

Phosphat-Elimination in der Belebtschlammanlage von Männedorf und Phosphat-Fixation in See- und Klärschlamm

Von

E. A. THOMAS

1. Einleitung

Die heute schon vielerorts erstellten mechanisch-biologischen Abwasserreinigungsanlagen entziehen zwar dem Abwasser die Schwimm-, Schweb- und Feststoffe, einen grossen Teil der Bakterien und mineralisieren viele im Abwasser enthaltene organische Stoffe; aber diese beiden Reinigungsstufen genügen nicht, um in unseren Gewässern die überall lästigen und übermässigen Algenwucherungen zu vermindern. Untersuchungen an 46 Seen der Schweiz und angrenzender Gebiete sowie experimentelle Untersuchungen mit Seewasser zeigten, dass die beste Bekämpfung der Algen in einem Zurückdrängen der Phosphatzufuhr zu den Seen zu suchen ist (THOMAS, 1953 und 1965a und c, dort weitere Angaben; JEGGE, 1964). Auf Grund dieser Erkenntnis führten wir Untersuchungen durch über die Möglichkeit der Phosphatelimination aus Abwässern (THOMAS, 1955a, 1962, 1963, 1965b). Nach einer grossen Zahl von Versuchen in sechs verschiedenen Belebtschlammanlagen erwies sich die Fällung mit Eisenchlorid (FeCl_3) bei richtiger Anwendung als sehr erfolgreich und billig. Für die Kläranlage von Uster liegen bereits mehrjährige Betriebserfahrungen vor. Diese Massnahmen stellen einen wesentlichen Schritt dar, die Phosphatprobleme unserer Seen zu vermindern (cf. auch STANGENBERG, 1939).

Im laufenden Jahre wünschte die Kläranlagekommission Männedorf-Uetikon die Prüfung der Phosphatfällung in der zentralen Kläranlage der beiden Gemeinden. Dank einem Entgegenkommen der Chemischen Fabrik Uetikon, die zu diesem Zweck eine für mehr als drei Wochen reichende Menge ihres Fällmittels III zur Verfügung stellte, was auch hier verdankt sei, war die Phosphatfällung im vergangenen September in der genannten Kläranlage möglich. Die chemischen Analysen wurden vorwiegend durch Assistent W. SCHNEEBELI, Limnologische Abteilung des kant. Laboratoriums, besorgt, dessen verständnisvolle Mitarbeit ich hier besonders anerkennen möchte. — Den Organen des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in der Schweiz danke ich für die Förderung der Untersuchungen über die Ursachen der massenhaften Entwicklung von Algen in Seen.

2. Anordnung der Versuche

Der grosse Vorteil dieser Versuche liegt darin, dass die gesamte Kläranlage vom Zufluss der zwei Vorklärbecken bis zum Ablauf der zwei Nachklärbecken in zwei unabhängige Systeme getrennt werden konnte. Nur einem System wurde Ferrichlorid zugesetzt, so dass der Parallelversuch mit dem System ohne Ferrichlorid-Zugabe wertvolle Vergleiche erlaubt.

Bei den Versuchen wurde die Fällung mit Fällmittel III der Chemischen Fabrik Uetikon (Ferrichlorid mit wenig Ferrisulfat) durchgeführt. Für die Zugabe floss jeweils nach zehnekündiger Pause während einer Sekunde ein Fällmittelschub in das Zuleitungsrohr; beim Durchfliessen dieses Rohres erfolgte ein derartiger Ausgleich, dass die Vermischung mit dem Abwasser beim Ablauf des Belebtschlammbeckens praktisch kontinuierlich vor sich ging. Die Durchmischung war rasch und heftig, worauf im Nachklärbecken eine ruhige Flockenbildung möglich war. Die im folgenden, z. B. in Tab. 2 erwähnten Abwasserproben «Ablauf Belebtschlammbecken» sind oberhalb der Fällmittelzugabe entnommen.

3. Ergebnisse der Phosphatelimination mit 15 mg/l Fe^{3+}

Die zugegebene Fällmittelmenge wurde täglich der mittleren Abwassermenge angepasst. Nach der zwölf-tägigen Versuchsdauer kontrollierten wir ferner die zugegebene Fällmittelmenge auf Grund der durchgeflossenen Abwassermenge (Becken mit Eisen im Mittel = 20,25 l/sec) und der zudosierten Eisenchloridmenge (117,4 ml/min; 1 ml = 153,6 mg Fe^{3+}). Daraus bestätigt sich die zugegebene Eisenmenge zu tatsächlich 14,8 mg/l.

Aus Tabelle 1a) ist erkennbar, dass bei regelmässiger Zugabe von 15 mg Fe^{3+} pro Liter Abwasser ausgezeichnete Ergebnisse erreicht wurden; der Gehalt an gelöstem Phosphor sank, angegeben als P, auf 0,5 mg/l (ohne Eisenfällung 2,7 mg/l P), während der Gesamtphosphor auf 0,6 mg/l P sank (ohne Eisenfällung 4,1 mg/l P!). Gemäss Tabelle 2a) fand mit anderen Worten ohne Eisenfällung sogar eine Erhöhung der gelösten Phosphate um 3,1% statt, während mit Eisenfällung die Elimination 82,9% ausmachte; noch besser war der Eliminationseffekt mit rund 90% bezüglich des Gesamtphosphors.

Der pH-Wert änderte sich durch die Fällmittelzugabe nur ganz unbedeutend, was aus einem Vergleich mit den pH-Werten des unbehandelten Systems hervorgeht (Tabelle 2). Tatsächlich ergaben sich durch die Eisenfällung weder im Belebtschlammbecken noch im Nachklärbecken irgendwelche Nachteile.

Eine Überprüfung der Eisengehalte an den verschiedenen Probenahmestellen, vor allem beim Ablauf des Nachklärbeckens (Tabelle 2a), liess erkennen, dass dort noch überschüssiges Eisenion in einer Menge von 2 mg/l vorhanden war. An sich wirkte sich diese Eisenmenge nicht ungünstig aus; wir schlossen daraus jedoch, dass bei gleicher Eliminationsleistung eine Einsparung von Fällmittel möglich sei und betrieben die für die Phosphatfällung vorgesehene Kläranlagenhälfte vom Nachmittag des 17. Sept. 1965 an mit einer Zugabe von nur 10 mg/l Fe^{3+} .

Tabelle 1. Grossversuch zur Fällung der Phosphate in der Kläranlage Männedorf; Berichtsperiode 6. Sept. bis 28. September 1965. Einzelwerte des Phosphatgehaltes, angegeben als PO_4^{3-} in mg/l:

a) ohne, bzw. im Parallel-Versuch bei Zugabe von 15 mg Fe^{3+} pro Liter Abwasser zum Ablauf des Belebtschlammbeckens

Datum	Zeit	Ablauf Vorklär- becken ohne Fe		Ablauf Nachklär- becken ohne Fe		Ablauf Nachklär- becken mit Fe	
		gelöst	aus Asche	gelöst	aus Asche	gelöst	aus
7. 9.	09.15	—	—	10,0	—	2,0	—
		—	—	9,0	—	1,8	—
		—	—	11,0	18,0	2,5	4,5
8. 9.	08.30	10,5	16,0	11,0	13,0	0,65	0,7
	10.00	10,0	—	10,0	—	1,2	—
	11.30	9,5	—	11,0	—	0,7	—
	13.00	8,5	24,5	10,5	16	2,0	2,0
10. 9.	08.20	4,0	—	2,1	—	0,55	—
	12.40	2,2	—	2,5	—	1,2	—
14. 9.	08.20	17,5	—	14	—	3,2	—
	10.45	6,0	15,0	4,0	4,5	0,4	0,6
	12.45	5,5	14,0	4,5	12,0	0,6	1,2
	14.30	7,0	—	8,5	—	1,2	—
Mittel		8,07	17,37	8,32	12,7	1,38	1,80

b) ohne, bzw. bei Zugabe von 10 mg/l Fe^{3+}

24. 9.	10.30	9,0	22,0	10,0	10,5	1,0	1,4
	12.00	9,0	17,0	10,0	12,0	1,0	1,4
27. 9.	14.00	10,5	36,0	12,5	18,0	0,7	1,6
	15.40	10,0	—	16,0	—	1,7	—
	20.00	12,0	—	17,0	—	3,0	—
	22.00	10,5	22,0	12,0	22,0	2,2	3,0
28. 9.	06.45	6,0	—	15,0	—	1,3	—
	08.30	8,0	—	16,0	—	0,3	—
	10.00	5,0	—	12,0	—	(< 0,2)*	—
	12.00	3,0	—	10,0	—	(0,9)*	—
	14.00	3,5	—	7,5	—	(0,4)*	—
Mittel		9,38	24,25	13,56	15,62	1,40	1,85

* () = wegen Reinigungsarbeiten gestört.

4. Ergebnisse der Phosphatelimination mit 10 mg/l Fe^{3+}

Ein genauer Vergleich über verwendete Fällmittelmenge und Wasserführung in der Kläranlage belegte, dass die Eisenzugabe vom 17. bis 28. Sept. 1965 10,5 mg/l Fe betragen hatte. Schon in früheren Versuchen hatten wir mit dieser Fällmittelmenge beim Eisen-Rückschlamm-Verfahren ausgezeichnete Ergebnisse erzielt.

Wie aus Tabelle 1b) hervorgeht, erfolgte bei einer Fällmittelreduktion auf 10 mg Fe^{3+} pro Liter Abwasser eine Fällung, die im Ablauf des Nachklärbeckens etwa gleich niedrige Phosphatwerte erzielte wie im vorherigen Versuch; der Gehalt an

Tabelle 2. Grossversuch zur Fällung der Phosphate in der Kläranlage Männedorf; Mittel- und Extremwerte der pH-Bestimmungen und des Eisengehaltes in mg/l:

a) ohne, bzw. im Parallel-Versuch bei Zugabe von 15 mg Fe³⁺ pro Liter Abwasser zum Ablauf des Belebtschlammbeckens

	ohne Fe ³⁺		mit Fe ³⁺	
	pH	Fe	pH	Fe
Ablauf Vorklärbecken	7,63 (7,6 —7,7)	0,7 (0,3 —1,0)	7,60 (7,5 —7,7)	0,94 (0,4 —1,6)
Ablauf Belebtschlammbecken	7,37 (7,3 —7,4)	0,77 (0,7 —0,8)	7,16 (7,1 —7,25)	3,07 (2,5 —4,0)
Ablauf Nachklärbecken	7,38 (7,35—7,4)	0,79 (0,65—0,9)	7,21 (7,15—7,25)	2,06 (1,5 —2,8)

b) ohne, bzw. bei Zugabe von 10 mg/l Fe³⁺

Ablauf Vorklärbecken	7,59 (7,5 —7,7)	0,06 (0,04—0,08)	7,61 (7,6 —7,65)	0,07 (0,05—0,1)
Ablauf Belebtschlammbecken	7,38 (7,3 —7,4)	0,09 (0,06—0,12)	7,12 (6,9 —7,2)	0,09 (0,08—0,1)
Ablauf Nachklärbecken	7,37 (7,35—7,4)	0,05 (0,04—0,06)	7,12 (6,9 —7,2)	0,06 (0,05—0,06)

gelöstem Phosphor sank, angegeben als P, auf 0,5 mg/l (ohne Eisenfällung 4,4 mg/l P), während der Gesamtphosphor auf 0,6 mg/l P sank (ohne Eisenfällung 5,1 mg/l P). Verglichen mit dem unbehandelten Vorklärbeckenablauf betrug somit die Phosphatelimination im Mittel 85,1% der gelösten Phosphate und 92,4% des Gesamtphosphors (Tab. 3a).

5. Die Vorfällwirkung des rückgeführten Eisen-Phosphat-Schlammes

Gibt man zum Belebtschlamm Ferrichlorid, so vermischt er sich innig mit einem sich bildenden eisen- und phosphorhaltigen Schlamm, dessen chemische Zusammensetzung nicht genau bekannt ist; wir nennen diesen Schlamm im folgenden «Eisen-Phosphat-Schlamm». Die Mischung von Belebtschlamm und Eisen-Phosphat-Schlamm setzt sich im Nachklärbecken ab und wird grossenteils als Rücklaufschlamm in den Zulauf des Belebtschlammbeckens rückgeführt. Es ist sehr wesentlich, dass dieser Eisen-Rücklaufschlamm kurz nach der Bildung noch vorzügliche phosphatbindende Eigenschaften besitzt, die besonders gut zur Geltung kommen, weil sie sich im «Gegenstromprinzip» auswirken können. Ausserdem gelangt der «Überschussschlamm» ins Vorklärbecken, wo er schon eine erste Vorfällwirkung ausübt.

Die in Tabelle 3 zusammengestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, dass mit dem Eisen-Rückschlamm-Verfahren in der Kläranlage Männedorf bei Eisenzugaben von 15 bis 10 mg/l Fe³⁺ — verglichen mit den ohne Eisenzugabe behandelten Proben — 10,8 bis 12,0% der gelösten Phosphate (5,0 bis 37,1% des Gesamtphosphors) schon durch den ins Vorklärbecken geleiteten Überschussschlamm entfernt wurden!

Besonders hervorzuheben ist, dass mit dem Eisen-Rückschlamm-Verfahren bei den genannten Eisenzugaben — verglichen mit den ohne Eisenzugabe behandelten

Tabelle 3. Grossversuch zur Fällung der Phosphate in der Kläranlage Männedorf; Mittelwerte des Phosphatgehaltes, angegeben als PO_4^{3-} in mg/l:

a) ohne, bzw. im Parallel-Versuch bei Zugabe von 15 mg Fe^{3+} pro Liter Abwasser zum Ablauf des Belebtschlammbeckens (7. bis 14. Sept.)

	ohne Fe^{3+}		mit Fe^{3+}		Elimination durch Fe^{3+}			
	aus gelöst	Asche	aus gelöst	Asche	vgl. mit Probe ohne Fe^{3+}		aus Asche	
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
Ablauf Vorklärbecken	8,07	17,37	7,20	16,50	0,87	10,8	0,87	5,0
Ablauf Belebtschlammbecken	6,17	13,00	2,25	2,93	3,92	63,5	10,07	77,5
Ablauf Nachklärbecken	8,32	12,70	1,38	1,80	6,94	83,4	10,90	85,8
P-Abnahme gegenüber Ablauf Vorklärbecken ohne Fe in %	-3,10	26,89	82,90	89,64				

b) ohne, bzw. bei Zugabe von 10 mg/l Fe^{3+} (24. bis 28. Sept.)

Ablauf Vorklärbecken	9,38	24,25	8,25	15,25	1,13	12,0	9,00	37,1
Ablauf Belebtschlammbecken	13,50	17,75	3,56	4,50	9,94	73,6	13,25	74,6
Ablauf Nachklärbecken	13,56	15,62	1,40	1,85	12,16	89,7	13,77	88,2
P-Abnahme gegenüber Ablauf Vorklärbecken ohne Fe, in %	-44,56	35,59	85,07	92,37				

Proben — im Ablauf des Belebtschlammbeckens (oberhalb der Zudosierung von Eisenchlorid) sogar schon 63,5 bis 73,6% der gelösten Phosphate (77,5 bis 74,6% des Gesamtphosphors) allein durch den rückgeführten Schlamm entfernt wurden! Nur so lässt sich erklären, dass nach dem von WUHRMANN (1964, S. 520—558) erwähnten Fällungsverfahren zwei- bis dreimal soviel Eisenchlorid als Fällmittel verbraucht wird wie bei unserem Eisen-Rückschlamm-Verfahren. Während WUHRMANN (l. c., S. 552) bei einer «Nachfällung» mit 10 mg Fe^{3+} /l als FeCl_3 für eine gute Fällung noch etwa 120 mg/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ benötigt, fällt beim Eisen-Rückschlamm-Verfahren mit 10 mg/l Fe^{3+} jede Kalkung weg, wodurch die Phosphatfällung nicht nur viel billiger, sondern auch in betrieblicher Hinsicht viel einfacher wird. Das Verfahren kann auch ohne Belebtschlamm zur Anwendung kommen (THOMAS, 1962).

6. Fällmitteldosierung und Stabilität des Eisen-Rückschlamm-Verfahrens

Es ist die Befürchtung ausgesprochen worden, dass in einer Kläranlage nur dann eine durchgehend gute Fällung erzielt werden könne, wenn die zugegebene Eisenchloridmenge genau der momentan durchfliessenden Phosphatkonzentration und -menge des Abwassers angepasst sei. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Konzentrations- und mengenmässige Abwasserstösse bereits im Vorklärbecken aufgefangen und teilweise ausgeglichen werden; ein weiterer solcher Ausgleich erfolgt beim Durchfliessen des Belebtschlammbeckens.

Das Eisen-Rückschlamm-Verfahren hat nun zusätzlich den grossen Vorteil gegenüber einer Nachfällung, dass es auf den Vorgang der Phosphatfällung in der Kläranlage in sehr günstiger Weise stabilisierend wirkt: bringt der Abfluss der mechani-

schen Anlage phosphatreiches Abwasser in die biologische Anlage, dann wird vom Eisen-Rücklaufschlamm viel Phosphat in Form der Vorfällung gebunden, ein weiterer Teil dann bei der direkten Fällmittelzugabe entfernt. Ist der Zufluss zur Belebtschlammanlage phosphatarm, so wird das zugegebene Fällungsmittel zwar im Moment nicht voll ausgenützt; das dreiwertige Eisen fällt jedoch in Schlammform aus und ist nach der Rückführung aus dem Nachklärbecken ins Belebtschlammbecken in um so aktiverer Form in der Lage, eventuell folgende Phosphatstöße durch Vorfällung aufzufangen.

Die Praxis bei zahlreichen Dauerversuchen in verschiedenen Kläranlagen zeigte, dass die gemeinsame Rückführung von Belebtschlamm und Eisenschlamm dem Fällungsverfahren tatsächlich eine hohe Stabilität verleiht, so dass bei einer, entsprechend dem Phosphatgehalt des Abwassers, mittleren Eisenchloridzugabe doch eine weitgehend ausgeglichene, gute Fällung erreicht wird.

7. Der Schlammanfall bei der Phosphatfällung mit Fe^{3+}

Beim hier besprochenen Grossversuch in Männedorf haben wir zwischen dem 7. Sept. und dem 28. Sept. 1965 im Ablauf der Belebtschlammbecken ohne, bzw. mit Ferrichloridzugabe in 48 Proben die Menge der nach einer Stunde absetzbaren Stoffe bestimmt und fanden ohne Eisenzugabe im Mittel 118,0 ml/l (100—130 ml/l), bzw. mit Eisenzugabe im Mittel 131,4 ml/l (105—150 ml/l). Diese nur aus der Belebtschlammanlage entnommenen Proben erlauben allerdings keinen Schluss hinsichtlich der gesamthaft anfallenden Schlammmenge.

Da indessen aus der Kläranlage Männedorf aller Schlamm in frischem Zustand abgeführt werden muss, wird zur Kostenberechnung über den Schlammanfall genau Buch geführt; wir verdanken diese Angaben für 1965 dem Klärwärter, Herrn PEDOLIN:

Januar	69	Fuhren à 5 m ³ = 345 m ³
Februar	77	Fuhren à 5 m ³ = 385 m ³
März	71	Fuhren à 5 m ³ = 355 m ³
April	66	Fuhren à 5 m ³ = 330 m ³
Mai	77	Fuhren à 5 m ³ = 385 m ³
Juni	59*)	Fuhren à 5 m ³ = 299 m ³
Juli	86*)	Fuhren à 5 m ³ = 430 m ³
August	67	Fuhren à 5 m ³ = 335 m ³
September	71	Fuhren à 5 m ³ = 355 m ³ (Eisenfällung 6.—28. 9. 65)
Mittel	71,4	Fuhren à 5 m ³ = 357,7 m ³

*) Im Juni und Juli ergab sich wegen andauerndem Hochwasser eine gewisse Verschiebung in der Schlammabfuhr.

Diese Zahlenzusammenstellung zeigt, dass in einer Belebtschlammanlage mit Phosphatfällung durch Eisenchlorid die Gesamtschlammmenge im üblichen Rahmen bleibt; offenbar trägt der Eisen-Phosphat-Schlamm zu einem Verdichten des Belebtschlammes bei, was wir bereits in Laboratoriumsversuchen beobachtet hatten.

Obschon das Schlammgewicht gegenüber dem Schlammvolumen für die Schlamm-beseitigung von sekundärer Bedeutung ist, haben wir für die gemäss Tabelle 8 verwendeten Schlämme den Glührückstand nach der Faulung bestimmt, ferner den Glührückstand für je einen Schlamm, der aus dem Vorklärbecken ohne und aus dem Vorklärbecken mit Eisenzugabe entnommen wurde. Wie zu erwarten war, haben beide Schlämme mit Eisenzugabe einen höheren Glührückstand als die Vergleichs-proben (Tabelle 4). Bekanntlich wird Eisenchlorid auch angewandt, um eine bessere

Tabelle 4. Grossversuch zur Fällung der Phosphate in der Kläranlage Männedorf. Untersuchung des Schlammes aus Vorklärbecken und Nachklärbecken ohne, bzw. im Parallelversuch bei Zugabe von 15 mg Fe³⁺ pro Liter Abwasser zum Ablauf des Belebtschlammbeckens:

	Vorklärbeckenschlamm vom 24. Sept. 1965, sofort bestimmt			Nachklärbeckenschlamm vom 14. Sept. 1965 (wie Tab. 8) nach 50 Tagen Faulen bei 30° C		
	Vorklärbecken		Diffe- renz	Nachklärbecken		Diffe- renz
	ohne Fe	mit Fe		ohne Fe	mit Fe	
pH-Wert	—	—	—	7,3	7,1	—0,2
Gasmenge, ml/l	—	—	—	ca. 3 000	ca. 3 000	—
Absetzstoffe, ml/l	—	—	—	508	408	— 100
Trockensubstanz, mg/l	—	—	—	20 000	25 000	+ 5000
Glührückstand, mg/l	21 200	22 100	+ 900	11 500	15 440	+ 3940
Gesamtposphor, mg/l PO ₄ ³⁻	2 970	6 620	+ 3650	666	2 470	+ 1804
Gesamteisen, mg/l	850	3 970	+ 3120	514	2 759	+ 2245
Absetzstoffe pro Gramm Trockensubstanz, ml/l	—	—	—	25,4	16,3	—9,1

Entwässerung des Schlammes zu erreichen (vgl. z. B. HOLINGER, 1957, S. 475, dort weitere Angaben). Auch in unseren Versuchen zeigte sich, dass der Eisen-Phosphat-Schlamm, wie er bei der Phosphatelimination mit Eisenchlorid anfällt, das Wasser leichter abgibt!

Die Zugabe von Eisen-Phosphat-Schlamm hatte beim Ausfaulen kaum einen Einfluss auf den pH-Wert und auf die gebildete Gasmenge. Hingegen war das Volumen der Absetzstoffe im Schlamm mit Eisen deutlich kleiner, obschon der gesamte Glührückstand grösser war. Dies kommt in der Menge der Absetzstoffe pro Gramm Trockensubstanz deutlich zum Ausdruck (Tab. 4, Mittelwerte aus Doppelproben).

8. Die Fixation von Phosphaten in Schlämmen

a) Die Fixation von Phosphaten in Seesedimenten

In früheren Jahren haben wir für mehrere Schweizerseen nachgewiesen, dass von den allmonatlich mit dem Sediment abgelagerten Phosphor- und Stickstoffverbindungen nicht nur absolut, sondern auch prozentual weit mehr Stickstoffverbindungen unter anaeroben Bedingungen in das über dem Sediment liegende Wasser austreten als Phosphorverbindungen. Bei den Sedimentraten des oligotrophen Ägerisees kehr-

ten vom Jahressediment unter experimentell anaeroben Bedingungen nur 11,2% des ursprünglichen Gesamtphosphors in das Wasser zurück, bei dem eutrophen Pfäffikersee und Greifensee 44,3 bis 33,8% (THOMAS, 1955b, S. 440). Sehr niedrig waren die aus dem Sediment in den Kreislauf zurückkehrenden Phosphatmengen auch beim schwach eutrophen Türlensee mit 28% und beim mesotrophen Zürich-Obersee mit 8% (l. c., S. 442; die 10. Zeile von oben sollte dort heissen «Stickstoffverbindungen und im anaeroben Milieu 28% (8%) der Phosphorverbindungen und 88% (31%) der Stickstoffverbindungen in ... »).

In den hier erwähnten Sedimentraten handelte es sich vorwiegend um Material, das aus toten, abgesunkenen Planktonorganismen bestand oder aus Teilen davon. Es darf also als selbstverständlich angenommen werden, dass die aus den Sedimentraten ins freie Wasser zurückkehrenden Phosphate vorwiegend bei der Zersetzung von organischem Material, vor allem von eiweissartigen Stoffen, frei wurden. Darüber hinaus interessierte uns die Frage, ob Ferriphosphat oder an Ferrihydroxyd gebundenes Phosphat, das man in grösseren Mengen dem Seesediment zusetzt, unter anaeroben Bedingungen wieder in Lösung gehe, was wir in Versuchen prüften.

Versuchsordnung

Serie A. Ein Liter Leitungswasser mit 100 mg PO_4^{3-} (in Form von Na_2HPO_4) wurde bei ständigem Mischen nach und nach mit FeCl_3 versetzt bis zu 140 mg/l Fe^{3+} , wobei die Phosphate zu 97—98% ausfielen. Bei weiterem Mischen fügten wir 100 ml schwarzen, sauerstoffzehrenden Greifenseeschlamm aus der grössten Seetiefe bei (Trockengewicht 21,78 g; Phosphorgehalt in 100 ml 50 mg PO_4^{3-}). Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Phosphatfällung beim Einmischen des Seeschlammes verbessert wird!

Serie B. Ein Liter Leitungswasser wurde mit 140 mg/l Fe^{3+} (in Form von FeCl_3) versetzt und stehen gelassen, bis sich ein Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bildete; hierauf fügten wir 100 mg/l PO_4^{3-} (in Form von Na_2HPO_4) bei und rührten während einer Stunde immer wieder auf, wobei rund 60% der gelösten Phosphate gebunden wurden. Schliesslich gaben wir 100 ml vom gleichen Seeschlamm wie oben bei und mischten gut durch. Die Seeschlammereinmischung bewirkte eine weit bessere Phosphatbindung, ähnlich wie beim Abwasser der Belebtschlamm!

Serie C. Ein Liter Leitungswasser wurde mit 100 ml des genannten Seeschlammes vermischt.

Die Mischungen A, B und C wurden sofort je in sechs Flaschen abgefüllt und luftdicht mit Glasstopfen verschlossen. Wir schüttelten die Flaschen täglich (ausser Samstag-Sonntag) und liessen sie bei 20° C im Dunkeln stehen. In Probe A wurden die Phosphate somit vorwiegend als Ferriphosphat gebunden, in Probe B an Ferrihydroxyd.

Aus Tabelle 5 geht hervor, dass die Fällung bei Serie B zwar nach Seeschlammzugabe stark verbessert war (96,5%), aber nicht ganz die günstigen Werte von Serie A erreichte. Im Verlaufe der ersten 6 bis 12 Tage ging eine bescheidene Menge des im Schlamm enthaltenen Gesamtphosphors, der gemäss Versuchsbedingungen total 150 mg/l PO_4^{3-} betrug, in Lösung (maximal 14%). Es ist vorläufig nicht ersichtlich, ob es sich dabei um einen Teil der vorher anorganisch gebundenen Phosphate

Tabelle 5. Phosphatfixation in Seeschlamm (in 100 ml 50 mg Phosphat) bei Zugabe von «Ferriphosphat-Schlamm» (Serie A) und von «Ferrihydroxyd-Phosphat-Schlamm» (Serie B) (mit 100 mg/l Phosphat). Die Zahlen bedeuten mg freies PO_4^{3-} pro Liter Filtrat

Versuchsdauer in Tagen	Serie A	Serie B	Serie C
0	0,04	4,5	0,02
6	2,25	20,0	0,38
12	5,5	10,5	2,3
19	2,5	3,5	2,2
28	1,8	2,0	2,0
35	2,8	1,5	1,8

handelte oder um organisch gebundene, die durch mikrobiologische Prozesse freigesetzt wurden. Im weiteren Versuchsverlauf verschwanden die Phosphate aber im anaeroben Milieu wieder fast ganz aus der Lösung und blieben fixiert. Jedenfalls widersprechen die Ergebnisse unserer früheren (THOMAS, 1955b) und der hier dargelegten Versuche der zu allgemeinen Formulierung von RUTTNER (1962, S. 110, Z. 4), wonach unter O_2 -freien Bedingungen «das Phosphat» wieder frei wird und in Lösung geht. Ein Vorversuch mit gleichen Schlämmen hatte ähnliche Ergebnisse geliefert. — Diese Ergebnisse bilden eine Ergänzung zu den Untersuchungen von EINSELE (1936 und 1938); einige Punkte bezüglich der Verhältnisse in Seen sind noch abzuklären, weshalb wir weitere Untersuchungen eingeleitet haben, die sich noch im Gange befinden.

b) Die Fixation von Phosphaten in Klärschlamm

Im Einzugsgebiet des Zürichsees stehen heute auf zürcherischem Gebiet fünf nach dem Belebtschlammverfahren arbeitende Kläranlagen für Abwässer aus neun Gemeinden im Betrieb. Die Auffassung, dass für eine Sanierung des Zürichsees eine Elimination der Phosphate aus den Abwässern notwendig ist (THOMAS, 1953 und 1956/57), hat sich durchgesetzt. Mit Beschluss Nr. 465 vom 4. Februar 1965 hat deshalb der Regierungsrat die Gemeinderäte der im Einzugsgebiet des Zürichsees liegenden Gemeinden dringend ersucht, alles daran zu setzen, um eine rasche Einführung der dritten Reinigungsstufe in den bestehenden Kläranlagen zu ermöglichen.

Diese in vollem Gang befindlichen Bestrebungen sind dadurch erneut gehemmt worden, dass WUHRMANN an einem Fortbildungskurs, organisiert und durchgeführt von der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH (EAWAG, 6. bis 11. April 1964) in einem Vortrag sowie in einer Publikation (1964, S. 542, herausgegeben am 30. 6. 1965), angab, die bei Phosphatfällung in Belebtschlammmanlagen ausgefällten Phosphate würden bei der Schlammfäulung wieder in Lösung gehen und der vorher aus dem Abwasser eliminierte Phosphor erscheine dann vorwiegend im Faulwasser. Nach Angaben von WUHRMANN wird im Faulraum zwar Fe^{3+} quantitativ reduziert; andererseits ist aber Ferrophosphat nach J. D'ANS und E. LAX (1949) in Wasser nicht löslich.

Sodann sei erwähnt, dass primäres Ferrophosphat, $\text{FeH}_4(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei der Behandlung von Eisen zum Zwecke der Erzielung eines Rostschutzüberzuges eine

erhebliche Rolle spielt (ULLMANN, 1931). Das tertiäre Ferrophosphat, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, kommt mit blauer Farbe als Mineral in der Natur vor unter dem Namen Vivianit oder Blaueisenerz und ist in Wasser unlöslich. Diese Literaturangaben sowie die unter a) gemachten Ausführungen liessen Zweifel offen über die Mitteilung von WUHRMANN (1964), die anscheinend nicht auf Experimenten basierte; da sie aber die gesamte Einführung der dritten Reinigungsstufe im Kanton Zürich in Frage stellte, sahen wir uns zu weiteren Experimenten gezwungen, obschon wir bereits darauf hingewiesen haben, dass der in der Kläranlage ausgefällte Eisen-Phosphat-Schlamm beim Ausfaulen des Schlammes die Phosphate nicht frei gibt (THOMAS, 1965b, S. 313).

b₁) Die Unlöslichkeit des aus Abwasser ausgefällten Eisen-Phosphat-Schlammes ohne Faulschlammzusatz

Aus 50 Litern biologisch gereinigtem Abwasser wurden die Phosphate am 22. Juni 1964 durch Zugabe von 20 mg/l Fe^{3+} (in Form von Ferrichlorid) gefällt. Eine Probe des dabei entstehenden Eisen-Phosphat-Schlammes blieb unter anaeroben Verhältnissen während drei Monaten im Dunkeln aufbewahrt; eine nach dieser Zeit ange-setzte Kontrolle zeigte, dass das fixierte Phosphat nicht wieder in Lösung gegangen war.

Am 13. Oktober 1964 fällten wir aus 150 Litern Abwasser des Nachklärbecken-ablaufes der Kläranlage Wetzikon die Phosphate mit dem Fällmittel III der Chemi-schen Fabrik Uetikon. Diesen Schlamm bewahrten wir bei völligem Luftabschluss auf und untersuchten das über dem Schlamm liegende Wasser

nach 21 Tagen,
nach 43 Tagen,
nach 80 Tagen,
nach 113 Tagen.

Weder der Phosphatgehalt noch der Eisengehalt des über dem Schlamm liegenden, sauerstofffreien Wassers nahm im Verlaufe dieses fast vier Monate dauernden Ver-suches zu. Der Eisen-Phosphat-Schlamm erwies sich als unlöslich.

b₂) Die Unlöslichkeit des aus Abwasser ausgefällten Eisen-Phosphat-Schlammes in Schlämmen aus verschiedenen Faulräumen

Von dem am 22. Juni 1964 gewonnenen Eisen-Phosphat-Schlamm (siehe b₁) gaben wir gleiche Mengen zu im Ausfaulen begriffenem Schlamm aus Faulräumen der Kläranlagen von Pfäffikon, Uster, Wetzikon, Opfikon und Bassersdorf zur Prü-fung, ob ein Wiederauflösen der gefällten Phosphate unter anaeroben Bedingungen erfolge. Die Versuchsergebnisse finden sich in Tab. 6.

Der Schlamm der Kläranlage Pfäffikon war ohnehin sehr eisenreich, weshalb das überstehende Wasser schon vor Versuchsbeginn viel weniger Phosphat enthielt als die anderen Schlämme. Gaben wir im übrigen zum Schlamm der Faulräume etwas Eisen-Phosphat-Schlamm, so sank der Phosphatgehalt im Verlauf von drei Monaten im überstehenden, sauerstofffreien Wasser des Faulschlammes auf niedrige Werte,

Tabelle 6. Phosphatfixation im faulenden Schlamm von fünf Kläranlagen nach Zugabe von Eisen-Phosphat-Schlamm:

a) Ein Liter Faulschlamm enthielt beim Faulraum der Kläranlage von

	Pfäffikon	Uster	Wetzikon	Opfikon	Bassersdorf
Trockensubstanz in g/l	135	42	63	46	110
gelöstes Phosphat, sofort, in mg/l PO_4^{3-}	30	190	560	200	40
ungelösten Phosphor im Glührückst., in mg/l PO_4^{3-}	4930	2300	3260	3690	6070
gelöstes Ammoniak, sofort, in mg/l NH_3	1800	2590	220	2850	70

b) Zugabe von Eisen-Phosphat-Schlamm, pro 10 g Trockensubstanz 30 mg PO_4^{3-} ,

also pro Liter Faulschlamm	405	126	189	138	330
----------------------------	-----	-----	-----	-----	-----

c) nach einer Faulzeit von drei Monaten in Lösung:

Phosphat, in mg/l PO_4^{3-}	40	40	20	20	20
Ammoniak, in mg/l NH_3	4000	4500	3000	2850	70

die sich vom Phosphatgehalt des rohen Abwassers nur noch wenig unterscheiden und im Phosphathaushalt der Kläranlage durchaus keine Rolle spielen. Ausserordentlich hoch war indessen im überstehenden Wasser des Faulschlammes bei Versuchsabschluss der Gehalt an Ammoniak.

Mit Genugtuung darf man feststellen, dass der ausgefaulte Schlamm sehr grosse Mengen an ungelösten Phosphorverbindungen enthält, die man bei der Abwasserreinigung tatsächlich dem Vorfluter fernhält. Der Eisengehalt im Faulschlamm ist schon ohne Phosphatfällung gross. Wenn solcher Faulschlamm auch Eisen-Phosphat-Schlamm aus der P-Elimination enthält, wie im Falle der Kläranlage von Uster (dritte Reinigungsstufe im Gange), bringt dies im Vergleich mit den anderen Schlämmen keine Nachteile mit sich (Tab. 6).

b₃) Die Unlöslichkeit des zusammen mit Belebtschlamm aus acht Kläranlagen ausgefällten Eisen-Phosphat-Schlammes im faulenden Belebtschlamm

Bei acht im Einzugsgebiet der zürcherischen Seen liegenden Kläranlagen führten wir je einen weiteren Versuch über die Unlöslichkeit des Eisen-Phosphat-Schlammes durch, hier mit Belebtschlamm aus dem Abfluss des Belebtschlammbeckens. Das Vorgehen war bei jeder Kläranlage wie folgt:

Abfüllen von je einem Liter Belebtschlamm in zwei Standzylinder. Gutes Durchmischen des einen Standzylinderinhaltes mit Eintropfen von 0,1 ml Fällmittellösung (15 mg/l Fe^{3+}) und Weitermischen während 6 Sekunden; kurzes Aufmischen des unbehandelten Standzylinders und Absitzenlassen des Schlammes während einer Stunde. Es folgte Abhebern des überstehenden Wassers in je eine Flasche, Abgiessen des Schlammes in je eine Sauerstoffflasche von 280 ml, die mit dem zugehörigen, vorher überstehenden Wasser aufgefüllt, hierauf beim Glasschliff mit Paraffinöl verschlossen wurde. Behandelte und unbehandelte Schlammproben kamen im Laboratorium zu 30° C während 7 Tagen, zum Teil länger (Doppelproben). Nach 7 Tagen

Tabelle 7. Unlöslichkeit des Eisen-Phosphat-Schlammes beim Faulen von Belebtschlamm aus acht Kläranlagen bei 30° C:

Kläranlage	aus 720 ml Belebtschlamm- wasser gefällt: mg PO_4^{3-}	280 ml in einer Stunde abgesetzter Belebtschlamm enthalten in gelöster Form					
		mg PO_4^{3-}			mg Fe		
		ohne Eisen-Phosphat- Schlamm	mit Eisen-Phosphat- Schlamm	Diff.	ohne Eisen-Phosphat- Schlamm	mit Eisen-Phosphat- Schlamm	Diff.
Horgen	1,28	47,6	33,6	-14,0	0,448	0,015	-0,433
Küsnacht	1,66	50,4	47,6	-2,8	0,308	0,080	-0,228
Männedorf	5,83	56,0	39,2	-16,8	0,140	0,098	-0,042
Stäfa	3,89	33,6	28,0	-5,6	0,070	0,050	-0,020
Rüti	3,07	36,4	30,8	-5,6	0,560	0,080	-0,480
Wetzikon	4,93	78,4	70,0	-8,4	0,670	0,160	-0,510
Pfäffikon	1,48	30,8	19,6	-11,2	0,670	0,280	-0,390
Uster	4,28	84,0	75,6	-8,4	0,308	0,140	-0,298

befanden sich alle Schlämme in kräftiger Gärung, und die Analysen wurden gemäss Tabelle 7 ausgeführt.

Beim Versuch sind die Phosphate mit dem Fällmittel fast restlos aus dem über dem Belebtschlamm stehenden Wasser gefällt worden und in den abgessenen Schlamm, d. h. in die Flasche mit 280 ml gelangt, im Gegensatz zur unbehandelten Probe, wo diese Phosphate noch im überstehenden Wasser blieben. Aus der Differenz liess sich berechnen, wieviel Phosphat durch die Fällung in den Schlamm gelangte. Bei der Aufbewahrung bei 30° C gingen alle Belebtschlammproben rasch in Gärung über. Wir fügen hier bei, dass von dem im unbehandelten Belebtschlamm ursprünglich gebundenen Gesamtphosphor bei der Gärung fast alles in Lösung ging, obschon das zu untersuchende Schlammwasser durch Faltenfilter filtriert werden musste wegen Schlammteilchen. Hier interessiert aber die Frage, ob bei den Belebtschlammproben, die zusätzlich Eisen-Phosphat-Schlamm enthielten, eine grössere Phosphatmenge in Lösung gehe; hierüber orientiert Tabelle 7.

Vorerst ist aus Tabelle 7 abzulesen, dass bei dem mit Eisen-Phosphat-Schlamm angereicherten Belebtschlamm in keinem einzigen Fall unter den acht Kläranlagen ein höherer Phosphatgehalt auftrat als in der unbehandelten Belebtschlammprobe! Im Gegenteil war der Phosphatgehalt im Schlammwasser der mit Fällmittel behandelten Belebtschlammproben sogar in allen Fällen kleiner als in den unbehandelten Proben!

Die gleiche Erscheinung gilt in bezug auf den Eisengehalt der gärenden Schlammproben: die mit Fällmittel versetzten Schlammproben enthielten sogar weniger gelöste Eisenverbindungen als die unbehandelten Proben!

Die mit Ferrichlorid aus dem Abwasser ausgefällten Phosphate gingen auch in der Umgebung des faulenden Belebtschlammes nicht in Lösung. Im Gegenteil ist der Eisen-Phosphat-Schlamm imstande, bei der Faulung weitere Phosphate und weitere Eisenionen in unlösliche Verbindungen umzuwandeln. Der ausschliesslich im Belebtschlamm organisch gebundene Phosphor geht beim Faulen teilweise in Lösung. Der Phosphatgehalt des Faulraumwassers wird jedoch durch die Zugabe von Eisen-Phosphat-Schlamm herabgesetzt.

b₄) Die Unlöslichkeit des in der Kläranlage von Männedorf ausgefällten Phosphates im faulenden Belebtschlamm

Die Versuchsbedingungen in der Kläranlage Männedorf, wo die Hälfte der Kläranlage ohne Fällungsmittel, die andere Hälfte der Anlage mit Ferrichlorid als Fällungsmittel betrieben wurde, bot weitere Gelegenheiten zur Überprüfung der Behauptung, der gefällte Eisen-Phosphat-Schlamm gebe beim Faulen Phosphat frei.

Am 14. September, also nach vollem Einspielen des Eisen-Rückschlamm-Verfahrens, erhoben wir aus beiden Vorklärbecken der Anlage (ohne, bzw. mit Eisenbehandlung) Schlammproben, mit denen wir im Laboratorium getrennt und in Doppelproben die Schlammfäulung durchführten. Obschon wir diesen Schlämmen weder Chemikalien noch Impfschlamm zufügten, begann bei einer Versuchstemperatur von 30° C in beiden eine intensive Gärung mit reichlicher Gasbildung, ebenso bei Zimmertemperatur (18—20° C). Die Schlammproben befanden sich in verschlossenen Flaschen, so dass allfällig vorhandener Sauerstoff sofort aufgezehrt wurde. Nach 27tägigem anaeroben Aufenthalt bestimmten wir im Schlammwasser ohne und nach Filtration den Gehalt an gelösten Phosphaten und Gesamtphosphor (aus Asche) und den Eisengehalt sowie den pH-Wert, ebenso später nach 50 Tagen.

Tabelle 8. Grossversuch zur Fällung der Phosphate in der Kläranlage Männedorf. Schlammwasseruntersuchung vor und beim Faulen des Nachklärbeckenschlammes, ohne, bzw. im Parallel-Versuch bei Zugabe von 15 mg Fe³⁺ pro Liter Abwasser zum Ablauf des Belebtschlammbeckens. Phosphatgehalt, angegeben als PO₄³⁻ in mg/l

Faulzeit in Tagen	Faul- temp. °C	ohne Fe, direkt gelöst aus Asche		ohne Fe, filtr. gelöst aus Asche		mit Fe, direkt gelöst aus Asche		mit Fe, filtriert gelöst aus Asche	
0	—	8,4	—	7,8	—	1,5	—	1,5	—
3	20	170	—	130	—	<0,5	—	<0,5	—
9	20	170	—	130	—	<0,5	—	<0,5	—
27	20	190	200	140	150	7	25	<0,5	6
50*	20	240	250	220	240	8	8	3	3
27*	30	180	200	150	165	4	12,5	<0,1	6
50*	30	155	155	145	150	16	22,5	5,5	15
0	—	pH 7,35	—	—	—	pH 7,15	—	—	—
27	20	pH 6,9	—	—	—	pH 7,05	—	—	—
50*	20	pH 7,4	—	—	—	pH 7,1	—	—	—
27*	30	pH 7,1	—	—	—	pH 7,2	—	—	—
50*	30	pH 7,3	—	—	—	pH 7,1	—	—	—

* = Mittelwerte von Doppelproben aus zwei Ein-Liter-Faulflaschen.

Aus Tabelle 8 geht hervor, dass das Belebtschlammwasser vor Versuchsbeginn im Nachklärbecken ohne Eisenbehandlung 8,4 (unfiltriert) bis 7,8 (filtriert) mg/l PO₄³⁻ enthielt, in der mit Eisenchlorid behandelten Kläranlagenhälfte dagegen 1,5 mg/l. Die gemäss Tabelle 8 für den Faulversuch angesetzten Proben stellen Mischproben aus je drei Proben ohne, bzw. mit Fe³⁺ dar; sie wurden in der Kläranlage während des Schlammabpumpens entnommen. Schon nach drei Tagen Aufenthalt bei 20° C

enthielt das Schlammwasser aus dem nicht mit Eisenchlorid behandelten Kläranlagenteil rund 170 mg/l PO_4^{3-} (ohne Filtration) bis 130 mg/l (nach Filtration), während das Schlammwasser des Nachklärbeckenschlammes des mit Eisenchlorid behandelten Anlageteiles weniger als 0,5 mg/l enthielt. Nach rund vierwöchiger Versuchsdauer hatte sich an diesen Untersuchungszahlen grössenordnungsmässig nichts geändert. Eine gewisse Zunahme fand bei den unfiltrierten Proben statt, die davon herrührt, dass bei der Schlammwasserentnahme unvermeidlicherweise kleinste Schlammflockchen mitgingen. Beim niedrigen, schwefelsauren pH-Wert der Phosphatbestimmung ging natürlich der in diesen Schlammflockchen gebundene Phosphor in Lösung und täuschte einen etwas zu hohen Phosphatgehalt vor. Die sofort (!) nach der Entnahme filtrierten Schlammwasserproben des mit Eisenchlorid behandelten Kläranlagenteiles waren trotz einer anaeroben Gärdauer von 27 Tagen sehr phosphatarm ($< 0,5 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$) und auch nach 50 Tagen phosphatarm im Vergleich zu den nicht mit Eisenchlorid behandelten Proben.

Interessanterweise war der Phosphatgehalt der Schlammwässer nach einer rund vierwöchigen Gärdauer bei 30° C praktisch gleich hoch wie im Versuch bei 20° C.

Die pH-Werte der aus der Phosphatfällung stammenden Nachklärslämme waren nach vierwöchiger Gärzeit etwas höher als bei den Nachklärslämmen aus dem unbehandelten System, im Gegensatz zur siebenwöchigen Gärzeit. Das filtrierte Schlammwasser enthielt in allen Fällen weniger als 0,5 mg/l Fe, ausgenommen im bei Zimmertemperatur vergorenen Eisen-Phosphat-Schlamm, der 1 mg/l Fe enthielt.

Aus Tabelle 4 ist zu ersehen, dass der Nachklärslamm aus dem mit Eisenchlorid behandelten Kläranlagenteil wesentlich mehr Phosphor enthält und damit einen viel besseren Düngwert aufweist als der Schlamm des nicht mit Fe^{3+} behandelten Anlageteiles. Auch im Vorklärbeckenschlamm des mit Fe^{3+} behandelten Anlageteiles fanden wir mehr als doppelt soviel Phosphor als im unbehandelten Teil; der Unterschied ist hier natürlich etwas kleiner, weil der Eisen-Überschussschlamm durch Schlamm der mechanischen Vorreinigung «verdünnt» ist. Dass der Eisengehalt bei den Schlämmen des mit Fe^{3+} behandelten Anlageteiles grösser war gegenüber den Vergleichsproben, war ebenfalls zu erwarten. Da im Rahmen dieses Versuches nur je ein Paar Schlämme aus Vor- und Nachklärbecken untersucht wurden, ist es verfrüht, mengenmässige Beziehungen zwischen Phosphor- und Eisengehalt der Schlämme abzuleiten; entsprechend dem Charakter des Eisen-Rückschlamm-Verfahrens können übrigens diese Beziehungen schwanken (vgl. den 6. Abschnitt, betreffend die Stabilität des Verfahrens).

Die in Tabelle 8 aufgeführten Ergebnisse bestätigen somit erneut, dass die in Kläranlagen mit Eisenchlorid im Eisen-Rückschlamm-Verfahren gefällten Phosphate bei anaerober Gärung nicht wieder in Lösung gehen; im Gegenteil wurden sogar die bei der Zersetzung von Belebtschlamm freigewordenen Phosphate durch den Eisen-Phosphat-Schlamm weitgehend gebunden. Weitere Versuche über derartige Probleme werden fortgesetzt.

Da von anderer Seite erneut die Phosphatfällung mit Aluminiumsulfat empfohlen wurde, führten wir abermals Laboratoriumsversuche durch. Wie vor 10 Jahren (THOMAS, 1955a) war die Fällung möglich, doch blieb das Wasser etwas undurchsichtiger (bläulich opaleszierend) als mit FeCl_3 (gelblicher Hauch). Um eine 90%ige Fällung zu erreichen, betrug die Kosten nach dem Eisen-

Rückschlamm-Verfahren wenig mehr als 1 Rp. pro m³, bei Fällung mit Aluminiumsulfat jedoch fast 3 Rp. pro m³. Mit Belebtschlamm zusammen ging die Fällung sowohl mit Ferrichlorid als auch mit Aluminiumsulfat viel besser vor sich als ohne Belebtschlamm: die Simultanfällung gab ein klareres überstehendes Wasser. — Die Phosphatfällung mit FeCl₃ gab beim Ausfaulen ein kleineres Schlammvolumen als mit Aluminiumsulfat.

Zusammenfassung

Die Phosphatfällung in der Kläranlage von Männedorf hat sich wie in anderen Belebtschlanmanlagen mit Eisenchlorid ausgezeichnet bewährt. Gegenüber dem Ablauf des Vorklärbeckens wurde eine Phosphor-Elimination von 85,1% (gelöste Phosphate) bzw. 92,4% (Gesamtphosphor) erreicht. Die Kosten für den Fällmittelverbrauch betragen nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ der Kosten der von WUHRMANN (1964) geprüften Verfahren. Das angewendete Verfahren verleiht dem System der Phosphatfällung eine ausgezeichnete Stabilität, weil es im «Gegenstromprinzip» arbeitet, so dass die im Tagesverlauf auftretenden Phosphatstösse weitgehend ausgeglichen werden. Während schon das Vorhandensein von Belebtschlamm die Phosphatfällung erleichtert, wirkt die Rückführung von Eisen-Phosphat-Schlamm (mit oder ohne Belebtschlamm) im Sinne einer Vor-Fällung. Die Phosphatfällung führte in der Kläranlage Männedorf zu keinem grösseren Schlammvolumen; solcher eisenreicher Schlamm lässt sich besser entwässern. Die Behauptung, dass der gefällte Eisen-Phosphat-Schlamm bei anaerober Gärung die Phosphate wieder frei setze, ist durch weitere Experimente widerlegt worden. Da diese Behauptung die Sanierungsbestrebungen an unseren Seen bereits ausserordentlich erschwerte und verzögerte, ist leider auf neue eine Aufklärung der Bevölkerung nötig.

Literatur

- D'ANS, J. und LAX, E. (1949): Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer-Verlag, Berlin.
- EINSELE, W. (1936): Über die Beziehungen des Eisenkreislaufs zum Phosphatkreislauf im eutrophen See. Arch. f. Hydrobiol. 29, 664—686.
- (1938): Über chemische und kolloidchemische Vorgänge in Eisen-Phosphatsystemen unter limnochemischen und limnogeologischen Gesichtspunkten. Arch. f. Hydrobiol. 33, 361—387.
- HOLINGER, E. (1957): Faulräume und Möglichkeiten der Schlamm-trocknung und Eindickung. Schweiz. Z. f. Hydrol. 19, 457—480.
- JEGGE, C. (1964): Die Phosphatfällung als dritte Reinigungsstufe für Abwässer. Neue Zürcher Zeitung, 27. Mai 1964, Nr. 2287.
- RUTTNER, F. (1962): Grundriss der Limnologie, 3. Aufl., 332 S., Walter de Gruyter & Co., Berlin.
- STANGENBERG, M. (1939): Zur Oligotrophie des Ohrid-Sees. Arch. Hydrobiologii i Rybactwa, T. XII, Suwalki, 153—178.
- THOMAS, E. A. (1953): Zur Bekämpfung der See-Eutrophierung: Empirische und experimentelle Untersuchungen zur Kenntnis der Minimumstoffe in 46 Seen der Schweiz und angrenzender Gebiete. Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Nr. 2/3, 15 S.
- (1955a): Phosphatgehalt der Gewässer und Gewässerschutz. Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Nr. 9/10, 16 S.
- (1955b): Stoffhaushalt und Sedimentation im oligotrophen Ägerisee und im eutrophen Pfäffikersee und Greifensee. Mem. Ist. Ital. Idrobiol., suppl. 8, 357—465; Colloque I.U.B.S., n. 19.

- (1956/57): Der Zürichsee, sein Wasser und sein Boden. Jahrbuch vom Zürichsee, 173—208, Verlag Th. Gut & Co., Stäfa.
 - (1962): Verfahren zur Entfernung von Phosphaten aus Abwässern. Schweiz. Patent 361 543 vom 30. 5. 1962.
 - (1963): Die Veralgung von Seen und Flüssen, deren Ursache und Abwehr. Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Nr. 6/7, 12 S.
 - (1965a): Der Verlauf der Eutrophierung des Zürichsees. Mitt. d. österreichischen Sanitätsverwaltung, 66, H. 5, 15. 5. 1965, S. 176—184, Verlag: Brüder Hollinek, Wien III, Steingasse 25.
 - (1965b): Mikrobiologische Aspekte des Gewässerschutzes. Vierteljahrsschr. Natf. Ges. Zürich, 110, 301—319.
 - (1965c): Die Phosphatrophierung des Zürichsees und anderer Schweizerseen. Symposium Plön; Mitteilungen, I. V. L.; im Druck.
- ULLMANN, F. (1931): Enzyklopädie der technischen Chemie, 8. Urban & Schwarzenberg, Wien.
- WUHRMANN, K. (1964): Stickstoff- und Phosphorelimination. Schweiz. Z. f. Hydrologie, 16, 520—558.