

PRAXISBERICHT

LABORANALYTIK & PROZESS-MESSTECHNIK

NÄHRSTOFFE

PHOSPHAT



Elimination und Bestimmung von Phosphat-Verbindungen

Vermehrtes Algenwachstum, das schlimmstenfalls bis zum Umkippen eines Gewässers führen kann, ist u. a. eine **Folge von erhöhten Phosphat-Konzentrationen**. Gesetzliche Grenzwerte für $\text{PO}_4\text{-P}$ bei Abwassereinleitungen sollen Bilder wie oben verhindern. Auf Kläranlagen wird deshalb eine **gezielte P-Elimination** durchgeführt: Biologisch in Verbindung mit Nitrifikation/Denitrifikation und/oder chemisch mit entsprechenden Fällungsmitteln. Eine **zuverlässige $\text{PO}_4\text{-P}$ -Analytik** ist hierbei nicht nur für die Grenzwertüberwachung unentbehrlich sondern auch für die optimale - und somit möglichst kostengünstige – **Steuerung der P-Elimination**.



Autorin:
Petra Pütz
- Dipl.-Ing. Chemie
- Applikation Labor-Produkte
HACH LANGE



LANGE 

Phosphat im Wasser – Herkunft und Elimination



Abb. 1: Spektralphotometer DR 3800 sc mit 230 vorprogrammierten HACH LANGE Methoden, z.B. für die Bestimmung von CSB, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, TN, ortho PO₄-P und P_{ges}

Auswirkungen von Phosphat auf Gewässer

Phosphor-Verbindungen sind Pflanzennährstoffe und führen in oberirdischen Gewässern zu Algenwachstum. Je nach Konzentration der im Gewässer vorliegenden Phosphate kann es zur Eutrophierung, bzw. bis zum Umkippen des Gewässers kommen. So ermöglicht schon 1 g Phosphat-Phosphor (PO₄-P) das Wachstum von bis zu 100 g Algen. Sterben diese ab, entsteht durch Fäulnisprozesse ein Sauerstoffbedarf von ca. 150 g. Die kritischen Konzentrationen für eine beginnende Eutrophierung liegen in Fließgewässern bei 0,1-0,2 mg/l PO₄-P, in stehenden Gewässern sogar schon bei 0,005-0,01 mg/l PO₄-P. Aufgrund des wassergefährdenden Charakters sind in der EU-Richtlinie 91/271/EWG Grenzwerte für die Einleitung von Phosphat-Verbindungen in einen Vorfluter festgelegt. Je nach Kläranlagengröße liegen diese bei 2 mg/l P_{ges} (10.000 - 100.000 EW) oder bei 1 mg/l P_{ges} (> 100.000 EW).

Woher kommt das Phosphat?

Phosphat-Verbindungen gelangen ins Abwasser bzw. direkt ins Gewässer durch:

- Düngemittelabschwemmungen
 - Menschliche und tierische Ausscheidungen
 - Wasch- und Reinigungsmittel
- Die gesamte PO₄-Fracht setzt sich zusammen aus ortho-Phosphat + Polyphosphat + organische P-Verbindungen, wobei das ortho PO₄ i.d.R. den größten Anteil ausmacht.

Die Phosphate liegen gelöst, kolloidal oder auch in Feststoffen gebunden im Wasser vor. Daher ist es wichtig, sich bereits vor der Analyse zu überlegen, welcher Teil der PO₄-Verbindungen bestimmt werden soll: Für eine reine ortho-Phosphat Bestimmung (z. B. für die Steuerung der P-Fällung) muss die Probe vor der Analyse lediglich filtriert werden. Soll jedoch die Gesamt-PO₄-Konzentration gemessen werden (z. B. für die Grenzwertüberwachung), ist zuvor eine Probenhomogenisierung mit anschließender Hydrolyse (Aufschluss) erforderlich.

Tabelle 1: Zusammensetzung der P-Fracht und deren Bestimmung

P-Verbindungen	Formel	Probenvorbereitung	Küvetten-Tests	Prozess-Gerät	Ergebnisangabe + Einsatzgebiet
Ortho-Phosphat	PO ₄ ³⁻	Filtrieren	LCK049* LCK349* LCK348* LCK350*	PHOSPHAX sc (Vanadat-Molybdat-Methode)	- Ortho PO ₄ -P (z. B. Abwasser: Steuerung der P-Fällung) - Ortho PO ₄ (z. B. Trink- und Kesselwasser)
Polyphosphate	PO ₄ -PO ₄ -PO ₄ -	Homogenisieren, Aufschluss			
Organ. P-Verbindungen	R-PO ₄	Homogenisieren, Aufschluss			
Gesamte Fracht (ortho-Phosphat + Polyphosphate + organ. P-Verbindungen)	Gesamt PO ₄	Homogenisieren, Aufschluss	LCK349* LCK348* LCK350*	PHOSPHAX sigma (Phosphor-Molybdänblau-Methode gemäß EN 1189)	- P _{ges} = Gesamt PO ₄ -P (z. B. Abwasser: Grenzwertüberwachung) - Gesamt PO ₄ (z. B. Trink- und Kesselwasser)

Wichtig: In der Abwasseranalytik wird die PO₄-Konzentration immer auf den P-Gehalt im Phosphat umgerechnet! Die Ergebnisangabe erfolgt deshalb als PO₄-P (Umrechnungsfaktor: PO₄-P x 3,07 = PO₄). Die vom Gesetzgeber festgelegten Grenzwerte wie z. B. für den Kläranlagenablauf haben die Einheit P_{ges} = Gesamt PO₄-P.

*) LCK348, 349 und 350: Phosphor-Molybdänblau-Methode gemäß EN 1189, LCK049: Vanadat-Molybdat-Methode

Phosphat-Elimination

Im Zulauf einer kommunalen Kläranlage geht man heutzutage von einer durchschnittlichen Konzentration von 9 mg P_{ges} aus. Diese muss dann während der Abwasserreinigung auf den vom Gesetzgeber vorgegebenen Ablauf-Grenzwert verringert werden. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten: die **biologische P-Elimination** oder die **chemische Phosphat-Fällung** (s. Textboxen rechts). Nachteile aller Fällungsverfahren sind die Aufsalzung des Abwassers (und somit auch des Vorfluters) sowie stetig steigende Preise für die Fällungsmittel. Außerdem erhöht sich das Schlammvolumen durch die ausgefällten Phosphat-Salze. In der Praxis wird deshalb meistens eine Kombination aus biologischer und chemischer P-Elimination zur Minimierung des Fällmittelverbrauchs eingesetzt.

Phosphat-Analytik

Für die Steuerung und Überwachung der P-Elimination und zu guter Letzt natürlich für die Grenzwertüberwachung sind regelmäßige Analysen an verschiedenen Mess-Stellen des Abwasserreinigungsprozesses erforderlich. Außerdem lassen sich durch eine gezielte, der P-Fracht angepasste Fällmittel-Dosierung jede Menge Kosten einsparen. Die PO_4 -P-Bestimmung kann sowohl mittels Küvetten-Test im Labor als auch online mit einem Prozess-Messgerät erfolgen. I. d. R. werden sog. Ganglinien erstellt. D.h., man misst (z. B. einen Tag lang) in regelmäßigen Abständen die PO_4 -P Konzentration an ein und derselben Mess-Stelle, um einen genauen zeitlichen Überblick über die Höhe der PO_4 -Fracht zu erhalten. Anhand der Kurve lässt sich dann die nötige Fällmittel-Zugabe regeln (s. Abb. 2). Noch effektiver ist natürlich eine kontinuierliche Erfassung der PO_4 -P-Konzentration mit direkter Verbindung zur Fällmittelzugabe.

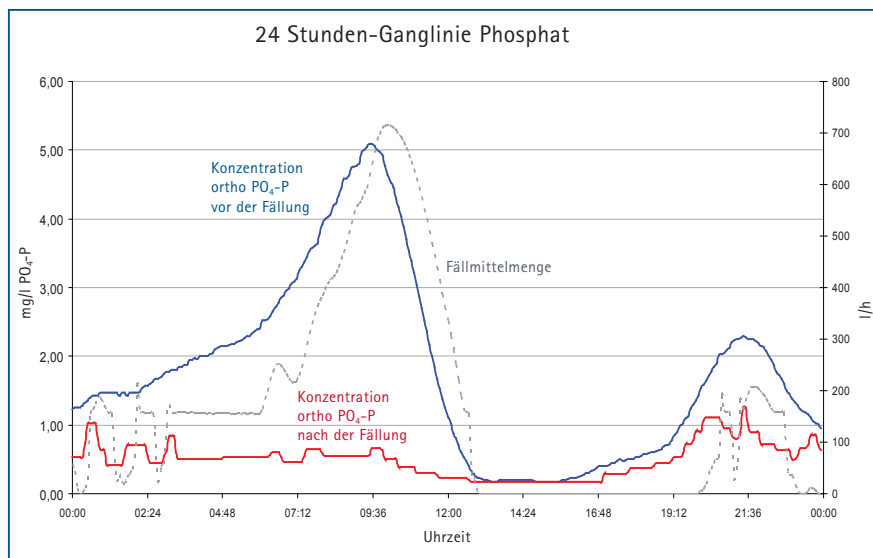


Abb. 2: Phosphat-Tagesganglinie einer großen deutschen Kläranlage



Abb. 3: LANGE Küvetten-Test LCK349 für die Bestimmung von ortho- und Gesamt-Phosphat, Messbereich 0,05 - 1,5 mg/l PO_4 -P

Biologische P-Elimination

Speicherung von Phosphat über den normalen Bedarf hinaus in der Belebtschlammflocke. Wird ausgelöst durch abwechselnd aerobe und anaerobe Milieubedingungen (Sauerstoffzufuhr ein/aus). Voraussetzung für eine funktionierende Bio-P Elimination ist ein ausreichendes Angebot an leicht abbaubaren organischen Stoffen (BSB₅). Ein P/BSB₅-Verhältnis < 0,03 und ein N/BSB₅-Verhältnis < 0,25 im Zulauf zur Belebung bilden günstige Voraussetzungen für einen vermehrten biologischen P-Abbau.

Chemische Phosphat-Fällung

Mit Hilfe von Chemikalien (Eisen- oder Aluminiumsalze, Kalkmilch) werden ortho-Phosphat-Verbindungen als schwerlösliche Metallphosphate ausgefällt. Diese sedimentieren und verbleiben im Klärschlamm. Die Zudosierung des Fällmittels kann während der Vorklärung (Vorfallung), im Belebungsbecken (Simultanfällung) oder in einem zusätzlichen Reaktionsbecken hinter der Belebungsstufe (Nachfällung) erfolgen. Am weitesten verbreitet ist die Simultanfällung, da diese Variante am kostengünstigsten ist.

Ursachen und Lösungen für zu hohe PO₄-P-Konzentrationen im Ablauf

Erhöhte PO₄-P Ablaufwerte

Sind die P_{ges}-Ablaufwerte einer KA erhöht, sollte zuerst einmal die Differenz von P_{ges} zu ortho PO₄-P ermittelt werden. Ist die Differenz klein, liegt ein erhöhter ortho PO₄-P-Anteil vor.

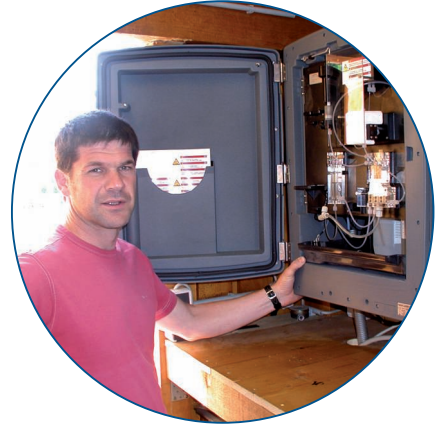
Mögliche Ursachen und Abhilfen:

1. Zu geringe Fällmittelzugabe oder Zugabe an einer ungünstigen Stelle
 - Fällmitteldosierung kontrollieren
 - ggf. Zugabemenge erhöhen oder Dosierstelle verlegen
2. P-Rücklösung in der Nachklärung
 - ortho PO₄-P-Konzentration im Ablauf der Nachklärung deutlich höher als in der Nitrifikationsstufe
 - Sauerstoffgehalt in der Nitrifikationsstufe oder Rücklaufverhältnis erhöhen

Ist die Differenz zwischen P_{ges} und ortho PO₄-P hingegen groß, liegt ein erhöhter Anteil an ungelösten P-Verbindungen vor.

Mögliche Ursachen und Abhilfen:

1. erhöhter Feststoffanteil, verursacht durch Schlammabtrieb
 - zu leichte, zu kleine oder zu fädige Belebtschlammflocken bzw. -struktur in Verbindung mit hydraulischen Überlastungen (Regen, Tauwetter)
 - Säurekapazität im BB überwachen oder Maßnahmen zur Blähschlamm-Bekämpfung ergreifen
2. Vorliegen von schwer abbaubaren Polyphosphonaten, die z. B. aus industriellen Reinigungsmitteln stammen können
 - In diesem Fall kann Abhilfe nur durch eine Eliminierung am Ort des Geschehens stattfinden, da Fällmittel nicht mit solchen Verbindungen reagieren.



„Auf unserer Kläranlage des RHV Salzburger Ennstal wurde die Phosphorfällung kontinuierlich betrieben. Der Phosphorgehalt des Abwassers wurde täglich gemessen und dementsprechend die Dosierung für den nächsten Tag eingestellt. Durch die aus dem Fremdenverkehr bedingte Abwasserbelastung musste die Dosiermenge immer hoch genug angesetzt werden, um im Ablauf den vorgeschriebenen Phosphorgehalt von 1mg/l einhalten zu können.“

Im Jahr 2005 entschlossen wir uns eine PHOSPHAX Online-Messung zu installieren und die Dosierpumpen nach dem Onlinewert zu regeln.

Diese Maßnahme stellte sich als sehr zielführend heraus. Wir konnten dadurch eine Einsparung in der Zugabe von Fällmitteln und eine Kostensenkung von ca. € 16.000,- erreichen.“

Ing. Franz Rainer
Geschäftsführer
RHV Salzburger Ennstal,
Kläranlage Radstadt



Abb. 4: PHOSPHAX sc für die kontinuierliche ortho-Phosphat Bestimmung zur optimalen Steuerung der P-Elimination

Literatur

- HACH LANGE Praxisbericht „Die richtige Prozess-Messtechnik für den N- und P-Abbau“, Februar 2008.
- HACH LANGE Praxisbericht „Optimale Nährstoffverhältnisse für die Abwasserreinigung“, März 2008
- Kirsten Sölter, Norbert Weber, Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie: Anwendungsbericht Ch. No. 76 „Optimierte P-Elimination“, März 2000