Zur Entstabilisierung und zum Transport der Kolloide wird Energie benötigt, die durch Röhren eingebracht werden kann. Dabei muß besonders dem Geschwindigkeitsgradienten im Reaktionsraum Aufmerksamkeit geschenkt werden^[54].

Die Wasserhärte hat einen schwachen Einfluß auf die Fällung. Mit steigender Härte wird die Flockenausbildung etwas besser, und die pH-Senkung durch die Fällmittelzugabe wird geringer. Es beteiligen sich auch die Ca-Ionen an der Phosphatausfällung, jedoch ohne wesentlichen Einfluß auf das Eliminationsergebnis im Laborversuch mit 15 mg P/l und Wasserhärten zwischen 0 und 20° Deutscher Härte. Die Fällflocke adsorbiert Kolloide, so daß bei der Phosphatelimination gleichzeitig auch andere Abwasserinhaltsstoffe entfernt werden [organische Verbindungen (als BSB₅ ausgedrückt), chemisch oxidierbare Verbindungen (durch den chemischen Sauerstoff-Bedarf - CSB - ausgedrückt), Schwermetalle, Keime]. Dieser Effekt ist wesentlich für die Beurteilung der Fällungsreinigung als allgemeines weitergehendes Abwasserreinigungsverfahren (siehe Abschnitt 4.2).

3.1.7. Einsatzmöglichkeiten in Kläranlagen

Die Fällungsreinigung zur Phosphatentfernung kann in ein- oder zweistufigen Kläranlagen unter günstigen Voraussetzungen ohne bauliche Erweiterungen durchgeführt werden. In manchen Fällen empfiehlt sich auch der Bau einer separaten „dritten Reinigungsstufe“.

Bei der Fällungsreinigung unterscheidet man drei Verfahren: Vorfällung, Simultansfällung und Nachfällung (die Namen kennzeichnen den Ort der Fällung bezogen auf die biologische Stufe). Vor- und Simultansfällung (Abb. 1) lassen sich direkt in bestehenden Kläranlagen anwenden; die Nachfällung erfordert eine zusätzliche Anlagenstufe. Die Abwasserreinigung durch Fällung ohne biologische Verfahren wird als Direktfällung bezeichnet.

Die Phosphatelimination mit Aluminium- und Eisen(II)-Verbindungen kann bei Anwendung aller genannten Methoden $\geq 90\%$ betragen. Bei der Simultansfällung sind es im Mittel nur etwa 5% weniger, wahrscheinlich weil die bei der Mineralisierung organischer P-Verbindungen freigesetzten Phosphate von der im Einlauf zum Belüftungsbecken ausgebildeten Fällflocke nicht mehr vollständig erfaßt werden; durch Zugabe des Fällmittels im Ablauf des Belüftungsbeckens oder des Tropfkörpers mit der üblichen Schlammrückführung kann dieser Nachteil vermieden werden („Hybridsfällung“). Mit Eisen(II)-sulfat werden bei Simultansfällung in der Praxis dagegen nur ca. 80 % des Phosphors entfernt^[55].

Die Vorfällung hat den Vorteil, daß sie die biologische Stufe entlastet, da etwa 60 % der organischen Verbindungen (BSB₅-Last) hierbei schon abgeschieden werden. Außerdem

werden Schwermetalle, die beim biologischen Abbau toxisch wirken können, und andere toxische Stoffe vor der biologischen Stufe ausgeschieden.

Die Vorteile der Nachfällung bestehen darin, daß in einem gesonderten Flockungsbecken eine gute Ausbildung der Flocken durch optimale Durchmischung gewährleistet ist. Die Ergebnisse der Nachfällung übertreffen die der anderen Methoden. Man erzielt sehr niedrige Phosphat- und BSB₅-Ablaufwerte. Störungen in den vorhergehenden Reinigungsstufen kann die Nachfällung weitgehend auffangen. Die Flocken werden durch Sedimentation, Flotation oder Filtration abgeschieden.

3.1.8. Zugabe und Dosierung von Fällmitteln

Die Fällmittel werden dem Abwasser in fester Form oder gelöst zugegeben. Dabei muß eine schnelle und innige Durchmischung der Komponenten erfolgen und anschließend Verweilzeit für eine Flockenvergrößerung gegeben sein. Einen für die Flockenausbildung besonders günstigen Bewegungsablauf ermöglichen Flockungsbecken mit Rührern. Das Abwasser durchläuft mehrere Flockungsbecken, deren Rührer mit abgestuften Umsfangsgeschwindigkeiten von etwa 0,3–0,1 m/s laufen. Die Aufenthaltszeit des Abwassers in den Flockungsbecken soll bei insgesamt 20–30 min liegen.

Bei Einsatz der Fällungsreinigung als z. B. Vor- oder Simultansfällung in einer vorhandenen Kläranlage stehen Flockungsbecken nicht zur Verfügung. In diesen Fällen muß man in der Anlage eine geeignete Fällmittel-Zugabestelle suchen, die die Forderungen an die Bewegung des Abwassers zur guten Durchmischung und zur Ausbildung gut absetzbarer Flocken erfüllt. Gegebenenfalls beeinflußt man die Bewegung durch Einbauten oder durch Veränderung der Wasserführung.

Lösungen technischer Fällmittel wirken im allgemeinen korrosiv. Die verwendeten Werkstoffe müssen daher korrosionsfest sein. Lagerung und Transport von Fällmittellösungen sind dadurch teurer als bei festen Fällmitteln, die zum Teil in normalen Stahlblechbehältern transportiert und gelagert werden können.

Die Dosierung kann elektronisch nach verschiedenen Parametern gesteuert werden. Am häufigsten angewendet wird eine einfache Steuerung nach der einlaufenden Wassermenge. Zur Steuerung nach der Phosphatlast wird dem Wassermen genwert mit Hilfe eines automatisch arbeitenden Analysengerätes ein Phosphor-Meßwertimpuls überlagert^[56]. Auf diese Weise lassen sich etwa 30 % des Fällmittels sparen; auch die anfallende Schlammmenge wird verringert^[57].

3.1.9. Abscheidung des Fällschlamms

Das Ergebnis der Fällungsreinigung wird wesentlich bestimmt durch die Abscheidung der Flocken. Bei der Vorfällung scheiden sie sich durch Sedimentation im Vorklärbecken ab.

Die Fällungsreinigung in der Belebtschlammstufe (Simultansfällung) hat gewöhnlich einen günstigen Einfluß auf das gleichzeitige Absetzen des Belebtschlammes im Nachklärbecken. Die Abscheidung ist dort auch durch Flotation möglich. Dabei wird dem Abwasser mit Luft begastes Wasser zugesetzt, so daß die Flocken aufschwimmen. Der so abgeschiedene Schlamm hat den drei- bis vierfachen Feststoffgehalt wie sedimentierter Schlamm. Für ein Flotationsbecken braucht man etwa ein Viertel der Fläche wie für ein Sedimentationsbecken^[58].

Aluminium- und Eisensalze liegen, wenn sie in fester Form verwendet werden, als Hydrate vor. Die Trockensubstanz der ausgefällten Phosphate hat nur noch ca. 50% des Gewichtes der eingesetzten Fällmittel, da die trockenen Phosphate im wesentlichen nicht hydratisiert sind. Anders verhält es sich beim CaO, das allein schon über die Anionenaufnahme eine Gewichtszunahme verzeichnet, so daß die Trockensubstanz auf ca. 150% des Ausgangsgewichtes anwächst.

Das Volumen des insgesamt in einer mechanisch-biologischen Kläranlage anfallenden Schlammes erhöht sich durch Vorfällung um 30–50 % bei einem im wesentlichen unveränderten Feststoffanteil des Vorklärschlammes von 3%^[50]. (Details zu Simultan- und Nachfällung siehe^[59, 60].) In Abbildung 6 wird der Schlammanfall bei den genannten Fällungsmethoden miteinander verglichen.

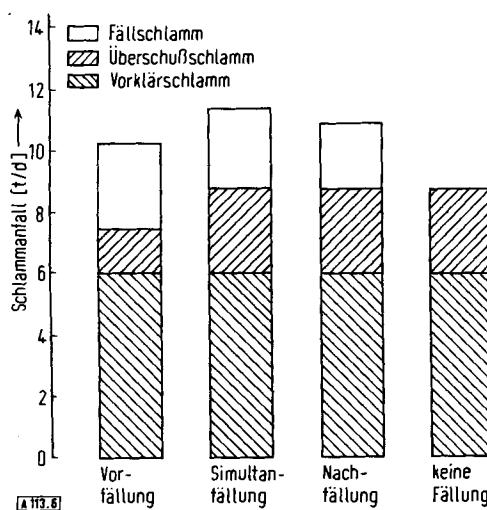


Abb. 6. Schlammanfall bei verschiedenen Fällmethoden. Der „Überschusschlamm“ ist der jeweils in der Belebtschlammstufe (im Belüftungsbecken) produzierte Schlamm. Die Angaben gelten für Anlagen für 100000 EGW („Einwohnergleichwerte“).

Folgende Zunahmen an Schlammtrockensubstanz im Vergleich zur mechanisch-biologischen Abwasserreinigung werden angegeben: Vorfällung 16 %, Simultanfällung 34 %, Nachfällung 28%^[40]. Bei Vor- und Simultanfällung fallen Mischschlämme an, was bei der weiteren Behandlung berücksichtigt werden muß. Kalk z. B. darf nicht eingesetzt werden, wenn der Schlamm anschließend ausgefault wird.

3.1.10. Schlammverarbeitung

Mit Aluminium- und Eisensalzen erhaltene Fällungsschlämme stören in Mischung mit Vorklär- und biologischem Überschusschlamm nicht die Prozesse der Stabilisierung in biologischer Hinsicht und der Entwässerung. Eine Stabilisierung (aerob oder anaerob) des separierbaren Nachfällungsschlammes ist nicht erforderlich, da der Anteil an organischer Substanz gering ist^[40]. Man kann den Nachfällungsschlamm dem ausgefaulten, d. h. anaerob stabilisierten übrigen Schlamm zur Verbesserung der Entwässerungseigenschaften zumischen.

Die anaerobe Stabilisierung der Klärschlämme birgt theoretisch die Gefahr der Rücklösung des gefällten Phosphates, besonders aus der Eisenhydroxidphosphatkugel. Thomas^[61] fand jedoch keine durch periodische Faulwasserabgaben bedingte Schwankungen im Phosphatgehalt des Kläranlagenablaufs. Der Anteil an gelösten Phosphaten im Faulwasser blieb auch nach anderen Untersuchungen bei Anwendung der Fällungsreinigung gering^[49]. Eine Phosphatfreisetzung durch die unter anaeroben Bedingungen gebildeten Sulfid-Ionen wird auch durch Calcium-Ionen weitgehend unterdrückt^[62].

Außer der anaeroben findet auch eine aerobe oder eine chemische Stabilisierung (mit Kalk) für Klärschlämme Anwendung. Eine Stabilisierung erübrigt sich bei Verbrennung der Schlämme, die nach Entwässerung auf $\geq 30\%$ Trockensubstanz autark erfolgen kann, eventuell zusammen mit Müll. Für die Deponierung der Schlämme sind Stabilisierung und Entwässerung (40 % Trockensubstanz) der Schlämme sowie Kontrolle der Deponie erforderlich.

Stabilisierte und eingedickte Klärschlämme können landwirtschaftlich genutzt werden. In Fällungs(misch)schlämmen

Tabelle 7. Schwermetalle im Frischschlamm (2 % Trockensubstanz) einer Kläranlage.

	ohne Fällung [ppm]	Vorfällung [ppm]
Fe	380	396
Zn	36	61
Mn	7.0	16.0
Pb	4.0	8.0
Cu	2.0	6.0
Cr	1.6	2.0
Ni	1.0	1.5
Cd	<0.1	0.2
Hg	0.1	0.2

Tabelle 8. Analytische Daten für Spurenelemente. Gehalt im Klärschlamm, Grundwerte für Boden und Vegetation und Gehalte nach Klärschlammverwendung [63]. TS = Trockensubstanz.

Element	Gehalt im Klärschlamm		Gehalt im Boden		Gehalt in der Vegetation	
	[$\mu\text{g/g TS}$]	Grundwert [$\mu\text{g/g TS}$]	nach Schlammverwendung [$\mu\text{g/g TS}$]	Grundwert [$\mu\text{g/g TS}$]	nach Schlammverwendung [$\mu\text{g/g TS}$]	
Mn	373	476	480.0	35.7	40.8	
Zn	4890	97.9	368.8	34.3	114.5	
Cu	1960	25.5	90.5	3.9	8.3	
Ni	88	28.2	43.3	4.9	9.2	
Co	12.2	14.2	14.6	1.6	1.9	
Cr	176	36.1	61.0	2.6	4.1	
Pb	293	25.7	43.9	5.2	7.7	
Cd	11.0	1.2	1.7	0.6	0.6	
Hg	12.0	0.018	0.675	0.033	0.049	
Mo	7.4	0.53	0.68	1.1	1.7	
As	6.6	12.3	12.5	0.37	0.73	
B	30	0.59	0.76	29.1	35.7	
Se	7.3	0.238	0.569	0.07	0.06	

ist das Phosphat weitgehend durch die Pflanze nutzbar; in einem durch Aluminiumsulfatvorsättigung erhaltenen Mischschlamm wurde 75 % citronensäurelösliches Phosphat bei einem Gehalt von 13 % Gesamt-P₂O₅ gefunden, in einem Nachklärerschlamm 70 % Citronensäurelöslichkeit bei 28 % Gesamt-P₂O₅. Da bei der Fällung Schwermetalle mitgerissen werden, steigt jedoch deren Gehalt im Mischschlamm (Tabelle 7). In welchem Ausmaß die Schwermetalle des Klärschlammes vom Boden und von der Vegetation aufgenommen werden, untersuchten Anderson und Nilsson (Tabelle 8)^[63].

3.1.11. Algologische Prüfungen

Im Hinblick auf die Eutrophierung interessiert, wie hoch das Nährpotential eines Kläranlagenablaufs speziell für Algen ist; nicht in jedem Falle lässt sich eine einfache Beziehung zu den Gehalten an den analysierten Bestandteilen herstellen^[64]. Für die Beurteilung des Nährpotentials bietet sich die Algal Assay Procedure (AAP)^[12] in Form des „Bottle Test“ an. Die AAP wurde in den USA zunächst zur Bestimmung des Eutrophiegrades von Gewässern entwickelt und schreibt u. a. die einzusetzenden Testalgen *Selenastrum capricornutum* (Grünalge), *Anabaena flos-aquae* und *Microcystis*

Ablauf gegenüber dem Einlauf konnte bei Verdünnungen mit phosphorfreier Nährlösung NAAM von 1:25 an nachgewiesen werden^[64].

Die Verringerung von 3.8 auf 0.9 mg P/l erbringt bei den Verdünnungen 1:25 und 1:50 noch einmal mindestens die gleiche Wachstumsverminderung wie diejenige von 24.2 auf 3.8 mg P/l. Mit diesen natürlichen Verhältnissen simulierenden Verdünnungsfaktoren ergeben sich Konzentrationen, die in der Nähe des von Sawyer geforderten Wertes liegen^[28] (Tabelle 9).

3.1.12. Kosten

Der Mensch scheidet pro Tag etwa 1.7 g Phosphor aus^[65]. Zusammen mit einem etwa gleich hohen Betrag aus Wasch- und Reinigungsmitteln und unter Berücksichtigung sonstiger Haushaltsabfälle kann die tägliche Phosphor-Abgabe an das Abwasser mit 4 g pro Einwohner angenommen werden. Häufig eingesetzte Fällmittel kosten in der Bundesrepublik Deutschland DM 0.06 bis 0.08/mol Al oder Fe^{III}. Bei einem Molverhältnis M:P von 1.4:1 errechnen sich daraus tägliche Fällmittelkosten von DM 0.013 oder jährliche Kosten von DM 4.75 pro

Tabelle 9. Wachstum von *Anabaena flos-aquae* in Abwasser bei Verdünnung 1:25 und 1:50.

	P-Gehalt		Algenwachstum [%]		P-Gehalt [mg/l]	
	[mg/l]	[%]	1:25	1:50	1:25	1:50
Rohwasserzulauf	24.2	100	100	100	0.97	0.48
Ablauf der Vorklärung	3.8	16	70	70	0.152	0.076
Ablauf der Nachklärung	0.9	4	34	36	0.036	0.018

aeruginosa (Blaualgen) sowie eine noch zu benennende Kieselalge vor. Ein weiterer Bestandteil der AAP ist die Nährlösung, das New Algae Assay Medium (NAAM, Tabelle 2)^[12].

Mit einem modifizierten Verfahren wurden die Abläufe von Kläranlagen nach entsprechender Verdünnung geprüft.

Einwohner. Da ca. 30 % der Phosphate bereits ohne Fällung im mechanischen und biologischen Teil der Kläranlage abgeschieden werden, verringern sich theoretisch die Kosten auf jährlich DM 3.10 pro Einwohner. Die in der Literatur angegebenen realen Durchschnittswerte liegen etwas tiefer. Die ge-

Tabelle 10. Kosten der Fällungsreinigung. EGW = Einwohnergleichwert; E = Einwohner.

Anschlußwert	Fällmittel	Jährliche Fällmittelkosten	Jährliche Betriebskosten	Bemerkung	Lit.
5000 bis 22000 EGW	FeCl ₄	2.00 bis 3.50 sfr/EGW im Mittel 2.75 sfr/EGW		Simultansfällung	[49]
ca. 5000 bis 100000 EGW				8 Anlagen	[49]
50000 E	Fe ^{III} (25 mg/l)	4.25 sfr/E	5.45 sfr/E	Simultansfällung (geschätzt)	[90]
400 l E ⁻¹ d ⁻¹				17 Anlagen	[90]
50000 E	Fe ^{III} (10 mg/l)	3.80 sfr/E	7.15 sfr/E	Nachfällung	[90]
400 l E ⁻¹ d ⁻¹	Ca(OH) ₂ (120 mg/l)			(geschätzt)	
8000 bis 150000 EGW	Al(Fe)-sulfat	1.95 bis 3.26 DM/EGW		Vorfällung	[102]
13000 bis 33000 EGW		0.97-3.85 DM/EGW		6 Anlagen	[102]
30000 EGW		2.12 DM/EGW		Nachfällung	[102]
10000 EGW	Kalk Alum. FeCl ₃	0.95 \$/EGW 0.78 \$/EGW 0.78 \$/EGW	4.60 \$/EGW 4.20 \$/EGW 4.20 \$/EGW	3 Anlagen Direktfällung 1 Anlage Vorfällung	[102] [52]
150000 EGW		2.00 DM/E	3.50 DM/E	Vor- oder Simultansfällung	[103]

Die Algenproduktion wurde über den Proteingehalt bestimmt. Eine Verringerung des Algenwachstums von über 50 % im

samten Betriebskosten betragen im Mittel etwa das Doppelte der Fällmittelkosten (Tabelle 10).

3.2. Ionenaustausch

Für die Phosphateliminierung durch Ionenaustausch werden basische Austauscherharze in der OH- oder Cl-Form verwendet, wobei zur Entlastung von Anionen die OH-Form zu bevorzugen ist. Nach Wagner^[66] werden im Ablauf Restphosphatgehalte von 0.5 mg/l gefunden. Der Vorteil dieses Reinigungsverfahrens liegt darin, daß man keine Ausgangskonzentrationen messen muß, um den Prozeß optimal zu steuern. Es genügen Leitfähigkeitsmessungen im Ablauf und die Umschaltmöglichkeit auf ein zweites System, das im steten Wechsel beschickt oder regeneriert wird.

Nachteilig für die Umsetzung des Verfahrens in die Praxis wirken sich die Kosten für die im Überschuß erforderlichen Regeneriermittel aus. Die benötigten Waschwasservolumina können bis zu 20 % des zu reinigenden Abwasservolumens ausmachen^[67]. Die Regenerate sind aufkonzentrierte Schmutzfrachtlösungen und müssen weiterbehandelt werden, wobei Phosphate zweckmäßigerweise wieder ausgefällt werden^[68].

Die bis heute gebräuchlichen Austauschermaterialien wirken außerdem nicht spezifisch. Es werden neben den Phosphaten auch andere Anionen (SO_4^{2-} , NO_3^-) und organische Belastungsstoffe (BSB₅, CSB) adsorbiert oder ausgetauscht. Damit sinkt die Austauschkapazität. Diese Gründe haben bis heute die Einführung dieser Reinigungsstufe in der kommunalen Abwasserklärung verhindert.

3.3. Biologisch-chemische und biologische Verfahren

Aerobe biologische Stufen in der Ausführung als Belebtschlammstystem oder als Tropfkörperanlage dienen der mikrobiellen Veratmung von organischen Abwasserinhaltsstoffen, die in der Klärtechnik nach dem biologischen Sauerstoff-Bedarf (BSB₅) gemessen werden. Die biologische Stufe benötigt neben Sauerstoff Stickstoff und Phosphor sowie Spurenelemente zur Erhaltung der bakteriellen Lebensfunktionen. In einer vollbiologischen Abwasserreinigungsanlage können bis zu 70 % des gelösten Phosphors in Schlamm umgesetzt oder adsorbiert werden^[69-71].

Diesen Effekt machen sich einige Verfahren zur Phosphatelimination zunutze, indem ein Teil des Belebtschlammes abgetrennt und unter anaeroben Bedingungen weiter verarbeitet wird. Dabei gibt der Schlamm das gebundene Phosphat an die überstehende Flüssigkeit ab, die vom Schlamm getrennt und z. B. wieder einer chemischen Fällung zugeführt wird. Im „Pho-Strip“-Verfahren^[72] wird zur Fällung Kalk verwendet^[73]. Im „Bardenpho“-Prozeß^[74] werden bis zu 95 % der Phosphate biologisch abgetrennt. Nach einem anderen Vorschlag wird das Phosphat aus dem Faulwasser unter Erwärmung abgetrennt^[75], wobei in Gegenwart von Magnesium-Ionen Magnesiumammoniumphosphat, ein hochwertiger Dünger, ausgefällt wird.

Nach Bringmann^[76] wird das Wasser nach Passieren der biologischen Stufe vom Schlamm getrennt und über zwei biologische Filter mit PVC-Kugeln als Substrat geführt, wobei Fe^{2+} -Ionen und CO_2 zudosiert werden. Die P-Elimination beträgt bis zu 99.99 %; die P-Restwerte im Ablauf liegen bei 0.007 mg/l^[77].

Nach diesem Ergebnis ist zwar eine P-Elimination und Inkarnation in Biomasse möglich, da aber der so gebundene

Phosphor unter anaeroben Bedingungen remobilisierbar ist, dürfte auch hier eine endgültige quantitative Fixierung erst durch chemische Fällung möglich sein.

Diese biologischen Verfahren ermöglichen somit nur eine Konzentrierung des Phosphors und müssen letztlich durch die Fällungsreinigung ergänzt werden. Zur biologischen Entfernung von Phosphaten und anderen Nährstoffen werden schließlich auch Verfahren empfohlen, die nach dem eigentlichen Klärprozeß angewandt werden können. Dazu zählt die Zucht von Algen („high rate algal pond system“)^[78] oder der Flechtkrinne *Scirpus lacustris*^[79] in Teichen sowie die Versiegelung des eventuell nur mechanisch gereinigten Abwassers auf landwirtschaftlich oder forstwirtschaftlich genutzten Flächen^[80]. Die genannten Methoden setzen günstige klimatische und örtliche Verhältnisse voraus, so daß ihnen keine allgemeine Anwendung zuteil werden dürfte.

4. Elimination weiterer Inhaltsstoffe

4.1. Stickstoff

4.1.1. Oxidations- und Reduktionsvorgänge

Stickstoff kann in sehr verschiedenen Bindungsformen im Abwasser vorliegen. Formal negativ geladener Stickstoff ist vorwiegend in Form von Ammoniak oder Ammoniumsalzen sowie Aminen, z. B. Aminosäuren und Harnstoff, vertreten. Harnstoff, von dem der Mensch täglich etwa 30 g mit dem Urin ausscheidet, stellt im kommunalen Abwasser eine der wichtigsten Stickstoffquellen dar^[81]. Durch mikrobielle Hydrolyse und anschließende Oxidation werden daraus zunächst Ammonium-Ionen und dann Nitrit und Nitrat gebildet. Stickstoff hat in Form des Nitrates eine humantoxische Wirkung, die sich besonders bei Kleinkindern als „Blausucht“ bemerkbar machen kann^[82, 83]. Stickstoff wird im herkömmlichen Klärprozeß nur zu etwa 20 % eliminiert, da er nicht ohne weiteres unlösliche Verbindungen bildet (keine Sedimentation in der Vorklärung) und in der aeroben biologischen Stufe nur ein kleiner Teil zum Aufbau der Biomasse benötigt wird.

In der Abwasserreinigung bezeichnet man die bakterielle Oxidation von Ammoniumstickstoff zu Nitrat bei Sauerstoffüberschuß als Nitrifikation^[61]. Bei Sauerstoffmangel und Gegenwart von überschüssigem resorbierbarem Kohlenstoff (BSB₅-Trägern) wird aber nach Wührmann^[84] der Energiestoffwechsel aerober Bakterien dadurch aufrechterhalten, daß als Elektronendonoren in der Atmungskette NO_3^- oder NO_2^- fungieren. Als Endprodukte entstehen N_2 und/oder N_2O , die gasförmig an die Luft abgegeben werden. Diese Reduktion (Denitrifikation) erfolgt sehr schnell.

4.1.2. Verfahren zur Stickstoffelimination

Für die technische Stickstoffelimination aus Abwasser können die in Tabelle 11 zusammengestellten Prozesse diskutiert werden^[85].

Die rein physikalischen Prozesse sind durch hohen Energie- und Investitionsaufwand allgemein sehr kostenintensiv und wurden daher bisher nur wenig eingesetzt.

Stickstoff in Form von Ammoniak kann im alkalischen Milieu bei $\text{pH}=9$ bis 12 durch Einblasen von Luft praktisch quantitativ entfernt werden, beispielsweise bei $\text{pH}=10.8$ unter Verwendung von ca. 3 m³ Luft/m³ Abwasser bis zu 98 %^[86]. Anschließend wird das Ammoniak absorbiert und neutrali-

Tabelle 11. Verfahren zur Stickstoffelimination.

1. Physikalische Prozesse:	Destillation Umgekehrte Osmose Filtration
2. Chemische und chemisch-physikalische Prozesse:	Ammoniak-Stripping Ionen austausch Oxidation, Reduktion Elektrodialyse Sorption elektrochemische Verfahren
3. Biologische Prozesse:	Inkarnation in Biomasse anaerobe Denitrifikation

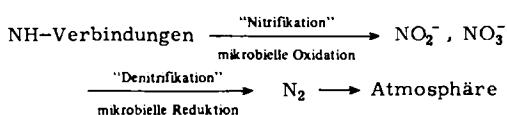
siert. Der beträchtliche Energie-, Chemikalien- und Investitionsaufwand hat bisher einen Einsatz im großen Umfang verhindert. Auch die Anwendung von Ionen austauschern ist wegen häufiger Regeneriererfolgen aufwendig (siehe Abschnitt 3.2).

Interessant erscheint ein Verfahren, bei dem gleichzeitig an Zeolithen NH_4^+ - und PO_4^{3-} -Ionen jeweils zu etwa 90 % ausgetauscht werden. Die Regenerierung des Zeoliths gelingt mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung^[87].

Elektrodialyse und Sorption an Aktivkohle zur Stickstoffentfernung aus kommunalem Abwasser sind zur Zeit ebenfalls noch als Spezialverfahren anzusehen, die nicht in der Praxis angewendet werden. Außerdem zielen diese Verfahrensschritte meist bevorzugt auf andere Abwasserinhaltsstoffe.

Mit einem in Norwegen entwickelten Prozeß werden Ammoniakstickstoff und Phosphat-Ionen in einem Schritt jeweils zu 82 % abgeschieden. Das Abwasser wird in einer elektrolytischen Zelle mit Seewasser gemischt und an Kohleelektroden elektrolysiert. Dabei werden unter Wasserstoffentwicklung $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gefällt und anschließend durch Flotation abgetrennt. Ein Nebenprodukt ist Chlor, das zur Desinfektion des Ablaufs verwendet werden kann^[88].

In biologischen Prozessen werden bakteriell gesteuerte Redoxreaktionen auch in der Praxis zur Stickstoffelimination genutzt (siehe Abschnitt 4.1.1). Nach Wührmann^[89, 90, 84] arbeitet das Verfahren nach folgendem Schema:



Die mikrobielle Reduktion, ein anaerober Stoffwechsel, läuft nur in Gegenwart von genügend resorbierbarem Kohlenstoff befriedigend ab, der z. B. nach Jeris^[91] aus Methanol entnommen wird, um das im Abwasser bei etwa 2:1 liegende C:N-Molverhältnis auf den als optimal erkannten Wert von 7.7:1^[92, 93] zu bringen. Dabei kann der Nitratstickstoff zu 99 % entfernt werden^[93].

Trotz zusätzlicher Investitionen ist die anaerobe Denitrifikation die wirtschaftlichste Möglichkeit der N-Elimination. Das Verfahren weist keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf. Der Nachteil der Inkarnation von Nährstoffen in Biomasse, aus der die Nährstoffe gegebenenfalls remobilisierbar sind^[84], wird bei diesem Verfahren vermieden.

4.2. Schwermetalle und organische Stoffe

Schwermetalle werden bei der Phosphatsfällung von der Hydroxidphosphatkugel mit erfaßt („Kollektorfällung“^[94]). Im Schlamm der Kläranlage können dadurch die Gehalte der

häufiger vorkommenden Elemente Zn, Mn, Pb und Cu verdoppelt und die von Cr, Ni, Cd und Hg erhöht werden^[95], so daß die Abläufe von Fällungsanlagen nur noch Restgehalte in der Größenordnung 0.1 mg/l^[96] oder kleiner^[48] aufweisen. Gestört wird die Schwermetallabscheidung durch Komplexbildner. Durch Zugabe von 0.025 mmol Nitritotriacetat/l wird der Gesamtgehalt an Kupfer (0.025 mmol/l) bei der Fällungsreinigung in Lösung gehalten, der sonst auf unter 0.001 mmol/l erniedrigt wird^[51].

Tabelle 12. Entfernung von Abwasserinhaltsstoffen mit und ohne Fällungsreinigung; Fällung mit Al- oder Fe-Salzen. Angaben in % [50]. Zum Vergleich dient die mechanisch-biologische Reinigung ohne Fällung.

	Vorfällung		Simultanfällung		Direktfällung		Ver- gleich
	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	
P	99	97	94	93	98	97	10
BSB ₅	99	93	88	83	77	60	94
CSB	91	84	74	60	59	55	67

Auch organische Abwasserinhaltsstoffe, ausgedrückt als biologischer (BSB₅) oder chemischer Sauerstoff-Bedarf (CSB), werden bei der Fällungsreinigung zusätzlich abgeschieden. Die BSB₅-Elimination im Vorklarbecken steigt von 30 % ohne Fällung auf 60 % mit Fällung, die des CSB von 25 % auf 43 %; im Ablauf des Nachklärbeckens sind die entsprechenden Werte 94 auf 96 % bzw. 72 auf 80 %^[97]. Dabei werden nicht nur kolloidal, sondern auch echt gelöste organische Stoffe eliminiert. Der Effekt kann zur Leistungssteigerung überlasteter biologischer Klärstufen genutzt werden (Tabelle 12).

5. Grenzen der Verfahren und Alternativvorschläge zur weitergehenden Abwasserreinigung

5.1. Recycling im Wasserkörper

Selbst die weitgehende Einführung der Phosphatsfällung in allen Fällen, in denen ein stehendes oder langsam fließendes Gewässer den Phosphor in erster Linie aus dem Abwasser enthält, garantiert noch keine Verhinderung der Eutrophierung. Neben dem Phosphateintrag aus diffusen Quellen muß vor allem der eigene Vorrat des Sees an Phosphor im Sediment berücksichtigt werden^[98]. So wurde in Wisconsin an einem See nach völliger Fernhaltung von Abwasser keine Abnahme des Algenwachstums beobachtet^[99]. Am Vierwaldstättersee wurde 1972 ein hoher Phosphorgehalt gemessen, der auf Phosphatrücklösung aus dem Sediment, ausgelöst durch Sauerstoffarmut in der Seetiefe, zurückgeführt wurde. Derartige Rücklöseprozesse sind bereits früher, bevor die zivilisationsbedingte Beladung der Seen mit Abwasserinhaltsstoffen einsetzte, aufgetreten^[100]. Recycling setzt auch dann ein, wenn Algen nach ihrem Absterben zu Boden sinken und dabei aufgrund der bakteriellen Zersetzungsvorgänge die Nährlemente wieder abgeben^[11].

5.2. Austausch von Abwasserinhaltsstoffen

Der die Gewässer belastende Gehalt der Abwässer an Phosphor, Stickstoff, Schwermetallen, organischen Stoffen etc. läßt daran denken, ob Abhilfe durch Änderung der Abwasserzu-

sammensetzung geschaffen werden kann. In diesem Zusammenhang wird gefordert, den Phosphatgehalt in Waschmitteln zu beschränken. Nach dem am 1. September 1975 in Kraft getretenen „Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Waschmittelgesetz)“ können Rechtsverordnungen zur Beschränkung der Phosphatverwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln erlassen werden^[101]. Jedoch bringt auch die völlige Entfernung des Phosphates aus Waschmitteln keine entscheidende Abhilfe, da der Beitrag der Waschmittelphosphate im kommunalen Abwasser zwar örtlich verschieden ist, aber auch in dicht besiedelten Gebieten wegen des Zwangsanfalles an Phosphat aus menschlichen Ausscheidungen nicht mehr als 60 % beträgt. Der verbleibende Anteil aus menschlichen Ausscheidungen führt immer noch zu einem beschleunigten Algenwachstum^[36], so daß die Phosphatsfällung auf jeden Fall eingeführt werden muß. Die Probleme, die sich bei der Einführung anderer Stoffe in Waschmitteln anstelle der Phosphate ergeben, sind bereits verschiedentlich behandelt worden^[102, 31].

6. Zusammenfassung

Die Ursachen der beschleunigten Eutrophierung, d. h. der in den letzten Jahren zunehmend beobachteten Überdüngung besonders stehender und langsam fließender Gewässer, sind zivilisatorische Einflüsse. Soweit dabei der Einfluß der kanalisierten kommunalen Abwässer denjenigen der diffusen Quellen überwiegt, ist die Phosphatsfällung in Abwasserreinigungsanlagen heute die empfehlenswerteste Maßnahme zur Bekämpfung der Eutrophierung. Der Ablauf der Kläranlagen muß dabei so weitgehend vom Phosphor befreit werden, daß er nach entsprechender Verdünnung in den Oberflächengewässern in jedem Falle zum wachstumsbestimmenden Faktor wird. Auf diese Weise kann längerfristig zur Sanierung der Gewässer beigetragen werden, wobei verzögernde Faktoren, wie der Beitrag diffuser Quellen und inneres Recycling in den Gewässern, berücksichtigt werden müssen.

Eingegangen am 4. März 1976 [A 113]

- [1] H. J. Elster: Protokoll einer Anhörung des Bundesministers des Innern am 26. und 27. Februar 1973. Waschmittel-Gewässerschutz. Schriftenreihe des Bundesministeriums des Innern 2, 12 (1973).
- [2] H. Ambühl, Gas-Wasser-Abwasser 55, 5 (1975).
- [3] E. G. Bozniak u. L. L. Kennedy, Can. J. Bot. 46, 1259 (1968).
- [4] W. E. Adam, Vortrag auf der Tagung der Wäschereiforschung Krefeld e. V., Krefeld, März 1972.
- [5] R. T. Hartmann u. C. L. Himes, Ecology 42, 180 (1961).
- [6] K. Imhoff: Taschenbuch der Stadtentwässerung. 23. Aufl. R. Oldenbourg, München 1972.
- [7] J. Shapiro u. R. Rivero, J. Water Pollut. Control Fed. 37, 1034 (1965).
- [8] W. J. Müller, Städtereinigung 1969, 3.
- [9] F. Lee: Eutrophication Information Program. Occasional Paper No. 2, University of Wisconsin 1970.
- [10] T. Wyatt u. J. Horwood, Nature 244, 238 (1973).
- [11] J. C. O'Kelly, Annu. Rev. Plant Physiol. 19, 89 (1968).
- [12] National Eutrophication Research Program. Environmental Protection Agency 1971, Algal Assay Procedure Bottle Test. Pacific Northwest Water Laboratory, Federal Water Pollution Control Administration, Corvallis, Oregon.
- [13] W. Lange, Nature 215, 1277 (1967).
- [14] J. Liebig: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. Braunschweig 1840.
- [15] G. Müller, Naturwissenschaften 54, 17 (1967).
- [16] R. A. Vollenweider, Riv. Ital. Sostanze Grasse 42, 99 (1968).
- [17] Phosphates in Detergents and the Eutrophication of America's Waters. 23rd Report of the Committee of Government Operations, Washington 1970, S. 73.
- [18] K. M. Mackenthum et al., Public Health Serv. Publ. No. 1167, Washington, D.C. 1965.
- [19] G. Bringmann u. R. Kühn, Gesund.-Ing. 86, 7 (1965).
- [20] J. Grim, Gas-Wasserfach 110, 84 (1969).
- [21] W. Lange: Statement to the International Joint Commission on the Pollution of Lake Erie, Lake Ontario and the International Section of the St. Lawrence River. Toledo, Ohio 1970.
- [22] D. W. Menzel u. H. Ryther, Deep-Sea Res. 7, 272 (1974).
- [23] G. Bringmann, Gesund.-Ing. 88, 256 (1967).
- [24] G. Bringmann u. R. Kühn, Gesund.-Ing. 86, 210 (1965).
- [25] J. Grim: 3. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein 1971, S. 60.
- [26] C. R. Goldmann, Science 132, 1016 (1969).
- [27] C. R. Goldmann u. C. R. Carter, J. Water Pollut. Control Fed. 37, 1044 (1965).
- [28] O. N. Sawyer, J. N. Engl. Water Works Assoc. 61, 109 (1947).
- [29] R. A. Vollenweider: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Seen- und Fließgewässereutrophierung unter besonderer Berücksichtigung des Phosphors und des Stickstoffs als Eutrophierungsfaktoren. OECD-Report DAS/CSJ/68, 27 (1968).
- [30] F. J. Coughlin: 1967. People, Pollution and Eutrophication. APHA Engineering and Sanitation Section, San Francisco, Calif., Nov. 1966 (Vorveröffentlichungskopie).
- [31] P. Berth, G. Jakobi, E. Schmadel, M. J. Schwuger u. C. H. Krauch, Angew. Chem. 87, 115 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 94 (1975).
- [32] W. Voss, Gas-Wasserfach 104, 397 (1963).
- [33] F. Sprenger, Vom Wasser 35, 137 (1968).
- [34] H. Bernhardt, Städtehygiene 18, 3 (1967).
- [35] H. Ambühl, Vortrag Österreichische Wasserwirtschaftstagung, Badgastein, Mai 1975.
- [36] Report of the Lake Erie Enforcement Conference, Technical Committee. Federal Water Pollution Control Administration, Washington, D.C. 1967.
- [37] Lake Erie Report, A Plan for Water Pollution Control. Report Published by the U.S. Department of Interior, Federal Water Pollution Control Administration, Great Lakes Region, Aug. 1968.
- [38] Presseveröffentlichung des Statens Naturvårdsverk, Stockholm 1. Jan. 1974.
- [39] F. W. Klages u. B. Beyer, Gas-Wasserfach, Wasser/Abwasser 116, 370 (1975).
- [40] Friedrich Uhde GmbH/Boliden AB, Symposium, Frankfurt/M., Jan. 1972.
- [41] D. Gleisberg, J. Kandler u. G. Peantek, Chem.-Ing.-Tech. 45, 1225 (1973).
- [42] J. F. Ferguson, D. Jenkins u. J. Eastman, J. Water Pollut. Control Fed. 45, 620 (1973).
- [43] D. Gleisberg, Dissertation, Universität Bonn 1961.
- [44] J. Pöpel: Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 16. R. Oldenbourg, München 1966.
- [45] Leckie u. W. Stumm, Water Resources Symposium 1970.
- [46] H. E. Klotter, Vom Wasser 31, 181 (1964).
- [47] V. H. Lewin, Oxford Sewage Works, persönliche Mitteilung.
- [48] D. Gleisberg, Galvanotechnik, im Druck.
- [49] P. Leumann, Gas-Wasserfach 114, 272 (1973).
- [50] E. Fischer, K. Merkenich u. J. Kandler, Seifen, Öle, Fette, Wachse 99, 211 (1973).
- [51] H. Bernhardt u. A. Wilhelms, Vom Wasser 38, 215 (1971).
- [52] OECD, Waste Water Treatment Processes for Phosphorus and Nitrogen Removal. Paris 1974.
- [53] K. H. Kienzle, Vom Wasser 42, 330 (1974).
- [54] R. Klute u. H. H. Hahn, Vom Wasser 43, 215 (1974).
- [55] K. Mudrack u. G. Stobbe, Wasser, Luft, Betr. 18, 289 (1974).
- [56] H. Zerres u. R. Wagner, Chem.-Ing.-Tech. 47, 562 (1975).
- [57] D. Gleisberg u. G. Peantek, noch unveröffentlicht.
- [58] R. Köhler, Wasser, Luft, Betr. 19, 2 (1975).
- [59] A. Aregger, Gas, Wasser, Abwasser 52, 75 (1972).
- [60] K. Kläntsch, Gas, Wasser, Abwasser 54, 199 (1974).
- [61] E. A. Thomas, Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich 111, 309 (1966).
- [62] R. Wagner, Vom Wasser 44, 131 (1975).
- [63] A. Anderson u. K. O. Nilsson, Ambio 1, 176 (1972).
- [64] P. Hartz u. J. Kandler, Vom Wasser 44, 219 (1975).
- [65] Phosphate und Wasser. Europäische Studiengesellschaft für Polyphosphate (CEEP), Rodenkirchen bei Köln 1974, 2. Aufl.
- [66] R. Wagner: Protokoll einer Anhörung des Bundesministers des Innern am 26. und 27. Febr. 1973. Waschmittel-Gewässerschutz. Schriftenreihe des Bundesministeriums des Innern 2, 89 (1973).
- [67] T. Lanowy, Vom Wasser 43, 208 (1974).
- [68] W. Triebel: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik. W. Ernst & Sohn, Berlin 1975, Bd. II.
- [69] K. Scherb, Z. Wasser Abwasserforsch. 4, 119 (1970).
- [70] F. Malz, Vortragsveröffentlichung des Hauses der Technik, Essen. Heft 83. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1966.

- [71] G. S. Brar et al., *Water Res.* 9, 71 (1975).
- [72] The Pho-Strip Process for Wastewater Phosphorus Removal. Data submitted to U.S. Environmental Protection Agency for Process Design Manual for Phosphorus Removal, by Biospherics Inc., Rochville, Maryland, 1973.
- [73] G. V. Levin u. G. J. Topol, *AG Tarnay, J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 569 (1975).
- [74] J. L. Barnard, *Water Wastes Eng.* 11, 33 (1974).
- [75] Kurzreferat in *Seifen, Öle, Fette, Wachse* 96, 974 (1970).
- [76] G. Bringmann u. R. Kühn, *Gesund.-Ing.* 94, 137 (1973).
- [77] G. Bringmann u. R. Kühn, *Gesund.-Ing.* 95, 135 (1974).
- [78] W. J. Oswald, *J. Water Pollut. Control Fed.* 39, 823 (1967).
- [79] K. Seidel, *Gewässer und Abwässer* 14, 42 (1956).
- [80] L. T. Kardos, W. E. Sopper u. E. A. Meyers: *Yearbook of Agriculture*, Sep. No. 3584, 197 (1968).
- [81] F. Stuhlmann, *Veröff. Inst. Siedlungswasserwirtsch. Tech. Univ. Hannover* 37, 1 (1972).
- [82] E. Winton et al., *Am. Water Works Assoc.* 63, 95 (1971).
- [83] W. J. Kaufman, *J. Am. Water Works Assoc.* 66, 152 (1974).
- [84] K. Wührmann, *Schweiz. Z. Hydrol.* 26, 520 (1964).
- [85] R. Eliassen u. G. Tchobanoglou, *Vortrag auf der 40. Jahreskonferenz der Water Pollut. Control Fed.*, New York, Okt. 1967.
- [86] G. Culp et al., *Final Progress Report USPHS Demonstration Plant Grant 86-01* (1966).
- [87] Nihon Kogai Plant Co., Jap. Pat.-Anm. 7464253 (21. Okt. 1972).
- [88] E. Föyn, *Int. Ver. Theor. Angew. Limnol., Verh.* 15 (1962).
- [89] K. Wührmann, *Schweiz. Z. Hydrol.* 19, 409 (1957).
- [90] K. Wührmann, *Föd. Eur. Gewässerschutz, Informationsbl.* 14, 67 (1967).
- [91] J. S. Jeris u. R. Owens, *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 2043 (1975).
- [92] Vorträge der 7. Konferenz der International Association on Water Pollution Research (IAWPR), Paris, Sept. 1974.
- [93] G. Bringmann, R. Kühn u. K. Becker, *Gesund.-Ing.* 90, 219 (1969).
- [94] K. H. Schulte-Schrepping u. A. Deike, *Galvanotechnik* 63, 7 (1972).
- [95] R. D. Neufeld u. E. R. Hermann, *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 310 (1975).
- [96] T. Maruyama, S. A. Hannah u. J. M. Cohen, *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 962 (1975).
- [97] J. Kandler u. K. Merkenich, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* 12, 329 (1975).
- [98] J. A. Borchardt, *J. Am. Water Works Assoc.* 6, 272 (1969).
- [99] D. E. Armstrong, *Water Chemistry Laboratory, University of Wisconsin, Madison*, noch unveröffentlicht.
- [100] H. Ambühl, *Neue Zürcher Zeitung, Forschung und Technik*, 5. März 1975.
- [101] Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Waschmittelgesetz) vom 20. Aug. 1975. *Bundesgesetzblatt*, Jahrg. 1975, Teil 1.
- [102] J. Kandler, *Tenside Deterg.* 12, 1 (1975).
- [103] Phosphate und Umwelt. *Information 2/1973* der Fachvereinigung Phosphorsaure Salze im Verband der Chemischen Industrie.

Glas – eine ständige Herausforderung an die Chemie

Von Marvin G. Britton^[*]

Dieser Überblick über die moderne Glaschemie zeigt, daß Silicatgläser äußerst reaktive Substanzen sein können. Zusammensetzungen, Phasen, Oberflächen und Strukturen lassen sich in endloser Vielfalt variieren. Ein Ende des Nutzens der Forschung auf diesem Gebiet ist damit nicht in Sicht.

1. Einleitung

1.1. Aufbau der Glasindustrie

Im Bereich der Werkstoffwissenschaften hält man Glas und Keramik für ähnliche Materialien: ihre Eigenschaften und viele ihrer Anwendungen stimmen überein. Was diese Werkstoffe jedoch deutlich unterscheidet, ist der Herstellungsprozeß. Normalerweise werden keramische Körper durch Pulververdichtung, Glasartikel aber durch Abkühlen einer Silicatschmelze erhalten (allgemeine Literatur siehe^[1-10]).

Dieses Konzept, einen Industriezweig auf der Grundlage von Herstellungsbedingungen abzugrenzen, kann noch weitergeführt werden: Die gesamte Glasindustrie kann so in vier Hauptbereiche eingeteilt werden, von denen jeder das Erschmelzen mineralischer Rohstoffe, aber ein charakteristisches Herstellungsverfahren und Produkt umfaßt: Flachglas-, Behälterglas-, Glasfaser- und Spezialglasindustrie. Die Herstellung von künstlerischem Glas, der fünfte Bereich, ist wirtschaftlich von geringerer Bedeutung.

In den Vereinigten Staaten ist Behälterglas zu etwa der Hälfte am Umsatz beteiligt, Spezialglas zu etwa einem Viertel, und auf Glasfasern und Flachglas entfällt jeweils etwa die Hälfte des Restes^[11].

1.2. Wirtschaftlichkeit der Industrie

Obwohl fast alle chemischen Elemente in der Glasindustrie Verwendung finden, bilden die Oxide von Silicium, Calcium

und Natrium in Form der „Natron-Kalk-Gläser“ etwa 95 % des in den Vereinigten Staaten hergestellten Glases. Glücklicherweise gibt es keine Verknappung dieser Rohstoffe; entsprechende Energieversorgung auch in Zukunft vorausgesetzt, wird Glas einer der wirtschaftlichsten Werkstoffe für den Architekten, Entwicklungingenieur und Verbraucher bleiben.

Die anderen 5 % der Gläser umfassen hunderte von Spezialgläsern. Bei ihrer Entwicklung standen folgende Aspekte im Vordergrund: optische Eigenschaften, Hitzebeständigkeit, elektrisches Isolationsvermögen, Leichtigkeit der Herstellung oder Beständigkeit. Rohstoffe für solche Zusammensetzungen sind genügend vorhanden, obwohl wirtschaftliche und politische Umstände in zunehmendem Maße sowohl Kosten als auch Verfügbarkeit beeinflußt haben. So hat etwa eine Verknappung an Soda, die nach dem Solvay-Prozeß hergestellt wird, bei zunehmender Nachfrage die Behälterglasindustrie stark betroffen; jetzt wurde jedoch ein für 300 Jahre ausreichendes Vorkommen an Trona, einem natürlichen Ablagerungsprodukt, in Wyoming erschlossen.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften von Glas

2.1. Glasstruktur

Glas sollte als Zustand der Materie angesehen werden; seine Zusammensetzung ist keineswegs einzigartig. Es ist flüssigkeitsähnlich in dem Sinne, daß die Zusammensetzung nahezu unendlich variiert werden kann und die atomare Struktur keine Fernordnung aufweist. Jedoch besteht ein Unterschied zu einer sich abkühlenden oder unterkühlten Flüssigkeit: Beim Transformationspunkt weicht die Kurve des Volumens als

[*] Dr. M. G. Britton
Corning Glass Works
Corning, New York 14830 (USA)