

Halbtechnische Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation beim Belebungsverfahren in Abhängigkeit des Kohlensäuresystems

Von der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen
der Universität der Bundeswehr München
zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Falk Schönherr

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Professor Dr.-Ing. M. Disse
1. Berichterstatter: Professor Dr.-Ing. F.W. Günthert
2. Berichterstatter: Professor Dr.-Ing. M. Barjenbruch, TU Berlin

Tag der Einreichung: 21. Dezember 2008
Tag der Prüfung: 30. Juni 2009

Neubiberg 2009

ZUM ERHALT UNSERER SCHÖPFUNG

Die vorliegende Arbeit schrieb ich während meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Wasserwesen der Universität der Bundeswehr München. Meine experimentellen Untersuchungen wurden von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) finanziert. All den Personen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützten und begleiteten, danke ich herzlich.

Herrn Professor Dr.-Ing. F. Wolfgang Günthert danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und seine patienten Anregungen zu dieser Arbeit. Herrn Professor Dr.-Ing. Matthias Barjenbruch danke ich für die anregenden Ratschläge und die Übernahme des Koreferats.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für ihre Hilfe beim Aufbau der Versuchsanlage und die zahllosen Diskussionen, sowie den Mitarbeiterinnen des Labors von Herrn Dr. Steffen Krause.

Für die vielfältige und stetige Unterstützung während meiner experimentellen Untersuchungen danke ich der Stadt Viechtach und besonders Herrn Michael Fuhrmann, Herrn Konrad Gmach und Herrn Bernhard Gruber. Ebenso danke ich Herrn Dr. Andreas Wecker und Herrn Norbert Weber vom Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie. Herrn Jaroslav Tlamicha danke ich für den wertvollen Gedankenaustausch und die fachlichen Gespräche.

Ich danke meinen Freunden und meiner Familie, insbesondere meinem Großvater. Sie haben mich in meiner Arbeit gewollt und teils ungewollt bestärkt.

Meiner Anna gilt der größte Dank: Sie gab mir mit ihrer Liebe und ihrer Zusprechung vor allem in den letzten Wochen die notwendige Kraft für den Abschluss dieser Arbeit.

Falk Schönherr

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen zum Kohlendäuresystem und zur Nitrifikation beim SBR-Verfahren	3
2.1 Das SBR-Verfahren	3
2.1.1 Anlagenkonzeption und Verfahrensvarianten	4
2.1.2 Bemessung von SBR-Anlagen	7
2.2 Substratabbau und Bakterienwachstum beim Batchverfahren	9
2.2.1 Stoffwechselprozesse	9
2.2.2 Enzymreaktionen	9
2.2.3 Wachstumsrate von Mikroorganismen	11
2.2.4 Zerfallsrate von Mikroorganismen	12
2.2.5 Substratabbau durch Mikroorganismen	12
2.2.6 Konzentration der Biomasse für die Beschreibung des Substratabbaus .	13
2.2.7 Wachstumsphasen beim Batchverfahren	13
2.3 Grundlagen zum Kohlendäuresystem	17
2.3.1 pH-Wert	17
2.3.2 Lösung von Gasen in Flüssigkeiten	17
2.3.3 Die Dissoziation der Kohlendäure	18
2.3.4 Bestimmung und Definition der Säure- und Basekapazität	23
2.3.5 Die Pufferungsintensität	24
2.3.6 Das Kalk-Kohlendäure-Gleichgewicht	25
2.4 Die Säurekapazität bei der biologischen Abwasserreinigung	31
2.4.1 Zusammensetzung und Veränderung der Säurekapazität bei der biologischen Abwasserreinigung	31
2.4.2 Veränderungen der Säurekapazität durch Maßnahmen im Klärprozess .	32
2.4.3 Auswirkungen eines Mangels an Säurekapazität	33
2.5 Mikrobiologische Grundlagen der Stickstoffelimination	35
2.5.1 Mikrobiologische Umwandlungsprozesse	35
2.5.2 Mikroorganismen der Nitrifikation	38
2.5.3 Ernährungsweisen nitrifizierende Mikroorganismen	40
2.6 Reaktionskinetik der Nitrifikation	42
2.6.1 CSB-Fraktionierung	42
2.6.2 <i>Activated Sludge Models</i> der IWA	42
2.6.3 Die reaktionskinetische Beschreibung der Nitrifikation	43
2.7 Einflussfaktoren auf die Nitrifikation	48
2.7.1 Einfluss der Substratkonzentration	48
2.7.2 Einfluss hemmender Stoffe auf die Nitrifikation	48
2.7.3 Einfluss der Temperatur auf die Nitrifikation	49
2.7.4 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Nitrifikation	50
2.7.5 Einfluss des Orthophosphats auf die Nitrifikation	50

2.7.6	Einfluss des anorganischen Kohlenstoffs bei der Nitrifikation	51
2.7.7	Einfluss des pH-Wertes auf das Wachstum autotropher Mikroorganismen	53
3	Zielsetzung und Vorgehensweise	58
3.1	Zielsetzung	59
3.2	Vorgehensweise	60
4	Beschreibung der Praxisversuche	61
4.1	Standort der Versuchsanlage (örtliche Umgebung)	61
4.1.1	Stadt Viechtach	61
4.1.2	Geologische Einordnung des <i>Bayerischen Waldes</i>	61
4.1.3	Trinkwasser in Viechtach	62
4.1.4	Abwasserreinigung in Viechtach	62
4.2	Aufbau der Versuchsanlage	64
4.2.1	Verfahrensweise des SBR-Zyklus	64
4.2.2	Dosierung von Kalkhydrat zur Anhebung der Säurekapazität	68
4.2.3	Messgeräte, Probenahme und Datenaufzeichnung	68
4.3	Versuchseinstellungen	71
4.3.1	Berücksichtigung einer vollständigen Ammoniumoxidation	72
4.3.2	Berücksichtigung von Schlammalter und Schlammbelastung	74
4.3.3	Einwohnerspezifische Belastung der Reaktoren	75
4.4	Analyseverfahren zur Messung der Parameter	75
4.4.1	Das Probenahmesystem für die Messgeräte	75
4.4.2	Messung des pH-Werts	75
4.4.3	Messung der Sauerstoffkonzentration	76
4.4.4	Messung des Nitratstickstoffs	77
4.4.5	Messung des Ammoniumstickstoffs	77
4.4.6	Messung der Säure- und Basenkapazität	78
4.4.7	Messung des SAK254	79
4.4.8	Messung des Trockensubstanzgehaltes und des Schlammvolumens	79
4.5	Regelung der Anhebung der Säurekapazität	80
4.6	Ergänzende Messungen und Untersuchungen	82
4.6.1	Partikelgrößenverteilung	82
4.6.2	Zusatzversuche zur Ammonium-, Nitrat- und CSB-Messung	83
5	Ergebnisse der Praxisversuche	84
5.1	Ergebnisverwertung in Abhängigkeit der Abwassertemperatur	84
5.2	Verlauf der Messwerte während eines Zyklus	84
5.2.1	Sauerstoffkonzentration	84
5.2.2	Ammonium- und Nitratstickstoffkonzentrationen	85
5.2.3	Säure- und der Basenkapazität	86
5.2.4	pH-Wert	91
5.2.5	SAK254 und CSB	91
5.2.6	Weitere Messwerte	92
5.3	Veränderungen der Messwerte durch Anhebung der Säurekapazität	93
5.3.1	Säure- und Basekapazität	93
5.3.2	Ammonium- und Nitratstickstoffkonzentrationen	95
5.3.3	pH-Wert	96
5.3.4	SAK254 und CSB	100
5.3.5	Trockensubstanzgehalt des belebten Schlammes	102
5.3.6	Vergleichsschlammvolumen und Schlammindex	105
5.3.7	Partikelgrößenverteilung	108

5.4	Ergebnisse zum Betrieb von SBR-Anlagen	112
5.4.1	Ammonium als Leitparameter bei Abwassertemperaturen kleiner 12°C .	112
5.4.2	Berücksichtigung der Übergangsbereiche	112
5.4.3	Einsatz von Drucklufthebern als Abzugseinrichtung	112
6	Auswertungen und Diskussion der Ergebnisse	114
6.1	Messwerte der Kohlensäure und der Regelung zur Säurekapazitätsanhebung . .	114
6.1.1	Plausibilitätsprüfung der Messwerte des Kohlensäuresystems	114
6.1.2	Berechnungen der Säurekapazität aus Ammonium- und Nitrat	117
6.1.3	Bedeutung für die Regelung zur Anhebung der Säurekapazität	119
6.2	Beeinflussung des Sättigungsindex	120
6.2.1	Berechnung und Darstellung des Sättigungsindex	120
6.2.2	Auswirkungen des niedrigen Sättigungsindex	122
6.2.3	Indikatoren eines niedrigen Sättigungsindex	124
6.2.4	Vorgabewerte für den Sättigungsindex	126
6.3	Vereinfachung der Berechnung des Sättigungsindex und der Basekapazität . . .	127
6.3.1	Vereinfachte Berechnung des Aktivitätskoeffizienten	127
6.3.2	Vereinfachte Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes	128
6.3.3	Vereinfachte Berechnung des pK_{CO_2} -Wertes	129
6.3.4	Vereinfachte Berechnung der Basenkapazität	130
6.4	Auswirkungen auf Flockenstruktur und Absetzeigenschaften	131
6.4.1	Auswirkungen auf den Trockensubstanzgehalt	131
6.4.2	Auswirkungen auf das Absetzverhalten	131
6.4.3	Auswirkungen auf die Flockenstruktur	132
6.5	Änderungen beim Abbau von CSB	134
6.6	Beeinflussung der Nitrifikation durch Anhebung der Säurekapazität	135
6.6.1	Funktionale Beschreibung der Umsatzgeschwindigkeit der Nitrifikation .	135
6.6.2	Veränderungen der Einflussfaktoren durch Anhebung der Säurekapazität	136
6.6.3	Vergleichende Betrachtung der Beeinflussung der Nitrifikation	141
6.7	Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation	142
6.7.1	Unterschiedliches Pufferverhalten in den Reaktoren	142
6.7.2	Erklärungsmodell für die mathematische Beschreibung des pH-Einflusses	143
6.7.3	Ermittlung des pH-Einflusses aus Messwerten und Literaturannahmen .	144
6.7.4	Darstellung der ermittelten Messwerte für $F(pH, PI)$	146
6.7.5	Diskussion der Einflussgrößen	147
6.7.6	Mathematische Beschreibung des pH-Einflusses	148
7	Folgerungen für die Bemessung von Belebungsanlagen	151
7.1	Bisherige Bemessung des erforderlichen Schlammalters	151
7.2	Bewertung der bisherigen Bemessung	152
7.3	Berücksichtigung möglicher pH-Verschiebungen pufferschwacher Abwässer bei der Bemessung	153
7.4	Bemessungsbeispiel	154
7.4.1	Belastung und Anforderungen	154
7.4.2	Berechnungen des erforderlichen Bemessungsschlammalters	155
7.4.3	Berechnung der äquivalenten erforderlichen Belebtschlammmasse	155
7.4.4	Berechnung des Aufstaubeckenvolumens	156
7.4.5	Fazit zum Bemessungsbeispiel	156
7.5	Handlungsoptionen und Kosten	157
7.5.1	Handlungsoptionen	157
7.5.2	Kosten	157

8 Zusammenfassung	160
8.1 Durchführung der Praxisversuche	160
8.2 Plausibilitätsprüfung und Regelung der Säurekapazitätsanhebung	161
8.3 Beeinflussung und Berechnung des Sättigungsindexes	162
8.4 Auswirkungen der Säurekapazitätsanhebung	163
8.5 Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation (Kinetische Beschreibung)	164
8.6 Empfehlungen für die Bemessung von Belebungsanlagen	164
8.7 Nutzen der Arbeit	164
8.8 Ausblick	165
Abkürzungs- und Indexverzeichnis	166
Literaturverzeichnis	170
A Messwerte aus den Praxisversuchen	186
B Fehlende Datensätze in der Datenaufzeichnung	188

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufeinanderfolge der Prozessphasen während eines Zyklus [Obermayer, 1998]	4
2.2	Schematischer Aufbau einer Kläranlage nach dem SBR-Verfahren	5
2.3	Qualitative Darstellung von Konzentrationsprofilen über die Zyklusdauer	6
2.4	Absetzkurve mit den Phasen des Absetzvorganges	7
2.5	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Schlammalter und Reinigungsleistung in Belebungsanlagen	8
2.6	Graphische Darstellung der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung	11
2.7	Phasen des mikrobiellen Wachstums im Batchreaktor	14
2.8	Formen der Kohlensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes	20
2.9	Tillmans-Kurve	28
2.10	Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit von der Säurekapazität und der Kalziumkonzentration	28
2.11	Arten der Kohlensäure, verändert nach Kopp [2008]	29
2.12	pH-Wert in Abhängigkeit von der Säurekapazität bei unterschiedlicher Sauerstoffausnutzung	32
2.13	Vorkommen von Kohlensäure und ihrer Ionen in Abhängigkeit des pH-Wertes und rechnerische Titrationskurve	34
2.14	Aufteilung des Gesamt-CSB	42
2.15	Einfluss der Temperatur bei der Nitrifikation [Henze u. a., 1996]	50
2.16	Hemmung der Nitrifikanten durch NH_3 und HNO_2 in Abhängigkeit des pH-Wertes	53
2.17	Dissoziationsgleichgewicht von Ammoniak und Ammonium	54
2.18	Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation, verändert nach [Henze u. a., 1996]	56
2.19	Einflussfaktoren F_{pH} in Abhängigkeit des pH-Wertes	57
2.20	Einflussfaktoren F_{pH} in Abhängigkeit des pH-Wertes für einen optimalen pH-Wert der Nitrifikanten von pH 8,0	57
4.1	Luftbild der städtischen Kläranlage Viechtach mit Versuchsanlage	62
4.2	Fotografie der Versuchsanlage	65
4.3	Nicht maßstäblicher Lageplan der Versuchsanlage	65
4.4	Zeitlicher Verlauf des Wasserstandes in den Reaktoren bei eingeschaltetem Druckluftheber für den Abzug des gereinigten Abwassers	68
4.5	Versuchsanlage mit Reaktoren, Betriebseinrichtungen und Messgeräten	69
4.6	Sondenplattform mit Messeinrichtungen	70
4.7	Darstellung der Abfolge wie die filtrierte Probe aus dem <i>FILTRAX</i> die einzelnen Messgeräte im Container durchläuft	70
4.8	Regelung der Säurekapazität während der Praxisversuche	72
4.9	Regelungsalgorithmus für die Anhebung der Säurekapazität	81
5.1	Verlauf der Sauerstoffkonzentration in einem Zyklus	85
5.2	Ammoniumstickstoff, Nitratstickstoff und Sauerstoff bei zeitgesteuerter Belüftung	87
5.3	Ammoniumstickstoff, Nitratstickstoff und Sauerstoff bei konzentrationsgesteuerter Belüftung	87
5.4	Verlauf Säure- und Basekapazität in einem Zyklus	88

5.5	Gemessener und berechneter Verlauf der Säurekapazität im Zyklus 1061	90
5.6	Berechneter Ausgleichsfaktoren f_{SKV} für die Zyklen 600 bis 1000	90
5.7	Verlauf des pH-Wertes im Zyklus ohne Beeinflussung der Säurekapazität	91
5.8	Verlauf des SAK254-Wertes und der Sauerstoffkonzentration während eines Zyklus	92
5.9	Prozentuale Häufigkeitsverteilung der Restsäurekapazitätskonzentrationen bei einer Regelung auf 3 mmol/l	93
5.10	Prozentuale Häufigkeitsverteilung der Restsäurekapazitätskonzentrationen bei einer Regelung auf 4 mmol/l	94
5.11	Summenlinie der Restsäurekapazitätskonzentrationen	94
5.12	Konzentrationen von Ammonium- und Nitratstickstoff während des Aufstockversuches im Versuchs- und Referenzreaktor	96
5.13	Abbaugeschwindigkeit des Ammoniumstickstoffes des Versuchsreaktors bezogen auf die des Referenzreaktors	97
5.14	pH-Werte im Versuchs- und Referenzreaktor während der Praxisversuche	97
5.15	Abnahme des pH-Wertes während der Nitrifikation zwischen Versuchs- und Referenzreaktor	98
5.16	Restsäurekapazität im Versuchsreaktor in Abhängigkeit des pH-Wertes	99
5.17	Restsäurekapazität im Referenzreaktor in Abhängigkeit des pH-Wertes	99
5.18	Verlauf der CSB-Konzentrationen während der Parallelmessung	101
5.19	CSB-Ablaufkonzentration während der Praxisversuche	101
5.20	Mittlere Trockensubstanzgehalte im Versuchs- und Referenzreaktor während der Praxisversuche	102
5.21	Differenz des Trockensubstanzgehaltes und Differenz des mineralischen Trockensubstanzgehaltes zwischen Versuchs- und Referenzreaktor	103
5.22	Gegenüberstellung der Messwerte des Vergleichsschlammvolumens	106
5.23	Verlauf des Schlammindex beider Reaktoren über den Versuchszeitraum	107
5.24	Verlauf des Schlammindex in Abhängigkeit der jeweiligen Restsäurekapazität	107
5.25	Verlauf des Schlammvolumens im Versuchs- und Referenzreaktor während der Absetzversuche am 16.10.2006	109
5.26	Sedimentationsgeschwindigkeit während der Absetzversuche	109
5.27	Häufigkeitsverteilung der Durchmesser der belebten Schlammflocken	111
5.28	Summenlinie der Durchmesser der belebten Schlammflocken	111
5.29	Leistung der Abzugsheber für das gereinigte Abwasser in Abhängigkeit des Wasserstandes über dem Ansaugpunkt	113
6.1	Errechner pH-Wert in Abhängigkeit des gemessenen pH-Wertes	116
6.2	Vergleich der Berechnung der Säurekapazität	119
6.3	Verlauf des Sättigungsindex während der Praxisversuche	121
6.4	Sättigungsindex in Abhängigkeit der Restsäurekapazität	122
6.5	Oberflächen der Reaktorwände nach Beendigung der Versuchsphase	123
6.6	Verlauf des Schlammindex (ISV) und der Abwassertemperatur während der Praxisversuche im Referenzreaktor	125
6.7	Verlauf des Schlammindex (ISV) und der Abwassertemperatur während der Praxisversuche im Versuchsreaktor	125
6.8	Darstellung des pK_{CO_2} -Wertes in Abhängigkeit der Abwassertemperatur bei einer Ionenstärke von $I = 0 \text{ mol/l}$	129
6.9	Schlammindex in Abhängigkeit des Sättigungsindex	132
6.10	Darstellung des Erklärungsmodells zur Beschreibung des pH-Einflusses	144
6.11	Errechner Faktor $F(pH, PI)$ in Abhängigkeit des pH-Wertes	146
6.12	Ermittelte Werte für $F(S_{TIC})$ in Abhängigkeit des mittleren pH-Wertes	148
6.13	pH-Konstante K_{pH} in Abhängigkeit des Sättigungsindex	149

6.14	$F(pH, PI)$ in Abhängigkeit des pH-Wertes für niedrige und hohe Pufferungsintensitäten	150
7.1	Sicherheitsfaktor SF in Abhängigkeit der Anlagengröße $B_{d\ BSB_5, ZB}$	154

Tabellenverzeichnis

2.1	Reaktionen und Konstanten, die zur Berechnung der Calcitsättigung nach dem Verfahren DIN 38404 - C 10-R 3 zu berücksichtigen sind	21
2.2	Zusammenhang zwischen Zellertrag, spezifischem Sauerstoffverbrauch und der Effizienz des Energietransfers	45
4.1	Parameter des Reinwassers aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz (Stand: Juni 2003) [WBV, 2008]	63
4.2	Mittlerer Durchfluss und mittlere Abwasserkonzentrationen im Zulauf zur Versuchsanlage	63
4.3	Steuerungs- und Regelungseinstellungen	73
5.1	Nitrifikationsraten aus der Literatur	96
5.2	Handgemessene Werte des Glühverlust GV_{VR} und GV_{RR} der belebten Schlämme im Versuchs- und Referenzreaktor, ihre Differenz und Trockensubstanzgehalte .	104
5.3	Ergebnisse der Partikelmessung vom 16.10.2006	108
7.1	Eigenschaften und Preise von Alkalien zur Anhebung der Säurekapazität	159
B.1	Fehlende Datensätze in der Datenaufzeichnung	188

1 Einleitung

Das Einleiten ammoniumhaltigen Abwassers in unsere Gewässer wirkt sauerstoffzehrend, öko-toxikologisch und eutrophierend. Um Abwasser umweltgerecht zu entsorgen muss es daher gereinigt werden.

Kommunales Abwasser wird heute überwiegend biologisch in Belebungsanlagen behandelt. Ammoniumhaltige Verbindungen werden dabei in einem mehrstufigen Verfahren entfernt. Der wichtigste Verfahrensschritt ist hierbei die Nitrifikation. Sie bezeichnet einen mikrobiellen Prozess, bei dem Ammonium zu Nitrat oxidiert wird. Dabei entstehen Säuren, die, wenn sie nicht abgepuffert werden, den pH-Wert senken. Ein niedriger pH-Wert hemmt jedoch wiederum die Nitrifikation.

An der Pufferung der entstehenden Säuren hat das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure einen entscheidenden Anteil. Mit seinen Bestandteilen Kohlenstoffdioxid, Hydrogenkarbonat und Karbonat ist es das bedeutendste Puffersystem im aquatischen Milieu. Da die Bestandteile des Kohlensäuresystems und der pH-Wert sich wechselseitig beeinflussen, besteht über den pH-Wert ein direkter Zusammenhang zur Nitrifikation.

Bei dem für die Nitrifikation günstigen pH-Wert zwischen 7,5 und 8,5 ist Hydrogenkarbonat die wichtigste Puffersubstanz und zugleich gewichtiger Bestandteil der Säureneutralisationskapazität (kurz: Säurekapazität) des Abwassers.

Für die Funktionsfähigkeit der biologischen Abwasserreinigungsprozesse, insbesondere die der Nitrifikation, empfehlen einschlägige Bemessungsgrundlagen die Einhaltung einer Mindestkonzentration an Säurekapazität im Ablauf der Kläranlage von 1,5 mmol/l.

In der heutigen Ingenieur- und Wissenschaftspraxis wird zwar die Einhaltung einer Mindestkonzentration an Säurekapazität und eines neutralen pH-Wertes überprüft, doch ihr Einfluss wird, bezogen auf die mikrobiellen Prozesse bei der biologischen Abwasserreinigung, kaum berücksichtigt.

Motivation dieser Arbeit war es, den Einfluss des pH-Wertes auf den mikrobiellen Prozess der Nitrifikation, unter Beachtung der wechselseitigen Wirkung durch das Kohlensäuresystem, zu untersuchen. An einer Belebungsanlage im Aufstauverfahren wurden hierzu halbertechnische Untersuchungen mit gezielter Anhebung der Säurekapazität pufferschwachen Abwassers durchgeführt. Die kontinuierliche Messung der einflussnehmenden Parameter war Voraussetzung für die Auswertungen welche dieser Arbeit zugrunde liegen.

Diese Erkenntnisse sind nicht nur für Regionen mit pufferschwachem Abwasser bedeutsam, wie es im Urgestein und im Dünenwasser an Küsten vorkommt, sondern auch hinsichtlich der

Auswirkungen verschiedener Optimierungsprozesse in der Betriebsführung kommunaler Kläranlagen. Durch tiefere Belebungsbecken, effizientere Belüftungssysteme oder den Einsatz von Metallsalzen als Fällmittel werden das Kohlensäuresystem und der pH-Wert negativ beeinflusst.

In Kapitel 2 werden zunächst die chemischen Grundlagen des Gleichgewichtssystems der Kohlensäure und die mikrobiologischen Vorgänge bei der Nitrifikation beschrieben, die im Zusammenhang mit Säurekapazität und pH-Wert stehen. Aus diesen bereits bekannten wissenschaftlichen Grundlagen wird in Kapitel 3 die Zielsetzung für die notwendigen Untersuchungen zur Klärung relevanter Fragen formuliert.

In Kapitel 4 folgt die Beschreibung der Praxisversuche (Aufbau und eingesetzte Geräte), der Probenahme sowie der Vorgehensweise zur Auswertung der erhaltenen Messdaten. Die Ergebnisse der Praxisversuche werden in Kapitel 5 beschrieben, dargestellt und anschließend in Kapitel 6 hinsichtlich der formulierten Zielsetzung ausgewertet. Letztlich werden in Kapitel 7 die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich ihrer Bedeutung für die Bemessung von Belebungsanlagen diskutiert.

2 Grundlagen zum Kohlensäuresystem und zur Nitrifikation beim SBR-Verfahren

2.1 Das SBR-Verfahren

SBR ist die Abkürzung für *Sequencing-Batch-Reactor*. Das SBR-Verfahren ist eine Variante des Belebungsverfahrens mit Aufstaubetrieb [Barjenbruch und Wrieger, 2004; DWA-FA KA 5, 2005]. Aufstauanlagen sind Belebungsanlagen, die schubweise beschickt werden, einen variablen Wasserstand aufweisen und mit einer festgelegten Abfolge unterschiedlicher Prozessbedingungen betrieben werden [ATV-M 210, 1997; DWA-FA KA 5, 2005; Kayser, 2001; Morgenroth und Wilderer, 1998; Schreff, 2004, 2009].

Die Prozesse der biologischen Reinigung und der Feststoffabtrennung finden nicht, wie bei Belebungsanlagen im Durchlaufbetrieb örtlich getrennt voneinander im Belebungs- bzw. Nachklärbecken statt, sondern laufen in einem Reaktor zeitlich nacheinander ab. Die Dauer, welche für den Ablauf dieser Prozesse erforderlich ist, heißt Zyklus¹ [DWA-FA KA 5, 2005; Wiese u. a., 2006]. Dieser beginnt mit dem Abschluss des Klarwasserabzuges [Kayser, 2001].

Abbildung 2.1 zeigt eine typische Aufeinanderfolge der Prozessphasen während eines Zyklus. Im ATV-M 210 [1997] sind die verschiedenen Prozessphasen wie folgt definiert:

Füllphase: Zeitintervall, währenddessen das zu reinigende Abwasser in das Aufstaubecken eingeleitet wird.

Mischphase: Zeitintervall, währenddessen der Inhalt des Aufstaubeckens ohne Sauerstoffzufuhr gemischt wird und sich anoxische und/oder anaerobe Milieubedingungen einstellen.

Belüftungsphase: Zeitintervall, währenddessen der Behälterinhalt belüftet wird.

Absetzphase: Zeitintervall, währenddessen der belebte Schlamm sedimentiert.

Klarwasserabzugsphase: Zeitintervall, währenddessen das Klarwasser und ggf. der Überschussschlamm abgezogen wird.

Stillstandsphase: Zeitintervall, währenddessen das Aufstaubecken auf eine neue Befüllung wartet (optional).

¹Ein Zyklus ist im ATV-M 210 [1997] als das Zeitintervall definiert, welches für die Füllung, die biologischen Prozesse und für die Trennung des belebten Schlammes vom gereinigten Wasser sowie den Abzug des Klarwassers und des Überschussschlammes benötigt wird und auch Stillstandsphasen enthalten kann.

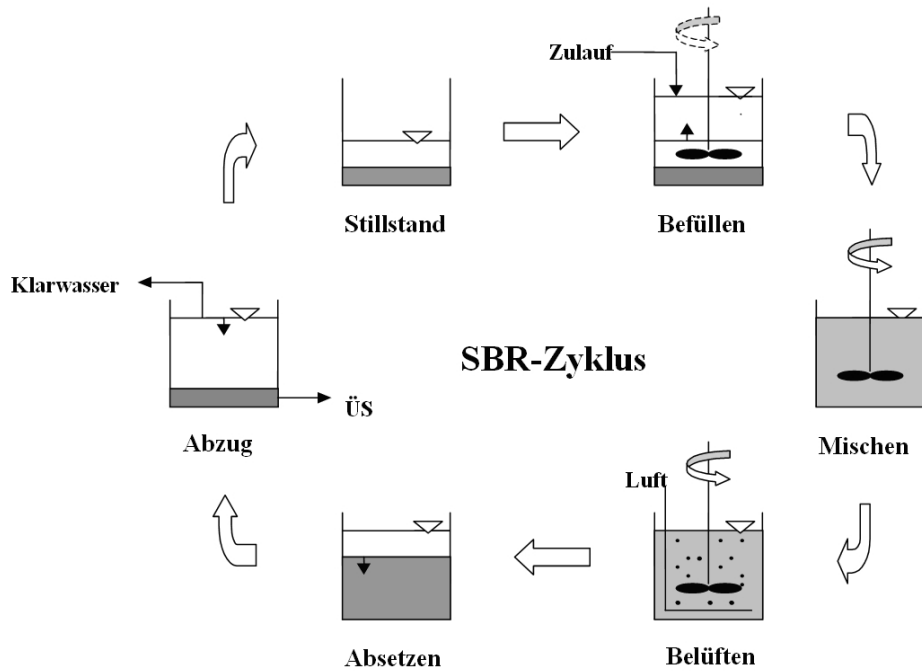


Abbildung 2.1: Aufeinanderfolge der Prozessphasen während eines Zyklus [Obermayer, 1998]

Für Wiese [2005] und Alex und Jumar [2004] kann die Dauer und Abfolge der Reinigungsschritte, unter Beachtung der verfahrenstechnischen Randbedingungen, fast beliebig kombiniert werden.

Erfahrungen mit der in Deutschland steigenden Anzahl von SBR-Anlagen zeigen, dass die nach den derzeit gültigen Regelwerken geplanten Anlagen die geforderten Reinigungsanforderungen erfüllen und vergleichbar niedrige Ablaufwerte liefern [Barjenbruch und Wrieger, 2004]. Für Wiese [2005] ist das SBR-Verfahren damit eine leistungsfähige und flexible Technologie der Abwasserreinigung, welches seit einigen Jahren dem Stand der Technik entspricht.

2.1.1 Anlagenkonzeption und Verfahrensvarianten

An eine SBR-Anlage sind grundsätzlich die gleichen Anforderungen zu stellen, wie an Belebungsanlagen im Durchlaufbetrieb [Gallent, 2001; Schreff, 2004, 2009]. Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau einer Kläranlage nach dem SBR-Verfahren.

Wiese [2005] und Schreff [2009] raten, zwischen der mechanischen Vorreinigung und der biologischen Stufe einen Vorspeicher anzuordnen, damit Schwankungen des Zuflusses oder der Schmutzstoffkonzentrationen ausgeglichen werden können. Tschobanoglous u. a. [2004] und Bever u. a. [2002] empfehlen mindestens zwei Reaktoren zu errichten. Bei Teilauslastung können diese alternierend betrieben werden. Da bei SBR-Anlagen gereinigtes Abwasser chargenweise anfällt, ist für Friedrich und Frommholz [2004] die Errichtung eines Ablaufspeichers dann sinnvoll, wenn eine Stoßbelastung des Vorfluters vermieden werden sollte.

Hinsichtlich der Verfahrensvarianten unterscheiden das ATV-M 210 [1997] und Wiese [2005]

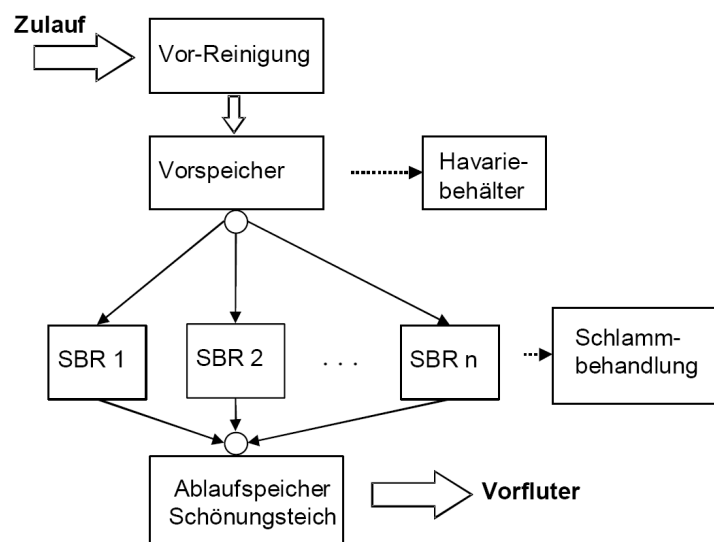


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Kläranlage nach dem SBR-Verfahren, verändert nach Carozzi und Schreff [2005]

Anlagen mit kontinuierlichem Zulauf, Anlagen mit abwechselnder Beschickung mehrerer Becken, Anlagen mit einmaliger chargenweiser Beschickung aus einem Vorspeicher und Anlagen mit mehrmaliger chargenweiser Beschickung aus einem Vorspeicher.

Wichtige Prozessvariablen, welche eine Anlage charakterisieren und für deren Bemessung bedeutsam sind: Schlammalter, Zylusdauer, Volumenaustauschverhältnis, Füllgeschwindigkeit, Folge der Prozessphasen und die Dauer der Prozessphasen. [Bever u. a., 2002; Morgenroth und Wilderer, 1998; Schreff, 2004, 2009]

2.1.1.1 Konzentrationsverlauf während eines Zyklus

Die mit dem Rohwasser eingetragenen Schmutzstoffe (Substrat) werden während der aktiven Prozessphasen eines Zyklus umgesetzt. Abbildung 2.3 zeigt den allgemeinen Verlauf einer Schmutzstoffkonzentration. Der Konzentrationsgradient eines Schmutzstoffes zu Beginn der reaktiven Phase ist abhängig vom Volumenaustauschverhältnis und der Füllgeschwindigkeit [Carozzi und Schreff, 2005].

Wird ein großes Austauschvolumen dem Reaktor in einem kurzen Zeitintervall zugeführt, bewirkt dies einen ausgeprägten Konzentrationsgradienten [Schreff, 2009]. Bei einer hohen Konzentration zu Beginn der aktiven Phase² sind auch die Umsatzraten zunächst hoch; sie sinken mit dem umgesetzten Substrat auf ein geringeres Niveau. Der Reaktionsverlauf im SBR entspricht damit für Bever u. a. [1993] einer idealen Pfropfenströmung³. Schreff [2009] empfiehlt in diesen Fällen auf die Auswirkungen hoher Anfangskonzentrationen zu achten und Hemmwirkungen oder ein dauerhaftes Sauerstoffdefizit zu vermeiden.

²Barjenbruch und Wrieger [2004] bezeichnen als aktive Phase die Füllphase, die Mischphase und die Belüftungsphase.

³Die Pfropfenströmung bezeichnet ein Strömungsbild mit vollständiger Vermischung über den Strömungsquerschnitt ohne Vermischen in Fließrichtung. [Hegemann und Bischofsberger, 2005]

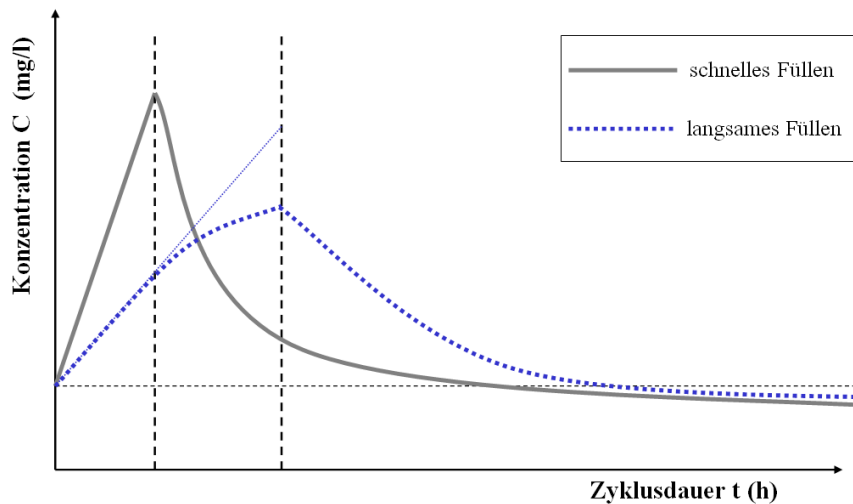


Abbildung 2.3: Qualitative Darstellung von Konzentrationsprofilen über die Zyklusdauer in Abhängigkeit der Füllstrategien, verändert nach Carozzi und Schreff [2005]

2.1.1.2 Absetzphase und Klarwasserabzug

Damit am Ende der Absetzphase ein möglichst feststofffreies gereinigtes Abwasser abgezogen werden kann, muss eine ausreichende Klarwasserzone vorhanden sein. Diese muss durch eine ausreichend lange Sedimentationsphase gewährleistet werden. Für diese sind Kenntnisse über das Absetzen bzw. die Absetzgeschwindigkeit des belebten Schlammes im Reaktor notwendig. Abbildung 2.4 zeigt die charakteristische Absetzkurve. Nach einer anfänglichen Beruhigungs- und Flockungsphase beginnen die Schlammflocken zu sedimentieren. Bis zum Erreichen des Kompressionspunktes ist das Absetzen gleichmäßig. Danach verändert sich das Absetzvolumen nur noch wenig. Das Absinken der Schlammspiegelhöhe im SBR wird im ATV-M 210 [1997] mit einer konstanten Sinkgeschwindigkeit v_S angegeben, die nach einer 10-minütigen Flockungsphase beginnt. Die Berechnung von v_S erfolgt mit Gleichung (2.1), die auf Untersuchungen von Resch [1981] basiert. Der DWA-FA KA 5 [2005] fügt an, dass v_S bis zum Erreichen der Endschlammspiegelhöhe als linear angesetzt werden kann, sofern die Analysebestimmungen nach DIN 38414-10 [1981] eingehalten werden und das Vergleichsschlammvolumen kleiner als 600 ml/l bleibt.

$$v_S = \frac{650 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}}{TS_R \cdot ISV} \quad (2.1)$$

Absetzgeschwindigkeiten, die nach DIN 38414-10 [1981] in Einliter-Standzylindern ermittelt wurden, sind bei unverändertem Trockensubstanzgehalt nicht auf großtechnische SBR-Anlagen übertragbar [Keudel, 2002]. Je höher der Trockensubstanzgehalt des belebten Schlammes ist, desto geringer sind die anfänglichen Sinkgeschwindigkeiten und desto später wird der Kompressionspunkt erreicht [Stobbe, 1964]. Allerdings kann nach Keudel [2002] die Endschlammspiegelhöhe aus dem TS-korrigierten Schlammvolumen abgeschätzt werden.

Merkel [1971] ermittelte die Sinkgeschwindigkeit in Absetzversuchen in Glasstandzylindern. Sofern das Vergleichsschlammvolumen zwischen 100 und 480 ml/l liegt, gibt er für ihre Be-

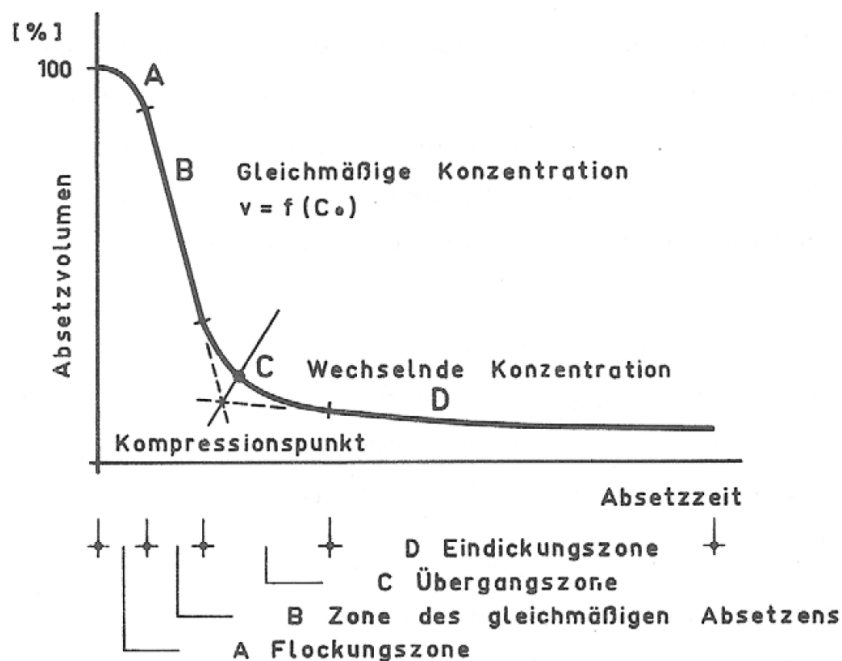


Abbildung 2.4: Absetzkurve des belebten Schlammes mit den Phasen des Absetzvorganges [Pflanz, 1966]

rechnung Gleichung (2.2) an.

$$v_S = \left(\frac{1000 - VSV_{30}}{840} \right)^{1,408} \quad (2.2)$$

In Gleichungen 2.1 und 2.2 bedeuten:

v_S	Sinkgeschwindigkeit in m/h
TS_R	Trockensubstanzgehalt im Reaktor bei Absetzbeginn in Kg/m^3
ISV	Schlammindex in l/Kg
VSV_{30}	Vergleichsschlammvolumen in ml/l

2.1.2 Bemessung von SBR-Anlagen

Die Abkopplung der diskontinuierlichen biologischen Reinigungsprozesse vom kontinuierlich zufließenden Abwasser bedingt, dass eine SBR-Anlage sowohl ausreichend biologisches Reaktionsvolumen als auch ausreichend hydraulisches Speichervolumen vorweisen muss [Schreff, 2009]. Die Bemessung von SBR-Anlagen ist ein iterativer Vorgang [Tschobanoglous u. a., 2004], deren Vorgehensweise im deutschen Regelwerk das ATV-M 210 [1997] beschreibt.

Bei der hydraulischen Bemessung muss sichergestellt werden, dass auch bei der ungünstigsten hydraulischen Situation (Maximalzufluss) für die zufließenden Abwassermengen ausreichend Beckenvolumina vorhanden sind [Bever u. a., 2002]. Hierfür empfiehlt das ATV-M 210 [1997] zunächst das Abwasser in einem Vorspeicher zu sammeln und dann stoßweise zu Beginn des Zyklus und ggf. während eines Zyklus in die Reaktoren einzuleiten.

Die biologische Bemessung basiert auf der Bemessung von Durchlaufanlagen, wobei die spezifischen Anforderungen des SBR-Verfahrens berücksichtigt werden müssen [Artan u. a., 2001]. Das biologische Schlammalter ist hierbei der wichtigste Bemessungsparameter [Bever u. a., 2002; Kayser, 2001; Morgenroth und Wilderer, 1998]. Dieses bestimmt bei Belebungsverfahren die Zusammensetzung der Biozönose und die damit verbundene Reinigungsleistung. Abbildung 2.5 zeigt die Abhängigkeit des Schlammalters von der anzustrebenden Reinigungsleistung. Das erforderliche Schlammalter sollte größer als die Generationszeit der Nitrifikanten sein [Kayser, 2001].

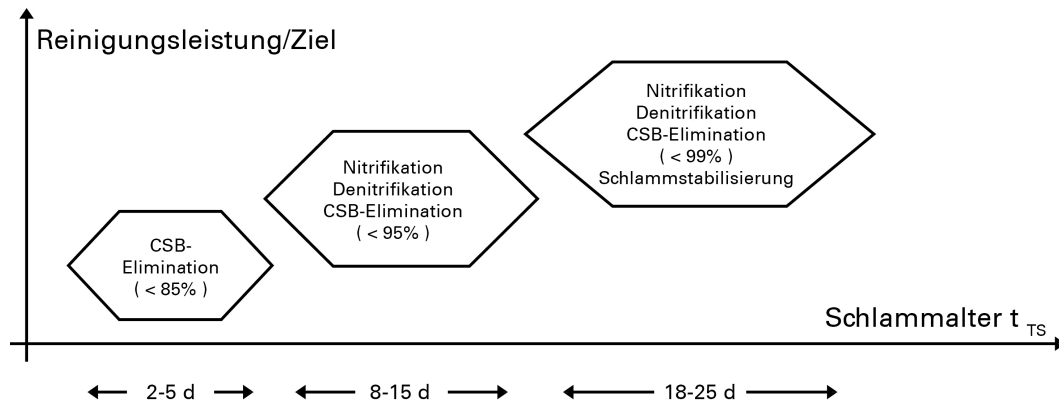


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Schlammalter und Reinigungsleistung in Belebungsanlagen, verändert nach Schreff [2009]

2.2 Substratabbau und Bakterienwachstum beim Batchverfahren

2.2.1 Stoffwechselprozesse

Mikroorganismen benötigen zur Erfüllung ihrer Lebensvorgänge ständig Energie. Sie gewinnen diese Energie im Stoffwechsel durch gezielte Umsetzung von Nährstoffen, die sie aus ihrer Umgebung, beispielsweise dem Substrat im Reaktor, aufnehmen. Beim Stoffwechsel unterscheidet man zwischen dem Energie- und dem Baustoffwechsel [Habeck-Tropfke und Habeck-Tropfke, 1992; Mudrack und Kunst, 1993; Röske und Uhlmann, 2005].

Während den Wachstumsphasen werden die aufgenommenen Nährstoffe in mehreren Enzymreaktionen in kleinere Bruchstücke gespalten und weiter zu einzelnen Zellbausteinen umgesetzt. Die Mikroorganismen können diese Zellbausteine anschließend zu neuem Zellmaterial synthetisieren (Wachstum). Die Enzymreaktionen liefern Energie (Energistoffwechsel), welche zum Teil für die Synthese von neuem Zellmaterial genutzt werden (Baustoffwechsel).

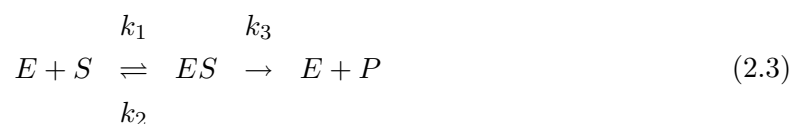
In den Ruhephasen findet wenig bis kein Wachstum statt. Die Mikroorganismen benötigen nur Energie zum Erhalt ihrer Lebensvorgänge. Dabei sind die Stoffwechselaktivitäten geringer; man spricht von Erhaltungsstoffwechsel.

Mikroorganismen haben vielfältige Nährstoffansprüche. Für die Abwasserreinigung bedeutsam sind die autotrophen und heterotrophen Ernährungsweisen. Autotrophe Mikroorganismen fixieren Kohlenstoff zur Synthese von Zellbausteinen aus anorganischen Kohlenstoffverbindungen, heterotrophe Organismen aus organischen Verbindungen.

2.2.2 Enzymreaktionen

Enzyme sind Katalysatoren, welche die Aktivierungsenergie der Stoffwechselreaktionen herabsetzen [Hartmann, 1983]. Sie steuern die Stoffumsetzung der Mikroorganismen und beschleunigen ihre Aktivität, ohne selbst dabei abgebaut werden. Enzyme bestehen aus komplex gebauten Eiweißkörpern.

Grundlage für die Beschreibung enzymatischer Reaktionen ist die Theorie nach Michaelis und Menten [1913]. Hierbei reagiert das Enzym (E) mit dem Substrat (S) zum Enzym-Substrat-Komplex (ES) von dem aus die Reaktion zum Produkt (P) stattfindet.



Die Reaktionen in Gleichung 2.3 gehorchen dem Massenwirkungsgesetz⁴. k_1 , k_2 und k_3 sind die Reaktionskonstanten. Beachtet man, dass zu jedem Zeitpunkt die Menge an freiem Enzym

⁴Das Massenwirkungsgesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen den Aktivitäten der Edukte und der Produkte einer chemischen Reaktion. Es gilt für jede Reaktion die reversibel ist und sich im chemischen Gleichgewichtszustand befindet. Der resultierende Quotient hat einen konstanten Wert, der nur durch Änderung der äußeren Bedingungen beeinflusst werden kann.

gleich der Differenz aus Enzymmenge zu Beginn der Reaktion (E) und der im Enzym-Substrat-Komplex (ES) gebundener Enzyme ist, gilt im Gleichgewichtsfall für die Reaktionsgeschwindigkeiten v_1 , v_2 und v_3 der Reaktionsgleichung (2.3) der folgende Zusammenhang:

$$\begin{aligned} v_1 &= v_2 + v_3 \\ [S] \cdot ([E] - [ES]) \cdot k_1 &= [ES] \cdot k_2 + [ES] \cdot k_3 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Durch Umformen erhält man Gleichung (2.5):

$$\frac{[S] \cdot [E]}{[ES]} - [S] = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_1} \equiv K_M \quad (2.5)$$

In Gleichungen (2.4) und (2.5) bedeuten:

v_1	Geschwindigkeit der Bildung von (ES)
v_2	Geschwindigkeit des Rückzerfalls von (ES) nach (E) + (S)
v_3	Geschwindigkeit des Zerfalls von (ES) in (E) + (P)
K_M	MICHAELIS-Konstante

Die Reaktion des Enzym-Substrat-Komplexes zum Produkt und das Freiwerden des Enzyms ist der geschwindigkeitslimitierende Schritt in der Reaktionskette nach Reaktionsgleichung (2.3) [Kreuzinger, 2005; Vodrážka, 1976]. Somit bestimmt v_3 die Geschwindigkeit (Umsetzung von Substrat im Zeitintervall) der Gesamtreaktion (2.3).

Die Geschwindigkeit v_3 ist umso größer, je mehr Enzyme in Enzym-Substrat-Komplexe gebunden sind. Sind alle Enzyme in Enzym-Substrat-Komplexen gebunden, ist v_3 maximal ($v_3 = v_{max}$). Die Konzentration freier Enzyme ist Null ($[E] - [ES] = 0$). Damit gilt für die Geschwindigkeitskonstante k_3 der Zusammenhang von Gleichung (2.6).

$$k_3 = \frac{v_3}{[ES]} = \frac{v_{max}}{[ES]} = \frac{v_{max}}{[E]} \quad (2.6)$$

Wird der Zusammenhang von Gleichung (2.6) in Gleichung (2.5) eingesetzt und nach [ES] aufgelöst, ergibt sich Gleichung (2.7), die als MICHAELIS-MENTEN-Gleichung bekannt ist. Sie beschreibt den Zusammenhang für die Geschwindigkeit des Enzymmodells in Abhängigkeit der Substratkonzentration, der maximalen Geschwindigkeit und der MICHAELIS-Konstante. Die Geschwindigkeit enzymkatalysierter Reaktionen hängt also von der jeweiligen Substratkonzentration ab, die damit auch das Gleichgewicht von gebundenem Enzym (ES) zu freiem Enzym (E) bestimmt [Hartmann, 1983].

$$v_3 = v_{max} \cdot \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad (2.7)$$

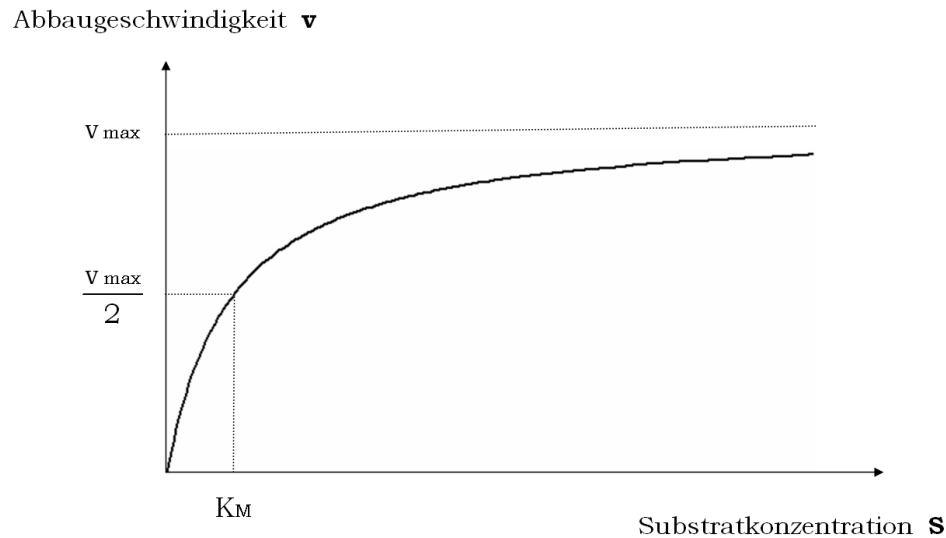


Abbildung 2.6: Graphische Darstellung der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung

2.2.3 Wachstumsrate von Mikroorganismen

Zahlreiche abiotische und biotische Faktoren beeinflussen den Bau- und Energiestoffwechsel von Organismen [Kreuzinger, 2005]. Die Substratversorgung ist hierbei zentraler Faktor. Wachstumsbegrenzend wirkt ein Substrat dann, wenn es für den Organismus unentbehrlich ist und in der Nährlösung zuerst verbraucht wird.

Monod [1942] beschreibt, in Abwandlung der Enzymkinetik nach Michaelis und Menten [1913], die Abhängigkeit der Wachstumsrate eines Organismus von der Konzentration eines wachstumsbegrenzenden Substrates.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \quad (2.8)$$

Die spezifische Wachstumsrate μ gibt an, wie viele Organismen pro Zeit im System vorhandener Organismen sich vermehren. Mit ihr lässt sich auch die Zunahme r_X der Biomasse der Organismen pro Zeiteinheit beschreiben. Mit $r_X = \mu \cdot X$ erhält man aus Gleichung (2.8):

$$r_X = \mu_{max} \cdot \frac{S \cdot X}{K_S + S} \quad (2.9)$$

In Gleichungen (2.8) und (2.9) bedeuten:

μ	Spezifische Wachstumsrate von Organismen in [1/d]
μ_{max}	Maximale Wachstumsrate von Organismen in [1/d]
S	Konzentration eines wachstumsbegrenzenden Substrats in [mg/l]
K_S	Saturationskonstante der Substratkonzentration bei $\mu = \frac{\mu_{max}}{2}$ in [mg/l]
r_X	Zunahme der Biomasse der Organismen pro Zeiteinheit in [mg/(l · d)]
	Es gilt $r_X = \frac{\partial X}{\partial t}$.
X	Aktive Biomasse der Organismen in [mg/l]

2.2.4 Zerfallsrate von Mikroorganismen

Mikroorganismen wachsen nicht nur, sie sterben auch ab oder dienen höheren Organismen, wie beispielsweise Einzellern als Nahrung. In beiden Fällen verringert sich die Anzahl der Mikroorganismen; Bever u. a. [1993, 2002] sprechen vom Zerfall der Mikroorganismen.

Für Braha und Groza [2006] und Härtel [1990] kann die Zerfallsrate b der Mikroorganismen deren Wachstumsrate und die Stoffumwandlung beeinflussen. Für die zu beobachtende Wachstumsrate μ_{beob} gilt Gleichung (2.10).

$$\mu_{beob} = \mu - b \quad (2.10)$$

2.2.5 Substratabbau durch Mikroorganismen

Mikroorganismen metabolisieren für ihren Energie- und Baustoffwechsel Substrat. Der Abbau von Substrat ist eng mit der Wachstumsrate der Mikroorganismen verbunden ($-\partial S/\partial t$). In vielen Fällen besteht zwischen beiden Prozessen ein einfacher stöchiometrischer Zusammenhang, so dass sich ein fester Ertragskoeffizient beschreiben lässt [Pirsing, 1996]. Der Ertragskoeffizient (engl. Yield) bezeichnet den Anteil des Substratverbrauches, welcher für den Zellaufbau der Biomasse der Mikroorganismen (Baustoffwechsel) verwendet wird [Härtel, 1990]. Es gilt:

$$Y = \frac{r_X}{r_S} \quad (2.11)$$

Durch den Zusammenhang von Gleichung (2.11) ist der Ertragskoeffizient eine Differentialgleichung, welche den Quotient zweier weiterer Differentialgleichungen darstellt.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= \mu_{max} \cdot \frac{S \cdot X}{(K_S + S)} - b \\ -\frac{\partial S}{\partial t} &= \mu_{max} \cdot \frac{S \cdot X}{(K_S + S) \cdot Y} \end{aligned} \right\} \frac{r_X}{r_S} = Y \quad (2.12)$$

Die geschlossene Lösung der Differentialgleichung (2.12) lautet:

$$X = X_0 + Y \cdot \left(1 - \frac{b}{\mu_{max}}\right) \cdot (S_0 - S) + \frac{Y \cdot b \cdot K_S}{\mu_{max}} \cdot \ln\left(\frac{S}{S_0}\right) \quad (2.13)$$

Wird die Zerfallsrate b vernachlässigt, vereinfacht sich Gleichung (2.13) zu Gleichung (2.14)

$$X = X_0 + Y \cdot (S_0 - S). \quad (2.14)$$

Die beim Substratabbau neu gebildete Biomasse beteiligt sich ihrerseits am Substratabbau und beschleunigt diesen. Die Abbaugeschwindigkeit $r_S = -\frac{\partial S}{\partial t}$ im Reaktor ergibt nach Integration über die Zeit den folgenden Ausdruck (2.15).

$$t = \int_{S_0}^{S_t} -\frac{1}{r_S} \partial S \quad (2.15)$$

Bei der biologischen Abwasserreinigung steht der Abbau von Substrat gegenüber der Produktion von Biomasse im Vordergrund. Braha und Groza [2006] vernachlässigen daher die Zerfallsrate und setzen den Substratabbau direkt proportional mit dem Biomassenzuwachs an. Unter Verwendung der Gleichung (2.14) lautet die geschlossene Lösung von Gleichung (2.15):

$$t = \frac{1}{\mu_{max}} \cdot \left(-\frac{Y \cdot K_S}{Y \cdot S_0 + X_0} \cdot \ln \frac{S}{S_0} + \left(1 + \frac{K_S \cdot Y}{Y \cdot S_0 + X_0} \right) \cdot \ln \left(\frac{Y \cdot (S_0 - S)}{X_0} + 1 \right) \right) \quad (2.16)$$

2.2.6 Konzentration der Biomasse für die Beschreibung des Substratabbaus

Mit Gleichung (2.16) lässt sich die erforderliche Dauer der Reaktion berechnen, bis, ausgehend von einer Konzentration S_0 , sich die Konzentration S einstellt. Setzt man wiederum diese Konzentration S in Gleichung (2.13) oder in Gleichung (2.14) ein, erhält man die zum Zeitpunkt t vorhandene Biomasse X .

Bei der biologischen Abwasserreinigung ist normalerweise in einem Batchreaktor die Konzentration an Biomasse X viel größer als die Anfangskonzentration S_0 an Substrat [Benfield und Randall, 1980; Tschobanoglous u. a., 2004]. Braha und Groza [2006] verwenden deshalb zur Beschreibung des Substratabbaus den Mittelwert \bar{X} aus der am Zyklusanfang und -ende bestimmten Biomassenkonzentration.

Unter Vernachlässigung des Anteils der abfiltrierbaren Stoffe geben Chudoba u. a. [1991] allgemein den Zusammenhang zwischen der Konzentration an Biomasse im Becken, der hydraulischen Aufenthaltszeit t_h und der Schlammverweilzeit Θ_X und ΔS (Differenz zwischen Zulauf und Ablaufkonzentration von Substrat) an.

$$X = Y \cdot \frac{\Theta_X}{t_h} \cdot \frac{\Delta S}{1 + b_X \cdot t_{TS}} \quad (2.17)$$

In Gleichung (2.17) bedeuten:

Θ_X	Schlammverweilzeit [d]
t_h	hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor (= V/Q) in [d]
ΔS	Differenz zwischen Zu- und Ablaufkonzentration des verbrauchten Substrates [mg/l]
b_X	Geschwindigkeitskonstante des Abbaus der Biomasse (= $-\frac{\delta X}{\delta t} \cdot \frac{1}{X} = -\frac{r_X}{X}$) in [1/d]

Werden die Variablen der rechten Seite in Gleichung (2.17) konstant gehalten, so bleibt auch die Konzentration an Biomasse konstant. Variieren die Variablen im Laufe eines Tages (was normal ist), bewegt sich auch die Biomassenkonzentration um einen bestimmten Wert.

2.2.7 Wachstumsphasen beim Batchverfahren

Nach Benfield und Randall [1980] und Einsele u. a. [1993] durchläuft das mikrobielle Wachstum beim Batchverfahren fünf charakteristische Phasen. Diese sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

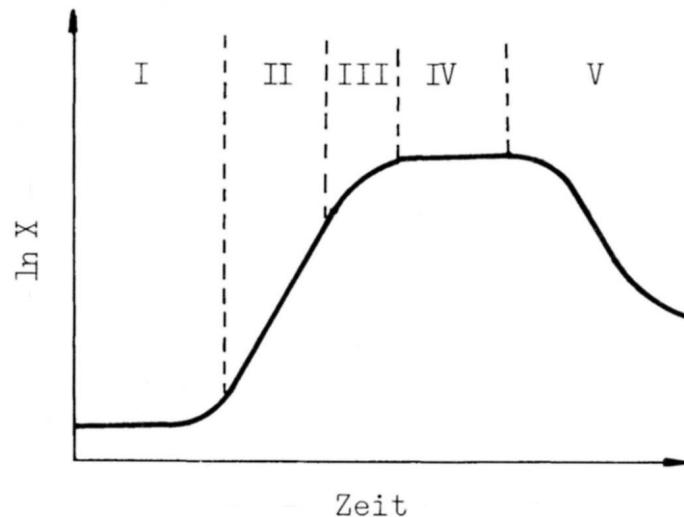


Abbildung 2.7: Phasen des mikrobiellen Wachstums im Batchreaktor als Logarithmus der Organismenanzahl (X) in Abhängigkeit der Zeit, verändert nach [Braha und Groza, 2006]

I: Adaptionsphase; II: Exponentielle Phase; III: Übergangsphase; IV: Stationäre Phase; V: Absterbephase

Nach der Adaptionsphase, in welcher keine Zunahme der Mikroorganismen stattfindet, folgt die exponentielle Phase in der die Zellzahl exponentiell zunimmt. Dieses Wachstum endet mehr oder weniger abrupt und geht nach einer Übergangsphase in die stationäre Phase über. Dort wird die maximale Organismenanzahl erreicht, welche in der Absterbephase wieder abnimmt. [Braha und Groza, 2006; Einsele u. a., 1993].

2.2.7.1 Adaptions- oder lag-Phase

Zu Beginn des Batchverfahrens (Füllen des SBR) wird den Mikroorganismen quasi frische Nährlösung (Substrat) zugeführt. Die Umgebung der Mikroorganismen ändert sich mehr oder weniger plötzlich, was unterschiedliche Folgen haben kann und die Dauer der Adaptionsphase beeinflusst. Die Dauer der Adaptionsphase hängt im Wesentlichen vom Alter der Mikroorganismen und dem Mechanismus der Enzyminduktion ab. [Braha und Groza, 2006; Einsele u. a., 1993]

Eine Veränderung der Konzentration des Nährstoffes (Substrat) kann zu einer verlängerten Adaptionsphase führen, falls die Konzentration des limitierenden Stoffes höher ist als zuvor. Denn dann müssen zunächst zusätzliche Enzymmengen synthetisiert werden [Gaudy und Gaudy, 1972]. Viele Enzyme benötigen zur Entfaltung ihrer Aktivität bestimmte Ionen (Aktivatoren) oder Moleküle (Vitamine, Cofaktoren). Diese Stoffe können im Allgemeinen die Zellmembran sehr gut passieren und diffundieren infolge des Zuführens von Abwasser durch die Zellumhüllung in das Abwasser [Braha und Groza, 2006]. Sie sind für den Stoffwechsel vorerst nicht verfügbar und müssen erst wieder synthetisiert werden.

Alte Mikroorganismen müssen sich zunächst durch Enzymsynthese auf die neuen Wachstums-

bedingungen einstellen. Junge, aktive Mikroorganismen ermöglichen dagegen eine relativ kurze Adaptionszeit [Bailey und Ollis, 1977]. Die Adaptionsphase endet wenn sich die Mikroorganismen an die neuen Bedingungen gewöhnt (adaptiert) haben.

2.2.7.2 Phase exponentiellen Wachstums (Exponentielle Phase)

In der exponentiellen Phase regulieren ausschließlich zellinterne Enzymaktivitäten das Wachstum der Mikroorganismen. Externe Faktoren wie die Substratkonzentration oder Reaktorparameter beeinflussen zwar die spezifische Wachstumsrate μ , haben darüberhinaus allerdings keinen Einfluss auf die Form der Wachstumskurve. [Braha und Groza, 2006]

Folglich kann allgemein das Wachstum von Mikroorganismen mit Gleichung (2.18) beschrieben werden.

$$r_X = \frac{\partial X}{\partial t} = \mu \cdot X \quad (2.18)$$

Nach Gleichung (2.18) folgt das Wachstum der Mikroorganismen dem Gesetz einer Reaktion 1. Ordnung, wenn Substrat in ausreichender Menge vorhanden ($S \gg K_S$) ist.

Sind die Mikroorganismen adaptiert, erreichen sie relativ rasch ihre maximale Wachstumsgeschwindigkeit die während der exponentiellen Phase konstant bleibt. μ steigt vom Anfangswert μ_0 ($\approx 0h^{-1}$) auf μ_{max} . Die maximale Wachstumsrate ist unter optimalen Bedingungen eine für jeden Organismus charakteristische Größe, die genetisch fixiert ist [Einsele u. a., 1993].

So lange das Wachstum der Mikroorganismen maximal und konstant ist ($\mu = \mu_{max} = \textit{konstant}$), lässt sich Gleichung (2.18) über die Zeit t integrieren und man erhält durch weiteres Umformen Gleichung (2.19).

$$X = X_0 \cdot e^{(\mu_{max} \cdot t)} \quad (2.19)$$

Die Biomasse der Mikroorganismen wächst also gemäß Gleichung (2.19) exponentiell mit der Zeit an, und zwar umso schneller, je größer μ_{max} ist.

2.2.7.3 Übergangsphase

In der Übergangsphase wechselt das Wachstum der Mikroorganismen vom exponentiellen in den stationären Zustand. Dieser Übergang kann durch unterschiedliche Faktoren ausgelöst werden. Entweder ist ein essentieller Bestandteil wie beispielsweise das Substrat aufgebraucht oder das Wachstum wird durch Substanzen, welche von den Mikroorganismen selbst gebildet werden, gehemmt (vgl. Abschnitt 2.7.2) [Einsele u. a., 1993].

Die Übergangsphase ist kurz, falls eine ausreichende Sauerstoffversorgung sichergestellt ist und das Wachstum nur durch eine einzige Substanz begrenzt wird. In diesem Falle wachsen die Mikroorganismen solange mit maximaler spezifischer Wachstumsrate, bis das limitierende Substrat in sehr geringer Konzentration vorliegt [Braha und Groza, 2006].

Mathematisch kann die spezifische Wachstumsrate während der Übergangsphase mit der auf Seite 11 genannten Gleichung (2.8) beschrieben werden.

2.2.7.4 Phase stationären Wachstums (Stationäre Phase)

In der stationären Phase hat die Zelldichte das Maximum erreicht und bleibt konstant. Die maximal mögliche Zelldichte ist eine charakteristische Größe. Sie kann, für den Fall dass keine Wachstumshemmung vorliegt, über den Ertragskoeffizienten (Ausbeutefaktor) aus der Anfangskonzentration an Substrat berechnet werden.

2.2.7.5 Absterbephase oder letale Phase

In der Absterbephase nimmt die Zelldichte ab weil Mikroorganismen sterben bzw. zerfallen. Das beginnt in der Regel nicht plötzlich. Bereits während der stationären Phase sterben Mikroorganismen ab, während andere noch wachsen. Tot sind Zellen dann, wenn sie sich irreversibel nicht mehr reproduzieren können [Einsele u. a., 1993].

2.3 Grundlagen zum Kohlensäuresystem

In diesem Unterkapitel werden die wasserchemischen Grundlagen und Begriffe zum Kohlensäuresystem erklärt und seine Mechanismen beschrieben.

2.3.1 pH-Wert

Der pH-Wert (*lat.*: pondus hydrogeni) ist als der negative, dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration einer Lösung definiert: $pH = -\lg[H_3O^+]$. Der pH-Wert für reines Wasser ist 7; saure Lösungen haben einen $pH < 7$; alkalische Lösungen einen $pH > 7$. [Meidenbauer, 1998]

Für die Berechnung eines Mittelwertes von mehreren pH-Messungen dürfen nicht die einzelnen pH-Messwerte gemittelt werden. Sie muss über die H_3O^+ -Ionenkonzentration erfolgen, wie Gleichung (2.20) angibt.

$$pH_m = -\lg \left[\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n c(H_3O^+)_i \right] \quad (2.20)$$

In Gleichung (2.20) bedeuten:

pH_m	pH-Mittelwert
n	Anzahl der pH-Messungen

2.3.2 Lösung von Gasen in Flüssigkeiten

An der Grenzfläche zwischen Gasen und Flüssigkeiten kommt es durch Diffusion zum Austausch von Gasmolekülen zwischen der Lösung und dem darüberliegenden Gasraum. Nach dem Gesetz von *Henry*⁵ ist der Austritt von Molekülen aus der Flüssigkeit in den Gasraum proportional zur Konzentration des Gases in der Lösung; der Eintritt von Molekülen in die Flüssigkeit ist proportional zum Partialdruck des Gases im Gasraum. Herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen beiden Diffusionsrichtungen, ist die sogenannte Sättigungskonzentration (des Gases in der Flüssigkeit) erreicht [Moore, 1972]. Diese ist proportional zum Partialdruck des Gases im Gasraum.

Besteht der Gasraum aus einem Gasgemisch, so ist nach dem Gesetz von *Dalton*⁶ die Sättigungskonzentration des i -ten Gases in der Flüssigkeit proportional zum Partialdruck des i -ten Gases im Gasgemisch. Dieser ist gleich dem Produkt aus dem Stoffmengenanteil x^7 des i -ten

⁵Das Gesetz von *Henry* wurde vom englischen Chemiker William Henry formuliert. Es beschreibt das Löslichkeitsverhalten von flüchtigen Gasen in Flüssigkeiten: *Die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit ist direkt proportional zum Partialdruck des entsprechenden Gases über der Flüssigkeit.* Die Proportionalität wird durch die *Henry*-Konstante ausgedrückt.

⁶John DALTON [Dalton, 1808] beschrieb 1808 das Gesetz der Partialdrücke, welches auch als *Dalton*-Gesetz bekannt ist: *Die Summe aller Partialdrücke p_i bei idealen Gasen ist gleich dem Gesamtdruck des Gasgemisches p_{gesamt} .*

⁷Der Stoffmengenanteil einer Komponente an einem Stoffgemisch ist die relative Anzahl der Teilchen (das können Atome, Moleküle oder Ionen sein) dieser Komponente an der Gesamtteilchenzahl des Stoffgemisches. Der Stoffmengenanteil wurde früher auch als Molenbruch bezeichnet.

Gases und dem Gesamtdruck des Gasgemisches.

$$p_{Gas\ i} = x_{Gas\ i} \cdot p_{Gasgemisch} \quad (2.21)$$

Die Sättigungskonzentration eines Gases aus einem Gasgemisch in einer Flüssigkeit kann mit Gleichung (2.22) beschrieben werden. Die Sättigungskonzentration ist demnach umso größer, je höher der Partialdruck und je höher die *Henry*-Konstante des Gases ist.

$$c(Gas\ i)_{aq} = K_{h,(Gas\ i)} \cdot p_{Gas\ i} \quad (2.22)$$

In Gleichungen (2.22) und (2.21) bedeuten:

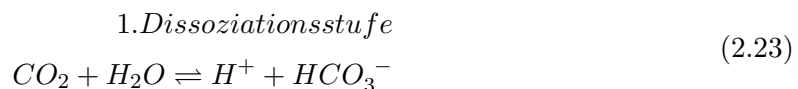
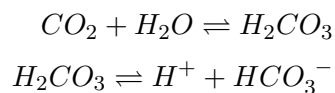
$p_{Gas\ i}$	Partialdruck des i -ten Gases im Gasgemisch in [hPa]
$x_{Gas\ i}$	Stoffmengenanteil des i -ten Gases
$c(Gas\ i)_{aq}$	Sättigungskonzentration des gelösten i -ten Gases in der Flüssigkeit in [mol/l]
$K_{h,(Gas\ i)}$	<i>Henry</i> -Konstante des i -ten Gases

Die Löslichkeit eines Gases ist von der Art des Gases, von der Temperatur und vom Partialdruck abhängig [Lüthje u. a., 1964]. Bei konstanter Temperatur steigt nach Gleichung (2.22) die Löslichkeit eines Gases proportional zu dessen Druck in der Gasphase an. Mit steigender Temperatur nimmt die *Henry*-Konstante für alle Gase ab. Im Wasser gelöste Feststoffe mindern die Gaslöslichkeit ebenso [Wikipedia, 2008c].

2.3.3 Die Dissoziation der Kohlensäure

Löst sich gasförmiges Kohlenstoffdioxid (CO_2) in Wasser, bildet sich Kohlensäure (H_2CO_3). Das Molekül der Kohlensäure besitzt zwei Hydroxylgruppen und zerfällt (dissoziiert) daher äußerst leicht [Holleman, 1942]. Nach der *Erlenmeyer*-Regel kann formal an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe sitzen [Blume, 2004].

Kohlensäure ist eine zweiprotonige Säure; sie gibt daher ihre Protonen in zwei Dissoziationsstufen an das Wasser ab. Nach Kolthoff [1921], Moore [1972], Sigg und Stumm [1996], Rohmann [1993] und Mutschmann und Stimmelmayer [1995] lauten die einzelnen Reaktionsgleichungen folgendermaßen:



Kohlenstoffdioxid löst sich so lange in Wasser, bis sich ein Gleichgewicht zwischen gelöstem CO_2 im Wasser und gasförmigem CO_2 der Luft bildet. Der Gehalt an CO_2 in der Atmosphäre beeinflusst die Konzentration im Wasser mit. Nach dem Gesetz von *Henry* ist die Konzentration

der gelösten Teilchen im Wasser proportional zur Teilchenkonzentration der Luft.

$$c(\text{CO}_2)_{aq} = K_{h,\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \quad (2.25)$$

Nach Helgeson [1967] ist bei 20°C $K_{h,\text{CO}_2} = 39,4 \frac{\text{mol}}{(\text{l} \cdot \text{hPa})}$ und bei 11°C $K_{h,\text{CO}_2} = 52,0 \frac{\text{mol}}{(\text{l} \cdot \text{hPa})}$. Die Berechnung kann in Abhängigkeit der Temperatur T_K in *Kelvin* erfolgen. Es gilt:

$$\lg(K_{h,\text{CO}_2}) = \frac{2385,73}{T_K} - 14,0184 + 0,01526 \cdot T_K \quad (2.26)$$

In Gleichungen (2.25) und (2.26) bedeuten:

$c(\text{CO}_2)_{aq}$	CO_2 -Konzentration im Wasser in $[\text{mol}/\text{l}]$
K_{h,CO_2}	Henry-Konstante für Kohlenstoffdioxid in $[\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{hPa})]$
ρ_{CO_2}	Partialdruck von CO_2 in $[\text{hPa}]$

Gelöstes CO_2 bleibt im Wesentlichen unverändert im Wasser. Nur etwa 1/700stel beträgt der Anteil an Kohlensäure (H_2CO_3), der mit dem Kohlenstoffdioxid (CO_2) im Gleichgewicht steht [Höll, 2002]. Deshalb wird das beim Abbau organischer Substanzen gebildete Kohlenstoffdioxid durch das Belüften mit Luftsauerstoff größtenteils wieder entfernt.

2.3.3.1 Die Dissoziationskonstante K_{CO_2}

Die Gleichgewichtskonstante K_{CO_2} der 1. Dissoziationsstufe (Gleichung (2.23)) beschreibt das Verhältnis von Produkten und Edukten.

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)} \quad (2.27)$$

Ähnlich wie beim pH-Wert wird häufig auch K_{CO_2} in ihrer negativ dekadischen Form als pK_{CO_2} benutzt.

$$\begin{aligned} K_{\text{CO}_2} &= 10^{-pK_{\text{CO}_2}} \\ pK_{\text{CO}_2} &= -\lg(K_{\text{CO}_2}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Kennt man also die Konzentration der Hydrogenkarbonationen (HCO_3^-), die Konzentration des im Wasser gelösten Kohlenstoffdioxids (CO_2) und die Dissoziationskonstante K_{CO_2} , kann man den pH-Wert mit der *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* (2.29) abschätzen.

$$\text{pH} = pK_{\text{CO}_2} + \lg\left(\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)}\right) \quad (2.29)$$

Der vorhandene pH-Wert bestimmt entscheidend die Lage der Reaktionsgleichgewichte [Rohmann, 1993]. Beispielsweise verschiebt eine Erniedrigung des pH-Wertes beide Gleichgewichte hin zur „linken Seite“ der Reaktionen.

In Abbildung 2.8 sind die drei „Kohlensäureformen“ in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Bei pH-Werten über 11 liegen praktisch nur Karbonationen vor; unter pH 5 ist fast nur Kohlenstoffdioxid vorhanden. Um pH 10,4 die Konzentration von Hydrogenkarbonat- und Karbonationen gleich, um pH 6,4 die von Hydrogenkarbonationen und Kohlenstoffdioxid.

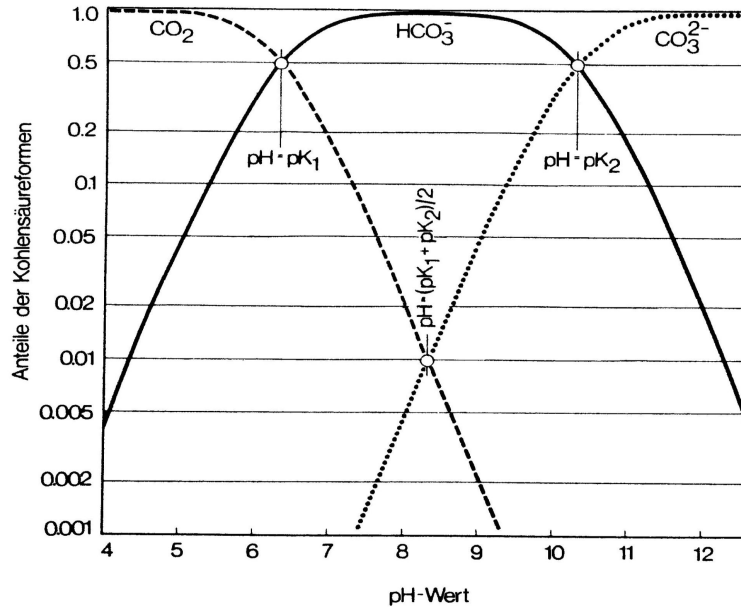


Abbildung 2.8: Anteile der Kohlensäureformen CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} an ihrer Konzentrationssumme in Abhängigkeit des pH-Wertes nach Rohmann [1993] (Berechnet für $25^\circ C$ und einer Ionenstärke von $0 \text{ mol}/m^3$)

2.3.3.2 Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von Temperatur und Ionenstärke

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionsgleichungen der Dissoziationsstufen der Kohlensäure und auch die der Calcitsättigung sind von der Temperatur und der Ionenstärke des Wassers abhängig. DIN 38404-10 [1995] beispielsweise gibt die Zahlenwerte der Gleichgewichtskonstanten bei einer Bezugstemperatur T_B von $25^\circ C$ und einer Bezugsionenstärke von $0 \text{ mol}/l$ an. Weichen in einem betrachteten System Temperatur und Ionenstärke von diesen Bezugsbedingungen ab, so müssen folglich die Zahlenwerte der Gleichgewichtskonstanten korrigiert werden.

Allgemein kann die Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstanten durch Integration der *Van't-Hoff-Gleichung*⁸ beschrieben werden. Anhand dieser Gleichung kann der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K bei einer Temperatur $T \neq T_B$ aus dem Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K_0 bei der Bezugstemperatur T_B berechnet werden. DIN 38404-10 [1995] nennt hierfür Gleichung (2.30).

$$\lg(K) = \lg(K_0) + A \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_K} \right) + B \cdot \left(\ln\left(\frac{T_K}{T_B}\right) + \frac{T_B}{T_K} - 1 \right) \quad (2.30)$$

In Gleichung (2.30) bedeuten:

$\lg(K)$ Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten bei der Temperatur T und einer Ionenstärke von $0 \text{ mol}/l$.

$\lg(K_0)$ Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten

⁸Das Van't Hoff'sche Gesetz wurden von Jacobus Henricus van't Hoff begründet. Es beschreibt in der chemischen Thermodynamik den Zusammenhang zwischen der Lage des Gleichgewichts einer chemischen Reaktion und der Temperatur.

- bei der Bezugstemperatur T_B
- T_K Temperatur in Kelvin ($T_K = T + 273,15$)
- T_B Bezugstemperatur 298,15 K (25°C)
- A und B Konstanten mit der Dimension 1

Weicht zudem die Ionenstärke im System von der Bezugsionenstärke ab, so muss der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K aus Gleichung (2.30) nach Gleichung (2.31) korrigiert werden [DIN 38404-10, 1995].

$$\lg(K') = \lg(K) + Sz^2 \cdot \lg(f_1) \tag{2.31}$$

$\lg(f_1)$ bezeichnet den dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes des Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen, welcher nach Gleichung (2.32) in Abhängigkeit der Ionenstärke bestimmt wird [DIN 38404-10, 1995].

$$\lg(f_1) = -\frac{0,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{I}} \tag{2.32}$$

Die Ionenstärke ist ein Maß für den Gesamtgehalt an Ionen im Wasser. Liegt keine vollständige Wasseranalyse vor, kann sie aus der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers bei 25°C (χ_{25} in mS/m) abgeschätzt werden [Grombach u. a., 2000]. DIN 38404-10 [1995] schlägt hierfür Gleichung (2.33) vor.

$$I = \frac{\chi_{25}}{6200 \frac{mS \cdot l}{m \cdot mol}} \tag{2.33}$$

In Gleichungen (2.31), (2.32) und (2.33) bedeuten:

- $\lg(K')$ Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten bei der Ionenstärke $I \neq 0 mol/l$
- Sz^2 Summe der Ladungsquadrate der an der Reaktion beteiligten Spezies⁹
- $\lg(f_1)$ Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes des Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen
- I Ionenstärke des Wassers in $[mol/l]$
- χ_{25} Elektrische Leitfähigkeit des Wassers bei 25°C in $[mS/m]$

In Tabelle 2.1 sind die Konstanten in Abhängigkeit der jeweiligen Reaktionsgleichung welche zur Berechnung der Calcitsättigung nach dem Verfahren DIN 38404 - C 10-R 3 [DIN 38404-10, 1995] zu berücksichtigen sind, dargestellt.

Tabelle 2.1: Reaktionen und Konstanten, die zur Berechnung der Calcitsättigung nach dem Verfahren DIN 38404 - C 10-R 3 zu berücksichtigen sind

Zeile	Reaktion	Zeichen	$\lg(K_0)$	A	B	Sz^2
1	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	K_W	-13,996	2954	-10,4	0
2	$CO_2 \cdot aq \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	K_{CO_2}	-6,356	483,2	-17,2	+1
3	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	K_2	-10,329	780,9	-15,1	+3
4	$CaHCO_3^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$	K_3	-1,212	-415,2	0	+4
5	$CaCO_{3,s} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	K_C	-8,481	-522,3	-14,1	+8

2.3.3.3 Der pK_{CO_2} -Wert

Die Dissoziationskonstante pK_{CO_2} hängt vom Druck, der Temperatur und der Ionenstärke ab. Für Normaldruck und einer Temperatur von 20°C gibt Teichgräber [1988] den Zahlenwert von pK_{CO_2} mit 6,394 an. Bei einer Wassertemperatur von 25°C und einer Ionenstärke von 0 mol/l nennt DIN 38404-10 [1995] hierfür 6,356.

Zur Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur empfahl Helgeson [1967] für die Berechnung des pK_{CO_2} -wertes die Gleichung (2.34). In dieser muss die Temperatur in *Kelvin* eingesetzt werden.

$$pK_{CO_2} = \frac{3404,7}{T_K} - 14,8435 + 0,03276 \cdot T_K \quad (2.34)$$

Sontheimer u. a. [1980] benutzt für die Temperaturkompensation Gleichung (2.35) von Shedlovsky und MacInnes [1935]. Sie gilt im Temperaturbereich zwischen 0°C und 38°C.

$$pK_{CO_2} = \frac{17052}{T_K} + 215,21 \cdot \lg(T_K) - 0,12675 \cdot T_K - 545,560 \quad (2.35)$$

Die Gleichungen (2.34) und (2.35) gelten für reine Lösungen, wie beispielsweise destilliertes Wasser. Im Trinkwasser und im Abwasser beeinflussen zudem andere Ionen die Dissoziationskonstante pK_{CO_2} . Dieser Einfluss wird durch die Berücksichtigung der Ionenstärke rechnerisch erfasst.

Die Umrechnung auf eine von T_B abweichender Temperatur bzw. einer Ionenstärke $I \neq 0 \text{ mol/l}$ erfolgt nach Gleichung (2.36). Die Bestimmung des Summanden $\lg(f_1)$ kann nach Gleichung (2.32) und Gleichung (2.33) erfolgen.

$$pK_{CO_2} = 6,356 - 483,2 \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_K} \right) + 17,2 \cdot \left(\ln\left(\frac{T_K}{T_B}\right) + \frac{T_B}{T_K} - 1 \right) + \lg(f_1) \quad (2.36)$$

2.3.3.4 Der m-Wert

Entsprechend der Elektroneutralitätsbedingungen muss die Ladungsbilanz der im Wasser bzw. Abwasser enthaltenen Ionen ausgeglichen sein, d.h. die Anzahl positiver Ladungen muss der Anzahl negativer Ladungen entsprechen. Wird diese Ladungsbilanz in der Art umgeordnet, dass auf einer Gleichungsseite alle Ionenkonzentrationen stehen, welche mit der Dissoziation des Wasser und der Kohlensäure zusammenhängen, erhält man die Konzentrationssumme, die als m-Wert (Umschlagpunkt von Methylorange) bezeichnet wird [Rohmann, 1993].

$$m = c(HCO_3^-) + 2 \cdot c(CO_3^{2-}) + c(OH^-) - c(H^+) \quad (2.37)$$

Unter der Bedingung, dass weder eine Auflösung noch eine Ausfällung von Calciumkarbonat stattfindet, ist der m-Wert sowohl von der Ionenstärke als auch von der Temperatur unabhängig [Rohmann, 1993].

2.3.3.5 Der p-Wert

Stoffbilanzen quantifizieren die Anzahl bestimmter Teilchen in Verbindungen [Eisner u. a., 1992]. Im Kohlensäuresystem ist vor allem die Stoffbilanz der Kohlenstoffatome (Anorganische Kohlenstoffsumme) bedeutsam. Für die Kohlensäureformen CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} gibt Gleichung (2.38) diese an.

$$c(C) = c(CO_2) + c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-}) \quad (2.38)$$

Aus der Differenz der Ladungsbilanz nach Gleichung (2.37) und der Stoffbilanz nach Gleichung (2.38) resultiert die Stoffkonzentrationssumme, welche als p-Wert (Umschlagpunkt von Phenolphthalein) bezeichnet wird [Rohmann, 1993].

$$p = m - c(C) = c(CO_3^{2-}) + c(OH^-) - c(H^+) - c(CO_2) \quad (2.39)$$

2.3.4 Bestimmung und Definition der Säure- und Basekapazität

Die Säurekapazität eines Wassers gibt nach DIN 38409-7 [2004] an, welche Menge einer Säure diesem zugesetzt werden muss, um einen bestimmten pH-Wert zu erreichen; entsprechend gibt die Basekapazität die Menge einer Lauge an. Andere Namen für die Säurekapazität sind Alkalinität, Säureverbrauch oder Karbonathärte.

DIN 38409-7 [2004] beschreibt ihre Bestimmungsverfahren. Danach wird die Säurekapazität ($K_{S\ 4,3}$) durch Titration mit Salzsäure ($c(HCl) = 0,1\text{mol/l}$) bis zum Erreichen von pH 4,3 bestimmt. Entsprechend erfolgt die Bestimmung der Basekapazität ($K_{B\ 8,2}$) durch Titration mit Natronlauge ($c(NaOH) = 0,1\text{mol/l}$) bis pH 8,2.

Die pH-Werte pH 4,3 und pH 8,2 sind charakteristische Werte für das Puffersystem der Kohlensäure. Wie Abbildung 2.8 auf Seite 20 zeigt, liegt bei pH 4,3 die Kohlensäure ausschließlich als CO_2 und bei pH 8,2 nur als HCO_3^- vor.

Im Zusammenhang mit dem Kohlensäuresystem werden CO_2 und HCO_3^- üblicherweise mit der Einheit mol/m^3 angegeben. Die Umrechnung in mg/l geschieht über die jeweilige molare Masse. Es gilt der Zusammenhang (2.40).

$$\begin{aligned} 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} CO_2 &= 46 \frac{\text{mg}}{\text{l}} CO_2 \\ 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} HCO_3^- &= 61 \frac{\text{mg}}{\text{l}} HCO_3^- \end{aligned} \quad (2.40)$$

2.3.4.1 Berechnung der Säure- und der Basekapazität

Gibt man einem Wasser mit einem Ausgangs-pH-Wert (pH_A) zwischen pH 5 und pH 8 Säure zu bis sich pH 4,3 einstellt, wird nach Gleichung (2.23) für jedes in Kohlenstoffdioxid umgewandelte Hydrogenkarbonat ein Proton benötigt. Wird das sich bildende Kohlenstoffdioxid weitgehend entfernt, verlagert sich das Gleichgewicht der ersten Dissoziationsstufe praktisch

völlig auf die Seite des CO_2 , was bedeutet, dass durch die Säurezugabe praktisch alle vorhandenen Hydrogenkarbonationen umgesetzt wurden. Zusätzlich wird eine gewisse Hydroniumionenmenge benötigt um den pH-Wert auf pH 4,3 zu verringern. Die dem Wasser zugeführte Konzentration an Hydroniumionen entspricht folglich der Konzentration an Hydrogenkarbonationen und der bei pH 4,3 vorhandenen Hydroniumionenmenge abzüglich der ursprünglich bei pH_A vorhandenen Hydroniumionenmenge:

$$K_{S\ 4,3} = c(HCO_3^{3-}) + c(H_{pH\ 4,3}^+) - c(H_{pH\ A}^+)$$

Liegt der Ausgangs-pH-Wert (pH_A) zwischen pH 5 und pH 8, kann die Konzentration $c(H_{pH\ A}^+)$ gegenüber $c(H_{pH\ 4,3}^+)$ vernachlässigt werden. Es gilt somit, unter Vernachlässigung des geringeren Ionenstärkeinflusses, für die Säurekapazität $K_{S\ 4,3} = c(HCO_3^{3-}) + 10^{-4,3} mol/l = c(HCO_3^{3-}) + 0,05 mmol/l$.

Rohmann [1993] vernachlässigt den Einfluss der Komplexierungsreaktionen, schließt jedes andere Puffersystem als das der Kohlensäure im Wasser aus, und errechnet die Säurekapazität direkt aus der Hydrogenkarbonationenkonzentration.

Liegt der pH-Wert des Wassers zwischen $pH\ 4,3$ und $pH\ 8,2$ gilt zur Berechnung der Säure- und Basekapazität Gleichung (2.41):

$$\begin{aligned} K_{S\ 4,3} &\approx m = c(HCO_3^-) + 0,05 mol/m^3 \\ K_{B\ 8,2} &\approx -p = c(CO_2) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Liegt der pH-Wert des Wassers über $pH\ 8,2$ gilt zur Berechnung der Säure- und Basekapazität Gleichung (2.42):

$$\begin{aligned} K_{S\ 4,3} &= c(HCO_3^-) + 2 \cdot c(CO_3^{2-}) + 0,05 mol/m^3 \\ K_{B\ 8,2} &= c(CO_3^{2-}) \end{aligned} \quad (2.42)$$

2.3.5 Die Pufferungsintensität

Unter Pufferung versteht man das pH-Wert-Verhalten eines Wassers bei Zugabe einer Säure oder Lauge. Je nach den im Wasser enthaltenen Puffersubstanzen kann die Zugabe einer Säure oder einer Lauge unterschiedliche Änderungen des pH-Wertes des Wassers bewirken [Mutschmann und Stimmelmayer, 1995]. Bei Wasser im pH-Wertbereich zwischen pH 4,3 und pH 8,2 ist die Absenkung des pH-Wertes nicht proportional mit der Zugabe von Säure; unterschiedliche Mengen an zugesetzten Hydronium- bzw. Hydroxidionen werden „abgepuffert“ bevor eine Änderung des pH-Wertes auftritt. Es wirkt das Puffersystem der Kohlensäure (vgl. Gleichungen (2.23) und (2.24)); die Konzentration der Säurekapazität ist ein Maß für dieses Puffersystem [Wecker und Weber, 2007]. Hydrogenkarbonatarme Wasser reagieren bei Säurezugabe mit einer größeren Abnahme des pH-Wertes gegenüber Wasser mit hohem Gehalt an Hydrogenkarbonationen.

Die Pufferungsintensität (PI) gibt den funktionellen Zusammenhang zwischen den zugesetzten

Säuren- bzw. Basenmengen und der Änderung des pH-Wertes wieder; sie bezeichnet die Steigung der Titrationskurve [Mutschmann und Stimmelmayer, 1995]; sie ist also eine differentielle Größe und berechnet sich nach Gleichung (2.43) aus der Änderung des m-Wertes und der Änderung des pH-Wertes.

$$PI = \frac{\partial m}{\partial pH} \quad (2.43)$$

Für Wasser, deren pH-Wert zwischen pH 4,3 und pH 8,2 liegt, kann die Pufferungsintensität näherungsweise mit Gleichung (2.44) berechnet werden [Krause und Herb, 2003; Mutschmann und Stimmelmayer, 1995]:

$$PI = 2,3 \cdot \frac{(K_{S\ 4,3} - 0,05) \cdot K_{B\ 8,2}}{K_{S\ 4,3} - 0,05 + K_{B\ 8,2}} = 2,3 \cdot \frac{p \cdot m}{p - m} \quad (2.44)$$

Die Pufferungsintensität eines calcitgesättigten Wassers bei pH 4,3 und pH 8,2 ist vergleichsweise gering. Die Maxima der Pufferungsintensität liegen bei pH 6,4 und pH 10,4.

2.3.6 Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist das chemische Gleichgewicht der Anionen der Kohlensäure, dem Kohlenstoffdioxid und dem Kalziumkarbonat.

Der pH-Wert eines Wassers hängt entscheidend vom Gehalt an Erdalkaliumionen (Ca^{2+} , Mg^{2+}), der Menge an gelöstem Kohlenstoffdioxid (CO_2) und den Anionen der Kohlensäure (HCO_3^- , CO_3^{2-}) ab [Krause, 2004]. Diese Zusammenhänge werden unter dem Begriff Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht zusammengefasst. Es ist das bedeutendste Puffersystem im aquatischen Milieu [Kopp u. a., 2006a,b; Nowak, 1996; Saure und Weber, 2005; Teichgräber, 1988, 1991].

2.3.6.1 Die Härte des Wassers

Die Härte des Wassers bestimmt sich aus dem Gehalt der im Wasser gelösten Erdalkaliumionen (Ca^{2+}), Magnesiumionen (Mg^{2+}), Bariumionen (Ba^{2+}) und Strontiumionen (Sr^{2+}) [Mutschmann und Stimmelmayer, 1995]. Da die Barium- und Strontiumionen selten auftreten, können sie nach DIN 38409-7 [2004] in der Regel zur Bestimmung der Härte vernachlässigt werden.

Früher wurden häufig die Begriffe „Karbonathärte“ und „Deutsche Härte“ verwendet. Die Karbonathärte bezeichnet den Anteil an Erdalkaliumionen, welche denen im Wasser gelösten Anionen der Kohlensäure äquivalent sind [Mutschmann und Stimmelmayer, 1995]. Die Umrechnung der Säurekapazität in °dH erfolgt durch Multiplikation mit dem Faktor 2,8.

2.3.6.2 Der Sättigungsindex SI

Der Sättigungsindex (SI) ist ein Maß für die Kalksättigung eines Wassers; er beschreibt die Größe der Tendenz zur Kalklösung bzw. zur Kalkabscheidung [Sontheimer u. a., 1980]. Zur

Bestimmung des Sättigungsindex macht man sich die Eigenschaft des Wassers zu Nutze, dass, wenn es sich im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht befindet, bei gegebenen Konzentrationen an Kalzium- und Hydrogenkarbonationen einen bestimmten pH-Wert (pH_G) annimmt [Krause, 2004]. Der Sättigungsindex ist die pH-Wert-Differenz zwischen dem tatsächlichen pH-Wert des Wassers (pH) und dem rechnerischen Gleichgewichts-pH-Wert.

$$SI = pH - pH_G \quad (2.45)$$

Ist SI nach Gleichung (2.45) positiv, so ist das Wasser kalkabscheidend; ist SI negativ, so ist es kalklösend. Nur wenn $SI = 0$, also der tatsächliche pH-Wert dem Gleichgewichts-pH-Wert entspricht, so befindet sich das Wasser im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht. Dieser Zustand ist für Sontheimer u. a. [1980] in der Praxis nie „ganz genau“ erfüllt.

Die Berechnung des Gleichgewichts-pH-Wertes geht auf die Untersuchungen von Strohecker u. a. [1936] und Langelier [1936] zurück und ist in DIN 38404-10 [1995] als ein mögliches Verfahren zur Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers beschrieben.

2.3.6.3 Bestimmung des Sättigungs-pH-Wertes nach Strohecker und Langlier

Die Berechnung des Gleichgewichts-pH-Wertes nach Strohecker und Langlier ist in DIN 38404-10 [1995] als ein mögliches Verfahren zur Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers beschrieben. Anzumerken ist dabei, dass pH_G eine reine Rechengröße ist und nicht durch irgendeine Analysemethode bestimmbar.

Bei einer Bezugstemperatur von $T_B = 25^\circ\text{C}$ ist pH_G nach Gleichung (2.46) bestimmbar.

$$pH_G = L_1 + L_2 + L_3 + L_4 \quad (2.46)$$

L_1 ist ein Zahlenwert, welcher von der Ionenstärke abhängt und nach Gleichung (2.47) zu bestimmen ist. Der darin verwendete Aktivitätskoeffizient für einwertige Ionen $lg(f_1)$ kann entsprechend Gleichung (2.32) und die Ionenstärke entsprechend Gleichung (2.33) berechnet werden.

$$L_1 = -5 \cdot lg(f_1) = \frac{2,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{I}} \quad (2.47)$$

L_2 ist ein temperaturabhängiger Zahlenwert. Er ist der dekadische Logarithmus des Quotienten vom Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K_C und vom Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K_2 .

$$L_2 = lg\left(\frac{K_C}{K_2}\right) = lg(K_C) - lg(K_2) \quad (2.48)$$

Gemäß Tabelle 2.1 (Seite 21) bezeichnet K_C das Löslichkeitsprodukt von $CaCO_{3,s}$ aus Zeile 5 und K_2 den Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion aus Zeile 3. Unter Verwendung der ebenfalls in Tabelle 2.1 aufgeführten Konstanten A, B und $lg(K_0)$ kann L_2 nach

Gleichung (2.48) berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 L_2 &= -8,481 - 522,3 \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_K} \right) - 14,1 \cdot \left(\ln\left(\frac{T_K}{T_B}\right) + \frac{T_B}{T_K} - 1 \right) - \\
 &(-10,329) - 780,9 \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_K} \right) - (-15,1) \cdot \left(\ln\left(\frac{T_K}{T_B}\right) + \frac{T_B}{T_K} - 1 \right) \\
 &= 0,848 - 1303,2 \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_K} \right) + \ln\left(\frac{T_K}{T_B}\right) + \frac{T_B}{T_K}
 \end{aligned} \quad (2.49)$$

L_3 ist der negativ dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Hydrogenkarbonatkonzentration in mol/l , die aus der Säurekapazität bis $pH_{4,3}$ bestimmt wurde. Hierfür gilt:

$$L_3 = -lg(c(HCO_3^-)) \quad (2.50)$$

L_4 ist der negativ dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Kalziumionenkonzentration in mol/l . Hierfür gilt:

$$L_4 = -lg(c(Ca^{2+})) \quad (2.51)$$

2.3.6.4 Graphische Darstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes

In der internationalen Literatur überwiegen die Darstellungen welche den pH-Wert als Leitparameter der Wasserchemie verwenden. Dabei wird wie in Abbildung 2.10 die Säurekapazität und die Kalziumkonzentration zu einer Größe ($lg(K_{S4,3}, c(Ca))$) für die Einteilung der Abszisse zusammengefasst über der der pH-Wert als Ordinate aufgetragen ist. Diese Darstellung ermöglicht die unmittelbare Bestimmung des pH-Wertes der Calcitsättigung durch Entfernung von Kohlenstoffdioxid [Höll, 2002].

In Deutschland überwiegt die CO_2 -Darstellung. In dieser werden diejenigen Wertepaare mit Äquivalenzdifferenz (ED) zusammengefasst: $ED = m - 2 \cdot c(Ca)$. Die Äquivalenzdifferenz kann in der Praxis Werte zwischen +3 und -10 annehmen und ändert sich nicht bei Auflösung oder Fällung von Calcit [Höll, 2002].

Tillmans und Heublein [1912] ermittelten, unter der Bedingung $m = 2 \cdot c(Ca^{2+})$ mit $m \approx c(HCO_3^-)$ und $p \approx -c(CO_2)$ den Zusammenhang des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes experimentell und stellten ihn erstmals graphisch dar. Diese graphische Darstellung ist als „Tillmans-Kurve“ bekannt und in Abbildung 2.9 dargestellt. Alle Punkte der Calcitsättigung mit gleicher Äquivalenzdifferenz besitzen dasselbe Lösungsverhalten und bilden demzufolge eine Isolyte (Linie gleichen Lösungsverhaltens).

2.3.6.5 Formen, Einfluss und Veränderung des Kohlenstoffdioxids

Bei der Betrachtung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes ist die Menge des im Wasser gelösten Kohlenstoffdioxids entscheidend. Üblicherweise unterscheidet man zwischen freiem, zugehörigem, überschüssigem und aggressivem Kohlenstoffdioxid (vgl. Abbildung 2.11). Das freie Kohlenstoffdioxid ist die Konzentration an gelöstem CO_2 im Wasser. Das zugehörige

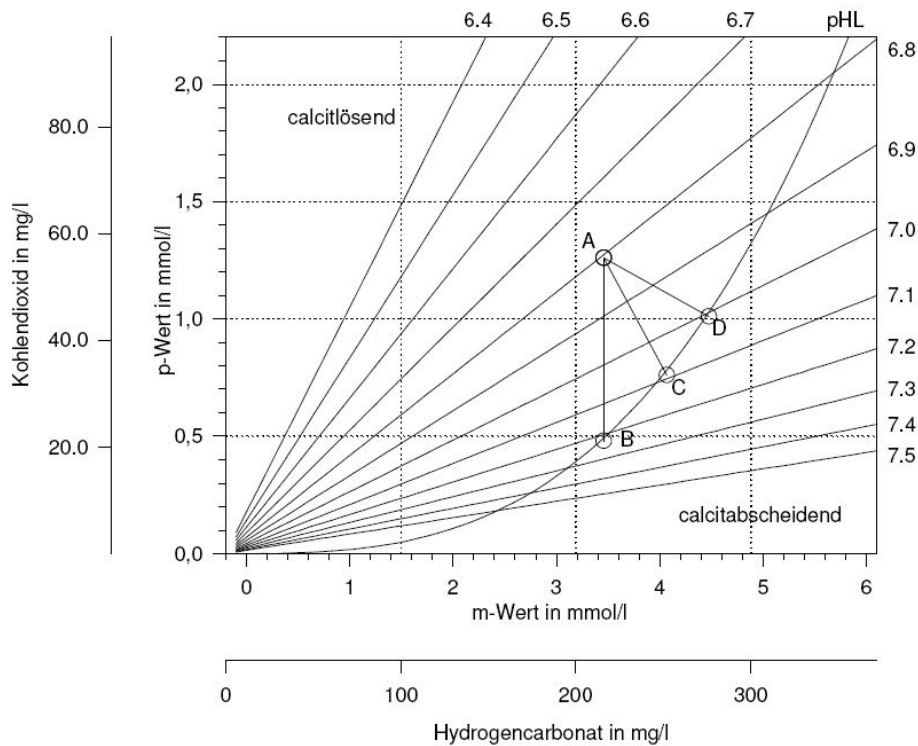


Abbildung 2.9: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht für $m = 2 \cdot c(\text{Ca}^{2+})$ bei einer Temperatur von 25°C und einer Ionenstärke von 0 mol/m^3 nach Krause [2004]
(In der ursprünglichen Tillmans-Kurve wurde die CO_2 -Konzentration über der Karbonathärte in $[\text{d}]$ aufgetragen.)

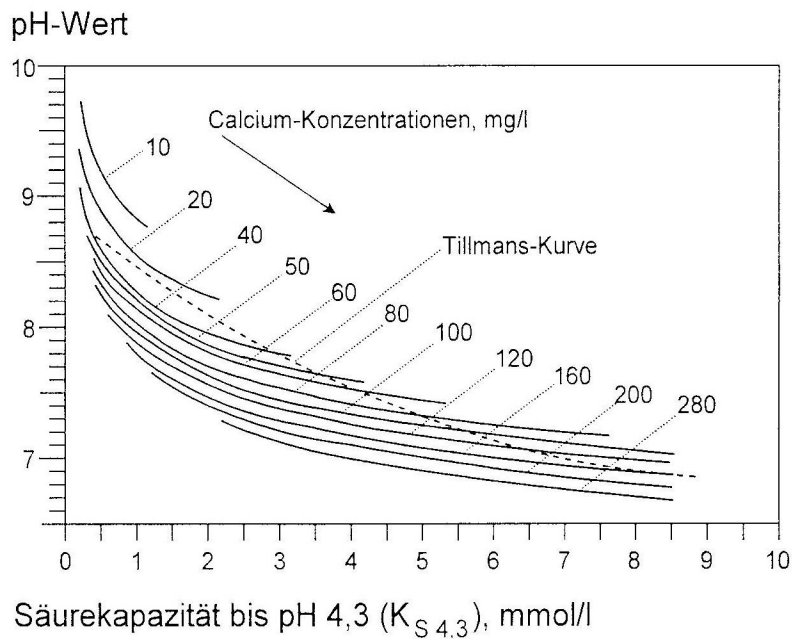


Abbildung 2.10: Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit von der Säurekapazität bis pH 4,3 und der Kalziumkonzentration [Kölle, 2001]

freie Kohlenstoffdioxid ist die Konzentration an CO_2 , welches für die Einstellung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts erforderlich ist. Das überschüssige freie Kohlenstoffdioxid ist die Konzentration an CO_2 welches zum Einstellen des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes entfernt werden muss [Kölle, 2001]. Dieses wirkt kalkangreifend.

Die Konzentration freier Kohlensäure bestimmt neben der Temperatur in starkem Maße die Löslichkeit von Calciumkarbonat. Anders ausgedrückt ist zur Lösung einer bestimmten Menge an Kalziumkarbonat eine bestimmte Menge an zugehörigem Kohlenstoffdioxid erforderlich, welche zum einen mit zunehmender Konzentration an Hydrogenkarbonationen und zum anderen mit steigender Temperatur zunehmen muss.

Die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid nimmt mit zunehmendem Wasserdruck und abnehmender Wassertemperatur zu. Sie erhöht sich beispielsweise um 30 % bei einem Temperaturrückgang von $15^\circ C$ auf $7^\circ C$ [Wecker und Weber, 2007] und um 65 % bei einer Druckerhöhung von 1 bar auf 1,66 bar [Kopp u. a., 2006a]. Winterbetrieb und tiefe Belebungsbecken begünstigen also die Anreicherung von Kohlenstoffdioxid im Abwasser und damit das Absinken der Säurekapazität.

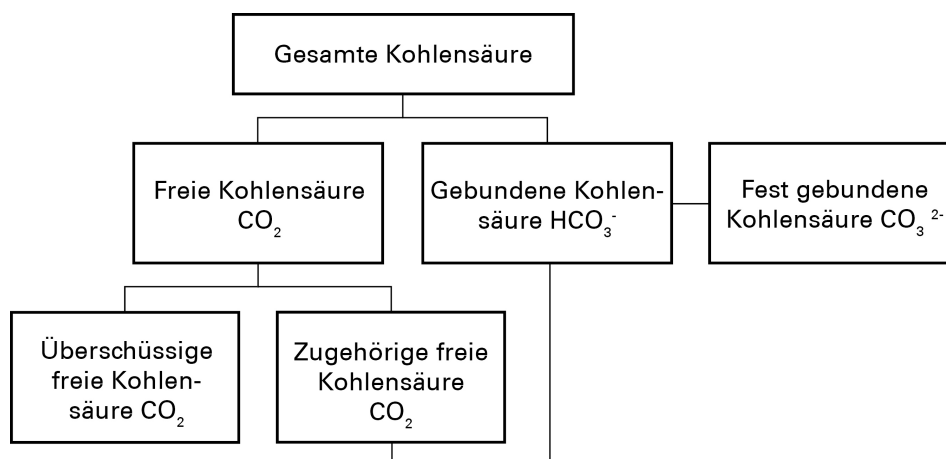


Abbildung 2.11: Arten der Kohlensäure, verändert nach Kopp [2008]

2.3.6.6 Maßnahmen zur Einstellung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes

Ab einem Sättigungsindex $SI \geq \pm 0,2$ sollten Maßnahmen zur Wiedereinstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes ergriffen werden [Mutschmann und Stimmelmayer, 1995]. Die Wiedereinstellung des Gleichgewichtes kann durch drei verschiedene Maßnahmen erreicht werden [Krause, 2004]:

- Mechanische Entsäuerung. Sie wird erreicht durch Ausstrippen von Kohlenstoffdioxid. Hierdurch bleibt der m-Wert unverändert. Es ergibt sich daher die in Abbildung 2.9 dargestellte Verschiebung AB. Den verfahrenstechnischen Prozess beschreibt das DVGW W214 [2005].
- Dosierung von $NaOH$ oder $Ca(OH)_2$. Das gelöste Kohlenstoffdioxid wird in Hydrogenkarbonationen umgewandelt ($CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^-$). Es gilt: $m = p$. Es ergibt sich

daher die in Abbildung 2.9 dargestellte Verschiebung AC.

- Filtration über Marmor. Kohlenstoffdioxid und Karbonationen werden in Hydrogenkarbonationen umgewandelt ($CaCO_3 + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$). Es gilt: $m = 2p$. Es ergibt sich daher die in Abbildung 2.9 dargestellte Verschiebung AD.

2.3.6.7 Berechnung der überschüssigen freien Kohlensäure $CO_{2,f}$

Die überschüssige freie Kohlensäure ($CO_{2,f}$) ist der Anteil an der Basekapazität, der zum Einstellen des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes ($SI = 0$) aus dem System entfernt werden muss. Für deren Berechnung gilt Gleichung (2.52):

$$CO_{2,f} = K_{B\ 8,2} - K_{S\ 4,3} \cdot 10^{pK_{CO_2} - pH_G} \quad (2.52)$$

2.3.6.8 Folgen der kalklösenden und kalkabscheidenden Eigenschaften

Kalkausfällung führt in Kläranlagen meist zum Zusetzen von Leitungsquerschnitten und Pumpen. Kalklösung verursacht Korrosion kalkhaltiger Werkstoffe. Hierdurch können gesundheitsgefährdende Stoffe in Lösung gehen. [ATV-M 168, 1998]

2.4 Die Säurekapazität bei der biologischen Abwasserreinigung

Für die praktische Betrachtung der Säurekapazität sowie ihre Bedeutung für die biologischen Prozesse der Abwasserreinigung ist es zweckmäßig, für die Säure- bzw. Basekapazität die Abkürzungen SK und BK anstelle der Abkürzungen $K_{S\ 4,3}$ und $K_{B\ 8,2}$ zu verwenden, um eventuelle Verwechslungen mit kinetischen Saturationskonstanten zu vermeiden.

Bei üblichen pH-Werten des Abwassers sind zweckmäßig folgende Vereinfachungen zulässig [Baldauf, 1993; Grünebaum, 1991].

$$\begin{aligned} SK &\cong c(\text{HCO}_3^-) \cong m \\ BK &\cong c(\text{CO}_2) \cong -p \end{aligned} \quad (2.53)$$

2.4.1 Zusammensetzung und Veränderung der Säurekapazität bei der biologischen Abwasserreinigung

Die Säurekapazität des Abwassers (SK) beruht hauptsächlich auf der Konzentration vorhandener Hydrogenkarbonationen [Helmer-Madhok, 2004]. Die Säurekapazität des Abwassers stammt zu über der Hälfte aus der Hydrolyse organischen Stickstoffs zu Ammoniumionen und Kohlenstoffdioxid und zu knapp der Hälfte aus der Karbonathärte des Trinkwassers [Kapp, 1983]. Das Phosphat- und Ammoniumpuffersystem ist mit unter 3% unbedeutsam [Teichgräber, 1988].

Die Umrechnung der Konzentration von Ammoniumstickstoff in die Einheit mol/m^3 bzw. mmol/l kann nach folgender Gleichung geschehen. Es gilt:

$$c(\text{NH}_4\text{N}) = \frac{S_{\text{NH}_4\text{N}}}{14 \text{ g/mol}}$$

Die Veränderungen der Säurekapazität während des Abwasserreinigungsprozesses werden durch die Vorgänge im Zusammenhang mit den Prozessen zur Stickstoffelimination (Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation) beeinflusst. Die Ammonifikation (Hydrolyse von organischem Stickstoff zu Ammoniumstickstoff) und die Denitrifikation verbrauchen je ein Mol Hydroniumionen pro gebildetem Mol Ammoniumionen bzw. reduzierten Nitrationen. Bei der Nitrifikation dagegen entstehen pro oxidiertem Mol Ammoniumionen zwei Mol Hydroniumionen [Nowak und Svardal, 1989]. Diese Veränderungen bewirken eine Veränderung der Säurekapazität, da die im Abwasser enthaltenen Hydrogenkarbonationen zur Pufferung der Hydroniumionen verwendet werden [Bever u. a., 2002].

Der Säurekapazitätsverbrauch (SKV) durch die Prozessfolge von Nitrifikation und Denitrifikation wird nach Gleichung (2.54) berechnet.

$$SKV = c(\text{NH}_4\text{N}_{ZB}) - c(\text{NH}_4\text{N}_{AN}) - c(\text{NO}_3\text{N}_{ZB}) + c(\text{NO}_3\text{N}_{AN}) \quad (2.54)$$

Gleichung (2.54) liegt eine Bilanzierung der jeweiligen Konzentrationen von Ammoniumstick-

stoff und Nitratstickstoff im Zu- und Ablauf der biologischen Stufe der Kläranlage zugrunde und erfasst nur die Veränderungen durch die Nitrifikation und die Denitrifikation. Veränderungen durch beispielsweise der Phosphatfällung müssen separat berücksichtigt werden [Gujer, 1986].

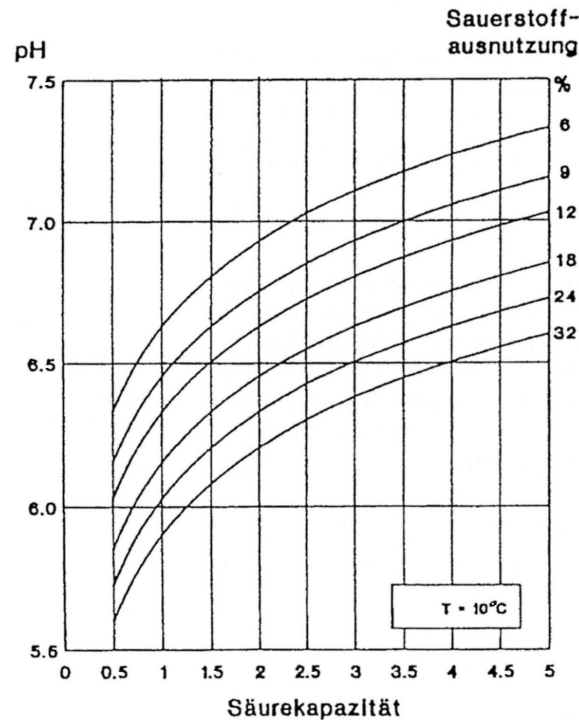


Abbildung 2.12: pH-Wert in Abhängigkeit von der Säurekapazität bei unterschiedlicher Sauerstoffausnutzung [Nowak und Svardal, 1989]

2.4.2 Veränderungen der Säurekapazität durch Maßnahmen im Klärprozess

Die Erfahrungen der letzten Jahre auf Kläranlagen zeigen, dass eine veränderte Prozessführung bei der biologischen Abwasserreinigung verstärkt Einfluss auf die Säurekapazität nahm [Wecker und Weber, 2007]. Diese Einflussnahme erfolgte teils durch Maßnahmen, die sich direkt auf die Konzentration der Säurekapazität auswirkten und teils durch Maßnahmen, die eine zusätzliche Produktion bzw. Anreicherung von überschüssigem freien Kohlenstoffdioxid in der wässrigen Phase förderten, wie beispielsweise folgende Maßnahmen:

- Der Einsatz saurer Fällmittel (Metallsalze) und die Zunahme von Starkregenereignissen, welche einen starken Verdünnungseffekt bewirken, führen zu einem direkten Verlust an Säurekapazität.
- Die weitergehende Entfernung der Nährstoffkomponenten Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor, führt aufgrund verschärfter Ablaufgrenzwerte, zu einer vermehrten Säure- und Kohlenstoffdioxidbildung [Saure und Weber, 2005].
- Mit der Optimierung des Sauerstoffeintrages in das Belebtschlammssystem durch effizientere Belüftungssysteme erfolgt eine vermehrte Akkumulierung des im biologischen

Prozess gebildeten Kohlenstoffdioxids in der wässrigen Phase, da der Ausstrippungseffekt über den Lufteintrag in die Belebung reduziert wird [Grünebaum, 1990]. Abbildung 2.12 zeigt den Einfluss der Sauerstoffausnutzung.

- Bei tiefen Belebungsbecken und niedrigen Temperaturen reichert sich, unabhängig vom jeweiligen Säurekapazitätsgehalt des Abwassers, vermehrt Kohlenstoffdioxid an, da mit zunehmendem Wasserdruck und abnehmender Temperatur die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid zunimmt [Wecker und Weber, 2007].
- In der Nachklärung treten zunehmend Flotationseffekte auf, die mit vermehrtem Abtrieb von Feinsuspensa durch die Entgasung von Kohlenstoffdioxid einhergehen [Kopp u. a., 2006a].

Zusammengenommen führen diese Maßnahmen zu einer Milieverschlechterung bis hin zu verstärkter Betonaggressivität des Abwassers. Dauerhaft niedrige Säurekapazität kann, insbesondere in Weichwassergebieten, zu Reinigungsdefiziten in der biologischen Stufe und zu Suspensaabtrieb in der Nachklärung führen. Die Reinigungsdefizite zeigen sich durch einen Anstieg des Schlammindex und der Ammoniumkonzentrationen im Ablauf [Kopp u. a., 2006a; Teichgräber, 1988].

Eine Erhöhung der Konzentration an Kohlenstoffdioxid bei gleichbleibender Säurekapazität führt, wie noch im Abschnitt 2.7.7 dargestellt werden wird, zu einem Absinken des pH-Wertes, welcher wiederum die Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten verlangsamt.

2.4.3 Auswirkungen eines Mangels an Säurekapazität

Bei Mangel an Säurekapazität können die bei der Nitrifikation freigesetzten Säuren nicht mehr abgepuffert werden. Nach Siegrist und Gujer [1987] sinkt deshalb der pH-Wert in der Schlammflocke und schädigt die Flockenstruktur. Es kommt zur Anlösung der Schlammflocken und zur Erhöhung der Trübung im Ablauf. Dies kann zum Erliegen der Nitrifikation führen, falls das Schlammalter infolge des Abtriebes der Biomasse unter das Mindestschlammalter der Nitrifikanten fällt [Teichgräber, 1988]. Ist die Säurekapazität völlig aufgezehrt, sinkt der pH-Wert bis auf pH 6,0 ab und hemmt die Nitrifikanten. Die Folge ist ein Ansteigen der Ammoniumkonzentration im Ablauf [Teichgräber, 1988]. Andererseits kann aber auch bei Mangel an Säurekapazität das gelöste Kohlenstoffdioxid nicht mehr gebunden werden, so dass auch hierdurch eine pH-Wert-Absenkung stattfindet.

Das ATV/DVWK-A 131 [2000] empfiehlt zur Aufrechterhaltung der biologischen Prozesse der Abwasserreinigung deshalb die Einhaltung einer Mindestkonzentration an Säurekapazität von 1,5 mmol/l im Ablauf. Kapp [1983] fordert hierfür 2,0 mmol/l. Diese Mindestkonzentration soll einen Zerfall der Flockenstruktur des belebten Schlammes verhindern. Neuere Untersuchungen von Kopp u. a. [2006a,b] zeigen, dass es auch bei höheren Konzentration an Säurekapazität (größer 4 mmol/l) zu einem Schwebstoffabtrieb aus der Nachklärung kommen kann, falls die Konzentration an überschüssiger freier Kohlensäure entsprechend hoch ist.

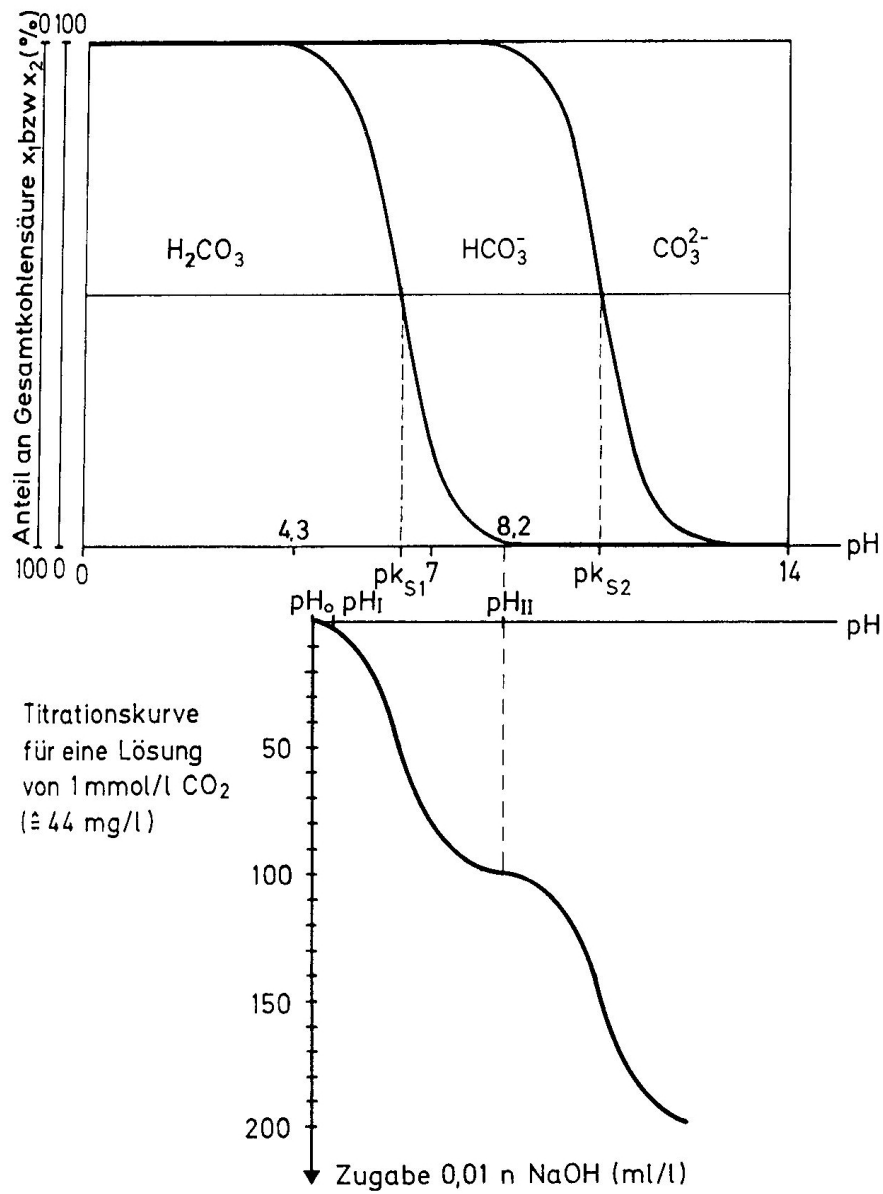


Abbildung 2.13: Vorkommen von Kohlensäure und ihrer Ionen in Abhängigkeit des pH-Wertes und rechnerische Titrationskurve einer 10^{-3} -molaren CO_2 -Lösung [Grünebaum, 1991]

2.5 Mikrobiologische Grundlagen der Stickstoffelimination

Stickstoffverbindungen können zur Eutrophierung der Gewässer beitragen und wirken im Wasser in reduzierter Form sauerstoffzehrend oder fischgiftig [Bever u. a., 2002; Gujer, 2002]. Ein Eintrag von Stickstoffverbindungen in die Umwelt sollte deshalb vermieden werden [AbwV, 2004; ATV, 1975]. Die Elimination von Stickstoff aus dem Abwasser wird auf kommunalen Kläranlagen meist durch die mikrobiologischen Prozesse Denitrifikation und Nitrifikation erreicht.

In das häusliche Abwasser wird Stickstoff als Harnstoff oder als Bestandteil von Eiweißen eingeleitet [Bever u. a., 2002; Habeck-Tropfke und Habeck-Tropfke, 1992; Imhoff und Imhoff, 1999]. In ländlichen Gebieten kann es bei der Stickstoffdüngung zudem zu Abschwemmungen und dem Eintrag in die Kanalisation kommen [Mudrack und Kunst, 1993].

2.5.1 Mikrobiologische Umwandlungsprozesse

2.5.1.1 Ammonifikation

Als Ammonifikation verstehen Nowak [1996] und Habeck-Tropfke und Habeck-Tropfke [1992] die Hydrolyse von organischen Stickstoffverbindungen zu anorganischem Ammonium (NH_4^+) bzw. Ammoniak (NH_3). Dieser Prozess findet bereits während der Fließzeit in der Kanalisation und der Aufenthaltszeit im Vorklärbecken statt [Bever u. a., 2002; Helmer-Madhok, 2004; Mudrack und Kunst, 1993]. Nach Krisnahn [1986] und Koppe und Stozek [1982] sind zur Harnstoffhydrolyse viele Organismengattungen befähigt und im häuslichen Abwasser vorhanden. Helmer-Madhok [2004] schätzt den hydrolysierten Anteil im Zulauf zum biologischen Teil der Kläranlage auf etwa 90%.

Londong u. a. [2006] beschreiben die Hydrolyse von Harnstoff mit Gleichung (2.55). Danach wird pro Mol hydrolysiertem Ammonium ein Mol Wasserstoffionen verbraucht, was für Nowak und Svardal [1989] und Tschobanoglous u. a. [2004] eine Erhöhung der Säurekapazität bedeutet.

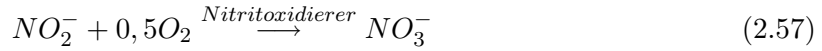
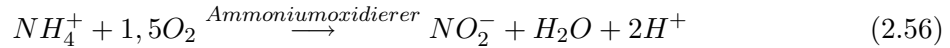


2.5.1.2 Nitrifikation

Nitrifikation ist die mikrobielle Oxidation vom Ammonium- (NH_4^+) zum Nitration (NO_3^-). Sie wird nur von einigen spezialisierten Mikroorganismen, sogenannten Nitrifikanten, durchgeführt [Einsele u. a., 1993; Londong u. a., 2006; Mudrack und Kunst, 1993].

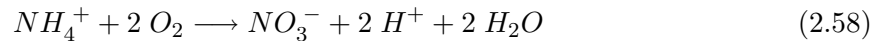
Die Nitrifikation verläuft in zwei aufeinander folgenden Reaktionsschritten, dem der Nitritation durch die Organismengruppe der Ammoniumoxidierer und dem der Nitratation durch die Organismengruppe der Nitritoxidierer [Habeck-Tropfke und Habeck-Tropfke, 1992; Knollmann, 2005; Londong u. a., 2006]. Mudrack und Kunst [1993] und Knollmann [2005] beschreiben die

Reaktion der Nitritation mit Gleichung (2.56) und die Reaktion der Nitratation mit Gleichung (2.57).



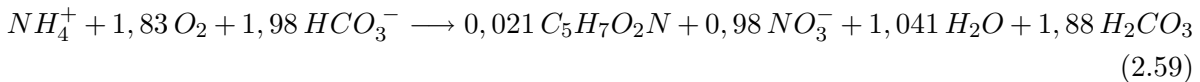
Nach Knowles u. a. [1965] vermehren sich die Ammoniumoxidierer bei Temperaturen unter 25°C und pH-Werten unter pH 8,2 langsamer als die Nitritoxidierer. Deshalb ist das Zwischenprodukt Nitrit (NO_2^-) in kommunalem Abwasser üblicherweise nur in vernachlässigbar geringer Konzentration vorhanden und die Nitrifikation kann als ein Gesamtprozess verstanden werden.

Pöpel [1987a], Nowak und Svardal [1989], Bever u. a. [1993, 2002] und Knollmann [2005] Verwendung für die Beschreibung der Gesamtreaktion aus Nitritation und Nitratation Gleichung (2.58). Danach entstehen pro Mol oxidiertem Ammonium zwei Mol Wasserstoffionen, die nach Nowak und Svardal [1989] und Knollmann [2005] mit zwei Mol Hydrogenkarbonationen reagieren und folglich eine Reduzierung der Säurekapazität bedeutet.

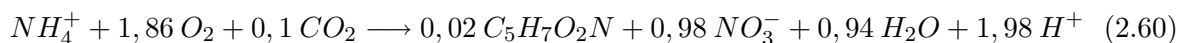


Der Energiegewinn aus der Nitrifikation ist vergleichsmäßig gering. Londong u. a. [2006] geben ihn mit $303KJ/mol$ bis $432KJ/mol$ an, Knollmann [2005] mit $429KJ/mol$, McCarty [1965] und Kaplan [1983] mit je $349KJ/mol$.

Diese frei gewordene Energie nutzen die Nitrifikanten zum Aufbau neuer Biomasse (Baustoffwechsel). Unter Verwendung von $C_5H_7O_2N$ als vereinfachte Summenformel für die Biomasse und unter Beachtung des für den Aufbau der Biomasse verwendeten Stickstoffs, beschreibt die WPCF [1983] die Gesamtreaktion der Nitrifikation mit Gleichung (2.59).



Schilling u. a. [1989] berücksichtigt Kohlenstoffdioxid anstelle Hydrogenkarbonat für die Biomassenbildung und beschreibt die Gesamtreaktion der Nitrifikation mit Gleichung (2.60).



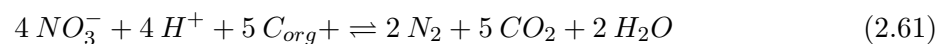
Als Einflussfaktoren auf die Prozesse der Nitrifikation bzw. die Nitrifikanten nennen Henze u. a. [1996, 2002], Nowak [1996] und Schweighofer [1997] die Temperatur, den pH-Wert, die Sauerstoffkonzentration, Hemmstoffe und Spurenelemente. Londong u. a. [2006] und Henze u. a. [1999] ergänzen die Phosphat- und die Hydrogenkarbonatkonzentration. Ausführlich werden die Wirkungen dieser Faktoren im Abschnitt 2.7 beschrieben.

2.5.1.3 Denitrifikation

Denitrifikation ist die mikrobiologische Reduktion durch heterotrophe Mikroorganismen von oxidierten Stickstoffverbindungen, wie Nitrat oder Nitrit, zu elementarem Stickstoff (N_2) [Mudrack und Kunst, 1993; Röske und Uhlmann, 2005; Tschobanoglous u. a., 2004]. Elementarer Stickstoff (N_2) hat eine geringe Wasserlöslichkeit und geht daher in der Regel aus [Gujer, 2002; Nowak und Svardal, 1989].

Damit Nitrat oder Nitrit als Wasserstoffakzeptor genutzt werden, erfordert die Denitrifikation das Fehlen von gelöstem Sauerstoff (anoxische Bedingungen) [Knollmann, 2005; Pöpel, 1987b]. Gegenüber der Sauerstoffatmung ist der Energiegewinn bei der Nitratatmung um etwa ein Zehntel geringer, so dass bei Anwesenheit von Sauerstoff immer die Sauerstoffatmung bevorzugt wird [Bever u. a., 2002; Nowak und Svardal, 1989].

Der Prozess der Denitrifikation bedingt die Anwesenheit von Kohlenstoffverbindungen (C_{org}) [Nowak und Svardal, 1989]. Pöpel [1987b] und Londong u. a. [2006] beschreiben mit Gleichung (2.61) die Reaktion.



Nach Gleichung (2.61) nimmt bei der Denitrifikation die Wasserstoffionenkonzentration ab, was eine Erhöhung der Säurekapazität bedeutet [Nowak und Svardal, 1989; Tschobanoglous u. a., 2004].

2.5.1.4 Aerob/anoxische Deammonifikation

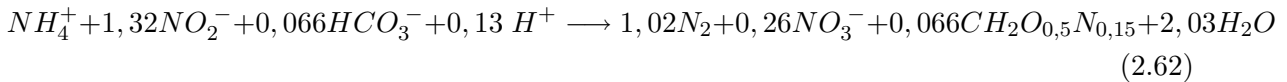
Die aerob/anoxische Deammonifikation bezeichnet die Kombination einer Nitrifikation mit einer anschließenden anoxischen Ammoniumoxidation Böhm [2009]; Hippen [2001]. Sie ist ein zweistufiger Prozess zur Entfernung von Ammonium ohne organisches Substrat [Böhm, 2006; Bock und Stüven, 1994].

In der ersten Stufe wird etwa die Hälfte des Ammoniums von aeroben Ammoniumoxidenten zu Nitrit reduziert [Rosenwinkel u. a., 2004]. Damit in der zweiten Stufe anoxische *Anammox*-Organismen das verbliebene Ammonium mit dem gebildeten Nitrit als Elektronenakzeptor zu elementarem Stickstoff umsetzen können [van de Graaf u. a., 1997], muss die vollständige Nitrifikation verhindert werden. Diese wird durch die Begrenzung der Hydrogenkarbonationen ermöglicht. Sind die Hydrogenkarbonationen nach Umwandlung der Hälfte des Ammoniums nahezu aufgebraucht, sinkt durch die Säureproduktion bei der aeroben Ammoniumoxidation der pH-Wert ab und bringt die Aktivität der Ammoniumoxidenten zum Erliegen [Jetten u. a., 2002].

Die weitere Reduktion des Nitrits zum Nitrat kann zum einen durch die Einstellung eines geringen aeroben Schlammalters bei höheren Temperaturen oder zum anderen durch die Limitierung des Wachstums der Nitritoxidierer durch geringe Sauerstoffkonzentrationen unterbunden werden [Thöle u. a., 2005]. Die Prozesstemperatur der *Annamox*-Reaktion liegt zwischen 29

und 32°C [Fux u. a., 2004]. Trotz der genannten Einstellungen wird ein kleiner Teil des Nitrits (etwa 11%) zum Nitrat oxidiert.

Strous [2000] beschreibt mit Gleichung (2.62) die ablaufende *Annamox*-Reaktion.



Der Energiegewinn aus Gleichung beträgt 357 KJ/mol [Strous, 2000] und ist damit größer als der, der aeroben Ammoniumoxidation (vgl Gleichung). Allerdings sind die maximale Wachstumsrate und der Ertragskoeffizient der *Annamox*-Organismen kleiner als die der aeroben Ammoniumoxidanten [Helmer-Madhok, 2004].

Verfahrenstechnisch umgesetzt wird die Deammonifikation beispielsweise im zweistufigen ANNAMOX-Verfahren, bei dem ein SHARON-Reaktor als belüftete Nitritationsstufe dem ANNAMOX-Reaktor vorgeschaltet ist [Helmer-Madhok, 2004; Jetten u. a., 1997]. Alternatives Verfahren ist das DEMON-Verfahren, bei dem ein SBR-Reaktor zur Erzeugung des Nitrits verwendet wird [Wett, 2007].

2.5.2 Mikroorganismen der Nitrifikation

Die heutige Taxonomie¹⁰ nitrifizierender Bakterien beruht nach Gowda [1924] in ihren Grundzügen auf den Beobachtungen von Winogradsky [1890, 1899]. Seit Buchanan [1917a,b, 1918] werden die bei der biologischen Nitrifikation beteiligten Mikroorganismen der Gattungsfamilie¹¹ *Nitrobacteriaceae* zugeordnet.

2.5.2.1 Nitrifikation durch *Nitrobacteriaceae*

Winogradsky [1890] isolierte erstmals eine Organismengruppe die Ammonium zu Nitrat oxidierte und eine zweite, die Nitrit zu Nitrat oxidierte. Ersteren gab er den Gattungsnamen *Nitrosomonas* und der anderen den Gattungsnamen *Nitrobacter*. Bis heute sind *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* die Modellorganismen für ingenieurwissenschaftliche Betrachtungen der Nitrifikation in Kläranlagen [Helmer-Madhok, 2004; Nowak, 1996].

Die Gruppe der „Ammoniumoxidanten“ umfasst die heute bekannten Gattungen *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus mobilis*, *Nitrosolobus*, *Nitrosospira* und *Nitrosovibrio*. Die Einteilung beruht auf formspezifischen Gegebenheiten [Bock, 1988].

Den „Nitritoxidanten“ werden unter anderem die Gattungen *Nitrobacter*, *Nitrococcus* und *Nitrospina* zugeordnet. Auch ihre Einteilung beruht auf formspezifischen Kriterien. Die Nitritoxidanten unterscheiden sich in ihren physiologischen Eigenschaften allerdings teils erheblich

¹⁰Die Taxonomie ist ein Teilgebiet der Biologie, das die verwandtschaftlichen Beziehungen von Lebewesen (und Viren) in einem hierarchischen System erfasst.

¹¹Die Gattung (auch: Genus) ist eine hierarchische Stufe der biologischen Systematik. Gattungen werden in Familien zusammengefasst. Eine Gattung enthält eine oder mehrere Arten. Wenn eine Gattung viele Arten enthält, die nach unterschiedlichen Kriterien geordnet werden können, können diese Untergattungen zugeordnet werden [Wikipedia, 2008b].

von den Ammoniumoxidanten [Nyhuis, 1985]. Beide Gruppen sind stammesgeschichtlich nicht näher miteinander verwandt [Bock, 1988].

Ammoniumoxidanten Nowak [1996] schätzt den Anteil der Ammoniumoxidanten an der gesamten Bakterienzahl zwischen 0,2% und 2,5%. Für ihn ist *Nitrosomonas* die fast ausschließlich vorkommende Gattung der Ammoniumoxidanten bei der kommunalen Abwasserreinigung.

Volsch u. a. [1990] schließt allerdings nicht aus, dass auch andere Ammoniumoxidanten im belebten Schlamm von Kläranlagen vorkommen. Diese könnten möglicherweise sogar bedeutender für den Nitrifikationsvorgang sein, jedoch schwieriger zu isolieren. Bei Untersuchungen mit Oligonukleotidsonden an verschiedenen nitrifizierenden belebten Schlämmen und Biofilmen fanden Wagner u. a. [1995], Mobarry u. a. [1996] und Juretschko u. a. [1998] *Nitrosococcus mobilis* in großer Häufigkeit vor und detektierten ihn teilweise als dominanten Ammoniumoxidieren.

Der Gattung *Nitrosomonas* werden die Arten *Nitrosomonas europaea*, *Nitrosomonas eutropha*, *Nitrosomonas nitrosa* und *Nitrosomonas oligothropha* zugeordnet. Die einzelnen Arten unterscheiden sich teilweise in ihren morphologischen und auch physiologischen Eigenschaften erheblich. Sie sind teils stäbchen-, ellipsen- bis kugelförmig mit einer Länge von 1 bis 2,5 μm [Koops u. a., 1991; Koops und Möller, 1992].

Nitritoxidanten Der Gattung *Nitrobacter* werden unter anderem die Arten *Nitrobacter agilis*, *Nitrobacter winogradskyi*, *Nitrobacter hamburgensis* und *Nitrobacter vulgaris* zugeordnet. *Nitrobacter vulgaris* beispielsweise sind 0,5 bis 0,8 μm dick, 1,2 bis 2,0 μm lang und tragen, wie *Nitrobacter winogradskyi* eine Geißel [Bock u. a., 1990].

Nitrobacter ist die am weitesten verbreitete Gattung der Nitritoxidanten aus der Gattungsfamilie *Nitrobacteriaceae* [Bock, 1988]. Sie treten nicht nur in Kläranlagen auf, sondern kommen auch in Meeren, Seen, Flüssen und Böden vor. Juretschko u. a. [1998] wiesen allerdings nach, dass *Nitrospira*-ähnliche Mikroorganismen die domierenden Nitritoxidanten in Kläranlagen sind.

2.5.2.2 Nitrifikation durch andere Organismengattungen

Focht und Verstraete [1977] berichteten 1977 über heterotrophe nitrifizierende Mikroorganismen. Zu diesen Organismengattungen gehören unter anderem *Arthrobacter*, *Methylosinus* und *Thiosphaera pantropha*.

Arthrobacter beispielsweise wurde 1972 von Verstraete und Alexander [1972] aus dem Abwasser isoliert. Diese Gattung steht stellvertretend für alle weiteren heterotrophen Bakterien in kommunalen Kläranlagen.

Methylosinus repräsentiert die Gattungsfamilie der methanotrophen Mikroorganismen, die Methan als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen können. Der Stoffwechsel dieser

Gattung ist denen der autotrophen Ammoniumoxidanten sehr ähnlich [Nowak, 1996]. Methanotrophe Bakterien können neben Methan bei wesentlich geringeren Raten auch Ammonium oxidieren.

Thiosphaera pantropha ist befähigt, unter aeroben Bedingungen gleichzeitig zu denitrifizieren und Ammonium zu oxidieren [Kuenen und Robertson, 1988; Robertson u. a., 1988]. Robertson und Kuenen [1983] isolierten 1983 diesen Organismus aus einer Sulfid oxidierenden Versuchskläranlage bei einem Industriebetrieb.

Wegen den deutlich geringeren Umsatzraten bei der Ammoniumoxidation können für Nowak [1996] heterotrophe nitrifizierende Bakterien neben den autotrophen Ammoniumoxidanten nur dann einen Beitrag zur Nitrifikation leisten, wenn entweder ungünstigere Umweltbedingungen die autotrophen Ammoniumoxidanten beeinträchtigen, oder wenn die heterotrophen nitrifizierenden Bakterien über zusätzliche Abbauege verfügen. Folgende Fälle sind also denkbar:

- Abwasserinhaltsstoffe, die vornehmlich die autotrophen Nitrifikanten beeinträchtigen
- ungünstiger pH-Bereich für die autotrophen Nitrifikanten
- ungünstiger Temperaturbereich für die autotrophen Nitrifikanten
- zusätzliche Abbauege der heterotrophen nitrifizierenden Mikroorganismen

2.5.2.3 Populationsanalyse

In den vergangenen Jahrzehnten wurden neue molekularbiologische Techniken zur Identifizierung von Organismengruppen entwickelt, die zudem die klassische Populationsanalyse, wie sie beispielsweise Eikelboom und van Buijsen [1999] beschreiben, ersetzen. Von den inzwischen einsetzbaren Techniken ist für Helmer-Madhok [2004] allerdings nur die FISH-Gensondentechnik¹² vollständig kultivierungsunabhängig. Für Woese [1987] und Ludwig und Schleifer [1994] können mit dieser Methode Mikroorganismen nun nach ihren phylogischen Eigenschaften klassifiziert und hinsichtlich ihrer natürlichen Verwandtschaft identifiziert werden.

Wie genannt führten die neuen molekularbiologischen Techniken zu neuen Erkenntnissen, welche die bisherigen mikrobiologischen Vorstellungen korrigieren. Allerdings existieren heute noch zu wenige Informationen über das unterschiedliche physiologische Potenzial und die Leistungsfähigkeit einzelner Organismengattungen, um die Auswirkungen der „korrigierten mikrobiologischen Vorstellungen“ tatsächlich zu benennen [Helmer-Madhok, 2004].

2.5.3 Ernährungsweisen nitrifizierende Mikroorganismen

Für Schlegel [1992], Einsele u. a. [1993] und Knollmann [2005] sind die Ammonium- und Nitritoxidanten der Organismengattung *Nitrobacteriaceae* autotrophe Mikroorganismen mit chemolithotropher Ernährungsweise. Das bedeutet, sie nutzen anorganische Kohlenstoffquellen und gewinnen ihre Energie aus der Oxidation von anorganischen Stickstoffverbindungen.

¹²Hybridisierung mit fluoreszenzmarkierten Oligonukleotidsonden

Für Mudrack und Kunst [1993] und Nowak [1996] ist die Kohlenstoffquelle Kohlenstoffdioxid; für Röske und Uhlmann [2005] Kohlenstoffdioxid oder Hydrogenkarbonat. Krümmel und Harms [1982] und Marin [1978] weisen daraufhin, dass alle untersuchten Ammoniumoxidanten auch organische Kohlenstoffquellen wie beispielsweise Glucose oder Pyruvat in geringerem Maße nutzen können. Im Sinne von Whittenbury und Kelly [1977] sind die daher als obligat autotroph zu bezeichnen.

2.6 Reaktionskinetik der Nitrifikation

2.6.1 CSB-Fraktionierung

CSB bezeichnet den Sauerstoffbedarf, der zu Oxidation von sämtlichen im Abwasser enthaltenen Substanzen mit Kaliumdichromat, notwendig ist [DIN EN 1085, 2007; Leithe, 1975]. Er ist damit ein Summenparameter. Für Kayser [2001] wird der CSB auch zukünftig der Leitparameter zur Bemessung in der Abwasserreinigung sein.

Da häufig nur ein Teil des CSB biologische metabolisierbar ist, wird der CSB in eine biologisch abbaubare und in eine biologisch nicht abbaubare Fraktion eingeteilt. Diese Unterteilung des CSB bezeichnet Vestner [2003] als CSB-Fraktionierung.

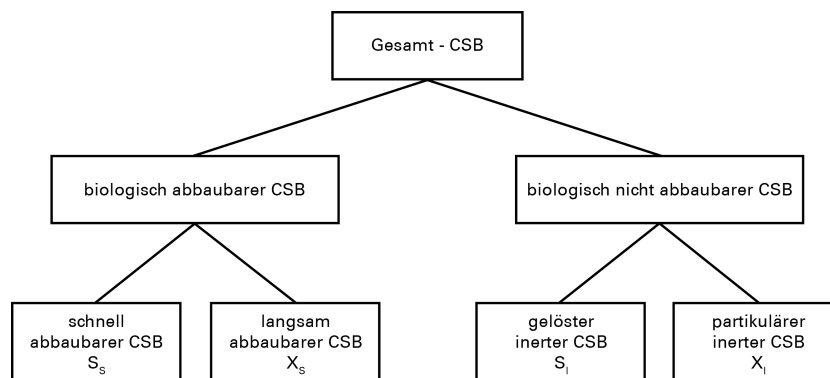


Abbildung 2.14: Aufteilung des Gesamt-CSB, verändert nach [Ekama u. a., 1986]

Ekama u. a. [1986] schlugen 1986 eine Aufteilung des CSB in vier Fraktionen vor (vgl. Abbildung 2.14), welche die IAWQ-Arbeitsgruppe [Henze u. a., 1986] übernahm und seither als Stand der Technik gilt. Danach wird der CSB sowohl hinsichtlich seiner biologischen Abbaubarkeit (abbaubar und inert) als auch hinsichtlich seiner physikalischen Zustandsformen (gelöst und partikulär) unterschieden.

2.6.2 Activated Sludge Models der IWA

Die *Activated Sludge Models* der IWA stellen einen robusten Ansatz für die Simulation von Belebungsprozessen dar [Steinle, 2009]. Der CSB wird dabei als theoretisches Konzept für die verfahrens- und regelungstechnischen Untersuchungen zum CSB- und zum Stickstoffabbau verstanden [Gujer, 1985].

Activated Sludge Model No.1 (ASM1) [Henze u. a., 1986] berücksichtigt 13 Stoffgruppen und 8 Einzelprozesse. Einer dieser Einzelprozesse ist die Ammoniumoxidation von gelöstem organischen Stickstoff. Der pH-Wert wird im Modellkonzept nicht erfasst.

2.6.3 Die reaktionskinetische Beschreibung der Nitrifikation

2.6.3.1 Wachstumsrate und Substratkonzentration

Die Wachstumsrate der Nitrifikanten wird wesentlich durch die Ausgangskonzentration ihres wachstumslimitierenden Substrates bestimmt. Nach Bergeron [1978], Suzuki u. a. [1974], Suzuki [1974] und Drozd [1976] nutzen die *Nitrosomonas* Ammoniak (NH_3) und nicht das Ammoniumion (NH_4^+) als das aktive Substrat für den ersten Oxidationsschritt. Kleiner [1981] und Kleiner [1985] begründet dies mit der größeren Durchlässigkeit des Zytoplasma¹³ für die kleinere nichtionisierte Form. Für die reaktionskinetische Beschreibung der Nitrifikation wird jedoch Ammonium als wachstumslimitierende Substrat verwendet.

Analog zu Gleichung (2.8) beschreibt Gleichung (2.63) die Abhängigkeit der Wachstumsraten von der jeweiligen Substratkonzentration. Das ist im Falle der Reaktion der Nitritation das Ammonium und im Falle der Nitratation das Nitrit [Helmer-Madhok, 2004].

$$\mu_{NH} = \mu_{maxA} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \quad (2.63)$$

In Gleichung: Wachstumsrate Nitritation bedeuten:

μ_{NH}	spezifische Wachstumsrate von Nitrosomonas in $1/d$
μ_{maxA}	maximale Wachstumsrate von Nitrosomonas in $1/d$
S_{NH}	Konzentration von Ammoniumstickstoff der filtrierten Probe in mg/l
K_{NH}	Halbwertskonstante der Ammoniumstickstoffkonzentration in mg/l

Die Halbwertskonstante K_{NH} ist von der Abwassertemperatur und dem pH-Wert abhängig [Ilic, 1977; Suzuki u. a., 1974; van Haandel u. a., 1982].

Für K_{NH} werden in der Literatur Werte zwischen 0,2 und 3,7 angegeben. Die empfohlenen Zahlenwerte für die Bemessungsansätze schwanken nach zwischen 0,2 mg/l und 1,0 mg/l für 10° [Helmer-Madhok, 2004]. Bei der Bezugstemperatur von $20^\circ C$ sollte K_{NH} nach Bornemann u. a. [1998] im Bereich von 0,1 bis 0,7 mg/l liegen; ihr Standardwert beträgt 0,75 mg/l . Henze u. a. [1996, 2002] und Londong u. a. [2006] geben den Bereich von 0,3 bis 0,7 mg/l an. Peters [2001] nennt dagegen 1,19 und Oles [1991] 2,0.

Die maximale Wachstumsrate μ_{maxA} ist ebenfalls von der Temperatur abhängig [Henze u. a., 2002; Pirsing, 1996]. Bei der Bezugstemperatur von $20^\circ C$ sollte für Bornemann u. a. [1998] $\mu_{maxA} \leq 1,0$ sein; ihr Standardwert beträgt 0,9 d^{-1} . Henze u. a. [1996] geben den Schwankungsbereich von 0,6 bis 0,8 d^{-1} an und Londong u. a. [2006] den von 0,6 bis 0,9 d^{-1} . Oles [1991] nennt den 0,7 d^{-1} und Peters [2001] 0,47 d^{-1} .

¹³Zytoplasma ist die Gesamtheit der den Zellkern umgebenden Zellbestandteile, die bei Pflanzenzellen von einer Zellmembran und einer Zellwand, bei tierischen und menschlichen Zellen nur von einer Zellmembran umschlossen wird. Das Zytoplasma kann je nach Zelltyp und Alter der Zelle sehr unterschiedliches Aussehen und eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben.

2.6.3.2 Ertragskoeffizient autotropher Mikroorganismen Y_A und spezifischer Sauerstoffbedarf

Der Energiegewinn beim Nitrifikationsprozess ist sehr gering, was in einem geringen Ertragskoeffizienten Y zum Ausdruck kommt. Zur Bildung von einem Gramm Zelltrockenmasse muss die Gruppe der Bakterien Nitrosomonas 30 Gramm Ammonium umsetzen. Dafür wären lediglich zwei Gramm Glucose erforderlich.

Gemäß der Reaktionsgleichung (2.58) erfordert die vollständige Oxidation (Oxidation bis zum Nitrat) der Ammoniumionen zu Nitrationen zwei Mol Sauerstoff. Das CSB-Äquivalent der Ammoniumionen beträgt $4,57g O_2$ je $g NH_4N$. Autotrophe Mikroorganismen (Nitrifikanten) nutzen Kohlenstoffdioxid für ihren Zellaufbau (Wachstum). Da Kohlenstoffdioxid keinen CSB besitzt, die Biomasse der Nitrifikanten dagegen schon, wird durch die Nitrifikation CSB gebildet. Der bei der Nitrifikation gebildete CSB kann unter Umständen mehr als 10% betragen [Nowak und Svardal, 1989]. Um genau diesen CSB vermindert sich -bei der Nitrifikation- der spezifische Sauerstoffbedarf bezogen auf das produzierte Nitrat. Berücksichtigt werden muss zudem der Stickstoff, welcher in die Biomasse eingelagert wird. Für den spezifischen Sauerstoffbedarf für die Bildung von Nitratstickstoff gilt:

$$i_{NO_3N} = 4,57 - Y_A \quad (2.64)$$

Für den spezifischen Sauerstoffbedarf für die Oxidation des Ammoniumstickstoffes gilt unter Berücksichtigung des in der Biomasse eingelagerten Stickstoffes:

$$i_{NH_4N} = \frac{4,57 - Y_A}{1 + i_{NB} \cdot Y_A} = \frac{i_{NO_3N}}{1 + i_{NB} \cdot Y_A} \quad (2.65)$$

Gleichung (2.59) zur Beschreibung der Gesamtreaktion der Nitrifikation beschreibt die autotrophe Biomasse mit der Summenformel $C_5H_7O_2N$. Bei der Oxidation von einem Mol Ammoniumstickstoff werden 0,021 Mol dieser Biomasse und 0,98 Mol Nitratstickstoff gebildet. Es entsteht somit ein CSB-Äquivalent von $3,36 g CSB$, da für die Oxidation von einem Mol Biomasse fünf Mol Sauerstoff benötigt werden. Der spezifische Sauerstoffverbrauch beträgt $4,27 \left(\frac{1,83 \cdot 32g}{0,98 \cdot 14g} \right) g O_2 verbr$ pro $g NO_3N_{prod}$.

Der Ertragskoeffizient bezogen auf das produzierte Nitrat beträgt $0,245 \left(\frac{3,36g}{0,98 \cdot 14g} \right) g CSB_{Biomasse}$ pro $g NO_3N_{prod}$ und bezogen auf den abgebauten Ammoniumstickstoff $0,24 \left(\frac{3,36g}{1 \cdot 14g} \right) g CSB_{Biomasse}$ pro $g NH_4N_{abg}$. Für das Wachstum der Mikroorganismen werden folglich nur $5,36\%$ ($0,245/4,57$) des gesamten Sauerstoffverbrauchs benötigt.

Die kumulative Atmungsrate autotropher Mikroorganismen ermöglicht die Berechnung des autotrophen Ertragskoeffizienten Y_A .

$$Y_A = \frac{4,57 \cdot S_{NH_4N} - \int r_{nit}(t) dt}{S_{NH_4N}} \quad (2.66)$$

In Gleichungen (2.64), (2.65) und (2.66) bedeuten:

i_{NO_3N} spezifischer Sauerstoffbedarf für die Nitratbildung [$g O_2 verbr / g NO_3N_{prod}$]

Y_A	autotropher Ertragskoeffizient [$g\ CSB_{Biomasse}/g\ NO_3N_{prod}$]
i_{NH_4N}	spezifischer Sauerstoffbedarf für Ammoniumoxidation [$g\ O_2\ verbr/g\ NH_4N_{abg}$]
i_{NB}	in der autotrophen Biomasse eingelagerter Stickstoff [$g\ N_{Biomasse}/g\ CSB_{Biomasse}$]
r_{nit}	Gesamte Atmungsrate abzüglich der endogenen Atmungsrate [mg/l]

Hierfür ist ein Wert des nitrifizierten Stickstoffes notwendig, der entweder aus Nitrat- oder Ammoniummessungen bestimmt werden kann. Die Einlagerung von Stickstoff ist zu berücksichtigen [Vanrolleghem u. a., 1999].

McCarty [1965], zitiert bei Nowak [1996], stellte einen Zusammenhang zwischen dem Ertragskoeffizienten, dem spezifischen Sauerstoffverbrauch und der Effizienz des Energietransfers her. Dabei ist die Energie des Energietransfers (k) das Produkt aus dem Verhältnis der freien Energie für die Zellsynthese und der freien Energie bei der Substratnutzung und dem Verhältnis des Substrates das zum Aufbau von Zellsubstanz verwendet wird zu dem Substrat was zum Energiegewinn umgewandelt wurde.

Tabelle 2.2: Zusammenhang zwischen Zellertrag Y_A , spezifischem Sauerstoffverbrauch i_{NO_3N} bzw. i_{NH_4N} und der Effizienz des Energietransfers k [McCarty, 1965]

Y_A [$g\ CSB/g\ NO_3N$]	i_{NO_3N} [$g\ O_2/g\ NO_3N$]	i_{NH_4N} [$g\ O_2/g\ NH_4N$]	k [%]
0,24	4,33	4,25	40
0,30	4,27	4,17	45
0,36	4,21	4,09	50
0,42	4,15	4,02	55
0,48	4,09	3,94	60

Den Zahlenwert für Y_A geben Henze u. a. [1996, 2002] den Schwankungsbereich von 0,15 bis 0,20 d^{-1} an und Londong u. a. [2006] den von 0,15 bis 0,25. Oles [1991] nennt den Wert 0,28 und Peters [2001] 0,12. Bornemann u. a. [1998] und Vanrolleghem u. a. [1999] nennen 0,24.

2.6.3.3 Konzentration autotropher Biomasse X_A (aktive nitrifizierende Biomasse)

Speziell für die Konzentration autotropher Mikroorganismen X_A (aktive nitrifizierende Biomasse) darf nur das aerobe Schlammalter und der aerobe Teil des Beckens betrachtet werden. Für die Geschwindigkeitskonstante kann die autotrophe Zerfallsrate b_A näherungsweise verwendet werden. Die Konzentration autotropher Mikroorganismen im belebten Schlamm kann für Durchlaufanlagen nach Gleichung (2.67) bestimmt werden [Dupont und Sinkjaer, 1994; Vanrolleghem u. a., 1999].

$$X_A = Y_A \cdot \frac{\Theta_X}{t_h} \cdot \frac{f_{ae} \cdot N_{nitrifiziert}}{1 + b_A \cdot t_{TS}} \quad (2.67)$$

In Gleichung (2.67) bedeuten:

Y_A	autotropher Ertragskoeffizient [1]
Θ_X	mittlere Schlammverweilzeit [d]
t_h	hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor ($= V/Q$)[d]

f_{ae}	aerober/belüfteter Teil des Reaktors ($= V_N/V_{BB}$) [%]
$N_{nitrifiziert}$	Menge des nitrifizierten Stickstoffes [mg/l]
b_A	Zerfallsrate autotropher Mikroorganismen [1/d]

Die mittlere Verweilzeit des belebten Schlammes (Θ_X) resultiert beim SBR-Verfahren aus dem Verhältnis der Masse an Schlamm mit dem Volumen V_R und der Schlamm Trockensubstanz TS_R sowie der täglich abgezogenen Masse an Überschussschlamm (US_d) [Kayser, 2001].

$$\Theta_X = \frac{V_R \cdot TS_R}{US_d} \quad (2.68)$$

Die insgesamt täglich anfallende Masse an Überschussschlamm $\ddot{U}S_d$ kann nach ATV-M 210 [1997] berechnet werden.

$$\ddot{U}S_d = t_{\ddot{U}S} \cdot Q_{\ddot{U}S} \cdot TS_{\ddot{U}S} \cdot m_Z \quad (2.69)$$

In Gleichung (2.69) bedeuten:

$t_{\ddot{U}S}$	Dauer des Überschussschlammabzuges [h]
$Q_{\ddot{U}S}$	Pumpenleistung [m^3/h]
$TS_{\ddot{U}S}$	Trockensubstanzgehalt des Überschussschlammes [g/l]
m_Z	Anzahl der Zyklen pro Tag [1]

Das durch biologische Reaktionen bedingte Schlammalter t_{TS} kann sich dagegen nur auf den Teil der Schlammverweilzeit beziehen, während dessen biologische Reaktionen ablaufen. Das ist im Falle der autotrophen Mikroorganismen die Dauer der Belüftungsphase (aerobes Schlammalter $t_{TS,ae}$). Berechnen lässt sich das so definierte Schlammalter durch Multiplikation der mittleren Schlammverweilzeiten Θ_X mit dem Verhältnis aus Dauer der Belüftungsphase (t_N) und der Zyklusdauer t_Z [Kayser, 2001].

$$t_{TS,ae} = \Theta_X \cdot \frac{t_N}{t_Z} \quad (2.70)$$

2.6.3.4 Zerfallsrate autotropher Biomasse b_A

Mikroorganismen wachsen nicht nur, sie sterben auch ab oder dienen höheren Organismen, wie beispielsweise Einzellern als Nahrung. In beiden Fällen verringert sich die Anzahl der Mikroorganismen; man spricht vom Zerfall der aktiven Biomasse. Über die Zerfallsrate autotropher Mikroorganismen b_A wurden bislang verhältnismäßig wenig Untersuchungen durchgeführt. Deshalb liegen hierzu auch wenig zuverlässige Angaben vor Bever u. a. [1993, 2002]; Nowak [1996].

Für die Beschreibung des Zerfalls empfiehlt Herbert [1958] eine Funktion 1. Ordnung bezogen auf die Biomassenkonzentration. Diese Funktion ist nur von der Temperatur abhängig, nicht aber von der Substratkonzentration [Yoshioka u. a., 1982]. Das bedeutet, dass die Zerfallsrate sowohl bei Substratmangel als auch bei unlimitierendem Wachstum gleich groß ist.

$$\frac{\delta X_A}{\delta t} = -b_A(T) \cdot X_A \quad (2.71)$$

Gujer [1985] empfiehlt 1995 für die Verwendung im Rahmen des „Activated Sludge Model No. 2“ bei einer Abwassertemperatur von 10°C eine Zerfallsrate $b_A = 0,05d^{-1}$ und bei einer Abwassertemperatur von 20°C eine Zerfallsrate $b_A = 0,15d^{-1}$. Nowak [1996] bestätigt in eigenen Versuchen, dass die Zerfallsrate im Temperaturbereich von 20°C sowohl für Ammonium- als auch für nitritproduzierende Bakterien unter aeroben Bedingungen bei $0,2d^{-1}$ und unter anoxischen Bedingungen bei etwa $0,1d^{-1}$ liegen. Unter der Annahme, dass sich aerobe und anoxische Bereiche die Wage halten, ergibt sich b_A um Mittel zu $0,15d^{-1}$. Bever u. a. [1993] geben 1993 an, dass die Zerfallsrate b_A in Zonen ohne gelösten Sauerstoff vernachlässigbar gering ist.

Henze u. a. [1996], Henze u. a. [2002] und Londong u. a. [2006] geben den Schwankungsbereich von $0,03$ bis $0,06 d^{-1}$ an. Bornemann u. a. [1998] nennen $0,15$.

Auch Yoshioka u. a. [1982] fanden 1982 für Nitrosomonas einen linearen Zusammenhang zwischen der Nitrifikationsrate und der beobachteten Wachstumsrate $\mu_{A,obs}$ ($\mu_{A,obs} = \mu_A + b_A$). Aus dieser Linearität kann abgeleitet werden, dass sowohl der Zellertrag als auch die Zerfallsrate konstant und nicht von der Nitrifikationsrate abhängig ist. Bei Nitrobacter streuten die Werte für $\mu_{A,obs}$ deutlich mehr. Das heißt, der Zellertrag nimmt mit steigender Aktivität bzw. Nitrifikationsrate ab. Yoshioka u. a. [1982] interpretierten dies in der Art, dass bei höheren Nitritkonzentrationen eine Entkopplung von Wachstum und Nitritoxidation stattfinden müsste.

Kinetische Ansätzen wie beispielsweise von Beeftink u. a. [1990] gehen davon aus, dass sich die Zerfallsrate mit der Substratkonzentration und folglich auch mit zunehmender Aktivität der Organismen vermindert. Für Nowak [1996] ist es ohne Belang, ob der Zerfall als Funktion 1. Ordnung oder als Hemmterm bezogen auf die Substratkonzentration in das zugrunde liegende Modell eingeht.

Die Zerfallsrate nitrifizierender Biomasse kann mit Batch-Versuchen bestimmt werden [Nowak, 1996]. Dazu müssen die mit belebtem Schlamm gefüllten Behälter belüftet und bei konstanter Temperatur gehalten werden. Zu messen ist die Stickstoffmaximalatmung OVN_{max} . Die Abnahme von OVN_{max} folgt einer Exponentialfunktion mit negativem Exponenten b_A . Da bei aeroben Verhältnissen auch autotrophes Wachstum stattfindet, kann die Ermittlung von b_A nur iterativ mit einem angenommenem Wert für μ_{max} erfolgen.

2.6.3.5 Oxidation von Ammonium (Abbau von Substrat)

Die Abbaugeschwindigkeit von Ammoniumstickstoff ($r_{S,NH}$) ergibt sich nach den Ausführungen des Abschnittes 2.2.5 (Seite 12f) nach Gleichung (2.11) und Gleichung (2.63).

$$r_{S,NH} = \frac{\mu_{NH} \cdot X_A}{Y_A} \quad (2.72)$$

2.7 Einflussfaktoren auf die Nitrifikation

2.7.1 Einfluss der Substratkonzentration

Mit steigender Anfangskonzentration an Ammonium nimmt, gemäß Gleichung (2.63) und Gleichung (2.72), die Wachstumsrate der Nitrifikanten bzw. die Abbaugeschwindigkeit von Ammonium zu und der Einfluss von K_{NH} wird zunehmend geringer.

Es ist außerordentlich schwierig, die Substratkonzentration unabhängig von anderen Einflüssen zu betrachten, da verschiedene Faktoren (wie Temperatur und pH-Wert) auf die Dissoziationsgleichgewichte Ammonium/Ammoniak und Nitrit/salpetrige Säure wirken [Helmer-Madhok, 2004].

2.7.2 Einfluss hemmender Stoffe auf die Nitrifikation

Es gibt Substanzen welche die Kinetik der Reaktionen negativ beeinflussen. Solche Erscheinungen heißen „Hemmung“. Man unterscheidet bei der biologischen Abwasserreinigung im Wesentlichen zwischen der kompetitiven Hemmung, der nichtkompetitiven Hemmung und der unkompetitiven Hemmung.

2.7.2.1 Die kompetitive Hemmung

Bei der kompetitiven Hemmung steht eine zusätzliche Substanz (Inhibitor I_h) mit dem Substrat (S) im Wettbewerb um die aktiven Stellen des Enzyms; neben den ES-Komplexen bilden sich auch EI-Komplexe (vgl. Kapitel 2.2.2). Das Wachstum der Mikroorganismen infolge des Abbaus von Substrat wird auf Basis des Abbaus des Inhibitors gemindert. So findet durch das Vorhandensein des Inhibitors eine Hemmung des Substratabbaus statt [Hartmann, 1983; Nowak, 1996].

Die Wirkung der kompetitiven Hemmung auf das Wachstum nitrifizierender Mikroorganismen kann mit Gleichung (2.73) beschrieben werden. Gegenüber dem ungehemmten Wachstum bleibt zwar die maximale Wachstumsgeschwindigkeit (μ_{max}) gleich; die Saturationskonstante nimmt jedoch zu.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} \cdot \left(1 + \frac{S_I}{K_I}\right) + S_{NH}} \quad (2.73)$$

In Gleichung (2.73) bedeuten:

- S_I Konzentration des Inhibitors (kompetitiver Hemmstoff) in [mg/l]
- K_I Saturationskonstante für die kompetitive Hemmung in [mg/l]

Substanzen, die zu einer kompetitiven Hemmung der Nitrifikation führen können, sind Substanzen, welche sich als alternative Substrate für nitrifizierende Mikroorganismen eignen. Hierzu zählen beispielsweise die C_1 -Verbindungen wie Methan (CH_4) oder Methanol (CH_3OH), sowie das Hydrazin (N_2H_4) [Nowak, 1996].

2.7.2.2 Die nicht-kompetitive Hemmung

Bei der nicht-kompetitiven Hemmung bindet sich der Inhibitor entweder an das freie Enzym oder an den Enzym-Substrat-Komplex (vgl. Abschnitt 2.2.2). Der Inhibitor beeinflusst zwar so nicht die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes, verhindert jedoch, dass ein gebildeter Enzym-Inhibitor-Substrat-Komplex nicht zum Produkt reagiert [Hartmann, 1983]. Die meisten Hemmstoffe bewirken eine nicht-kompetitive Hemmung der Nitrifikation [Nowak, 1996].

Nicht-kompetitive Hemmstoffe verringern somit die maximale Wachstumsgeschwindigkeit der Mikroorganismen; die Saturationsgeschwindigkeit bleibt gleich. Die Wirkung der nicht-kompetitiven Hemmung auf das Wachstum nitrifizierender Mikroorganismen kann mit Gleichung (2.74) beschreiben werden [Londong u. a., 2006].

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{1}{1 + \frac{S_I}{K_I}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \quad (2.74)$$

2.7.2.3 Die unkompetitive Hemmung

Die unkompetitive Hemmung ist ein Spezialfall der nicht-kompetitiven Hemmung und dadurch gekennzeichnet, dass der Inhibitor nur mit dem Enzym-Substrat-Komplex reagiert. Dies bewirkt, dass sowohl die maximale Wachstumsgeschwindigkeit als auch die Saturationskonstante verändert wird. [Hartmann, 1983] Die Wirkung der unkompetitiven Hemmung auf das Wachstum nitrifizierender Mikroorganismen kann mit Gleichung (2.75) beschreiben werden.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{1}{1 + \frac{S_I}{K_I}} \cdot \frac{S_{NH}}{\frac{K_{NH}}{1 + \frac{S_I}{K_I}} + S_{NH}} \quad (2.75)$$

2.7.3 Einfluss der Temperatur auf die Nitrifikation

Nach den Gesetzen der Thermodynamik, denen alle enzymchemischen Reaktionen unterliegen, führt eine Temperaturerhöhung im System zu einer Erhöhung der Energieinhalte der Reaktionspartner bzw. zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Gemäß der *van't Hoff'schen* Regel steigt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell an. Der Anstieg ist jedoch nicht unbegrenzt. Ab einer enzymtypischen Temperatur führt die weitere Temperaturerhöhung vermehrt zur Lockerung von Bindungen innerhalb des Enzyms mit der Folge einer abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit [Hartmann, 1983].

Der Einfluss der Temperatur auf biologische Stoffwechselprozesse kann in Form einer Normalverteilung abgebildet werden. Da bei der biologischen kommunalen Abwasserreinigung Abwassertemperaturen über 22°C im Allgemeinen nicht vorkommen, kann der Einfluss der Temperatur vereinfacht mittels einer Exponentialfunktion beschrieben werden. Abbildung 2.15 verdeutlicht diese Zusammenhänge. Die Modellparameter für die Simulationsrechnung sind üblicherweise für die Standardtemperatur 20°C angegeben. Alle temperaturabhängigen Modellparameter müssen deshalb entsprechend der Gleichung (2.76) auf die Bezugstemperatur

umgerechnet werden.

$$f(T) = e^{\kappa \cdot (T-20)} \quad (2.76)$$

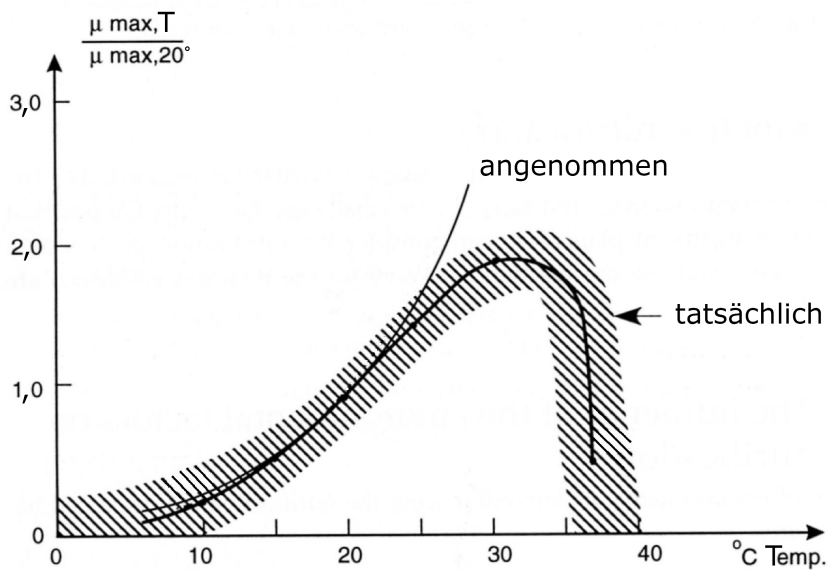


Abbildung 2.15: Einfluss der Temperatur bei der Nitrifikation [Henze u. a., 1996]

2.7.4 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Nitrifikation

Zur Beschreibung des Einflusses der Sauerstoffkonzentration im Reaktor kann einen *Monod*-Term verwendet werden [Henze u. a., 1996; Londong u. a., 2006]. Für den Einflussfaktor $F(S_O)$ gilt:

$$F(S_O) = \frac{S_{O_2}}{K_{OA} + S_{O_2}} \quad (2.77)$$

Für Bornemann u. a. [1998] sollte K_{OA} zwischen 0,1 und 0,7 mg/l liegen; als Standardwert nennen sie 0,4 mg/l. Henze u. a. [1996, 2002] und Londong u. a. [2006] geben den Schwankungsbereich von 0,3 bis 0,7 mg/l an und den von 0,6 bis 0,9 d⁻¹. Hajek [1984] nennt den Wert 2,0 mg/l.

2.7.5 Einfluss des Orthophosphats auf die Nitrifikation

Das Activated Sludge Model No.2d (ASM2d) ist eine erweiterte Form des ASM2 und beschreibt die Vorgänge der biologische Phosphorentfernung im Belebtschlammssystem bei simultaner Nitrifikation-Denitrifikation. Es berücksichtigt die Wirkung der Denitrifikationskapazität auf die Phosphor akkumulierenden Organismen und beachtet damit die Dynamik von Nitrat und Phosphor [Henze u. a., 1999].

Für das Wachstum autotropher Mikroorganismen sollte daher der Einfluss der Konzentration von Orthophosphat (S_{PO_4}) berücksichtigt werden, was durch die multiplikative Einbeziehung des Faktors $F(S_{PO_4})$ geschieht. Für die Berechnung von $F(S_{PO_4})$ gilt Gleichung (2.78):

$$F(S_{PO_4}) = \frac{S_{PO_4}}{K_P \cdot S_{PO_4}} \quad (2.78)$$

In Gleichung (2.78) bedeuten:

$F(S_{PO_4})$ dimensionsloser Einflussfaktor des Orthophosphats auf das Wachstum autotropher Mikroorganismen

S_{PO_4} Konzentration des Orthophosphats in $[mg/l]$

K_P Saturationskonstante des Orthophosphats in $[mg/l]$

Zur Einhaltung des elektrochemische Ladungsgleichgewicht wird in Gleichung (2.78) angenommen, dass S_{PO_4} unabhängig vom pH-Wert je zur Hälfte aus $H_2PO_4^-$ und aus HPO_4^{2-} besteht. Die Konzentration der Saturationskonstanten S_{PO_4} kann temperaturunabhängig mit $0,01 mgP/l$ angenommen werden [Henze u. a., 1999].

Eine Saturationskonstante von $0,01mg/l$ bedeutet, dass bei einer S_{PO_4} -Konzentration größer $0,49mg/l$ die Beeinträchtigung des Wachstums weniger als 2% ausmacht. Bei einer Konzentration von $S_{PO_4} = 0,19mg/l$ beträgt die Beeinträchtigung 5%. Die meisten vorgeklärten Abwässer enthalten durchschnittlich $3,6mg/l S_{PO_4}$ [Henze u. a., 1999].

2.7.6 Einfluss des anorganischen Kohlenstoffs bei der Nitrifikation

Autotrophe Mikroorganismen benötigen anorganischen Kohlenstoff für ihren Baustoffwechsel. Dieser steht als CO_2 und HCO_3^- zur Verfügung. Krauth und Kapp [1985] berücksichtigen bei ihren Untersuchungen die Säurekapazität als *Monod*-Funktion zur Beschreibung der Stoffwechselprozesse.

Terashima und Ishikawa [1984] stellten bei ihren Untersuchungen in Japan fest, dass bei einer vorhandenen Säurekapazität unter $150mg/l$ die Nitrifikationsrate abnimmt. Da dies für fast alle Abwässer Japans zutrifft, empfehlen sie die Säurekapazität als zusätzlichen Faktor $F(S_{TIC})$ bei der Modellierung der Nitrifikation entsprechend zu berücksichtigen. Terashima und Ishikawa [1984] schlugen hierfür folgenden Zusammenhang vor:

$$F(S_{TIC}) = \frac{S_{SK}}{K_{SK} + S_{SK}} \quad (2.79)$$

In Gleichung (2.79) bedeuten:

$F(S_{TIC})$ Funktion zur Berücksichtigung des anorganischen Kohlenstoffs

S_{SK} Konzentration der Säurekapazität in $[mg/l]$

K_{SK} Saturationskonstante der Säurekapazität in $[mg/l]$

Die Saturationskonstante der Säurekapazität geben Terashima und Ishikawa [1984] die Konzentration $100mg/l$ an. Da nach Helmer-Madhok [2004] die Säurekapazität des Abwassers hauptsächlich auf der Konzentration vorhandener Hydrogenkarbonationen beruht, gilt

$$S_{SK} = 100\text{mg/l} \approx 1,64\text{mmol/l}.$$

Auch Henze u. a. [1999] nutzen Gleichung (2.79) zur Beschreibung des Einflusses der Säurekapazität auf den Nitrifikationsprozess im Rahmen des Activated Sludge Model No.2d. Sie empfehlen allerdings eine niedrigere temperaturunabhängige Konzentration für die Saturationskonstante von $0,5\text{mmol/l}$ Hydrogenkarbonationen (HCO_3^-).

Wett und Rauch [2003] untersuchten den Einfluss einer Limitierung von anorganischem Kohlenstoff bei der Behandlung von Abwässern hoher Ammoniumkonzentrationen und stellen fest, dass die Nitrifikation zunehmenden gehemmt wurde, je niedriger der pH-Wert war. Sie machten hierfür einen Mangel an anorganischem Kohlenstoff, infolge der erhöhten Ausstrippung von CO_2 bei niedrigen pH-Werten, verantwortlich. Messungen zeigten, dass die Nitrifikationsrate abnimmt, wenn die Hydrogenkarbonationenkonzentration unter 100mgC/l sinkt und bei einer Konzentration von 25mgC/l aussetzt. Folglich ist für Wett und Rauch [2003] nicht der pH-Wert selbst der begrenzende Faktor, sondern nur ein Indikator für den Mangel an anorganischem Kohlenstoff. Die Kinetik der anorganischen Kohlenstofflimitierung geben sie sowohl für Nitritations- als auch für den Nitrationsprozesse in Form einer Sigmoidalfunktion (Gleichung (2.80)) an. Den Wert für die Saturationskonstante K_{HCO_3} geben sie mit 50mgC/l an.

$$F(S_{TIC}) = \frac{e^{\frac{S_{\text{HCO}_3} - K_{\text{HCO}_3}}{a}}}{1 + e^{\frac{S_{\text{HCO}_3} - K_{\text{HCO}_3}}{a}}} \quad (2.80)$$

Tarre und Green [2004] zeigten, dass bei niedrigen Ammoniumkonzentrationen in sauerstoffbelüfteten Belebungsbecken selbst bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} = 4,3 \pm 0,1$) hohe Nitrifikationsraten erreicht werden, die denen bei optimalem pH-Wert ähneln. Sie mutmaßen, dass unter diesen Bedingungen ein effizienter Ammoniumaufnahme-mechanismus induziert worden ist, der wieder verdrängt wird, sobald die Ammoniumkonzentration ansteigt. Tarre und Green [2004] stellen die pH-Abhängigkeit der Nitrifikanten in Frage und sehen in einem Mangel an anorganischem Kohlenstoff den wachstumsbegrenzenden Faktor autotropher Mikroorganismen.

Petzet [2005] untersuchte die Abhängigkeit von Nitrifikanten von gelöstem Kohlenstoffdioxid durch respirometrische und titrimetrische Techniken. Er konnte den Einfluss der Hydrogenkarbonationenkonzentration auf die Nitrifikationsrate in Form einer *Monod*-Kinetik beschreiben; seine bestimmte Saturationskonstante betrug 13mg/l ($0,213\text{mmol/l}$) und liegt damit niedriger als diejenige von Wett und Rauch [2003].

Petzet [2005] zeigte zudem, dass die Nitrifikation bei niedrigen pH-Werten, unabhängig eines Mangels an anorganischem Kohlenstoff, behindert ist. Die Erfahrungen von Tarre und Green [2004], dass sich Nitrifikanten bei niedrigen pH-Werten und niedrigen Ammoniumkonzentrationen an die Umgebungen anpassen können, konnte Petzet [2005] für höhere Ammoniumkonzentrationen nicht bestätigen. Er vermutet, dass sich die Organismen nicht an die direkte Aufnahme von Ammonium gewöhnen können, wenn die Ammoniumkonzentration bei niedrigen pH-Werten zurückgeht.

2.7.7 Einfluss des pH-Wertes auf das Wachstum autotropher Mikroorganismen

Der Einfluss des pH-Wertes auf das Wachstum autotropher Mikroorganismen basiert auf zwei Mechanismen. Eine Änderung des pH-Wertes bewirkt einerseits eine Veränderung der wirksamen Enzymkonzentration und andererseits eine Verschiebung der Dissoziationsgleichgewichte des Substrats ($NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3$) und des Produkts ($NO_2^- \rightleftharpoons HNO_2$).

2.7.7.1 Beeinflussung des Substrates durch den pH-Wert

Wie genannt bevorzugen Nitrifikanten die undissoziierte Form Ammoniak als Substrat. Außerhalb dieses Bereiches werden vermehrt die undissoziierten Formen Ammoniak (NH_3) und Nitrit (HNO_2) gebildet. Diese können bei höheren Konzentrationen *Nitrosomonas* hemmen (Substratüberschusshemmung) oder gar toxisch wirken [Knollmann, 2005; Londong u. a., 2006]. Abbildung 2.16 zeigt die Hemmung der Nitrifikanten infolge Substratüberschuss.

Ammoniak ist somit in geringen Konzentrationen Substrat und in höheren Konzentrationen Hemmstoff für *Nitrosomonas*. Das Ammoniak/Ammonium-Gleichgewicht ist vom pH-Wert abhängig.

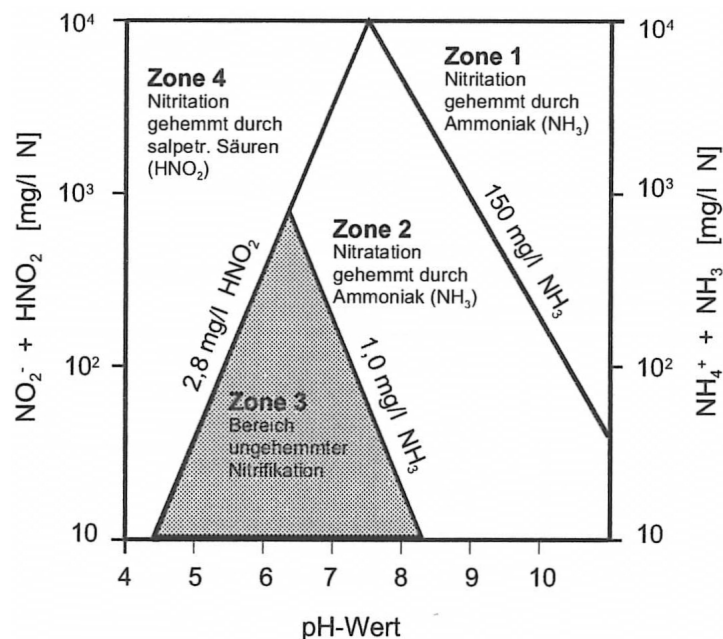


Abbildung 2.16: Hemmung der Nitrifikanten durch NH_3 und HNO_2 in Abhängigkeit des pH-Wertes nach [Anthonisen u. a., 1976], zitiert bei [Knollmann, 2005]

Das Ammoniak/Ammonium-Gleichgewicht Anthonisen [1974] nennt 1974 Gleichungen zur Berechnung der Dissoziationsgleichgewichte von Ammoniak/Ammonium bzw. Nitrit/salpetrige Säure in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur.

$$\frac{NH_3N}{NH_4N} = \frac{10^{pH}}{\frac{K_b}{K_w} + 10^{pH}} = \frac{10^{pH}}{e^{\frac{6344}{TK}} + 10^{pH}} \quad (2.81)$$

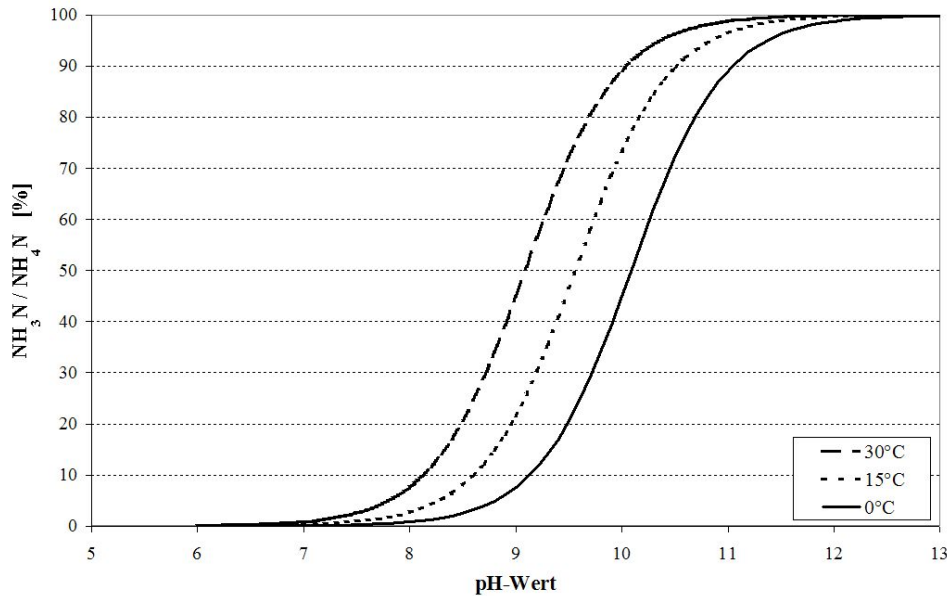


Abbildung 2.17: Dissoziationsgleichgewicht von Ammoniakstickstoff NH_3N und Ammoniumstickstoff NH_4N in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur

$$\frac{HNO_2N}{NO_2N} = \frac{1}{K_a \cdot 10^{pH}} = \frac{1}{e^{\frac{-2300}{T_K}} \cdot 10^{pH}} \quad (2.82)$$

In Gleichungen (2.81) und (2.82) bedeuten:

NH_3N	Konzentration von Ammoniakstickstoff in $[mg/l]$
NH_4N	Konzentration von Ammoniumstickstoff in $[mg/l]$
HNO_2N	Konzentration des in salpetriger Säure enthaltenen Stickstoffs in $[mg/l]$
NO_2N	Konzentration von Nitritstickstoff in $[mg/l]$
pH	pH-Wert
T_K	Temperatur in <i>Kelvin</i>
K_b	Basekonstante des Ammoniak
K_w	Ionenprodukt des Wassers
K_a	Säurekonstante der salpetrigen Säure

Aus Gleichung (2.81) ist ersichtlich, dass die Ammoniakkonzentration bei zunehmendem pH-Wert und steigender Temperatur zunimmt. Der Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf das Ammoniak/Ammonium-Gleichgewicht ist in Abbildung (2.17) dargestellt. Die Lage des Gleichgewichtes zwischen dem Ammonium und dem neutralen Ammoniak bestimmt den Einfluss der Substratkonzentration auf die Nitrifikation [Nyhuis, 1985].

Löslichkeit von Ammoniak Die Sättigungskonzentration von Ammoniak im Wasser kann nach Gleichung (2.22) bestimmt werden. Es gilt: $c(NH_3)_{aq} = K_{h,NH_3} \cdot p_{NH_3}$. Ammoniak ist verhältnismäßig leicht in Wasser löslich. Die *Henry*-Konstante ist daher groß. Bei einer Temperatur von $20^\circ C$ ist $K_{h,NH_3} = 73000 \frac{mol}{(l \cdot hPa)}$. Nach Srinath und Loehr [1974] kann die *Henry*-Konstante für Ammoniak mit nachfolgender Gleichung berechnet werden. Die Temperatur ist

dabei in °C einzusetzen.

$$K_{h,NH_3} = 209,65 \cdot e^{(-0,0525 \cdot T)}$$

2.7.7.2 Einfluss des pH-Wertes auf die wirksame Enzymkonzentration

Nach Hartmann [1983] bewirkt eine Änderung des pH-Wertes zunächst eine Veränderung der Struktur bzw. des Aufbaus von Eiweißmolekülen. Für Enzyme, die aus Eiweißen aufgebaut sind, bedeutet dies eine Änderung ihrer wirksamen Konzentration für die Stoffwechselprozesse. Diese Wirkung auf die Stoffwechselprozesse bezieht sich zum einen auf die maximale Wachstumsgeschwindigkeit der Mikroorganismen und zum anderen auf die Saturationskonstante, da die Bildung bzw. der Zerfall des Enzym-Substrat-Komplexes vom jeweiligen Ladungszustand der Moleküle abhängt. Eine Änderung des pH-Wertes bleibt reversibel, solange die Eiweißnatur nicht durch extreme pH-Werte stark geschädigt wird [Hartmann, 1983]. Ein niedriger pH-Wert hemmt sowohl *Nitrosomonas* als auch *Nitrobacter*. Seine Wirkungsweise kann jedoch nicht mit denen eines Inhibitors (vgl. Abschnitt 2.7.2) beschrieben werden. Die Abhängigkeit der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit vom optimalen pH-Wert zeigt sich in Form einer Gaußschen Glockenkurve (vgl. Abbildung 2.18).

Für jede enzymatische Reaktion gibt es einen mehr oder weniger ausgeprägten optimalen pH-Wert (pH_{opt}) [Nyhuis, 1985]. Die genannten Literaturangaben für den optimalen pH-Wert streuen zum Teil erheblich, da meist nur der Einfluss des pH-Wertes ohne Berücksichtigung der Substratkonzentration angegeben wird [Nyhuis, 1985].

Für die Organismengruppe *Nitrosomonas* gibt Meyerhof [1917] das Optimum zwischen pH 8 und pH 9 an. Engel und Alexander [1958] nennen den Bereich zwischen pH 7,2 und 9,2 für die maximale Aktivität. Suzuki [1974] gibt für pH_{opt} pH 7,7 bei 25° an. Die maximale Wachstumsrate für *Nitrobacter* fand Meyerhof [1917] zwischen pH 8,3 und pH 8,9. Bei Boon und Laudelout [1962] lag das Maximum bei pH 7,8. Ford u. a. [1980] weisen allerdings 1980 darauf hin, dass Nitrifikanten nach einer Adaptionsphase auch außerhalb ihres Optimums maximale Nitrifikationsraten erreichen. Bever u. a. [2002] geben den optimalen pH-Wert für Nitrifikanten zwischen 7,5 und 8,5 an. Helmer und Sekoulov [1977] nennen pH 8,0. Gujer und Boller [1984] stellten bei Untersuchungen mit Biofilmen mit Tropfkörpern die Nitrifikationsrate in Abhängigkeit des Restwertes der Säurekapazität dar, welche allerdings stark vom Einfluss des pH-Wertes abhängt. Die höchsten Umsatzraten waren über pH 7,7.

Brion [1997] nennt für die Beschreibung des pH-Einflusses Gleichung (2.83). Als optimalen pH-Wert pH_{opt} gibt er pH 7,1 an. Für s nennt er den Wert 1,5.

$$F_{pH} = e^{\frac{-(pH-pH_{opt})^2}{s}} \quad (2.83)$$

Teichgräber [1988] untersuchte die Abhängigkeit der Nitrifikationsrate von kurzfristigen pH-Schwankungen mit Schlamm einer einstufigen Belebungsanlage ohne Vorklärung. Den pH-Einfluss beschreibt er anhand einer Kurve, welche er fünf Wertepaaren im pH-Bereich zwischen 6,6 und 7,6 annäherte. Der optimale pH-Wert lag hierbei bei 7,25. Verwendet man als

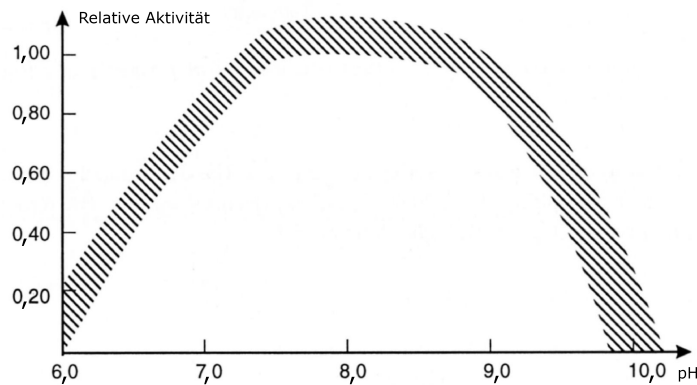


Abbildung 2.18: Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation, verändert nach [Henze u. a., 1996]

Näherungsgleichung für die fünf Wertepaare eine Normalenfunktion entsprechend Gleichung (2.83), ergibt sich $s = 1,27$.

Die von Helmer und Sekoulov [1977] veröffentlichte Darstellung zum Einfluss des pH-Wertes lässt sich ebenfalls durch eine Normalenfunktion entsprechend Gleichung (2.83) ausdrücken. Hierbei ist $pH_{opt} = 8,0$ und $s = 3,91$.

Henze u. a. [2002] und Londong u. a. [2006] nennen den Ausdruck (2.84). Die Größe der Konstante K_{pH} liegt um 200.

$$F_{pH} = \frac{K_{pH}}{K_{pH} + 10^{|pH_{opt} - pH|} - 1} \quad (2.84)$$

In Abbildung 2.19 sind die Funktionen der Gleichungen (2.83) und (2.84), sowie die von Helmer und Sekoulov [1977] und Teichgräber [1988] abgeleiteten in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Zu erkennen ist, dass die sich ergebende Einflussfaktoren für pH-Werte über pH 7,6 sehr stark voneinander abweichen. Für pH-Werte unter 7,6 sind die Kurvenverläufe mehr oder weniger identisch. Beispielsweise ergibt sich ein Einflussfaktor von 0,5 im pH-Bereich zwischen 5,6 und 6,1.

Nimmt man für die Gleichungen (2.83) und (2.84), sowie für die von Helmer und Sekoulov [1977] und Teichgräber [1988] abgeleiteten denselben optimalen pH-Wert an, so ergeben sich die in Abbildung 2.20 dargestellten Kurvenverläufe. Danach ist mit einem Einflussfaktor von 0,5 zwischen pH 5,6 und 7,1 zu rechnen.

Im „Activated Sludge Model No. 1“ ist die Säurekapazität als Modellkomponente aufgenommen und wird aus den Veränderungen durch die biologischen Prozesse ermittelt [Nowak, 1996]. Die Einbeziehung der Säurekapazität in das Simulationsmodell soll nach Henze u. a. [1986] lediglich potentielle Probleme hinsichtlich dem pH-Wert aufdecken. Der pH-Wert selbst, wird im ASM 1 als konstant und als neutral angenommen, obwohl bekannt ist, dass der pH-Wert viele kinetischen Parameter beeinflusst [Henze u. a., 1986]. Als Ursachen für das Weglassen des pH-Wertes im ASM sind für Nowak [1996] die gegenwärtig nicht ausreichend geklärten Einzelheiten zu dessen Ermittlung bzw. Beschreibung sowie die komplizierte mathematische Beschreibung wegen der vielfältigen Einflussfaktoren und komplizierten Zusammenhänge.

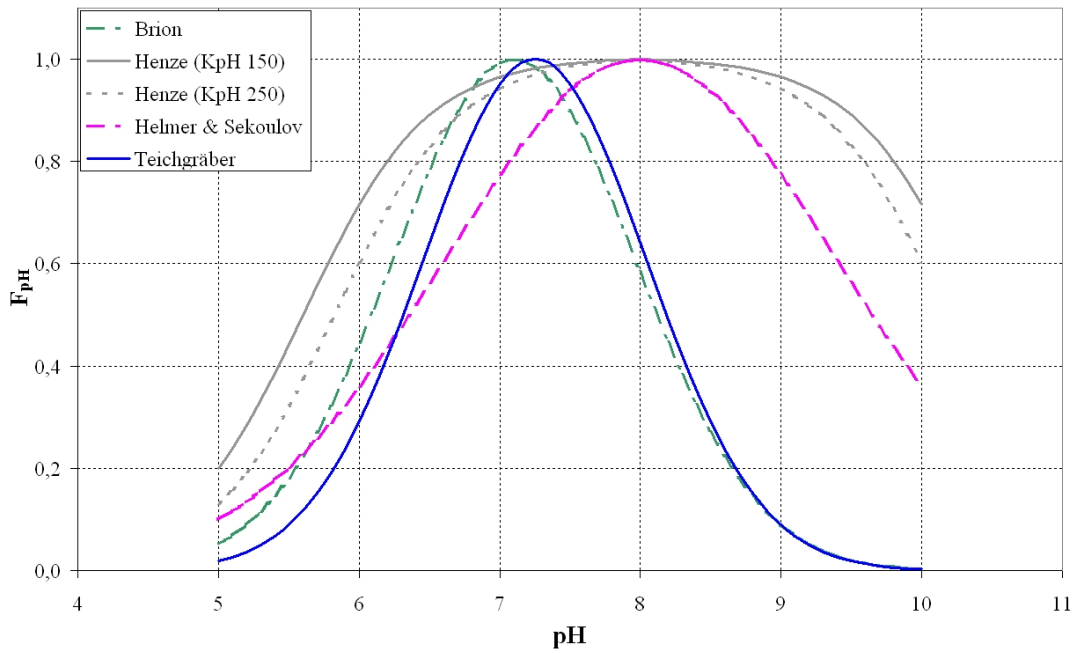


Abbildung 2.19: Einflussfaktoren F_{pH} in Abhängigkeit des pH-Wertes

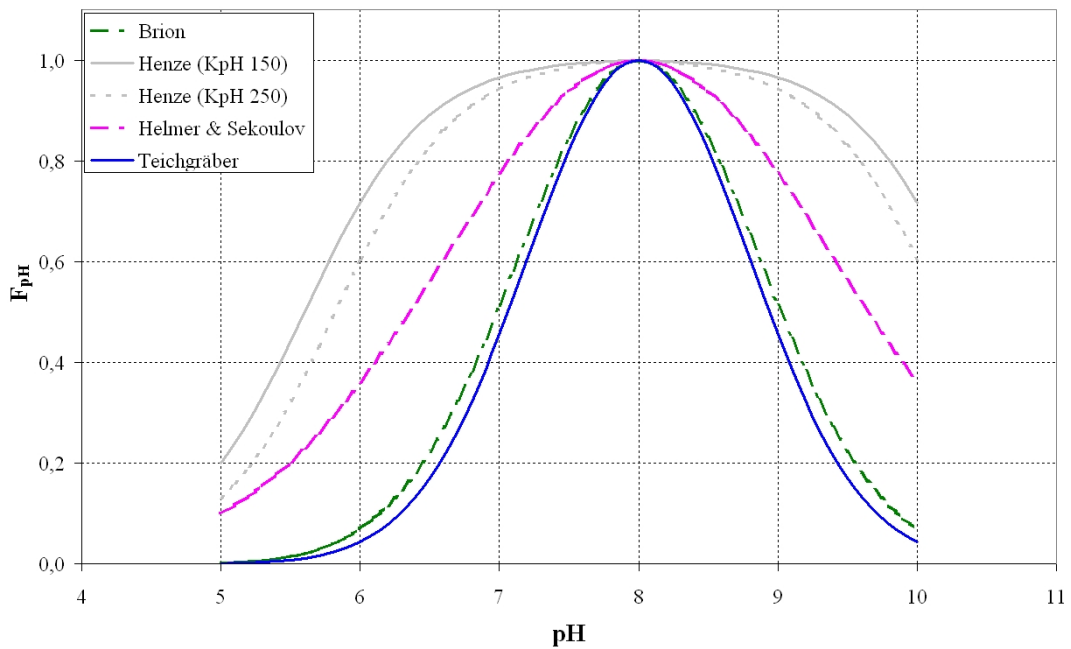


Abbildung 2.20: Einflussfaktoren F_{pH} in Abhängigkeit des pH-Wertes für einen optimalen pH-Wert der Nitrifikanten von pH 8,0

3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Das Kohlensäuresystem und der mikrobielle Prozess der Nitrifikation beeinflussen sich wechselseitig über den pH-Wert. Aus der Literatur ist bekannt, dass für eine stabile Nitrifikation leicht alkalische pH-Werte und eine Mindestkonzentration an Säurekapazität erforderlich sind.

Im ATV/DVWK-A 131 [2000] wird die Einhaltung einer Mindestkonzentration an Säurekapazität von 1,5 mmol/l im Ablauf kommunaler Kläranlagen empfohlen. Dieser Mindestwert dient in erster Linie dazu, einem Auflösen der Flockenverbände und damit dem Abtrieb von Mikroorganismen entgegen zu wirken. Er soll aber auch die Versorgung autotropher Mikroorganismen mit anorganischem Kohlenstoff für deren Baustoffwechsel sicherstellen. Im *Activated Sludge Model No. 2d* dient die Säurekapazität als Indikatorparameter für den pH-Wert und wird als *Monod*-Term zur Beschreibung des Wachstums autotropher Mikroorganismen berücksichtigt.

Neuere Untersuchungen zeigen, dass es auch bei höheren Säurekapazitätskonzentrationen (größer 4 mmol/l) zu einem Anlösen der Flockenverbände und zu Störungen der biologischen Stoffwechselprozesse kommen kann, falls der Anteil an überschüssiger freier Kohlensäure entsprechend hoch und der pH-Wert niedrig ist. Das heißt, dass hier Wechselwirkungen zwischen dem Kohlensäuresystem und der Mikrobiologie bestehen, welche bislang wenig beachtet werden. Sie sind jedoch bei der Nitrifikation in pufferschwachem Abwasser von entscheidender Bedeutung.

Für eine genaue Nachbildung dieser Zusammenhänge ist die bloße Empfehlung der Einhaltung einer Mindestkonzentration an Säurekapazität wie auch die Verwendung der Säurekapazität als Indikatorparameter für den pH-Wert unzureichend. Es bedarf hier des direkten Ansatzes der pH-Beeinflussung. Dies ist derzeit nicht Stand der Technik. Er wird weder bei der dynamischen Simulation noch bei der Bemessung nach Regelwerken angewandt.

Die bislang veröffentlichten mathematischen Beschreibungen zum Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation weichen teilweise erheblich voneinander ab. Beschreibungen, welche die Wechselwirkung des Kohlensäuresystems miteinfassen, gibt es derzeit noch keine.

3.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation durch Variation der Säurekapazität zu untersuchen und falls möglich zu beschreiben. Dabei sind besonders die Wechselwirkungen zwischen den Mechanismen des Kohlensäuresystems und den Stoffwechselprozessen bei der Abwasserreinigung zu beachten.

Aus dieser Zielsetzung ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Wie plausibel passen die Messwerte der Säure- und Basekapazität sowie des pH-Wertes zueinander? Sind die beschriebenen theoretischen Wechselwirkungen zwischen dem Kohlensäuresystem und der Nitrifikation mit denen im praktischen Betrieb identisch? Welche Folgerungen können hieraus für einen Regelungsalgorithmus zur Beeinflussung des Kohlensäuresystems abgeleitet werden?
- In welcher Weise wird der Sättigungsindex des Abwassers durch die Stoffwechselprozesse und die Säurekapazitätsanhebung beeinflusst? In welchem Verhältnis stehen dabei die Kohlensäureformen und das Kalziumkarbonat zueinander? Dieses Verhältnis und die Säureproduktion bei der Nitrifikation stehen durch den pH-Wert in wechselseitiger Beeinflussung.
- Lassen sich die beschriebenen Verfahren zur Berechnung des Sättigungsindex und der Basekapazität vereinfachen, so dass sie sich im praktischen Klärwerksbetrieb anwenden lassen? Dabei sind Rechengenauigkeit und Anwenderfreundlichkeit gegeneinander abzuwägen. Welche Parameter müssen hierfür gemessen werden?
- Welche Auswirkungen auf die Flockenstruktur und die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes sind erkennbar und im Kontext der Untersuchungen zu bewerten?
- Sind Änderungen beim Abbau von CSB festzustellen? Änderungen, welche den Baustoffwechsel heterotropher Mikroorganismen betreffen, können vermehrt Einfluss auf die Schlammproduktion haben.
- Wie ändert sich die Nitrifikationsrate durch Anhebung der Säurekapazität? Welche Mechanismen sind für diese Änderungen verantwortlich? Eine Anhebung der Säurekapazität beeinflusst das Kohlensäuresystem und den pH-Wert. Eventuell kann sie auch zur Veränderung weiterer Faktoren führen, die ihrerseits auf die Nitrifikationsrate wirken.
- Inwieweit eignen sich die vorhandenen Ansätze zur Beschreibung des pH-Einflusses auf die Nitrifikation? Müssen diese modifiziert und die Mechanismen des Kohlensäuresystems dabei berücksichtigt werden? Es ist hierbei zu unterscheiden, ob die Kohlensäureformen in ihrer Wirkung den Baustoffwechsel autotropher Mikroorganismen limitieren oder den pH-Wert der Enzymreaktionen beeinflussen.

3.2 Vorgehensweise

Um die aufgeworfenen Fragestellungen zu beantworten, wurden eigene experimentelle Untersuchungen durchgeführt, die das dargestellte Wissen ergänzen und vervollständigen. Für die Durchführung dieser Versuche wurden zwei Belebungsanlagen nach dem Aufstauverfahren (SBR-Verfahren) in pufferschwachem, kommunalem Abwasser betrieben und dabei die maßgeblichen Parameter kontinuierlich erfasst.

Anstelle der üblichen wissenschaftlichen Vorgehensweise, eine Vielzahl von Versuchen im Labormaßstab unter genau definierten Randbedingungen durchzuführen, wurde in diesem Falle eine Versuchsanlage in halb- bzw. großtechnischem Maßstab gewählt. Grund hierfür war die bessere Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Praxis. Demgegenüber standen die höheren Anforderungen und Aufwendungen, welche für das Versuchsprogramm und den Anlagenbetrieb erforderlich waren.

Begünstigt durch seine flexible Zyklussteuerung ermöglichte das SBR-Verfahren einerseits eine bestmögliche Erfassung der Dynamik der verschiedenen Reinigungsprozesse und garantiert andererseits einen weitestgehend geschlossenen und daher gut bilanzierbaren Reaktionsraum.

In einem Reaktor (Versuchsreaktor) wurde die Säurekapazität durch Zugabe von Kalkhydrat auf verschiedene vorgegebene Konzentrationen angehoben. Dafür war pufferschwaches Abwasser mit niedriger Säurekapazität erforderlich. Der zweite Reaktor diente als Referenzreaktor, mit dem direkt die Veränderungen der einzelnen Abwasserparameter erfasst und abhängig von der jeweiligen Konzentration an Säurekapazität dargestellt werden konnten.

Mit der Säurekapazität als Regelgröße sollte direkt Einfluss auf den pH-Wert genommen werden und gleichzeitig die Zusammensetzung der Schmutzstoffe des Abwassers weitestgehend unbeeinflusst bleiben.

Für die Klärung der aufgeworfenen Fragestellungen war die gemeinsame und gleichzeitige Erfassung folgender Parameter notwendig: pH-Wert, Ammonium, Nitrat, Sauerstoff, SAK254, Trockensubstanz, Vergleichsschlammvolumen, Säure- und Basekapazität. Über den SAK254, der als Summenparameter mit dem CSB korreliert, sollten die Einflüsse aus dem Abbau von Kohlenstoffverbindungen erkannt werden. Die Trockensubstanz und das Vergleichsschlammvolumen dienten zur Beurteilung des Absetzverhaltens des belebten Schlammes.

In Ergänzung zu der Einstellung der Säurekapazitätskonzentrationen sollten, für eine bestmögliche Vergleichbarkeit, beide Reaktoren mit synchronen Prozessphasenzeiten gesteuert und mit gleichem Reaktions- bzw. Austauschvolumen betrieben werden. Zudem wurde darauf geachtet, dass eine vollständige Umwandlung von Ammonium in Nitrat erfolgen konnte. Die Rahmenparameter Schlammalter, Trockensubstanzgehalt und Raumbelastung sollten, wie auch die anfänglichen Stoffkonzentrationen, in möglichst praxisnaher Größenordnung liegen.

4 Beschreibung der Praxisversuche

Um die beschriebenen Forschungsziele zu erreichen, wurde eine Versuchsanlage im technischen Maßstab aufgebaut. Sie steht auf dem Gelände der kommunalen Kläranlage der Stadt Viechtach im Bayerischen Wald. Abbildung 4.1 zeigt die Kläranlage mit dem Standort der Versuchsanlage.

4.1 Standort der Versuchsanlage (örtliche Umgebung)

4.1.1 Stadt Viechtach

Viechtach liegt an der Talschleife des *Schwarzen Regen* zwischen zwei Hauptkämmen des *Bayerischen Waldes*, welche sich im Süden und Norden aufbauen. Auf 435 Meter (Stadtzentrum) gelegen zeichnet sich die Stadt durch ein mildes Frühjahrs- und Herbstklima aus und ist als staatlich anerkannter Luftkurort Viechtach ein beliebter Ferienort.

Viechtach hat 9001 Einwohner (Stand 01.11.2008). Das Stadtgebiet umfasst $62,48 \text{ km}^2$ und ist in die sechs Gemarkungen Blossersberg, Neunußberg, Schlatzendorf, Schönau, Viechtach und Wiesing unterteilt. [Stadt Viechtach, 2008]

4.1.2 Geologische Einordnung des *Bayerischen Waldes*

Der *Bayerische Wald* ist der Südwestrand der *Böhmischen Masse*. Die *Böhmische Masse* ist ein stark erodierter Rest eines alten Grundgebirges aus dem Paläozoikum¹ [Wikipedia, 2008a]. Grundgebirge sind die ältesten, tragenden Gesteinskomplexe der oberen Erdkruste auf den Kontinenten [Schwegeler u. a., 1969]. Sie sind ein charakteristisches Element der Geologie Mitteleuropas. Meist bestehen Grundgebirge aus magmatischen Gesteinen. Die Gesteine des Grundgebirges werden umgangssprachlich oft als Urgestein bezeichnet [Wikipedia, 2008d].

Rohwasser, speziell Oberflächenwasser, aus Urgestein ist sehr weich. Der Härtebereich liegt meist unter 5°dH [Krause, 2004; Kurzweil, 2003; Mutschmann und Stimmelmayer, 1995]. Zu den weichen Wasser ist auch das an den Küsten vorkommende Dünenwasser zu zählen [Seyfried u. a., 1990].

¹Das Paläozoikum, auch Erdaltertum genannt, ist das älteste der drei Erdzeitalter des Phanerozoikum. Es begann vor etwa 542 Millionen Jahren und endete vor etwa 299 Millionen Jahren.



Abbildung 4.1: Luftbild der städtischen Kläranlage Viechtach mit Versuchsanlage [www.earth.google.de]

4.1.3 Trinkwasser in Viechtach

Viechtach erhält sein Trinkwasser zum einen aus eigenen Quellen im Stadtgebiet und zum anderen aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz. Sie wird von der *Wasserversorgung Bayerischer Wald* (WBV) betrieben und liegt auf 700 Metern zwischen Zwiesel und Frauenau.

Die Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz bezieht ihr Rohwasser aus der Trinkwassertalsperre Frauenau. Bei dem Talsperrenwasser handelt es sich um ein typisches weiches Oberflächenwasser aus dem Einzugsgebiet des *Hirschbachs* und des *Kleinen Regens*. Es kann weitestgehend naturbelassen abgegeben werden. Das Einzugsgebiet ist etwa 30 Km^2 groß, nahezu gänzlich bewaldet und reicht über die Landesgrenzen hinaus bis auf tschechisches Staatsgebiet. [WBV, 2003, 2008]

Die Aufbereitung des Rohwassers in der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz erfolgt in zwei Filterstufen. In der ersten Filterstufe, einem offenen Mehrschichtfilter, werden organische Belastungen sowie Eisen und Mangan eliminiert. In der zweiten Filterstufe wird das weiche Oberflächenwasser nach Anreicherung mit Kohlenstoffdioxid durch Jurakalk aufgehärtet. Die Einstellung des Sättigungs-pH-Wertes erfolgt am Ende des Aufbereitungsverfahrens mit Kalkwasser. [WBV, 2008]

4.1.4 Abwasserreinigung in Viechtach

Die städtische Kläranlage der Stadt Viechtach wurde in den Jahren 1991 und 1993 umgebaut und auf 30 000 Einwohnerwerte ausgebaut. Tatsächlich belastet wird die Kläranlage mit 18 000 bis 22 000 Einwohnerwerten. Die Entwässerung erfolgt im Mischsystem. Angeschlossen sind neben den sechs Gemarkungen der Stadt Viechtach, die Ortschaften Reichsdorf und Tresdorf (in Summe ca. 7600 Einwohner) sowie indirekteinleitende Gewerbe- und Industriebe-

Tabelle 4.1: Parameter des Reinwassers aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz (Stand: Juni 2003) [WBV, 2008]

Parameter	Einheit	Wert
pH-Wert vor Ort		8,11
Leitfähigkeit bei 20°C	$\mu S/cm$	168
K_B 8,2	$mmol/l$	0,04
K_S 4,3	$mmol/l$	1,56
Gesamthärte	°dH	5,0
Härtebereich		1
Kalzium	mg/l	36
Magnesium	mg/l	< 1
Natrium	mg/l	1,2
Ammonium	mg/l	< 0,01
Nitrat	mg/l	2,2
Nitrit	mg/l	< 0,02
Eisen	mg/l	0,01
Mangan	mg/l	< 0,005

trieb wie der Schlachthof, die Brauerei und eine ortsansässige Lederfabrik. Von Zeit zu Zeit wird Fäkalschlamm aus Kleinkläranlagen bzw. kleinen Kläranlagen aus der Umgebung sowie Kanalspülgut angeliefert ($900...1100m^3/Jahr$). [Fuhrmann, 2008]

Elemente der Vorreinigung der Kläranlage sind Rechen, belüfteter Sandfang mit Fettabscheider und Vorklärbecken (rechteckig mit Schildräumer). Die biologische Reinigungsstufe besteht aus einem Belebungsbecken, welches für Nitrifikation und Denitrifikation konzipiert ist. Zur Phosphatfällung wird EisenIII-Chlorid (50...70 Liter/Tag) eingesetzt. Für die Stützung des pH-Wertes und der Säurekapazität wird Kalkhydrat (90...110 Tonnen/Jahr) in den Rücklaufschlamm gegeben. [Fuhrmann, 2008]

Der Überschussschlamm wird meist morgens abgezogen und dem Zulauf zugeführt und in der Regel zweimal täglich zusammen mit dem Primärschlamm aus dem Vorklärbecken abgezogen. Der anfallende Primär- und Sekundärschlamm wird anaerob stabilisiert und anschließend in einem Schlammstapelbehälter gespeichert. Zweimal pro Jahr muss dieser entleert werden. Der Schlamm wird mobil entwässert und das Filtrat in den Kläranlagenzulauf zurückgeführt. [Fuhrmann, 2008]

Tabelle 4.2: Mittlerer Durchfluss und mittlere Abwasserkonzentrationen im Zulauf zur Versuchsanlage (Die Zahlenangaben sind aus den Monatswerten des Betriebstagebuches der KA Viechtach ermittelt.)

Parameter	Einheit	Spanne	Mittelwert
Durchfluss bei TW	m^3/d	1987 - 3824	2585
Durchfluss bei MW	m^3/d	4316 - 6394	5170
BSB_5 -Konzentration	mg/l	159 - 354	251
CSB -Konzentration	mg/l	242 - 609	412
NH_4N -Konzentration	mg/l	16 - 60	32
P_{ges} -Konzentration	mg/l	3,8 - 12,3	6,9
Säurekapazität	mol/m^3	0,9 - 2,9	1,9

4.2 Aufbau der Versuchsanlage

Kernstück der Versuchsanlage (sie ist in Abbildung 4.2 dargestellt) sind zwei handelsübliche Sequencing-Batch-Reaktoren (SBR) für Kleinkläranlagen, die aus Gründen der Statik und zum Schutz vor Temperatureinflüssen eingegraben wurden. In einem nebenstehenden Container sind wesentliche Elemente der Mess- Steuer- und Regelungstechnik (MSR) sowie der Datenerfassung untergebracht. Zum Schutz vor Witterungseinflüssen und vor Frost steht die gesamte Anlage in einer Leichtbauhalle. Zulauf- und Abflussleitungen besitzen konstantes und ausreichendes Gefälle. Probenschläuche, Messgeräte und das Kalkmilchsilo wurden in den Wintermonaten beheizt. Die Anordnung der Elemente der Versuchsanlage sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

Jeder Reaktor war mit Rührwerk, Kerzenbelüfter, Füllstandsregler, Abzugsheber für das gereinigte Abwasser und Abzugsheber für den Überschussschlamm ausgestattet. Für die Reaktoren wurde eine Tragekonstruktion angefertigt, an der die Reaktorelemente und die Messsonden befestigt waren. Je sechs Membranfilterkerzen befanden sich am Reaktorboden. In der Mitte der Reaktoren waren an der Tragekonstruktion die Rührwerke befestigt, deren Flügelblätter 32 Zentimeter über dem Boden den Reaktor durchmischten. Das Abpumpen des gereinigten Abwassers und des Überschussschlammes erfolgte mit Druckluft nach dem Luftstrahlpumpenprinzip. Die Druckluft wurde vom selben Kompressor erzeugt, der auch die Membranbelüftung speist. Der Ansaugpunkt für den Überschussschlamm befand sich etwa 25 Zentimeter über dem Reaktorboden, der für das gereinigte Abwasser in etwa 80 Zentimeter Höhe. Beide Abzugseinrichtungen waren an den Reaktorwänden befestigt und nicht höhenverstellbar.

Zwei Tauchpumpen befüllten die Reaktoren mit mechanisch vorgeklärtem Abwasser (Ablauf Vorklärbecken) der städtischen Kläranlage. Sie förderten das Abwasser über jeweils eigene Schlauchleitungen in die Reaktoren. Die effektive Leistung der Tauchpumpen betrug 3,5 bis 4,0 l/s und war von der Abflussmenge aus dem Vorklärbecken abhängig. Ein Vorspeicher für die Versuchsanlage war keiner vorhanden. Das in der Versuchsanlage gereinigte Abwasser und der abgezogene Überschussschlamm wurden in KG-Rohren wieder dem Zulauf der biologischen Reinigungsstufe der städtischen Kläranlage zugeführt.

4.2.1 Verfahrensweise des SBR-Zyklus²

Beide Reaktoren wurden über den gesamten Versuchszeitraum synchron mit gleichbleibender Zyklusdauer ($t_Z = 8h$) und gleichbleibender Abfolge der einzelnen Prozessphasen gesteuert. Die Beschickung war stets diskontinuierlich und fand nur am Zyklusanfang statt. Entgegen der Abfolge der Prozessphasen, wie sie Abbildung 2.1 zeigt, fand während der Praxisversuche die Überschussschlammabnahme in unmittelbarem Anschluss an die reaktive Phase statt. Hierdurch ließ sich das Schlammalter exakter einstellen. In Tabelle 4.3 auf Seite 73 sind die Betriebszeiten der einzelnen Prozessphasen während der Praxisversuche aufgeführt.

²Teilaspekte dieses Abschnittes wurden in [Schönherr u. a., 2007] beschrieben.



Abbildung 4.2: Fotografie der Versuchsanlage mit Sondenplattform (Bildmitte vorne), Probenehmer (Bildmitte hinten) und Kalkdosierung (rechter Bildrand)

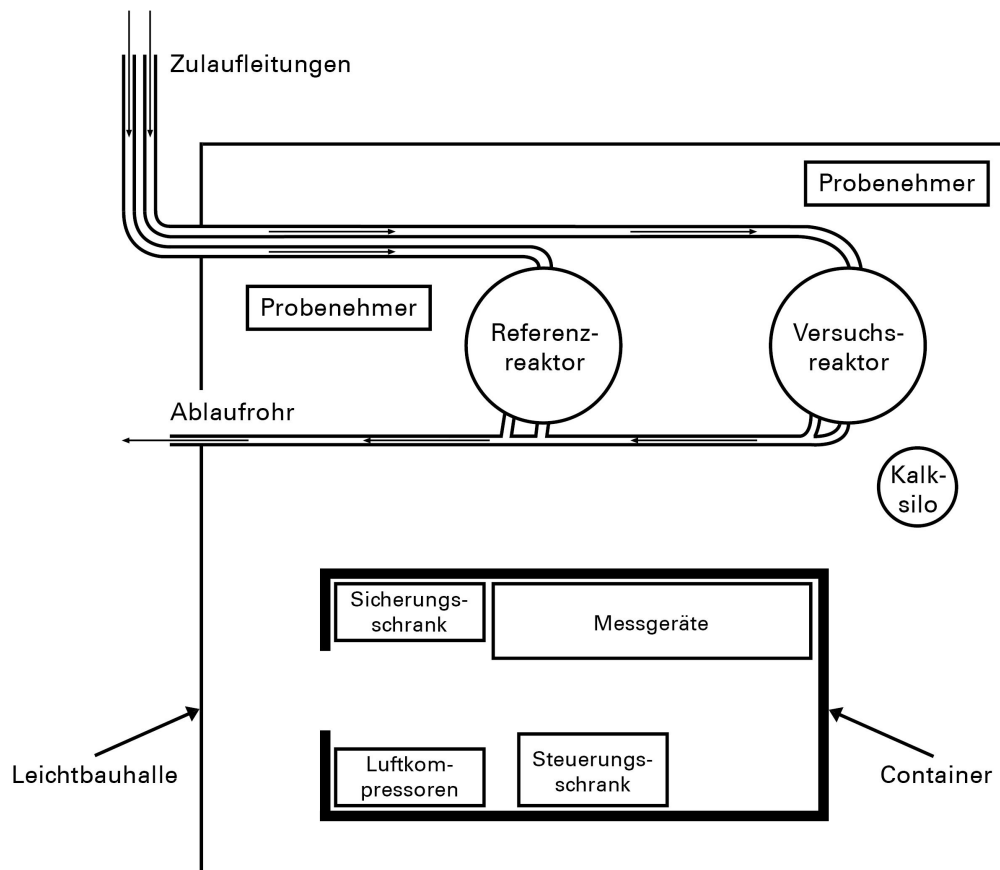


Abbildung 4.3: Nicht maßstäblicher Lageplan der Versuchsanlage

4.2.1.1 Die Prozessphase *Füllen*

Zu Beginn der Prozessphase Füllen (Dauer t_F) wurden die Tauchpumpen bei einem Wasserstand in den Reaktoren von $h_{W,DeK}$ solange eingeschaltet bis ein gewünschter Wasserstand $h_{W,F}$ erreicht war. Dieser Wasserstand musste manuell über die Sensorstellung des Füllstandsmessers eingestellt werden.

War der Wasserstand $h_{W,F}$ erreicht, wurden die Pumpen abgeschaltet. Für die verbleibende Zeit der Prozessphase Füllen war weder Rührwerk noch Belüftung eingeschaltet. Hierdurch sollte auch bei geringem Zufluss das Erreichen von $h_{W,DeK}$ gewährleistet werden. Während der Praxisversuche kam es hin und wieder vor dass die Leistung der Beschickungspumpen überaus gering war oder die Pumpen verzögert anliefen. Wurde dennoch der Wasserstand $h_{W,F}$ innerhalb der Prozessphase Füllen (Dauer t_F) nicht erreicht, wurde eine Störmeldung ausgegeben und der Zyklus fortgesetzt.

4.2.1.2 Die Prozessphase *Denitrifikation*

Während der Prozessphase Denitrifikation (Dauer t_D) waren ausschließlich und ununterbrochen die Rührwerke eingeschaltet. Die Rührwerke (TURBO-Mixer Typ FG 4/39) haben eine Motorenleistung von 0,18 KW und eine Getriebedrehzahl von 94 U/min.

4.2.1.3 Die Prozessphase *Nitrifikation*

In der Prozessphase Nitrifikation (Dauer t_N) war, abhängig von den Sauerstoffkonzentrationen SO_2 in den Reaktoren, entweder die Belüftung ein- und das Rührwerk ausgeschaltet oder umgekehrt. Es gilt Gleichung (4.1).

$$t_N = \sum (t_{N,Bel,i} + t_{N,Rüh,i}) \quad (4.1)$$

In Gleichung (4.1) bedeuten:

- t_N Dauer der Prozessphase Nitrifikation in [min]
- $t_{N,Bel,i}$ Dauer in der die Belüftung ein und das Rührwerk ausgeschaltet ist
- $t_{N,Rüh,i}$ Dauer in der das Rührwerk ein und die Belüftung ausgeschaltet ist

Der Eintrag von Luftsauerstoff über die Membranbelüftung konnte entweder zeitabhängig gesteuert³ oder konzentrationsabhängig geregelt⁴ werden.

Bei der zeitabhängigen Steuerung wurden jeweils feste Zeiten programmiert in denen abwechselnd die Belüftung ($t_{N,Bel,i}$) oder das Rührwerk ($t_{N,Rüh,i}$) eingeschaltet war.

³Die Steuerung beeinflusst den Arbeitsablauf eines Gerätes, oder eines Prozesses nach einem vorgegebenen Plan. Abhängig von Eingangsgrößen und Zustandsgrößen werden Ausgangsgrößen gesetzt. Im Gegensatz zur *Regelung* fehlt bei der Steuerung die fortlaufende Rückkopplung der Ausgangsgröße auf den Eingang.

⁴Das Regeln/die Regelung ist nach DIN 19226-1 [1994] ein Vorgang bei dem fortlaufend eine Größe die Regelungsgröße (zu regelnde Größe) erfasst, mit einer anderen Größe, der Führungsgröße verglichen und im Sinne einer Angleichung an die Führungsgröße beeinflusst wird.

Bei der konzentrationsabhängigen Regelung war die jeweils aktuell im Reaktor gemessene Sauerstoffkonzentration die Regelgröße. Führungsgröße für das Einschalten der Belüftung (und das Abschalten des Rührwerks) war die vorgegebene Sauerstoffkonzentration $S_{O_2,min}$. Führungsgröße für das Abschalten der Belüftung (und das Einschalten des Rührwerks) war die vorgegebene Sauerstoffkonzentration $S_{O_2,max}$. Mit dieser Regelung sollte die Sauerstoffkonzentration in den Reaktoren in einem vorgegebenen Konzentrationsbereich gehalten werden. Wurde $S_{O_2,min}$ trotz ständig eingeschalteter Belüftung innerhalb der Prozessphase Nitrifikation nicht überschritten, so wurde eine Störmeldung ausgegeben und der Zyklus fortgesetzt.

4.2.1.4 Die Prozessphase **Überschussschlamm**entnahme

Die Entnahme von Überschussschlamm (ÜSS) kann, gemäß ATV-M 210 [1997], am Ende der biologischen Reinigungsphase erfolgen. Dies hat zwar den Nachteil einer geringeren Feststoffkonzentration im Überschussschlamm, gestattet aber eine exaktere Einhaltung des Schlammalters.

In der Prozessphase Überschussschlamm

entnahme war die Dauer $t_{\ddot{U}S}$ einzustellen, für die der Druckluftheber für den Überschussschlammabzug eingeschaltet werden sollte. Die Dauer konnte im Sekundenbereich programmiert werden. Dazu musste die Menge des abzuziehenden Überschussschlammes über die Leistung des Überschussschlammhebers ($Q_{\ddot{U}S}$) auf die notwendige Zeit umgerechnet werden. $Q_{\ddot{U}S}$ betrug bei gefülltem Reaktor etwa 45 l/min.

4.2.1.5 Die Prozessphase **Sedimentation**

Die Dauer der Prozessphase Sedimentation (t_{Sed}) musste so gewählt werden, dass der Schlamm

spiegel am Ende der Sedimentationsphase unterhalb des Ansaugpunktes für den Abzug des gereinigten Abwassers lag. Dieser war, wie bereits genannt, ca. 80 Zentimeter über dem Reaktorboden.

4.2.1.6 Die Prozessphase **Dekantieren**

In der Prozessphase Dekantieren wurde das gereinigte Abwasser abgezogen. Ihre Dauer (t_{Dek}) war vom Austauschvolumen und von der Leistung der Abzugsheber für das gereinigte Abwasser abhängig. Letztere sank mit abnehmendem Wasserstand. Die Leistung der Abzugsheber für das gereinigte Abwasser wurde in mehreren Messreihen, abhängig vom Wasserstand, bestimmt. In Abbildung 4.4 ist der Verlauf des Wasserstandes über die Zeit dargestellt.

4.2.1.7 Die Prozessphase **Stillstand**

Am Ende jedes Zyklus waren während der Prozessphase Stillstand (Dauer t_{Still}) keine Betriebsgeräte (Belüftung, Rührwerk, Abzugsheber) in Betrieb.

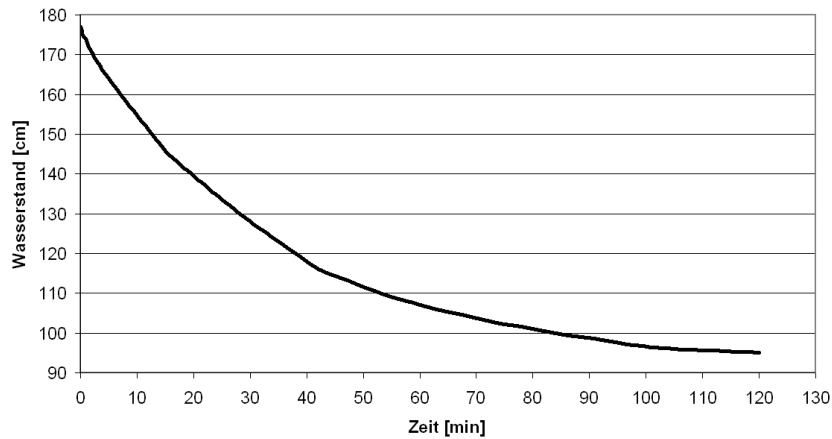


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf des Wasserstandes in den Reaktoren bei eingeschaltetem Druckluftheber für den Abzug des gereinigten Abwassers

4.2.2 Dosierung von Kalkhydrat zur Anhebung der Säurekapazität

Zur Anhebung der Säurekapazität wurde handelsübliches Kalkhydrat verwendet. Das pulvrig gelieferte Kalkhydrat wurde mit Leitungswasser zu einer Kalkmilch angesetzt. Diese wurde in einem neben dem Versuchsreaktor stehenden Kalksilo gespeichert und unter ständigem Rühren in Suspension gehalten.

Mittels einer Dosierpumpe wurde die erforderliche Menge Kalkmilch zugegeben, so dass sich nach den reaktiven Phasen die vorgegebene Konzentration an Säurekapazität einstellte. Die Zugabe erfolgte stets nur einmal im Zyklus während der Prozessphase Denitrifikation. In den Wintermonaten wurden die Dosierpumpe und das Kalksilo zur Frostsicherung beheizt.

4.2.3 Messgeräte, Probenahme und Datenaufzeichnung⁵

4.2.3.1 Eingesetzte Messgeräte zur kontinuierlichen Parameterbestimmung

Die eingesetzten Messgeräte mit den wesentlichen Betriebseinrichtungen sind in Abbildung 4.5 dargestellt. In beiden Reaktoren werden kontinuierlich der pH-Wert, der Sauerstoffgehalt (S_{O_2}), und die Temperatur mit Sonden gemessen. Die Geräte zur Messung des Vergleichsschlammvolumens ($V_{SV_{30}}$), des Trockensubstanzgehaltes (TS), des SAK254, des Ammoniumstickstoffs (S_{NH}), des Nitratstickstoffs (S_{NO}), der Säure- und Basenkapazität (SK, BK) waren aus Kostengründen nur einfach vorhanden. Sie wurden im täglichen Wechsel zwischen den Reaktoren eingesetzt.

Für das Umsetzen der letztgenannten Geräte wurde eine spezielle Wechselapparatur konstruiert, die in Abbildung 4.6 dargestellt ist. Die Sonden steckten in einer „Sondenplattform“, welche in einer Tragekonstruktion, die über den Reaktoren angebracht war, hingen. Alle Sonden waren ständig und unabhängig vom Wasserstand im Abwasser eingetaucht. Per Seilzug konnte

⁵Teilaspekte dieses Abschnittes wurden in [Schönherr u. a., 2007] beschrieben.

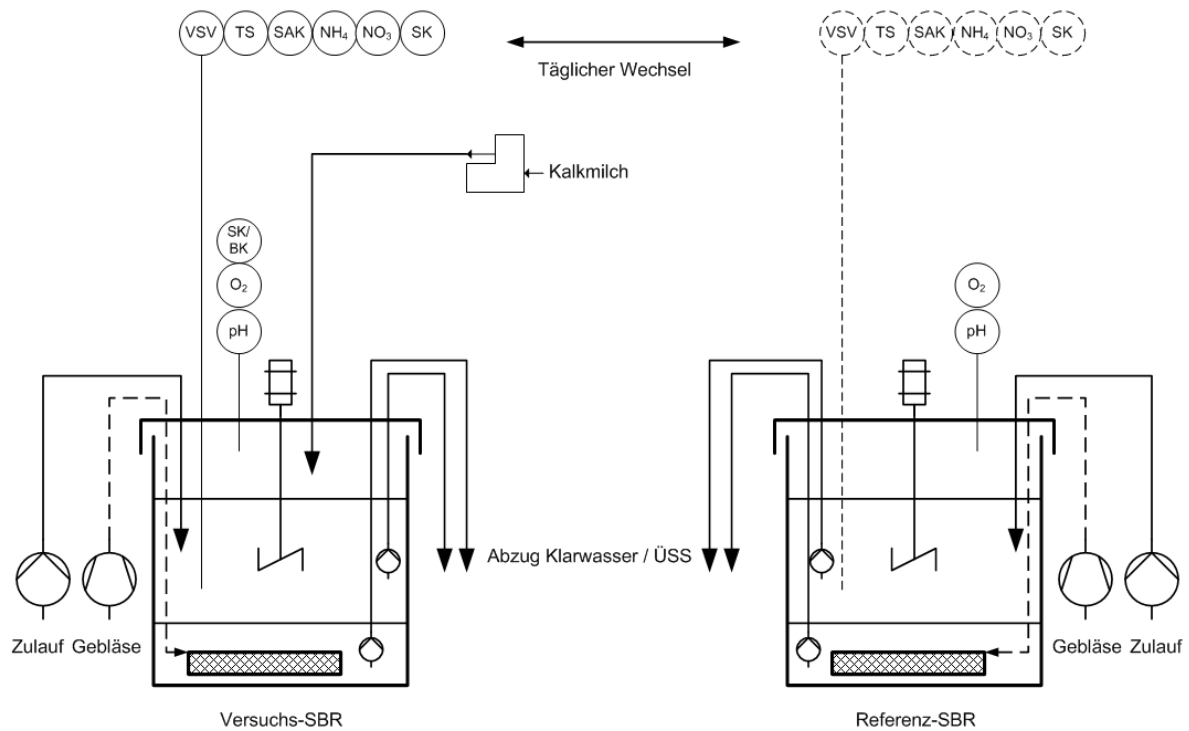


Abbildung 4.5: Versuchsanlage mit Reaktoren, Betriebseinrichtungen und Messgeräten, nach [Schönherr u. a., 2007]

die Sondenplattform angehoben und mittels Drehgalgen auf den anderen Reaktor umgesetzt werden.

Die Parameter SK, BK, S_{NH} und S_{NO} wurden aus der feststofffreien Probe bestimmt. Die Messgeräte zur Messung dieser Parameter waren im Container untergebracht. Für die Entnahme der feststofffreien Probe aus dem belebten Schlamm und ihr Transport zu den Geräten im Container wurde das Probenahmesystem *FILTRAX* eingesetzt.

Die Abfolge, wie die filtrierte Probe die einzelnen Messgeräte im Container durchlief zeigt Abbildung 4.7. Zunächst wurde im optischen Verfahren (*NITRATAX*) die Nitratstickstoffkonzentration ermittelt. Anschließend wurde ein Teil des Filtrats zur Bestimmung der Ammoniumstickstoffkonzentration (*AMTAX compact*) abgeführt; der Rest wurde für die Bestimmung der Säure- und Basekapazität im *ADI 2040* verwendet. Jedes dieser Messgeräte verfügte über einen eigenen Ablaufschlauch, die in einem größeren Ablaufrohr mit regelmäßigem Wasserdurchsatz zusammengeführt wurden. Eine genaue Beschreibung der Analyseverfahren zur Bestimmung der Parameter ist im Unterkapitel 4.4 ab Seite 75 beschrieben.

4.2.3.2 Datenaufzeichnung und -auswertung

Alle kontinuierlich erfassten und von den Geräten angezeigten Messwerte wurden minütlich auf einem Datenlogger (Typ *Memo-Graph* der Firma *Endress+Hauser*), der sich im Container befand, aufgezeichnet. Die Daten konnten jederzeit per Diskette ausgelesen und archiviert werden. Neben den Messwerten wurden auch Anfang und Ende aller Prozessphasen und die Laufzeit



Abbildung 4.6: Sondenplattform mit Messeinrichtungen (von links nach rechts: *FILTRAX*-Modulträger, *SOLITAX*-Sensor, *UVASC*-Sonde und *VOLITAX*-Sonde)

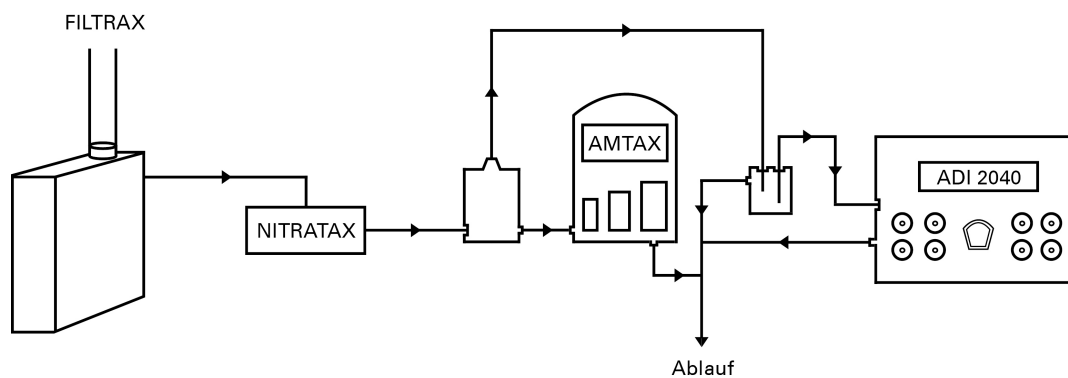


Abbildung 4.7: Darstellung der Abfolge wie die filtrierte Probe aus dem *FILTRAX* die einzelnen Messgeräte im Container durchläuft

der Dosierpumpe für das Kalkhydrat erfasst. Ebenso wurde das Umsetzen der Wechsellaparatur aufgezeichnet. Hierfür waren READ-Kontakte an der Tragekonstruktion angebracht, welche das Aufsitzen der Sondenplattform dem Datenlogger signalisierten.

Somit war es für die Auswertung möglich, die aufgezeichneten Messwerte in den Kontext der Prozessphasensteuerung und Säurekapazitätsregelung einzuordnen. Die Datenaufzeichnung funktionierte weitestgehend. In Tabelle B.1 auf Seite 188 sind die Zeiten zusammengestellt in denen keine Messergebnisse ausgelesen werden konnten, da die Diskette zur Speicherung defekt war.

Da die Messwertanzeige einiger Geräte nicht mit dem Zeitpunkt der Probenahme übereinstimmten, mussten für die Datenauswertung Zeitkorrekturen der entsprechenden Messwerte vorgenommen werden. Ein derartiger Zeitversatz war nicht konstant und entstand durch die Dauer der Messung und des Transports der Probe zum Messgerät.

4.2.3.3 Probenahme im Zu- und Ablauf

Zusätzlich zur genannten Messeinrichtung erfassten zwei Probenehmer die Abläufe der Reaktoren. Zeitpunkt dieser Probenahme war der Beginn der Prozessphase Dekantieren. Ein weiterer Probenehmer beprobte die Zusammensetzung des Zulaufs der Versuchsreaktoren (Ablauf Vorklärbecken der städtischen Kläranlage). Zeitpunkt dieser Probenahme war der Beginn des Zyklus. Gestartet wurden alle Probenehmer durch ein elektrisches Signal, welches sie von der Steuerungssoftware erhielten. Die Abwasserproben aus den Probenehmern dienten zur Kontrolle der Reinigungsleistung beider Reaktoren. Gleichzeitig konnte die Messgenauigkeit der installierten Messgeräte überprüft werden.

4.3 Versuchseinstellungen

In Tabelle 4.3 (Seite 73) sind sämtliche Einstellungen der SBR-Steuerung und der Regelung zur Anhebung der Säurekapazität aufgeführt. Bis auf die Angaben, welche die Regelung der Säurekapazitätsanhebung betreffen (letzte drei Spalten) gelten die Angaben für beide Reaktoren gleichermaßen.

Vorgabe für die Versuchseinstellungen war gemäß Unterkapitel 3.2 nur die Regelung der Säurekapazität im Versuchsreaktor auf einen bestimmten Sollwert ($SK_{NE,soll}$). Die Einstellung der SBR-Steuerung basierten nicht auf dem Aspekt gezielter Versuchseinstellungen, sondern auf der Maßgabe möglichst gleiche Milieubedingungen (Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Anfangssubstratkonzentration usw.) in den beiden Reaktoren zu gewährleisten. Deshalb waren auch Beschickungsstrategie, Zykluszeiten, Betriebssteuerung und die Sauerstoffkonzentration bei der Belüftung in beiden Reaktoren stets synchron eingestellt.

Zu Beginn wurde die Sauerstoffzufuhr zeitabhängig gesteuert. Ab November 2005 wurde die Sauerstoffzufuhr konzentrationsabhängig geregelt, um die auf Kläranlagen üblichen Sauerstoffkonzentrationen zu erhalten. Mit der Regelung der Säurekapazitätsanhebung wurde Ende

September 2005 begonnen. Zunächst erfolgte die Regelung der Säurekapazität auf $2,5 \text{ mol/m}^3$, dann auf $3,0 \text{ mol/m}^3$ und zum Ende der Praxisversuche auf $4,0 \text{ mol/m}^3$. Abbildung 4.8 zeigt die Versuchseinstellungen.

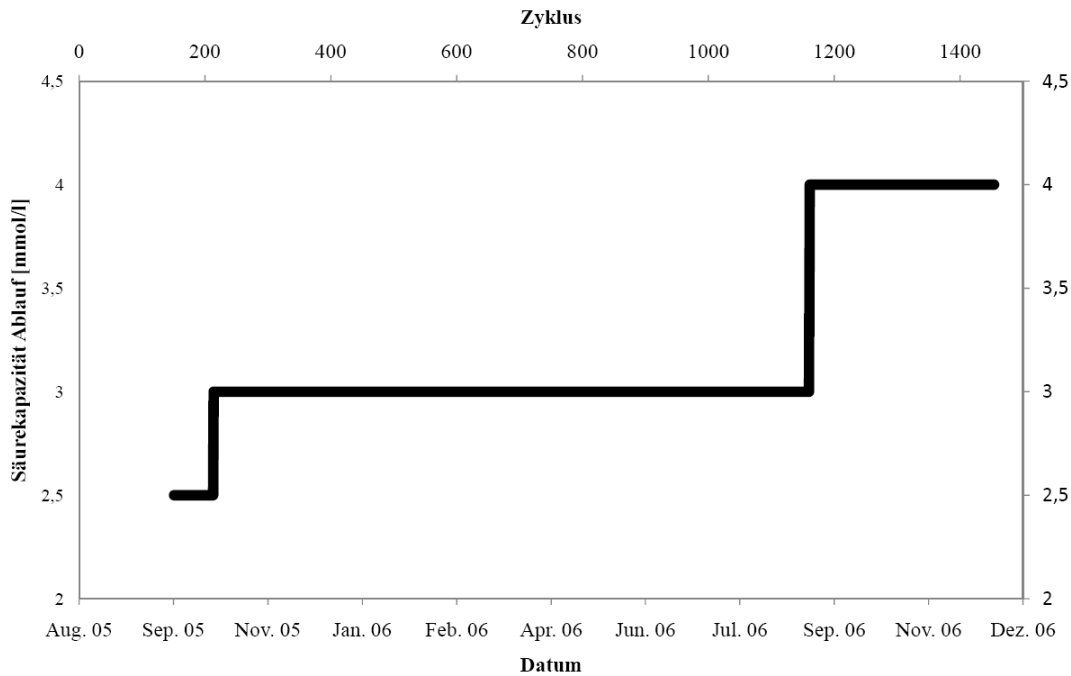


Abbildung 4.8: Regelung der Säurekapazität während der Praxisversuche

4.3.1 Berücksichtigung einer vollständigen Ammoniumoxidation

Um die Auswirkungen der Anhebung der Säurekapazität auf die Stoffwechselprozesse der Nitrifikation zu untersuchen ist es, neben möglichst gleichen Rahmenparametern auch wichtig eine möglichst vollständige Oxidation von Ammonium in jedem Zyklus zu ermöglichen. Um letztere zu erreichen wurde die Prozessphase der Nitrifikation ausreichend lang gewählt.

Das bedeutet, dass neben der Zulaufkonzentration auch die Ablaufkonzentration an Ammoniumstickstoff in beiden Reaktoren weitestgehend gleich war, so dass sich die zu beobachtenden Vorgänge infolge der Säurekapazitätsanhebung rein auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Stoffwechselprozesse beziehen und nicht auf die Substratkonzentration.

Aufgrund der jahreszeitlich bedingten Absenkung der Abwassertemperaturen und der damit verbundenen Verlangsamung der biologischen Abbauprozesse mussten entsprechende Anpassungen bei der Steuerung und Regelung der Versuchsanlage durchgeführt werden. Um eine möglichst vollständige Nitrifikation beider Reaktoren sicher zu stellen, erfolgte beispielsweise eine Verkürzung der Denitrifikationsphase im Winterbetrieb (vgl. Einstellung vom 19.01.2006) bzw. eine Verringerung des Volumenaustauschverhältnisses (vgl. Einstellung vom 02.02.2006).

Tabelle 4.3: Steuerungs- und Regelungseinstellungen der Prozessphasen des SBR-Zyklus und der Säurekapazitätsanhebung während der Praxisversuche

Datum	Zyklus	V_R [m ³]	f_A [%]	t_F [min]	t_D [min]	t_N [min]	$t_{ÜS}$ [min]	t_{Sed} [min]	t_{Dek} [min]	t_{Still} [min]	$S_{O_2,max}$ [mg/l]	$S_{O_2,min}$ [mg/l]	$SK_{NE,soll}$ [mmol/l]	SK_F [mmol/l]	EM mol	
05.07.05		5,78	38	30	030	370	1,5	55	40	2,5						
15.08.05	1	Beginn der kontinuierlichen Messwertaufzeichnung um 7:22 Uhr.														
17.08.05	7	5,34	38	30	15	300	1,0	70	60	1						
06.09.05	67	5,18	35	30	50	280	3,0	60	56	1						
29.09.05	151	5,18	35	30	50	280	3,0	60	56	1			2,5			
04.10.05	165	5,18	35	30	50	280	2,0	60	56	1			2,5			
17.10.05	205	5,18	35	30	50	280	1,0	60	56	2			2,5			
20.10.05	214	5,18	35	30	50	280	1,0	60	56	2			3,0			
04.11.05	259	5,18	35	30	50	280	1,5	60	54	1,5			3,0	1,5	1,5	
17.11.05	298	5,40	37	40	120	200	1,0	60	55	3			3,0	1,5	1,5	
12.01.06	467	5,40	37	40	120	200	0,0	60	55	3			3,0	1,5	1,5	
19.01.06	488	5,40	37	40	50	270	0,0	60	55	3			3,0	1,5	1,5	
25.01.06	506	5,40	37	40	50	270	0,5	60	55	3			3,0	1,5	1,5	
30.01.06	522	5,40	37	40	50	270	0,8	60	55	3,2			3,0	1,5	1,5	
02.02.06	531	5,40	19	22	45	330	0,8	60	18	3,2			3,0	1,5	1,5	
20.02.06	585	5,40	19	22	45	330	0,5	60	18	3,5			3,0	1,5	1,5	
17.05.06	843	5,40	37	30	90	240	0,5	60	55	3,5			3,0	1,5	1,5	
07.06.06	906	5,40	37	30	90	240	0,7	60	55	3,3			3,0	1,5	2,0	
19.06.06	944	5,40	37	30	90	240	1,0	60	55	3,0			3,0	1,5	2,0	
05.07.06	989	5,40	37	30	90	240	1,1	60	55	2,9			3,0	1,5	2,0	
30.08.06	1161	5,40	37	30	90	240	1,2	60	55	2,8			4,0	1,8	3,0	
24.10.06	1325	5,40	37	30	90	240	1,2	60	55	2,8			4,0	1,8	3,0	
06.12.06	1454	5,40	37	30	90	240	1,2	60	55	2,8			4,0	1,8	3,0	
		Ende der kontinuierlichen Messwertaufzeichnung um 12:17 Uhr.														

f_A : Austauschverhältnis, SK_F : angenommene Säurekapazität im Zulauf, EM: Ersatzmenge

4.3.2 Berücksichtigung von Schlammalter und Schlammbelastung

Die Dauer der Prozessphasen und das Volumenaustauschverhältnis in einem SBR-Zyklus beeinflussen das rechnerische Schlammalter mit. Beide Größen sind, neben der Abwassertemperatur und Abwasserzusammensetzung, für die Besiedlung des belebten Schlammes mit Bakterien, Meta- und Protozoen verantwortlich.

Gemäß den Ausführungen des Abschnittes 2.6.3.3 und dem ATV-M 210 [1997] berechnet sich das für die Nitrifikation maßgebliche *rechnerische aerobe Schlammalter* für SBR-Anlagen nach Gleichung (4.2). Diese Gleichung ergibt sich durch das Einsetzen der Gleichungen (2.68) und (2.69) in Gleichung (2.70).

$$t_{TS,ae} = \frac{V_R \cdot TS_R \cdot t_N}{(t_{\ddot{U}S} \cdot Q_{\ddot{U}S}) \cdot TS_{\ddot{U}S} \cdot m_Z \cdot t_Z} \quad (4.2)$$

Da bei der Versuchsanlage der Überschussschlamm unmittelbar im Anschluss an die reaktive Phase abgezogen wurde, gilt $TS_R = TS_{\ddot{U}S}$. Ferner wurden während der gesamten Praxisversuche stets drei Zyklen pro Tag ($m_Z = 3$) zu je acht Stunden ($t_Z = 8h$) gefahren. Gleichung (4.2) vereinfacht sich hiernach zu Gleichung (4.3).

$$t_{TS,ae} = \frac{V_R \cdot t_N}{(t_{\ddot{U}S} \cdot Q_{\ddot{U}S}) \cdot 24h} \quad (4.3)$$

Gemäß Gleichung (4.3) ist das rechnerische aerobe Schlammalter in den beiden Reaktoren immer dann gleich, sofern alle Prozessphasenzeiten synchron gesteuert, das reaktive Volumen (V_R) und die Abzugsleistung des Überschussschlammes ($Q_{\ddot{U}S}$) gleich sind. Alle drei Bedingungen waren nach Tabelle 4.3 während der Praxisversuche gegeben.

Die *Schlammbelastung* berechnet sich nach Gleichung (4.4) [ATV-M 210, 1997].

$$B_{TS} = \frac{m_Z \cdot \Delta V \cdot C_{BSB,ZB} \cdot t_R}{(V_R \cdot TS_R) \cdot t_Z} \quad (4.4)$$

In Gleichungen (4.2), (4.3) und (4.4) bedeuten:

$Q_{\ddot{U}S}$	Leistung des Überschussschlammabzughebers
ΔV	Austauschvolumen
$C_{BSB,ZB}$	Konzentration an BSB_5 im Zulauf zur Biologie aus der homogenisierten Probe

Wenn beide Reaktoren mit gleichen Prozessphasen gesteuert werden, sind sowohl die pro Zyklus zugeführte Menge an zu reinigendem Abwasser (ΔV), wie auch die Konzentration an BSB_5 gleich. In den Wintermonaten wurde zum einen das Austauschvolumen gesenkt; zum anderen weniger Überschussschlamm abgezogen. Aufgrund dieser Maßnahmen wurde das Schlammalter von Ende Dezember 2005 bis Anfang Mai 2006 auf über 60 Tage erhöht. Ab Anfang Mai 2006 erfolgte eine Erhöhung des Schlammalters durch Reduzierung der Überschussschlammmentnahme, so dass sich im weiteren Verlauf die Schlammbelastung im Bereich $0,05 KgBSB_5 / (KgTS \cdot d)$ einpendelte.

4.3.3 Einwohnerspezifische Belastung der Reaktoren

Anhand den Steuerungs- und Regelungseinstellungen aus Tabelle 4.3 und den im A 131 [ATV/DVWK-A 131, 2000, Tabelle 1] genannten einwohnerspezifischen Frachten ließ sich die einwohnerspezifische Belastung der Reaktoren ermitteln.

Die mittlere Konzentration des vorgeklärten Abwassers betrug für den $CSB = 275 \text{ mg/l}$ und für den $BSB_5 = 167 \text{ mg/l}$ [Fuhrmann, 2008]. Diese Werte sind aus dem Betriebstagebuch der städtischen Kläranlage. Bei drei Zyklen pro Tag, einem Austauschvolumen von 2 m^3 und einer einwohnerspezifischen CSB-Fracht von $80 \frac{\text{g}}{\text{E} \cdot \text{d}}$ ergibt sich hieraus eine einwohnerspezifische CSB-Belastung der Reaktoren von 21 Einwohnerwerten. Die einwohnerspezifische BSB_5 -Belastung beträgt, bei einer angenommenen einwohnerspezifischen BSB_5 -Fracht von $40 \frac{\text{g}}{\text{E} \cdot \text{d}}$, 25 Einwohnerwerte. Die Zahlenangaben für die einwohnerspezifischen Frachten beziehen sich auf vorgeklärtes Abwasser bei einer Durchflusszeit von 1,5 bis 2 Stunden.

4.4 Analyseverfahren zur Messung der Parameter

4.4.1 Das Probenahmesystem für die Messgeräte

Das *FILTRAX* der Firma Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG [2003a] ist ein Probenahmesystem zur Filtration und Förderung von Abwasserproben aus den Reaktoren für die Versorgung nachgeschalteter Messgeräte mit feststofffreier Probe. Es besteht aus einer Steuereinheit und einem Modulträger.

Der Modulträger war an der Sondenplattform befestigt und ständig im Abwasser eingetaucht. Innerhalb des Modulträgers befanden sich zwei Filtermodule. Diese waren jeweils beidseitig mit einer Membran bespannt, durch welche die Abwasserprobe filtriert wurde. Zwei Schlauchpumpen in der Steuereinheit saugten die feststofffreie Probe aus den beiden Filtermodulen abwechselnd über einen beheizten Saugschlauch zur Steuereinheit, die am Standfuß des Drehgalgens befestigt war. Von dort wurde die Probe in den Container zu den Messgeräten gepumpt.

Die Probenschläuche hatten drei Millimeter Durchmesser. Die erforderliche Dauer vom Filtermodul bis zu den Messgeräten betrug, je nach Belegung der Membran, zwischen sechs und sieben Minuten. Für diese Quantifizierung wurden mehrere Tracerversuche durchgeführt. Mit zunehmender Belegung der Membran verringerte sich sowohl die abfiltrierte Probemenge als auch die Transportmenge durch den Probenschlauch, was in der Folge die Transportdauer verlängert. Um eine möglichst konstante Transportdauer sicherzustellen, mussten deshalb die Filterplatten in kürzeren Abständen als die vom Hersteller empfohlenen Reinigungsintervalle gesäubert werden.

4.4.2 Messung des pH-Werts

Der pH-Wert des Abwassers wurde mit dem digitalen *Kombi pH & ORP Sensor 1200 sc* der Firma HACH LANGE bestimmt. Dieser bestand aus einem analogen Sensor mit integrier-

ter Glaselektrode, einer dazu kompatiblen digitalen Schnittstelle und einem Kabelsatz [Hach Lange Group, 2004a]. Der sichere Messbereich lag zwischen pH 4 und pH 10 bei einer Messgenauigkeit von $\pm 0,1$ pH-Einheiten.

Die Messung des pH-Wertes erfolgte elektrochemisch. Ist die Glaselektrode im Abwasser eingetaucht, bildet sich ein messbares Potenzialgefälle zwischen den Hydroniumionen im Innern der Glaselektrode und denen im Abwasser aus [Krause, 2004]. Das Potenzial im Inneren der Glaselektrode wurde mit einem Platindraht, welcher in einer Kaliumchloridlösung eingetaucht war, bestimmt. Dieses dient als Bezugspotenzial ist konstant und pH unabhängig. Das Potenzialgefälle ist vom Aufbau der Elektrode, dem pH-Wert und der Temperatur der Lösung abhängig [Sigg und Stumm, 1996]. Sie kann mittels der *Nernst-Gleichung*⁶ ausgedrückt werden

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T_K}{z_e \cdot F} \cdot \lg(A[H^+]) \quad (4.5)$$

In Gleichung (4.5) bedeuten:

E	Elektrodenpotenzial der Zelle
E_0	Nullpotenzial des System (Standardelektrodenpotenzial)
R	Molare Gaskonstante, $R = 8,31447 \frac{J}{mol \cdot Kelvin}$
T_K	Temperatur in [Kelvin]
z_e	Äquivalenzzahl (Anzahl der übertragenen Elektronen)
F	Faradaykonstante, $F = 96485,34 \frac{C}{mol}$
$A[H^+]$	Aktivität der Wasserstoffionen

Jede Änderung des pH-Wertes führt nach Sigg und Stumm [1996] zu einer Änderung des Elektrodenpotenzials. Unter Beachtung der Definition des pH-Wertes (negativ dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration) ist der unbekannt pH-Wert des Abwassers proportional zum Potenzialgefälle bezüglich des Bezugspotenzials⁷. Bei 25°C beträgt der Umrechnungsfaktor nach Herstellerangaben 59,16 mV [Hach Lange Group, 2004a]. Es gilt: $\Delta E = -59,16 \text{ mV} \cdot (pH_1 - pH_2)$.

Die Glaselektrode des pH-Sensors wurde mit Pufferlösungen, deren Wasserstoffionenkonzentration bekannt und konstant war, kalibriert. Die Pufferlösungen wurden sowohl zum Kalibrieren des Standardelektrodenpotenzials als auch für den Umrechnungsfaktor verwendet.

4.4.3 Messung der Sauerstoffkonzentration

Die im Abwasser gelöste Konzentration an gelöstem Sauerstoff (S_{O_2}) wurde mit dem LDO-Sensor (Luminescent Dissolved Oxygen) der Firma LANGE bestimmt. Das System besteht aus einem korrosionsbeständigem Controller und einem mit lumineszierenden Substanzen überzogenen Sensor, der im Abwasser hing [LANGE Group, 2003]. Der Messbereich der Sauerstoffkonzentration lag zwischen 0 mg/l und 20 mg/l bei einer Messgenauigkeit von $\pm 2\%$. Das Messintervall betrug eine Minute.

⁶Die ursprüngliche Form wurde 1889 vom deutschen Physiker und Chemiker Walther Nernst formuliert.

⁷Das Nullpotenzial des Systems hängt vom internen Aufbau der Glas- und der Referenzelektrode ab.

Blaues Licht, welches von einer im Sensor befindenden LED ausgesandt wurde, traf die lumineszierenden Substanzen auf der Oberfläche des Sensors und regte diese augenblicklich an. Beim Übergang zurück in den Ruhezustand gaben die Substanzen rotes Licht ab, das von der Fotodiode erfasst wurde. Je weniger rotes Licht von den lumineszierenden Substanzen abgegeben wurde, desto höher war die Sauerstoffkonzentration. Zudem wird die Zeit für den Übergang in den Ruhezustand gemessen. Diese ist proportional zur Sauerstoffkonzentration im Abwasser. Im Display des Controllers wurde die vom Sensor gemessene Konzentration an gelöstem Sauerstoff mit der zugehörigen Proben temperatur angezeigt und an den Datenlogger weitergeleitet.

Im Gegensatz zu elektrochemischen Verfahren verbraucht der LDO-Sensor keinen Sauerstoff. Das machte regelmäßige Kalibrierungen oder regelmäßiges Reinigen (ausgenommen die Entfernung des sauerstoffzehrenden Biofilms auf der Schutzkappe des Sensors) seltener erforderlich.

4.4.4 Messung des Nitratstickstoffs

Die Messung des Nitratstickstoffes erfolgte per reagenzienfreier UV-Absorptionsmessung in der Sonde *NITRATAX plus sc* von der Firma Hach Lange Group [2004b]. Nitrat, das in Wasser gelöst ist, absorbiert UV-Licht mit Wellenlängen unter 250nm , so dass eine eventuelle Färbung des Abwassers dabei einflusslos bleibt. Diese Eigenabsorption ermöglicht eine photometrische Bestimmung der Nitratkonzentration mit einer Sonde direkt im feststofffreien Abwasserstrom des *FILTRAX*. In der Sonde befand sich ein zweistrahliges Absorptionsphotometer mit Trübungskompensation. Die mechanische Reinigung der Messfenster erfolgte durch einen Wischer. Der Messbereich lag zwischen $0,1$ und $50,0\text{ mg/l NO}_3\text{N}$ bei einer Messunsicherheit von $\pm 3\%$. Der Messwert wurde als NO_X -Stickstoff in mg/l NO_3 angezeigt und über Stromausgänge an den Datenlogger weitergeleitet. NO_2 geht als Nitritstickstoff mit in das Messergebnis ein.

4.4.5 Messung des Ammoniumstickstoffs

Die Konzentration des Ammoniumstickstoffs wurde im Prozessphotometer *AMTAX compact* der Firma LANGE [Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG, 2004] bestimmt. Der Messbereich lag zwischen $0,2$ und $20\text{ mg/l NH}_4\text{N}$. Dabei betrug die Messunsicherheit $\pm 2,5\%$ des Messwerts und $\pm 0,2\text{ mg/l}$ mit Standards. Das Messintervall betrug 13 Minuten, die Dauer des Proben transports zum Gerät sieben bis acht Minuten. Der Messwert wurde in $\text{mg/l NH}_4\text{N}$ in einem Graphik-Display angezeigt und gleichzeitig im Datenlogger gespeichert.

Durch den begrenzten Messbereich, war die vollständige Erfassung der Ammoniumstickstoffkonzentrationen während eines Zyklus nicht immer gewährleistet. Beim SBR-Verfahren kann es durchaus zu großen Differenzen zwischen Zulauf -und Ablaufkonzentration kommen. Deshalb mussten die in Abschnitt 4.3.1 auf Seite 72 beschriebenen Versuchseinstellungen berücksichtigt werden. Der Einsatz des *AMTAX compact* ist eher für den Einsatz von Durchlaufanlagen zu empfehlen, wo es je nach Messbereich im Zu- oder im Ablauf eingesetzt werden kann.

Die Messung der Ammoniumstickstoffkonzentration erfolgte mittels Austreibmethode mit photometrischer Messung. Dazu sind zwei Glasküvetten, die Proben- und die Messküvette, notwendig und ein vom Hersteller gelieferter Reagenziensatz. Je nach Messbereich gibt es unterschiedliche Reagenziensätze. Ein Reagenziensatz besteht aus drei verschiedenen Reagenzien: Standard-, Austreib- und Indikatorlösung. Alle Lösungen werden gebrauchsfertig geliefert.

Zu Beginn jeder Messung wird zunächst die Probenküvette zweimalig gespült. Dadurch sollen Restverschmutzungen entfernt werden. Anschließend wird gleichzeitig die Probe in die Probenküvette und Indikatorlösung und die Messküvette gefördert. Dann kommt Austreiblösung zur Probenküvette hinzu. Die Schläuche werden nun durch Luftförderung vollständig entleert, wodurch auch die Probe und Austreiblösung besser durchmischt wird. In der Probenküvette entsteht durch Reaktion der ammoniumhaltigen Probe mit der Austreiblösung Ammoniakgas ($NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$). Dieses wird nun in die Messküvette gepumpt, in welche inzwischen Indikatorlösung gefördert wurde. Bei der Reaktion des Ammoniakgases mit der Indikatorlösung ($NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$) verfärbt sich die Indikatorlösung durch die stattfindende pH-Verschiebung. Der Farbumschlag wird mit einem Photometer vermessen, zu Ammoniumstickstoff umgerechnet und als solcher angezeigt.

Nach jeder Messung wird das gesamte System entleert. Eine regelmäßige automatische Kalibrierung mit Standardlösung gleicht systematische Fehler aus; sie wird dreimal nacheinander ausgeführt und der Mittelwert gebildet.

4.4.6 Messung der Säure- und Basenkapazität

Zur Bestimmung der Säure- und der Basenkapazität wurde der *Prozess Analyzer ADI 2040* der Firma Applikon B.V. eingesetzt. Für den Vertrieb in Deutschland ist die Firma Metrohm GmbH & Co zuständig.

Mit dem ADI 2040 wurde die Säure- und die Basenkapazität des feststofffreien Probenstroms und die Säurekapazität der homogenisierten Probe direkt aus dem Reaktor bestimmt. Für letztere war eine eigene Stichleitung von der Sondenplattform zum Analysegerät verlegt worden. Die Zuführung der Proben erfolgte über im ADI 2040 eingebaute Schlauchpumpen.

Vor jeder Messung wird zunächst das Titriergefäß mit entionisiertem Wasser und dann mit Probenflüssigkeit gespült. Anschließend wird frische Probe (unfiltriert bzw. filtriert) im Titriergefäß vorgelegt, die dann mit einer weiteren Schlauchpumpe auf eine definierte Füllhöhe⁸ (das Probenvolumen betrug 50 ml) eingestellt wurde. Nun erfolgt für die Bestimmung der Säurekapazität die Titration mit Salzsäure ($c(HCl) = 0,1 \text{ mol/l}$) gegen eine kombinierte pH-Glaselektrode bis zum Endpunkt pH 4,3; für die Bestimmung der Basenkapazität wurde mit Natronlauge ($c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$) bis zum Endpunkt pH 8,2 titriert. Unter Voraussetzung einer exakten Konzentration der Titrierlösung beträgt die Bestimmungsgenauigkeit $\pm 0,05 \text{ mmol/l}$. Nach Beendigung jeder Messung wurde das Titriergefäß erneut mit entionisiertem Wasser und einer speziellen Reinigungslösung gespült. Die Säure- bzw. die Basenka-

⁸Die Füllhöhe der Probe im Titriergefäß und damit das Probenvolumen könnte durch Verschieben des Absaugschlauches eingestellt werden.

zität wurde rechnerisch aus dem jeweiligen Titrationsmittelverbrauch errechnet. Das Ergebnis wurde über entsprechend zugeordnete Analogausgänge ($4 - 20 \text{ mA}$) ausgegeben, digitalisiert und im Datenlogger gespeichert.

Das Messintervall betrug 29 Minuten, die Dauer des Probentransportes zum *ADI 2040* acht bis neun Minuten. Aufgrund des Messintervalls, der Fördermenge des *FILTRAX* und des größeren Vorlagebehälters (bedingt durch die große Probenmenge durch das *ADI 2040*) konnte für die Messwerte der Säure- und Basenkapazität keine ideale Pfropfenströmung mehr vorausgesetzt werden. Für die Messwerte bedeutet dies, dass sich schnell ändernde Konzentrationen zum Teil nur ungenau erfassen ließen.

4.4.7 Messung des SAK254

Die Messung von in Wasser gelösten organischen Verbindungen an UV-Licht hat nach DIN 38404-3 [2005] bei einer Wellenlänge von 254 nm zu erfolgen. DIN 38404-3 [2005] bezeichnet den so ermittelten Messwert aus einer filtrierten Probe als Spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm (kurz SAK254), der auf Extinktion pro Meter umzurechnen ist. Dieser gilt als eigenständiger Summenparameter, der mit anderen Summenparametern wie beispielsweise dem CSB in der Regel korreliert. Da zum Zeitpunkt der Praxisversuche kein kontinuierlich messendes Verfahren zur Erfassung des CSB existierte, wurde hierfür gewissermaßen als Ersatzparameter der Spektrale Adsorptionskoeffizient (SAK254) gewählt.

Die Messung des SAK254 wurde mit der Tauchsonde *UVAS plus sc* der Firma Hach Lange Group [2004c] reagenzienfrei vorgenommen. Diese bestand aus einem zweistrahligen Absorptionsphotometer mit effektiver Trübungskompensation. Die Messung erfolgte per Blitzlichtphotometer, die mechanische Reinigung der Messfenster durch einen Wischer. Das Messintervall betrug 1 Minute. Der Messbereich lag zwischen 0 und 1500 m^{-1} [Hach Lange Group, 2004c].

In der zweiten Hälfte der Praxisversuche wurde die Bestimmung des SAK254 als Durchflussvariante im feststofffreien Probenstrom versucht.

4.4.8 Messung des Trockensubstanzgehaltes und des Schlammvolumens

4.4.8.1 Messung des Trockensubstanzgehaltes

Der Trockensubstanzgehalt in den Reaktoren wurde mit dem Prozess-Photometer SOLITAX mit der Beckensonde *ts-line* der Firma Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG [2003b] gemessen. Der Messbereich der Sonde für die farbunabhängige Trübungs- und Feststoffmessung lag zwischen $0,001$ und $50,0 \text{ g/l}$. Das Messprinzip basiert auf einer Streulichtmessung von absorbierten Infrarotstrahlen [Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG, 2003b].

4.4.8.2 Messung des Vergleichsschlammvolumens

Für die kontinuierliche Messung des Vergleichsschlammvolumens⁹ wurde die in-situ Sonde *VOLITAX* der Firma LANGE eingesetzt. Sie war während der Praxisversuche an der Sondenplattform befestigt, also direkt in die Reaktoren eingetaucht.

Die Sonde besteht aus einem birnenförmigem Absetzgefäß und einem Sondenkopf. Zu Beginn jeder Messung wird zuerst das Absetzgefäß durch Öffnen eines Ventils am Sondenkopf entlüftet. Durch den hydrostatischen Druck fließt belebter Schlamm über eine kleine Öffnung am unteren Ende in das Absetzgefäß. Nach der Füllung wird die Öffnung geschlossen und die Schlammflocken beginnen sich abzusetzen. Die Messung des Absetzvorgangs erfolgt nach dem Streulichtprinzip. Dabei werden von der Lichtquelle am oberen Ende des Absetzgefäßes Lichtwellen ausgestrahlt, welche dann durch die Schlammflocken gestreut werden. Mit auf einer Zeilenkamera befestigten Photozellen kann so kontinuierlich die Hell-/Dunkelgrenze und somit die Schlammspiegelhöhe im Absetzgefäß ermittelt werden. Nach beendeter Messphase wird Druckluft eingeblasen, das Absetzgefäß vollständig entleert und die Zeilenkamera gereinigt. [Winkler, 2004]

Ein Messvorgang dauert etwa 37 Minuten. Der Messbereich liegt zwischen 50 und 750 ml/l bei einer vom Hersteller Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG [2003c] angegebenen Messunsicherheit von $\pm 10\%$ vom Messwert. Die Sonde ist vom Werk dauerhaft kalibriert. Bei Abweichungen zwischen den Sonden- und den Laborwerten konnte über die Auswerteeinheit ein entsprechender Korrekturfaktor eingestellt werden.

Nach Obermayer [2005] ist das Messverfahren mit der *VOLITAX*-Sonde äquivalent zur Schlammvolumenmessung wie sie DIN 38414-10 [1981] vorschreibt. Bei funktionierendem Betrieb der *VOLITAX*-Sonde besteht erhebliches Optimierungspotenzial gerade beim Betrieb von SBR-Anlagen. Durch das ständige Erfassen des Absetzverhaltens kann die Dauer der Sedimentationsphase entsprechend verkürzt oder verlängert werden Obermayer [2005].

4.4.8.3 Gemeinsame Auswerte- und Messwertanzeige

Der *VOLITAX*- und der *SOLITAX*-Sensor waren beide über ein Y-Kabel an die Anzeigeeinheit *MULTI UNIT* angeschlossen. Auf dieser wurden beide Messwerte angezeigt und an den Datenlogger weitergeleitet. Gleiches galt für den Schlammindex, welcher sich als Quotient der beiden Messwert berechnet.

4.5 Regelung der Anhebung der Säurekapazität

Für die Anhebung der Säurekapazität wurde wie genannt handelsübliches Kalkhydrat verwendet. Der Kalziumhydroxidanteil $Ca(OH)_2$ war größer 90%. Nach Wecker und Weber [2007]

⁹Das Vergleichsschlammvolumen $V_{SV_{30}}$ ist der Volumenanteil den der belebte Schlamm in einem Einliterstandzylinder nach 30 Minuten Absetzzeit einnimmt.

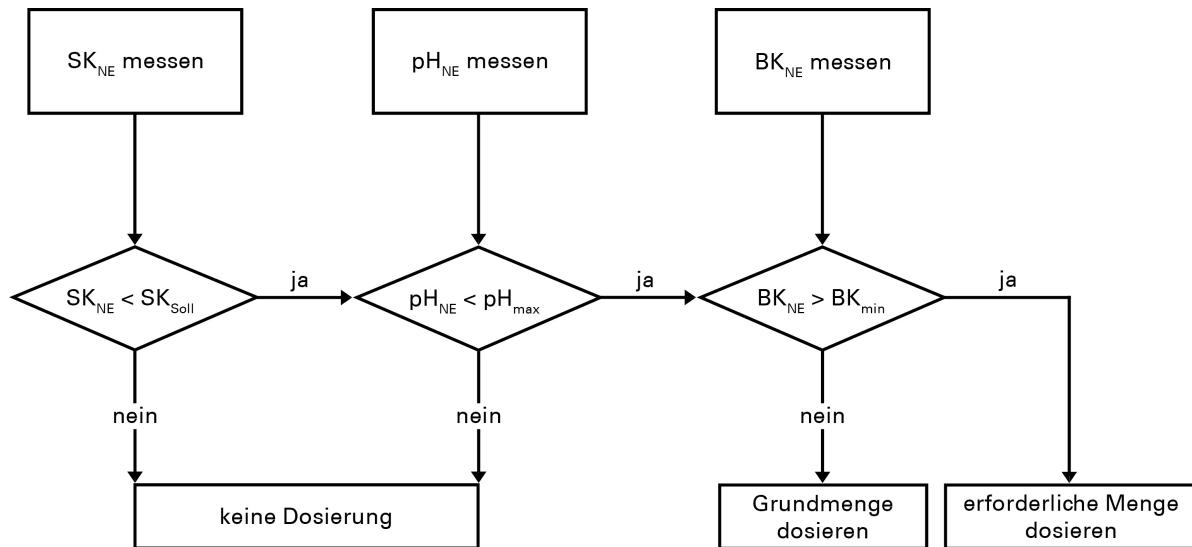
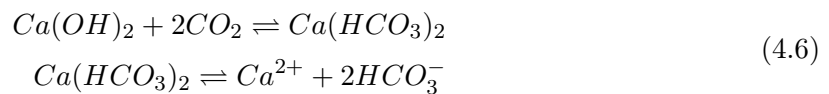


Abbildung 4.9: Regelungsalgorithmus für die Anhebung der Säurekapazität

und Saure und Weber [2005] bildet sich Säurekapazität durch Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Kalziumhydroxid gemäß Gleichung (4.6).



Zur besseren Dosierung wurde das Kalkhydrat mit Leitungswasser zu einer fünfprozentigen Kalkmilch angesetzt und unter ständigem Rühren in Suspension gehalten. In einem Liter Kalkmilch sind somit 50 Gramm Kalziumhydroxid enthalten. Die Zugabe der Kalkmilch in den Versuchsreaktor erfolgte mittels einer Schlauchpumpe einmal pro Zyklus zu Beginn der Denitrifikationsphase. Hier war durch das eingeschaltete Rührwerk eine schnelle und gute Durchmischung gewährleistet. Die zuzugebene Menge wurde über die Laufzeit der Dosierpumpe gesteuert.

Die Einstellung verschiedener Säurekapazitätswerte mittels Zugabe von Kalkmilch fand nur im Versuchsreaktor statt; die Säurekapazität im Referenzreaktor blieb unbeeinflusst. In Abbildung 4.9 ist der Regelungsalgorithmus für die Anhebung der Säurekapazität dargestellt.

Die Regelgröße war die Säurekapazitätskonzentration am Ende der Prozessphase *Nitrifikation* (SK_{NE}). Hier ist die Konzentration eines Zyklus am niedrigsten und folglich auch der kritische Zeitpunkt für Betrachtungen, welche den pH-Einfluss und den Sättigungsindex betreffen. Die Führungsgröße war der einzustellende Sollwert für die Säurekapazitätskonzentration am Ende der Nitrifikation ($SK_{NE,soll}$). Die erforderliche Anhebung der Säurekapazität und die zu dosierende Menge Kalkmilch ergibt sich aus der Abweichung vom Sollwert.

Für die Berechnung der erforderlichen Stoffmenge an Kalziumhydroxid ($n(Ca(OH)_2)_{erf}$) welche dem Versuchsreaktor zugeführt werden musste, damit sich die vorgegebene Konzentration

($SK_{NE,soll}$) einstellt, wurde die Säurekapazitätskonzentration am Zyklusbeginn ($SK_{K,F}$)¹⁰ und die Säurekapazitätskonzentration am Ende des vorangegangenen Zyklus (SK_{Dek}) benötigt. Die Berechnungsformel lautet dann:

$$n(Ca(OH)_2)_{erf} = \Delta V \cdot (SK_{Dek} - SK_F) + V_R \cdot (SK_{NE,soll} - SK_{Dek}) \quad (4.7)$$

Die eigentliche Zugabe der Kalkmilch wurde über die Laufzeit der Dosierpumpe geregelt. Diese hat eine durchschnittliche konstante Förderleistung von 343 ml/min . Dieser Wert wurde während der Praxisversuche unter tatsächlichen Bedingungen ausgelittert. Mit dieser Förderleistung kann die Laufzeit der Dosierpumpe (t_{DP}) für die Kalkhydratlösung gemäß Gleichung (4.8) berechnet werden:

$$t_{DP} = \frac{n(Ca(OH)_2)_{erf} \cdot M(Ca(OH)_2)}{\frac{50g}{1000ml} \cdot 343 \frac{ml}{min}} \quad (4.8)$$

In Gleichungen (4.7) und (4.8) bedeuten:

V_R	Reaktorvolumen in m^3
ΔV	Austauschvolumen in m^3
$n(Ca(OH)_2)$	Stoffmenge an Kalziumhydroxid in mol
$M(Ca(OH)_2)$	Molare Masse von Kalziumhydroxid in g/mol (Sie beträgt 74 g/mol)
t_{DP}	Laufzeit der Dosierpumpe in min

In den Zyklen, in denen die Wechselapparatur nicht im Versuchsreaktor war, und deshalb die Regelgröße nicht gemessen werden konnte, wurde eine programmierte Ersatzmenge (EM) für die Berechnung der zudosierenden Kalkmilchmenge angenommen. Die dem Versuchsreaktor zugeführte Menge an Kalkmilch wurde im Datenlogger aufgezeichnet.

4.6 Ergänzende Messungen und Untersuchungen

Während des Betriebes der Versuchsanlage wurden neben der beschriebenen kontinuierlichen Messwerterfassung ergänzende Messungen durchgeführt. Zum einen sollten damit wichtige Parameter (Glühverlust, Sedimentationsverlauf, Partikelgröße, u.a.) erfasst werden, die zur Charakterisierung der Flockenstruktur und der Absetzeigenschaften des belebten Schlammes erforderlich sind. Zum anderen sollte der Einfluss der Säurekapazität wirklich zeitgleich dokumentiert werden, indem die Abwasserparameter zeitgleich in beiden Reaktoren (nicht durch Überlagerung zeitversetzter Zyklen) gemessen werden.

4.6.1 Partikelgrößenverteilung

Zur Messung der Partikelgrößenverteilung der belebten Schlammflocken wurde in regelmäßigen Abständen eine Schlammanalyse durchgeführt. Bei Gemischen mit Feinanteilen kleiner

¹⁰Für $SK_{K,F}$ wurde ein fester Wert angenommen, da wegen des Zeitversatzes zwischen Probenahme und Messwertanzeige die Messwertbereitstellung zu lange gedauert hat.

als $0,063\text{mm}$ sollte nach DIN 66165 [1987] keine Sieblinienbestimmung mehr erfolgen. Diese wurde nicht, wie in der Bodenkunde üblich, mittels der Veränderungen der Dichte der abgesetzten Probe im Ärometer bestimmt, sondern mit einem Partikelmessgerät. Dazu wurde den Reaktoren Proben entnommen, gekühlt und ins Labor transportiert.

Die Flocken- und Partikelgrößen sowie deren Summen- und Häufigkeitsverteilung wurde mit dem Partikelanalysator HORIBA LA-950 der Firma Retsch Technology bestimmt. Dieses Laser-Streulichtspektrometer arbeitet auf Grundlage der statistischen Laserlichtstreuung gemäß DIN/ISO 13320-1 [1999] im Messbereich von $0,01\mu\text{m}$ bis $3000\mu\text{m}$. Eine Umstellung am Gerät ist dafür nicht erforderlich. Für die automatisierte Messung wird die Partikelprobe in eine Zirkulationseinheit zur Nassmessung gegeben. Eine integrierte Ultraschallsonde verhindert das Vernetzen der Partikel und macht eine externe Probenvorbereitung überflüssig. [Retsch Technology, 2006]

Bei der Wechselwirkung von Laserlicht mit Partikeln werden durch Beugung, Brechung, Reflexion und Absorption für die Partikelgröße charakteristische Streulichtmuster erzeugt. Mit der *Mie*-Theorie¹¹ kann von diesen Streulichtmustern auf die Partikelgrößenverteilung geschlossen werden. [Retsch Technology, 2006]

4.6.2 Zusatzversuche zur Ammonium-, Nitrat- und CSB-Messung

Da eine gleichzeitige Erfassung von Ammonium- und Nitrat in beiden Reaktoren wegen der nur einfach vorhandenen Messgeräte nicht möglich war und zudem aufgrund der tageszeitlich stark schwankenden Abwasserzusammensetzungen nur relativ wenige Zyklenpaare gegenübergestellt werden können, wurden zur Messwertabsicherung zusätzlich direkte Parallelmessungen in beiden Reaktoren durchgeführt. Dabei wurde die Anfangskonzentration von Ammoniumstickstoff während eines Zyklus zum Ende der Denitrifikationsphase beider Reaktoren mit Ammoniumhydrogenkarbonat (NH_4HCO_3) auf etwa 25mg/l aufgestockt. Das bewirkte einen ausgeprägteren Kurvenverlauf der Ammonium- und Nitratstickstoffkonzentration. Die Parameterbestimmung wurde vor Ort auf der Kläranlage durchgeführt. Sie erfolgte mittels Küvettentests. Parallelmessungen von Ammonium- und Nitrat wurden am 04.05.2006, am 06.06.2006 und am 07.06.2006 durchgeführt. Am 29.08.2006 erfolgte zudem eine Parallelmessung des CSB.

¹¹Die *Mie*-Theorie beschreibt die Streuung elektromagnetischer Wellen an sphärischen Objekten. Sie wurde nach dem deutschen Physiker *Gustav Mie* benannt.

5 Ergebnisse der Praxisversuche

5.1 Ergebnisverwertung in Abhängigkeit der Abwassertemperatur

Die Abbildungen 6.6 und 6.7 auf Seite 125 zeigen den Verlauf der Abwassertemperatur während der Praxisversuche. Dieser weist die typische jahreszeitliche Ganglinie auf. Zwischen dem Referenz- und dem Versuchsreaktor eines Zyklus unterscheiden sich die Temperaturen um maximal $0,2^{\circ}\text{C}$, sind jedoch weitestgehend identisch.

Vergleicht man den gemessenen Verlauf beispielsweise mit dem von Kayser [2001], welchen er als typischen Jahrgang der Abwassertemperatur veröffentlichte, zeigt sich, dass während der Praxisversuche die Sommertemperaturen höher und die Wintertemperaturen niedriger waren.

Nach Abwasserverordnung [AbwV, 2004] beträgt in Deutschland die Bemessungstemperatur für Anlagen mit Stickstoffelimination 12°C . Gemäß dem ATV/DVWK-A 131 [2000] ist bei Abwassertemperaturen kleiner 12°C der Nachweis zu führen, dass beim tiefsten Zwei-Wochen-Mittel der Temperatur die Nitrifikation nicht zusammenbricht. Dort ist auch der Hinweis gegeben, dass für die Bemessung von Anlagen für Temperaturen von unter 8°C keine Erfahrungen vorliegen.

Während der Praxisversuche lagen vom 16. Dezember 2005 (Zyklus 370) bis zum 9. April 2006 (Zyklus 710) die Abwassertemperaturen in den Reaktoren dauerhaft unter 8°C . Zeitweise wurden auch Werte von unter 5°C gemessen. Vor diesem Hintergrund werden die Messergebnisse von Zyklus 370 bis Zyklus 710 von der Auswertung und teilweise auch von der Ergebnisdarstellung, welche die Nitrifikation betreffen, ausgenommen.

5.2 Verlauf der Messwerte während eines Zyklus

5.2.1 Sauerstoffkonzentration

Die Konzentration des gelösten Sauerstoffes während der Nitrifikationsphase wurde, wie bereits erwähnt, in beiden Reaktoren gleich geregelt bzw. gesteuert. Zu Beginn der Praxisversuche erfolgte der Sauerstoffeintrag zeitgesteuert, weshalb am Ende der Nitrifikationsphase Konzentrationen von über $8,0\text{mg/l}$ auftraten. Ab Zyklus 295 erfolgte dann eine Regelung des Sauerstoffes nach den in den Reaktoren vorherrschenden Konzentrationen. Abbildung 5.1 zeigt an beispielhaft ausgewählten Zyklen die Unterschiede im Verlauf der Konzentration an gelöstem Sauerstoff, die sich aus der konzentrationsgeregelten und der zeitgesteuerten Belüftung ergeben.

Im letzten Drittel der Praxisversuche fiel auf, dass im niedrigen Messbereich (kleiner 0,4 mg/l) Schwankungen der Sauerstoffkonzentration aufgezeichnet wurden, die nicht erklärbar waren und zudem von den Messwerten mit Handmessgeräten um bis 0,2 mg/l abwichen. Insgesamt gesehen sind im niedrigen Messbereich die Sauerstoffkonzentrationen der Sonde mit Unsicherheiten belegt.

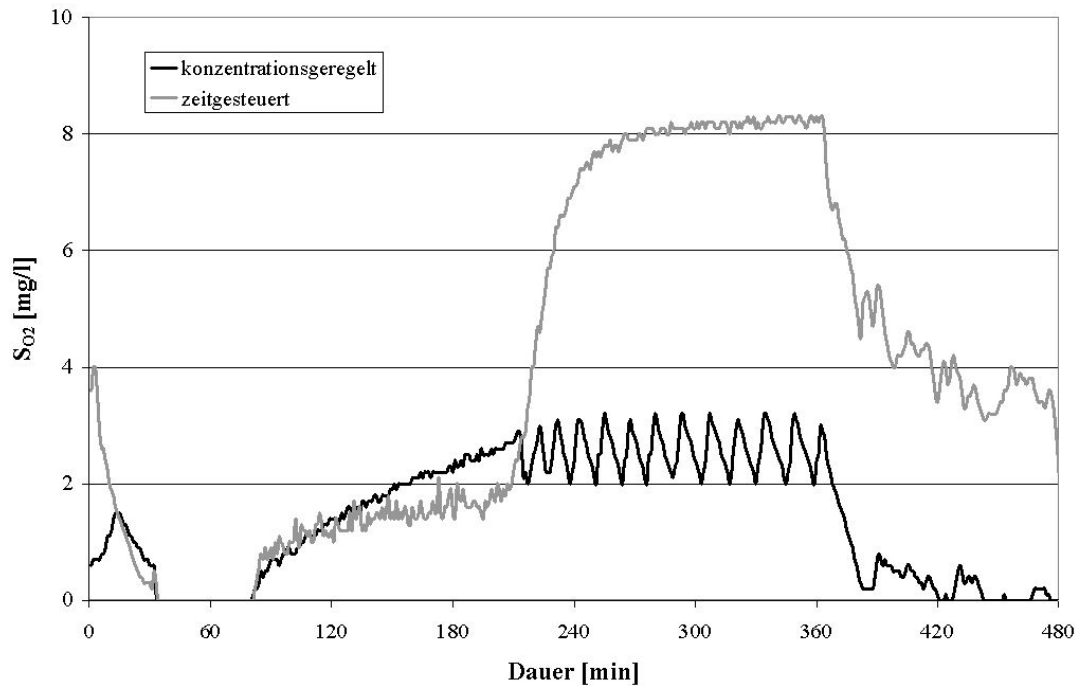


Abbildung 5.1: Verlauf der Konzentration an gelöstem Sauerstoff in einem Zyklus bei konzentrationsgeregelter und zeitgesteuerter Belüftung

5.2.2 Ammonium- und Nitratstickstoffkonzentrationen¹

Da die Dauer der Nitrifikationsphase so gewählt wurde, dass eine vollständige Oxidation des enthaltenen Ammoniums erfolgen konnte, ist idealerweise in beiden Reaktoren am Zyklusende das Ammonium vollständig in Nitrat überführt. Weil zudem die Beschickung synchron und folglich mit derselben Ammoniumkonzentration erfolgte, herrschte somit zumindest rechnerisch auch zu Beginn jedes Zyklus im Referenz- und im Versuchsreaktor dieselbe Ammoniumkonzentration.

Erst nach vollständiger Durchmischung der Reaktoren stellten sich die Ausgangskonzentrationen in den Reaktoren ein. Aufgrund der zu Beginn noch vorhandenen Sauerstoffkonzentration wird bereits ein Teil des Ammoniumstickstoffs in der Befüllphase oxidiert. Während der Nitrifikationsphase wird Ammoniumstickstoff gezielt oxidiert und damit abgebaut. Die Nitratstickstoffkonzentration sinkt während des Befüllens aufgrund der damit einhergehenden Verdünnung am Anfang eines Zyklus schnell ab und stagniert dann bis zum Einsetzen des Rührwerks. Nitratstickstoff wird in der Denitrifikationsphase gezielt abgebaut. Mit einsetzender Belüftung beginnt die Nitrifikation und der Abbau von Kohlenstoffverbindungen. Ab diesem Zeitpunkt

¹Teilaspekte dieses Abschnittes wurden in [Schönherr u. a., 2007] beschrieben.

steigt die Nitratstickstoffkonzentration durch den Abbau des Ammoniumstickstoffes an. Nach Abbau des Ammoniumstickstoffes ist die Nitratstickstoffkonzentration erreicht.

Während der Sedimentationsphase verlief die Nitratstickstoffkonzentration weitestgehend konstant. Denitrifikationseinflüsse wie sie Kazami und Furumai [1999] berichten, konnten nicht beobachtet werden. Allerdings hing der Modulträger des FILTRAX bereits nach kurzer Zeit über dem Schlammspiegel, so dass Veränderungen im belebten Schlamm nicht miterfasst wurden.

Die in Abbildung 5.2 dargestellten Verläufe sind zu Beginn der Untersuchungen aufgezeichnet worden, in denen der Sauerstoffgehalt zeitabhängig gesteuert und nicht konzentrationsabhängig geregelt wurde und somit immer in reichlichem Überschuss vorhanden war. Bei der konzentrationsabhängigen Regelung der Sauerstoffkonzentration wurde diese zwischen 2,0 und 3,0 mg/l geregelt. Hierdurch ergibt sich ein etwas geänderter Verlauf von der Ammonium- und der Nitratstickstoffkonzentration.

Abbildung 5.3 zeigt einen typischen Verlauf der Konzentrationen von Ammoniumstickstoff, Nitratstickstoff und Sauerstoff während eines Zyklus. Mit dem Füllen vermischt sich das gereinigte mit dem vorgeklärten Abwasser. Dabei steigt die Konzentration von Ammoniumstickstoff an und die Konzentration von Nitratstickstoff sinkt. In der anschließenden Denitrifikationsphase des nächsten Zyklus wird gezielt Nitratstickstoff reduziert. Dabei kann ein Teil des im vorangegangenen Zyklus nitrifizierten Ammoniumstickstoffes zurückreagieren [Mahro, 2006]. Es ist ebenso möglich, dass noch vorhandene organische Stickstoffverbindungen hier ammonifiziert werden [Helmer-Madhok, 2004].

Der Nitratstickstoffgehalt weist ein ähnliches Verlaufsprofil auf wie in Abbildung 5.2. Allerdings verläuft der Abbau ausgeprägter, aufgrund der längeren Denitrifikationsphase. Diese geht einher mit einem leichten Anstieg der Ammoniumstickstoffkonzentration durch Ammonifikation organischer Substanzen bis zum Ende der Denitrifikationsphase. Erst hier erreicht die Ammoniumstickstoffkonzentration ihr Maximum.

Der Abschnitt des S_{NH} -Verlaufes zwischen der lag-Phase und der Übergangsphase kann näherungsweise durch eine Gerade beschrieben werden. Die Steigung dieser Geraden ist die Abbau- bzw. Bildungsgeschwindigkeit r_{NH} und r_{NO} . Für die Auswertung der Umwandlungsgeschwindigkeit r_{NH} im Rahmen dieser Arbeit wird der lineare Bereich des Verlaufes während der Nitrifikation betrachtet. Die Übergangsbereiche am Anfang und am Ende dauern ein bis zwei Messintervalle und wurden bei der Linearisierung nicht berücksichtigt.

5.2.3 Säure- und der Basenkapazität

5.2.3.1 Darstellung der Messwerte

Während der Praxisversuche wurde die Säurekapazität sowohl aus der filtrierten Probe als auch unfiltriert direkt aus dem Reaktor bestimmt. Die Basekapazität wurde nur aus der filtrierten Probe bestimmt. In Abbildung 5.4 sind die Messwerte der Basekapazität, der Säurekapazität aus der filtrierten Probe und die Säurekapazität aus der unfiltrierten Probe exemplarisch für

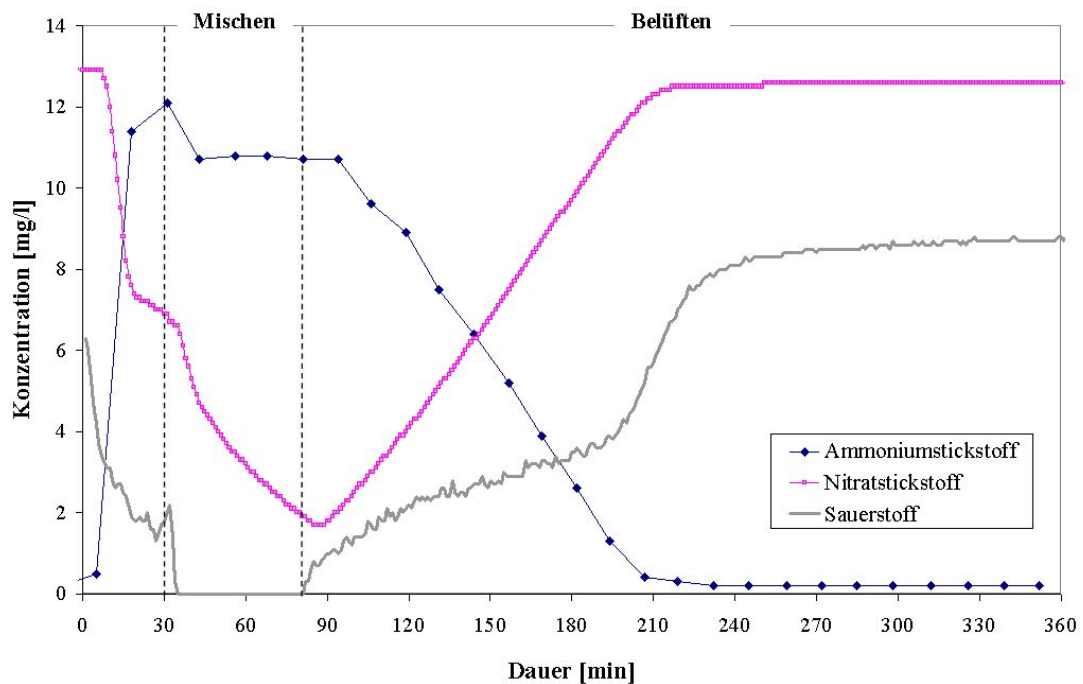


Abbildung 5.2: Verlauf der Konzentration von Ammoniumstickstoff, Nitratstickstoff und Sauerstoff während aktiven Phase im Zyklus 112 bei zeitgesteuerter Sauerstoffkonzentration (Die gestrichelten Linien markieren den Beginn der Denitrifikations- bzw. Nitrifikationsphase.)

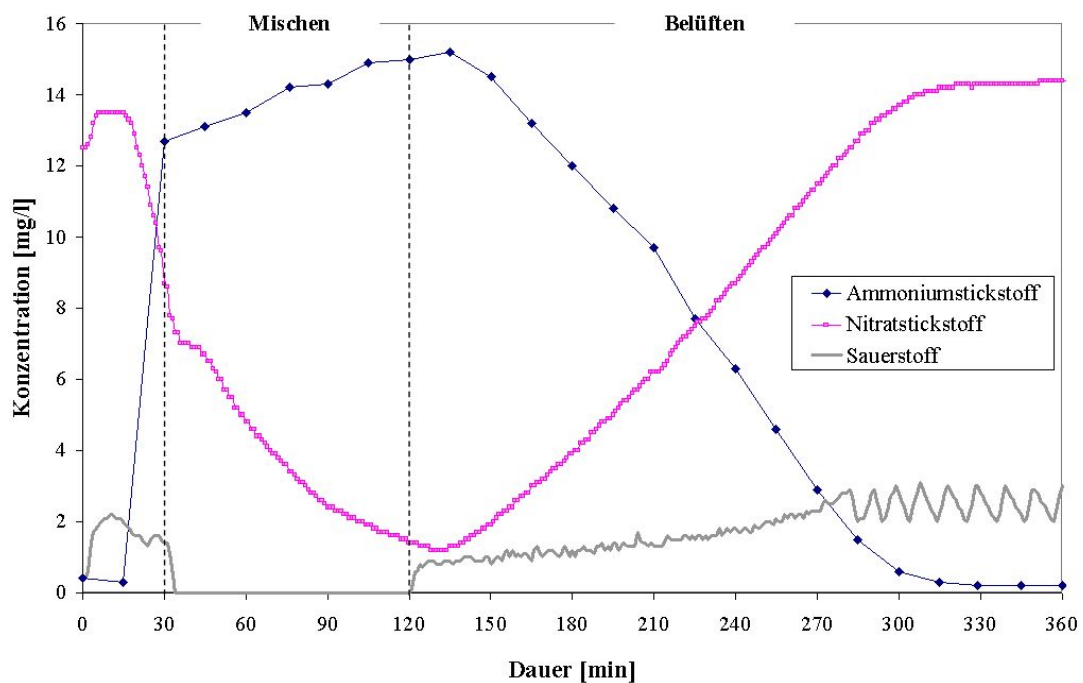


Abbildung 5.3: Verlauf der Konzentration von Ammoniumstickstoff, Nitratstickstoff und Sauerstoff während der aktiven im Zyklus 858 bei konzentrations geregelter Sauerstoffkonzentration zwischen 2,0mg/l und 3,0mg/l (Die gestrichelten Linien markieren den Beginn der Denitrifikations- bzw. Nitrifikationsphase.)

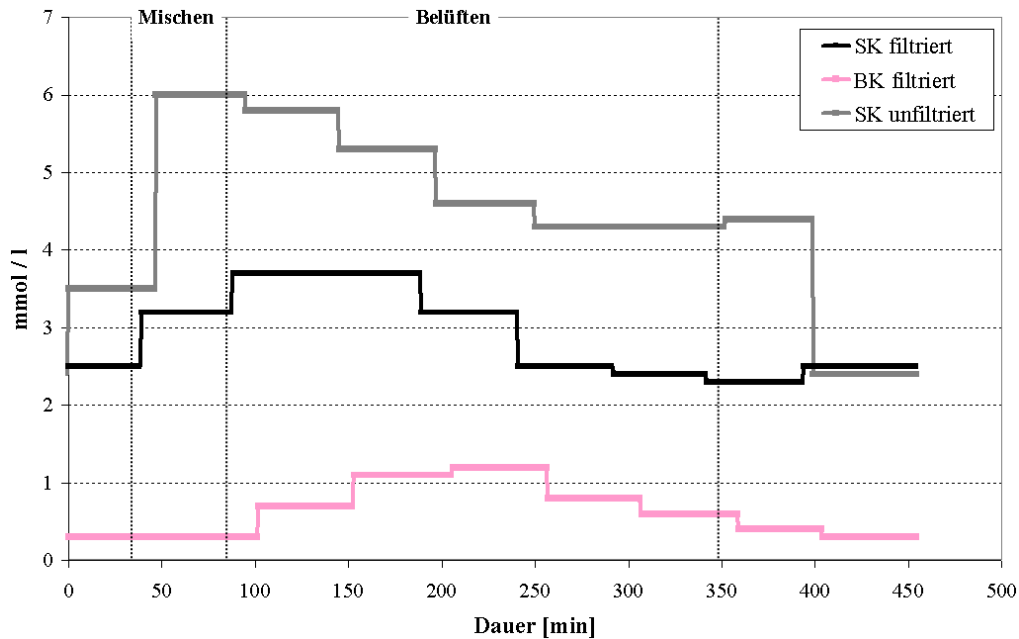


Abbildung 5.4: Verlauf Säure- und Basekapazität in einem Zyklus (Die gestrichelten Linien markieren den Beginn der Denitrifikations- bzw. Nitrifikationsphase.)

einen ausgewählten Zyklus dargestellt. Diese zeigen typische Verläufe.

Die Verläufe der Säurekapazität steigen während der Denitrifikation infolge des Säureverbrauchs bei der Nitratreduktion und der Kalkmilchzugabe an. Aus der Differenz zwischen filtrierter und unfiltrierter Probe können Aussagen über die Säurekapazitätskonzentration in den belebten Schlammflocken getroffen werden. Am Zyklusende sind die Werte beider Säurekapazitätsmessungen mehr oder weniger gleich, da der Messwert der unfiltrierten Probe hier aus der Klarwasserphase stammt. In dieser Phase ist der niedrigste Säurekapazitätswert in einem Zyklus erreicht. Aus diesem Grund wurde dieser Wert auch als Regelgröße für die Kalkmilchzugabe gewählt.

Die Basekapazität steigt erst mit einsetzender Belüftung und der damit verbundenen CO_2 -Produktion aus der Oxidation von Kohlenstoffverbindungen an. Sind die Kohlenstoffverbindungen abgebaut (in Abbildung 5.4 ist dies ab etwa der 250. Minute der Fall) sinkt die Basekapazität. Das überschüssige freie Kohlenstoffdioxid wird bei andauernder Belüftung gestrippt.

Das ADI 2040 ist zwar lediglich für Laborzwecke konzipiert, zeigte jedoch gegenüber den schwankenden klimatischen Bedingungen und Temperaturen (-15 bis +45°C) während der Praxisversuche keine größeren Ausfälle. Die Bestimmung der Säure- und Basekapazität aus der filtrierten Probe war problemlos. Die Messung der Säurekapazität aus der unfiltrierten Probe musste allerdings frühzeitig beendet werden. Immer wieder verkeilten kleine, im Schlamm enthaltene Störstoffe, den Magnetprüfer oder Ventile des Messgerätes. Sie mussten dann händisch entfernt werden.

5.2.3.2 Vergleich des berechneten und des gemessenen Verlaufes der Säurekapazität

Die Konzentration der Säurekapazität am Ende der Nitrifikationsphase SK_{NE} bleibt mehr oder weniger während der anschließenden Absetz- und Dekantierphase konstant. Sie entspricht in etwa dem Mittelwert der aufgezeichneten Messwerte der Dekantierphase (Gleichung (5.1)).

$$SK_{NE} \approx \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n SK_{DEK,i} \quad (5.1)$$

Der Säurekapazitätsverbrauch bei der Nitrifikation kann durch Abwandlung von Gleichung (2.54) von Seite 31 aus den Konzentrationen von Ammonium- und Nitratstickstoff berechnet werden. Es gilt Gleichung (5.2). Addiert man den Säurekapazitätsverbrauch zur Säurekapazität am Ende der Nitrifikationsphase, erhält man die Säurekapazität zu Beginn der Nitrifikationsphase. Dieses Vorgehen, angewandt auf ein Messintervall, liefert den errechneten Verlauf der Säurekapazität während der Nitrifikation.

$$SKV = \frac{1 \text{ mol}}{14 \text{ g}} \cdot (S_{NH,NA} - S_{NO,NA} - S_{NH,NE} + S_{NO,NE}) \quad (5.2)$$

In Gleichungen (5.1) und (5.2) bedeuten:

SK_{NE}	Säurekapazität am Ende der Nitrifikationsphase in $mmol/l$
n	Anzahl der Messwerte während der Dekantierphase
$SK_{DEK,i}$	Messwert Nr. i während der Dekantierphase mg/l
SKV	Säurekapazitätsverbrauch während der Nitrifikation in $mmol/l$
S_{NH}	Ammonium- und Ammoniakstickstoff in mg/l
S_{NO}	Nitrat- und Nitritstickstoff in mg/l

In Abbildung 5.5 ist für den Zyklus 1061 die berechnete und die gemessene Säurekapazität beispielhaft dargestellt. Es ist zu erkennen dass während der Nitrifikationsphase der berechnete Säurekapazitätsverbrauch höher ist als der gemessene. Diese Feststellung ist nicht nur ein Merkmal des Zyklus 1061, sondern tritt bei fast allen Zyklen auf. Da beiden Verläufen mit SK_{NE} derselbe Ausgangswert zugrunde liegt, muss folglich der Säurekapazitätsverbrauch zwischen den gemessenen Säurekapazitätswerten ($SK_{NA} - SK_{NE}$) und dem nach Gleichung (2.54) unterschiedlich sein.

5.2.3.3 Ausgleichsfaktor f_{SKV} zum Säurekapazitätsverbrauch

Mit der Einführung eines Ausgleichsfaktors (f_{SKV}) lassen sich die festgestellten Unterschiede mit dem gemessenen und dem berechneten Säurekapazitätsverbrauch quantifizieren. Die Bestimmung von f_{SKV} erfolgt mit Gleichung (5.3).

$$f_{SKV} = \frac{SK_{NA} - SK_{NE}}{SKV_{errechnet}} \quad (5.3)$$

Abbildung 5.6 zeigt die nach Gleichung (5.3) berechneten Faktoren f_{SKV} während der Praxis-

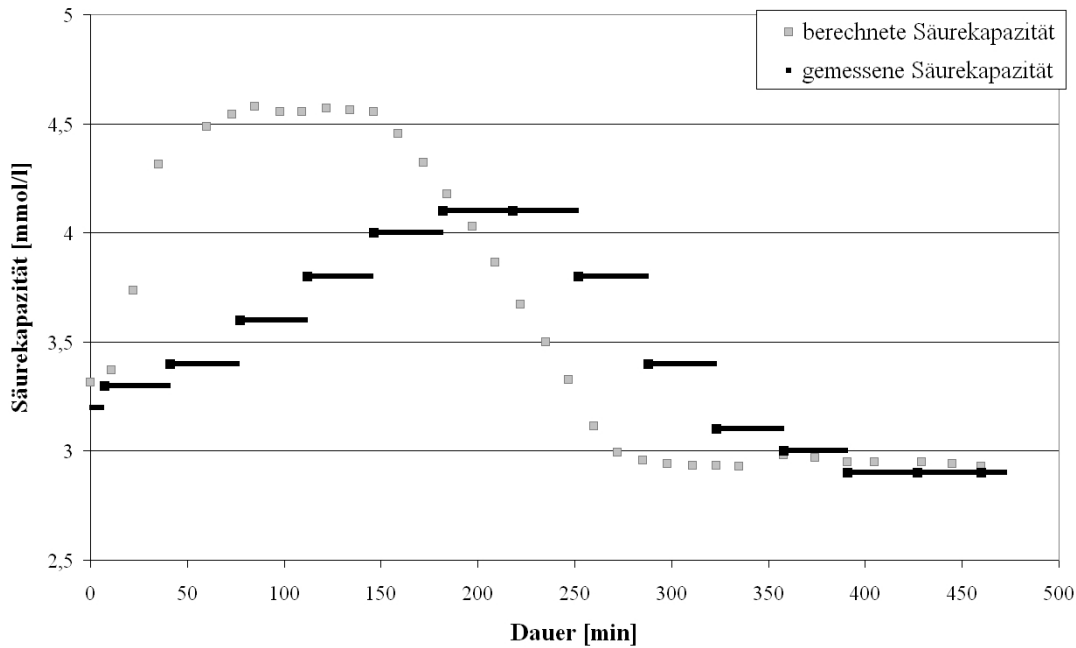


Abbildung 5.5: Gemessener und berechneter Verlauf der Säurekapazität im Zyklus 1061 (Für die gemessenen Konzentrationen ist der Zeitversatz durch die Dauer der Probenahme nicht berücksichtigt.)

versuche zwischen den Zyklen 600 und 1000. Der Zahlenwert 1,0 bedeutet, dass der gemessene Säurekapazitätsverbrauch mit der stöchiometrischen Berechnung übereinstimmt. Zu erkennen ist, dass die Werte überwiegend zwischen 0,6 und 1,1 liegen.

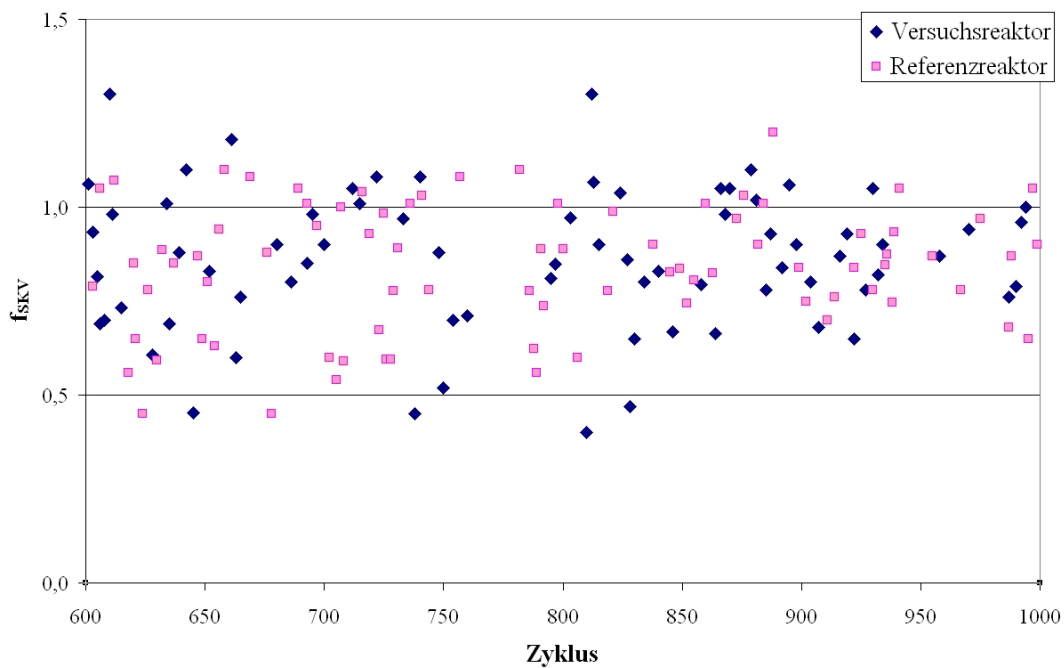


Abbildung 5.6: Nach Gleichung (5.3) berechneter Ausgleichsfaktoren f_{SKV} für die Zyklen 600 bis 1000

Ist $f_{SKV} \neq 1,0$ kann dies prinzipiell zwei mögliche Ursachen haben: Entweder wurden Fehler

bei der Erfassung der Messwerte gemacht oder die bisher angenommene Stöchiometrie des Säurekapazitätsverbrauches ist zu ungenau. Die Bedeutung von f_{SKV} für die Auswertung der Ergebnisse wird im Unterkapitel 6.1 ab Seite 114 diskutiert werden.

5.2.4 pH-Wert

Abbildung 5.7 zeigt den Verlauf des pH-Wertes in einem Zyklus ohne die Zugabe von Kalkmilch. Zu Beginn der Denitrifikationsphase steigt der pH-Wert aufgrund des Säureverbrauches durch die Denitrifikation an. Mit einsetzender Belüftung steht Sauerstoff zur Oxidation von Ammonium und von Kohlenstoffverbindungen zur Verfügung. Dabei wird laufend Säure und auch CO_2 durch den Abbau von Kohlenstoffverbindungen produziert was den pH-Wert senkt. Ist das gesamte Ammonium in Nitrat überführt, sinkt der pH-Wert nicht weiter ab. Allerdings bleibt er auch nicht konstant, sondern steigt wieder an. Sind die leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen abgebaut, wird wie Abbildung 5.4 zeigt, überschüssiges freies CO_2 bei anhaltender Belüftung gestrippt, was zu einer Erhöhung des pH-Wertes führt.

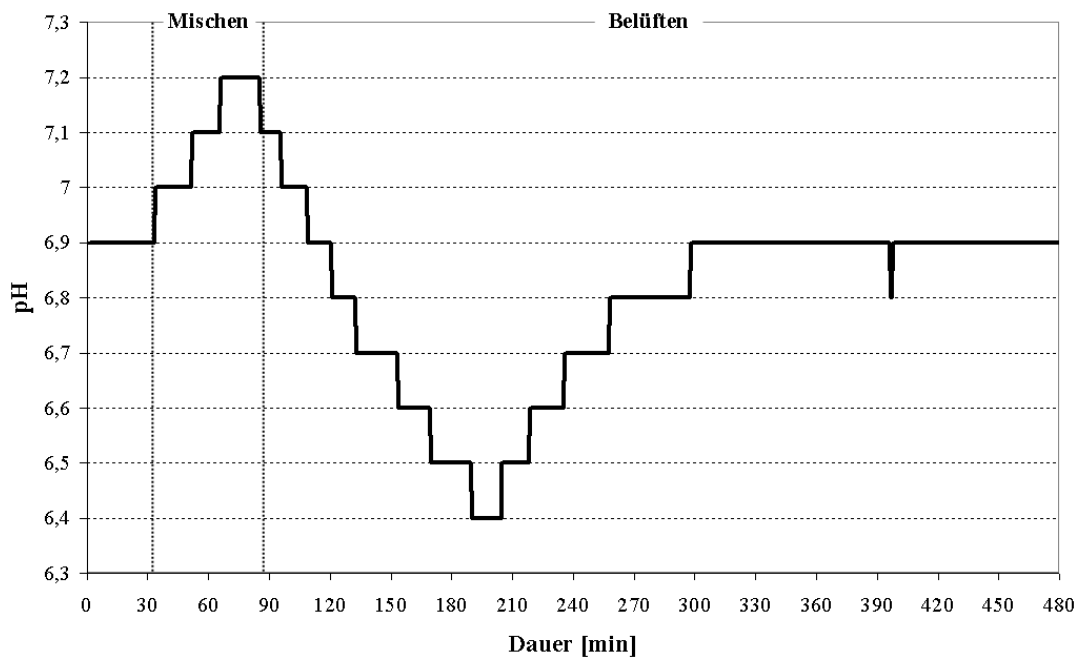


Abbildung 5.7: Verlauf des pH-Wertes im Zyklus ohne Beeinflussung der Säurekapazität (Die gestrichelten Linien markieren den Beginn der Denitrifikations- bzw. Nitrifikationsphase.)

5.2.5 SAK254 und CSB

In Abbildung 5.8 ist ein typischer Verlauf des SAK254-Wertes während eines Zyklus dargestellt. Zu Beginn jedes Zyklus steigt der SAK254-Wert während der Befüllung stark an und erreicht bei Beginn des Rührens seinen Höchstwert. Während der Denitrifikationsphase werden erste Kohlenstoffverbindungen abgebaut. Mit beginnendem Eintrag von Luftsauerstoff zu Beginn

der Nitrifikationsphase nimmt der SAK254-Wert zunächst stark ab und pendelt sich dann auf konstantem Level ein.

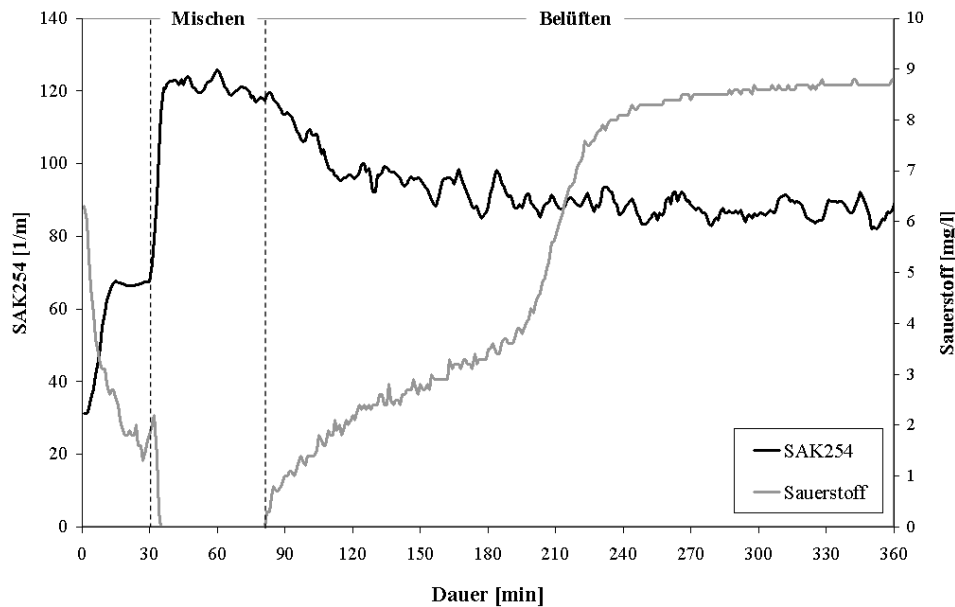


Abbildung 5.8: Verlauf des SAK254-Wertes und der Sauerstoffkonzentration während der aktiven Phase im Zyklus 112 (Die gestrichelten Linien markieren den Beginn der Denitrifikations- bzw. Nitrifikationsphase.)

Abbildung 5.8 zeigt den SAK254-Verlauf der unfiltrierten Probe an, wie sie, während die SAK-Sonde im belebten Schlamm in den Reaktoren eingetaucht war, aufgezeichnet wurde. Die Messung des SAK254 aus der filtrierten Probe lieferte keine verwertbaren Ergebnisse, weshalb anhand der SAK254-Werte auch keine Aussagen zu den Ablaufwerten des CSB gemacht werden können.

Bei den Messungen der filtrierten Probe ab Dezember 2005 lagen die Messwerte stets am oberen Rand des Messwertbereiches der SAK-Sonde bei $198,1 \text{ mg/l}$ oder höher und sind deshalb mit zu starken Unsicherheiten belegt. Zudem war eine Dynamik im Verlauf der aktiven Phasen im Zyklus zu keiner Zeit feststellbar. Auch mehrfaches Kalibrieren und Überprüfen durch den Wartungsdienst der Firma LANGE konnte diesen Mangel nicht beheben. Wie sich bei einer Wartung im Werk, die nach Beendigung der Praxisversuche stattfand, herausstellte, war die Steuerplatine der *UVAS plus sc*-Sonde defekt und damit Ursache für die dauerhafte Anzeige falscher Messwerte. Zudem lag, wie sich anhand einer ergänzenden Sorptionsmessung zeigte, der Streubereich für den CSB zwischen 270 und 290 nm, also bei einer Wellenlänge, die nicht mehr mit der *UVASC plus sc* erfasst wurde.

5.2.6 Weitere Messwerte

Mit der vorhandenen Messeinrichtung wurden auch der **Trockensubstanzgehalt** und das **Vergleichsschlammvolumen** kontinuierlich erfasst und aufgezeichnet. Beide Parameter zeigen jedoch während eines Zyklus keine merklichen Veränderungen infolge der Reinigungspro-

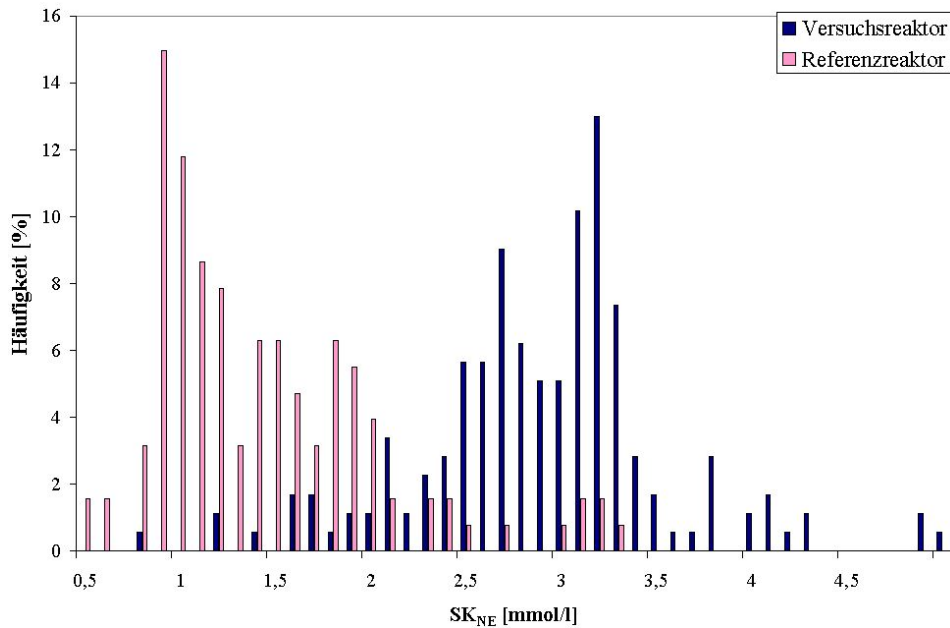


Abbildung 5.9: Prozentuale Häufigkeitsverteilung der Säurekapazitätskonzentrationen am Ende der Nitrifikationsphase bei einer Regelung auf $3,0 \text{ mmol/l}$ (Zyklen 700 bis 1160)

zesse, sondern lediglich durch das Absetzen des belebten Schlammes in der Sedimentationsphase. Änderungen dieser beiden Parameter und ihres Quotienten, dem Schlammindex, ergeben sich erst über längere Zeiträume (größer 10 Zyklen), weshalb sie an dieser Stelle nicht näher betrachtet werden.

5.3 Veränderungen der Messwerte durch Anhebung der Säurekapazität

5.3.1 Säure- und Basekapazität

Der Regelalgorithmus zur Säurekapazitätsanhebung zielt auf die Einstellung der Konzentration am Ende der Nitrifikationsphase ab. Die Säurekapazität am Ende der Nitrifikationsphase kann, gemäß Gleichung 5.1, aus den Messwerten während der Dekantierphase errechnet werden.

In den Abbildungen 5.9 und 5.10 sind die prozentualen Häufigkeitsverteilungen der Säurekapazitätskonzentrationen, welche jeweils am Ende der Nitrifikation gemessen wurden, dargestellt. Abbildung 5.11 zeigt ihre Summenlinien. Es ist zu erkennen, dass die Werte im Referenzreaktor (80% liegen zwischen $0,9$ und $2,3 \text{ mmol/l}$) niedriger sind und weiter streuen als die Werte im Versuchsreaktor.

Die Säurekapazität im Versuchsreaktor konnte zufriedenstellend auf einen bestimmten vorgegebenen Sollwert am Ende der reaktiven Phase geregelt werden. Das zeigt die starke Häufigkeit um die Konzentration 3 mol/m^3 bzw. 4 mol/m^3 . Voraussetzung für diese gute Regelung war die Messung der Säurekapazitätskonzentration im vorangegangenen Zyklus (wichtig für

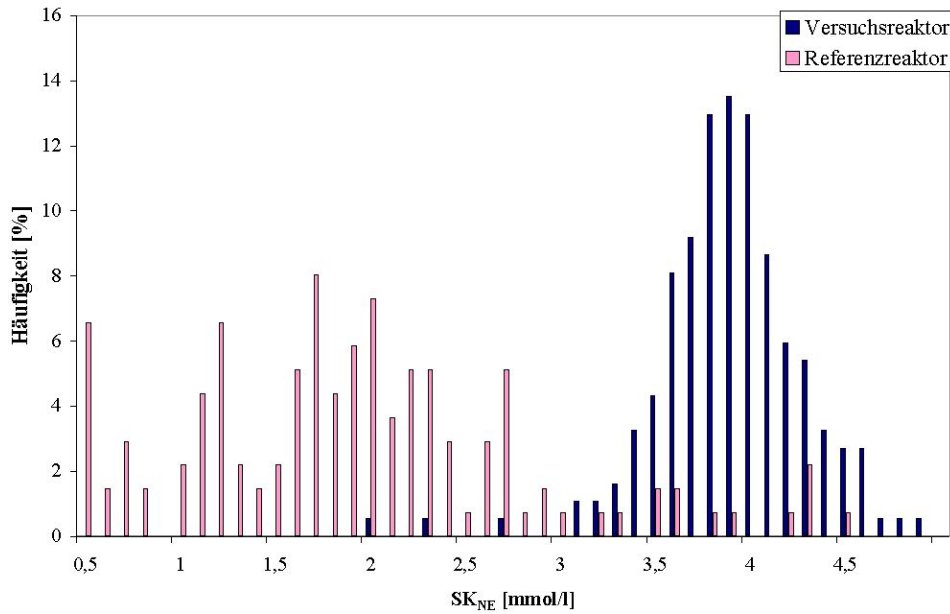


Abbildung 5.10: Prozentuale Häufigkeitsverteilung der Säurekapazitätskonzentrationen am Ende der Nitrifikationsphase bei einer Regelung auf $4,0 \text{ mmol/l}$ (Zyklen 1161 bis 1464)

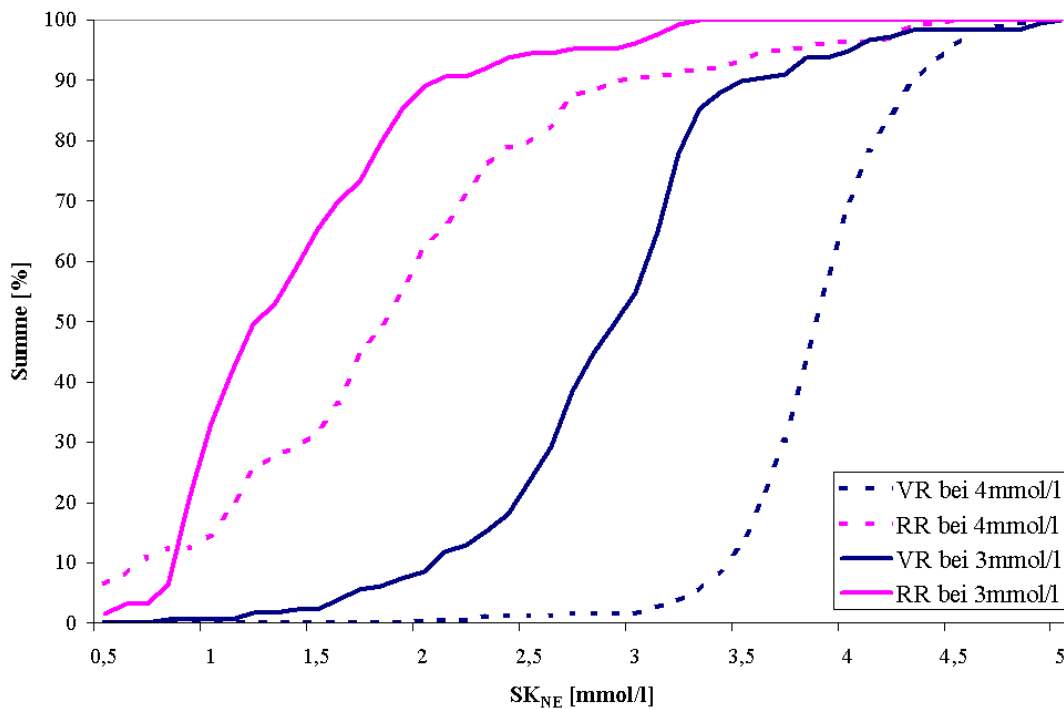


Abbildung 5.11: Summenlinie der Säurekapazitätskonzentrationen am Ende der Nitrifikationsphase aus den Abbildungen 5.9 und 5.9

die Bestimmung der notwendigen zuzugebenden Menge an Kalkmilch) im Versuchsreaktor bei gleichzeitig stabilen Zuflussverhältnissen. Fand die Grundlagenmessung hingegen im Referenzreaktor statt, so wurde eine geschätzte benötigte Ersatzmenge an Kalkmilch zudosiert, wodurch nicht immer die gewünschte Sollkonzentration erreicht werden konnte.

Bei einsetzendem Mischwasserzufluss stimmte die, auf Grundlage des vorangegangenen Zyklus bestimmte Menge an Kalkmilch, nicht mit der benötigten überein; sie war aufgrund der geringeren Säurekapazität nicht mehr ausreichend. Folglich lag dann die Konzentration am Ende der Nitrifikation unter dem des Sollwertes.

Im Referenzreaktor streuen die Konzentrationen der Säurekapazität stärker als im Versuchsreaktor. Teilweise wurden auch hier Konzentrationen von über $2,5 \text{ mol/m}^3$ gemessen. Dies war meist während länger dauernden Trockenwetterperioden und bei zugeführtem Filtratwasser aus der mobilen Schlammwässerung der Fall.

Die niedrigsten Konzentrationen im Referenzreaktor wurden während längeren Regenwetterperioden bzw. Schmelzwasserzufluss gemessen. Im Mischwasser ist, aufgrund der Verdünnung durch Niederschlags- bzw. Schmelzwasser, die Säurekapazität niedriger.

5.3.2 Ammonium- und Nitratstickstoffkonzentrationen ²

Da gemäß den Einstellungen der Steuerung im Zyklus, die Anfangs- und Endkonzentration an Ammoniumstickstoff von Versuchs- und Referenzreaktor gleich sind, bewirkt hier die Anhebung der Säurekapazität keine Änderungen. Änderungen sind jedoch hinsichtlich der Umwandlungsgeschwindigkeit von Ammonium in Nitrat zu erwarten. Für die Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit wird nur die Abbaugeschwindigkeit des Ammoniumstickstoffes verwendet. Um die mögliche Bildung von Zwischenprodukten wie Nitrit ausschließen zu können, erfolgte die Kontrolle über die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrats.

Den Einfluss der Säurekapazitätsanhebung auf diese Umwandlungsgeschwindigkeit illustriert das Ergebnis des ersten Zusatzversuches vom 4. Mai 2006. Dabei wurde, wie erwähnt, die Konzentration von Ammoniumstickstoff in beiden Reaktoren auf ca. 25 mg/l aufgestockt und mittels Küvettentests der Verlauf der Konzentrationen von Ammonium- und Nitratstickstoff ermittelt. Abbildung 5.12 auf Seite 96 stellt diese dar. Es ist zu erkennen, dass von einer gleichen Anfangskonzentration ausgehend, das Ammonium im Versuchsreaktor schneller in Nitrat umgewandelt wird als im Referenzreaktor. Zudem ist die Abbaugeschwindigkeit des Ammoniumstickstoffes in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Bildungsgeschwindigkeit des Nitratstickstoffes. In beiden Reaktoren betrug der Trockensubstanzgehalt $2,9 \text{ g/l}$ und die Abwassertemperatur $12,3^\circ\text{C}$.

Die Ergebnisdarstellung der kontinuierlich aufgezeichneten Messdaten ist schwieriger, da die Ammonium- und Nitratstickstoffkonzentrationen im Versuchs- und im Referenzreaktor nicht zeitgleich sondern im Wechsel erfasst wurden. Für einen Vergleich müssen möglichst nah beieinander liegende Zyklen beider Reaktoren ausgewählt werden, bei denen die relevanten Rand-

²Teilaspekte dieses Abschnittes wurden in [Schönherr u. a., 2007] beschrieben.

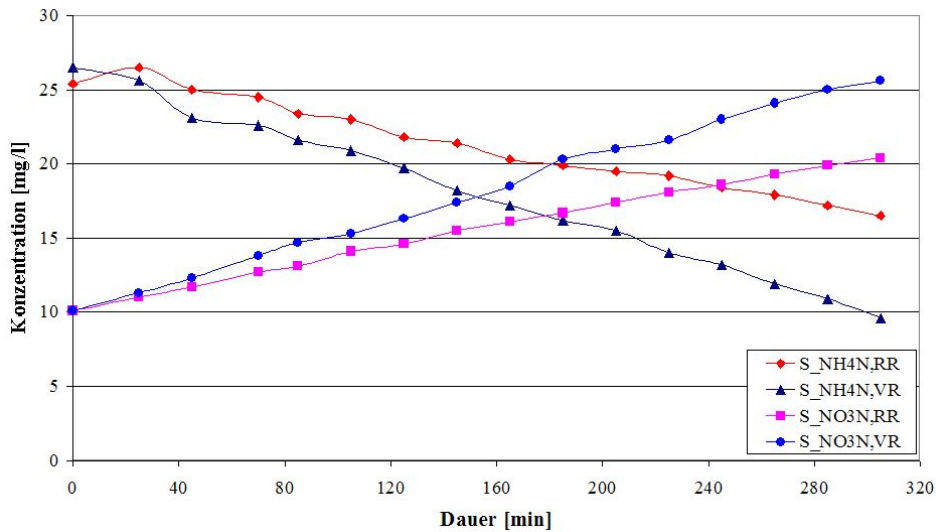


Abbildung 5.12: Konzentrationen von Ammonium- und Nitratstickstoff während des Aufstockversuches im Versuchs- und Referenzreaktor

parameter wie Temperatur, Anfangskonzentration, Zuflussbeschaffenheit gleich und nur die Säurekapazitätskonzentrationen verschieden sind.

Abbildung 5.13 zeigt den Vergleich der Abbaugeschwindigkeit an Ammoniumstickstoff, bezogen auf den jeweiligen Trockensubstanzgehalt des Versuchsreaktors mit der des Referenzreaktors. Zu erkennen ist, dass die Abbaugeschwindigkeiten des Ammoniumstickstoffes im Versuchsreaktor gegenüber denen des Referenzreaktors höher sind. Diese Erkenntnis sollte jedoch vorerst nicht quantitativ, sondern nur qualitativ gewertet werden. Es muss noch geklärt werden, ob die Steigerung der Abbaugeschwindigkeit unmittelbar auf die Anhebung der Säurekapazität zurückzuführen ist, oder indirekt durch andere Einflüsse verursacht wird. Das wird im Unterkapitel 6.6 ab Seite 135 diskutiert. Ein Vergleich der auf den Trockensubstanzgehalt bezogenen Nitrifikationsraten mit Werten aus der Literatur zeigt Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Nitrifikationsraten aus der Literatur, zitiert aus [Bracklow und Barjenbruch, 2008]

r_{NH} bei 10°C $mgN/(g\ oTS \cdot h)$	r_{NH} bei 15°C $mgN/(g\ oTS \cdot h)$	Literatur
2,1	3	[Pöpel, 1986]
1,8	3	[Sutton und Jank, 1983]
	0,5 - 4	[Schlegel, 1986]

5.3.3 pH-Wert³

In Abbildung 5.14 sind die in der belüfteten Phase gemessenen und arithmetisch gemittelten pH-Werte für alle Zyklen im Versuchszeitraum aufgetragen. Im Versuchsreaktor liegen die pH-Werte zwischen 6,9 und 8,0 und damit ständig über denen des Referenzreaktors. Dort pendeln sie lediglich zwischen 6,3 und 7,3. Auch die pH-Werte am Anfang und am Ende der

³Teilaspekte dieses Abschnittes wurden in [Schönherr u. a., 2007] beschrieben.

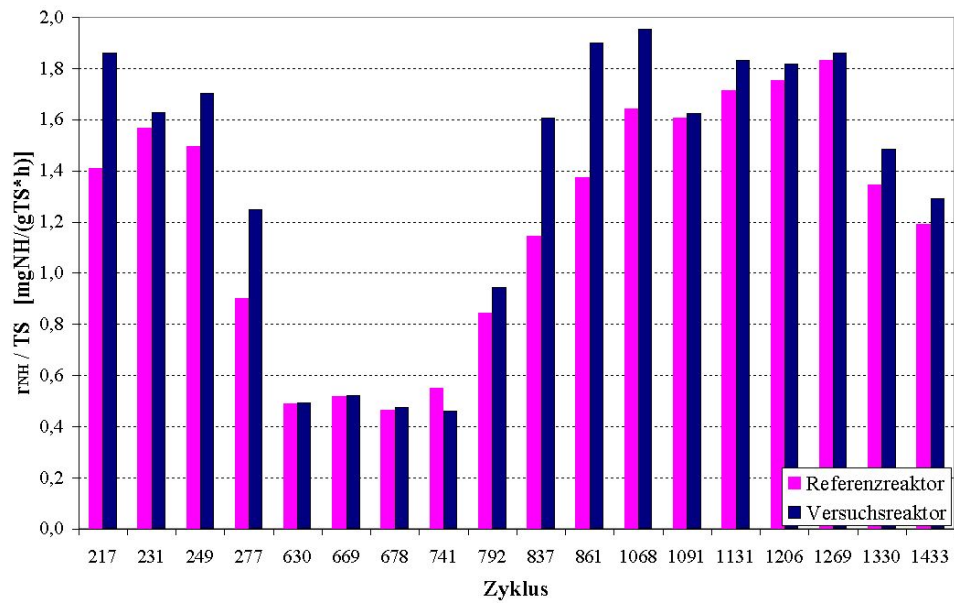


Abbildung 5.13: Abbaugeschwindigkeit des Ammoniumstickstoffes des Versuchsreaktors bezogen auf die des Referenzreaktors

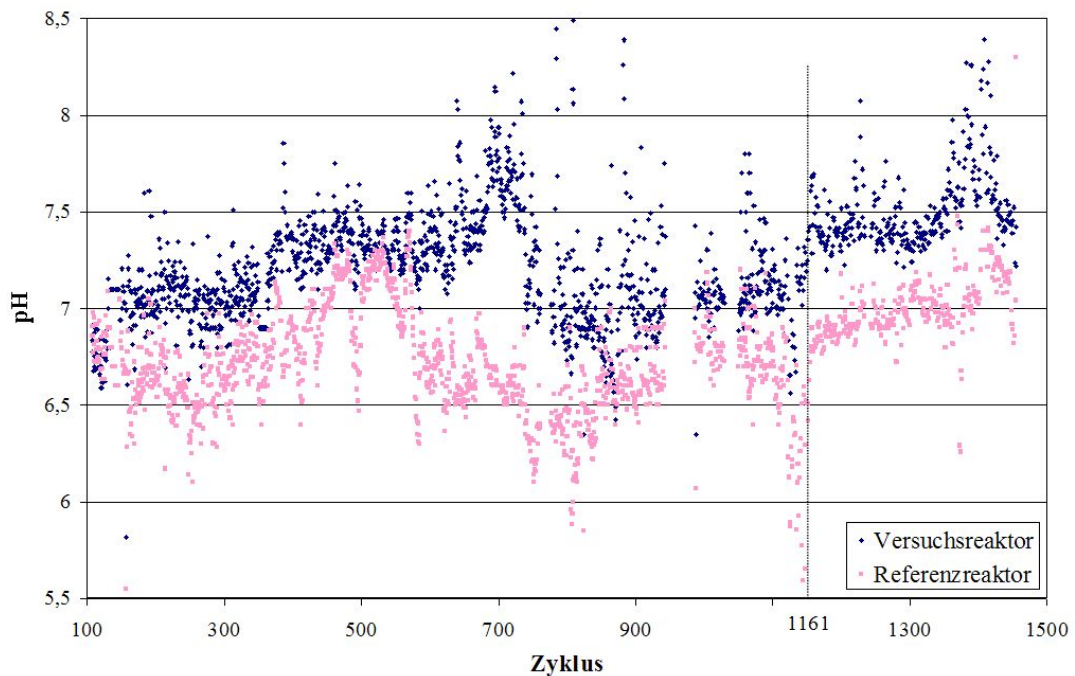


Abbildung 5.14: Die mittleren pH-Werte im Versuchs- und Referenzreaktor während der Praxisversuche (Die vertikale gestrichelte Linie markiert Zyklus 1161, ab dem der Sollwert von SK_{NE} von 3,0 mmol/l auf 4,0 mmol/l angehoben wurde.)

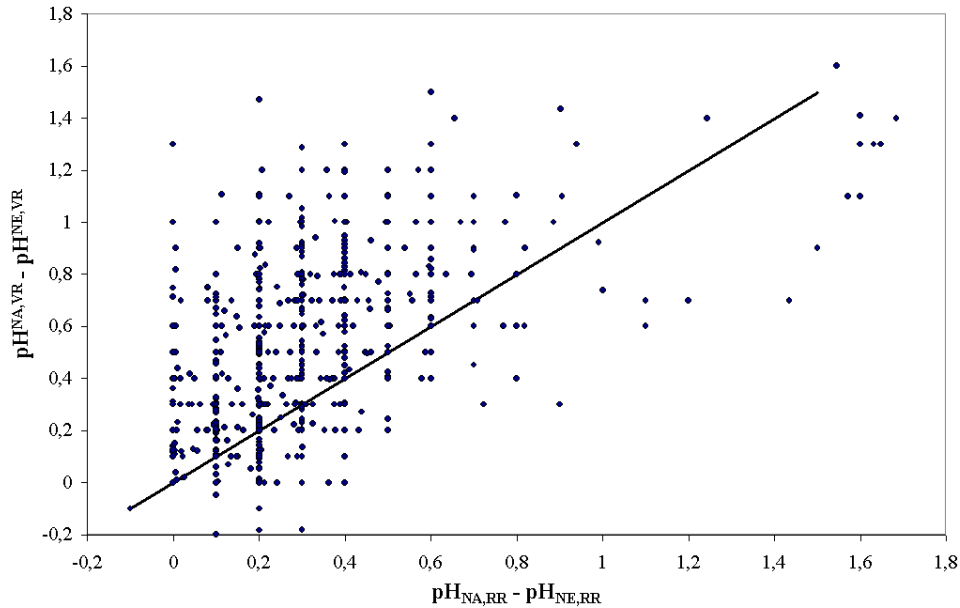


Abbildung 5.15: Abnahme des pH-Wertes während der Nitrifikation zwischen Versuchs- und Referenzreaktor

Nitrifikationsphase sind im Versuchsreaktor höher als im Referenzreaktor. Hieraus folgt, dass für das Wachstum der Nitrifikanten im Versuchsreaktor hinsichtlich des pH-Wertes günstigere Milieubedingungen vorherrschen als im Referenzreaktor.

Um die Veränderungen des pH-Wertes infolge der Säureproduktion bei der Nitrifikation und der Pufferwirkung des Kalk-Kohlensäuresystems zu erkennen, sollte die pH-Wert-Absenkung ($pH_{NA} - pH_{NE}$) in den Reaktoren betrachtet werden. In Abbildung 5.15 ist die Abnahme des pH-Wertes während der Nitrifikation zwischen den Reaktoren dargestellt. Man erkennt, dass die Messwerte überwiegend über der Winkelhalbierenden liegen. Dies bedeutet, dass der pH-Wert während der Nitrifikation im Versuchsreaktor stärker abnimmt als im Referenzreaktor. Die Ursachen hierfür sind in den Mechanismen des Kohlensäuresystems zu suchen, da die Säureproduktion bei der Nitrifikation in beiden Reaktoren, wegen identischer Anfangs- und Endkonzentration an Ammonium, gleich ist.

Abbildungen 5.16 und 5.17 zeigen den Verlauf der Restsäurekapazität im Versuchs- und Referenzreaktor abhängig der jeweiligen pH-Wertes. Der Zusammenhang zwischen der Säurekapazität und dem pH-Wert wie sie Abbildung 2.8 zeigt, ist in Abbildung 5.16 ansatzweise erkennbar, in Abbildung 5.17 dagegen nicht. Ursache hierfür ist die Variation des Anteils an überschüssiger freier Kohlensäure. Nimmt diese bei gleichbleibender Konzentration an Säurekapazität zu, sinkt der pH-Wert. Bei einer Restsäurekapazität zwischen 2,0 und 3,0 mmol/l wurden im Versuchsreaktor pH-Werte zwischen 6,6 und 7,7 gemessen, im Referenzreaktor pH-Werte zwischen 6,1 und 7,2. Teichgräber [1988] beschrieb vergleichbare Messergebnisse.

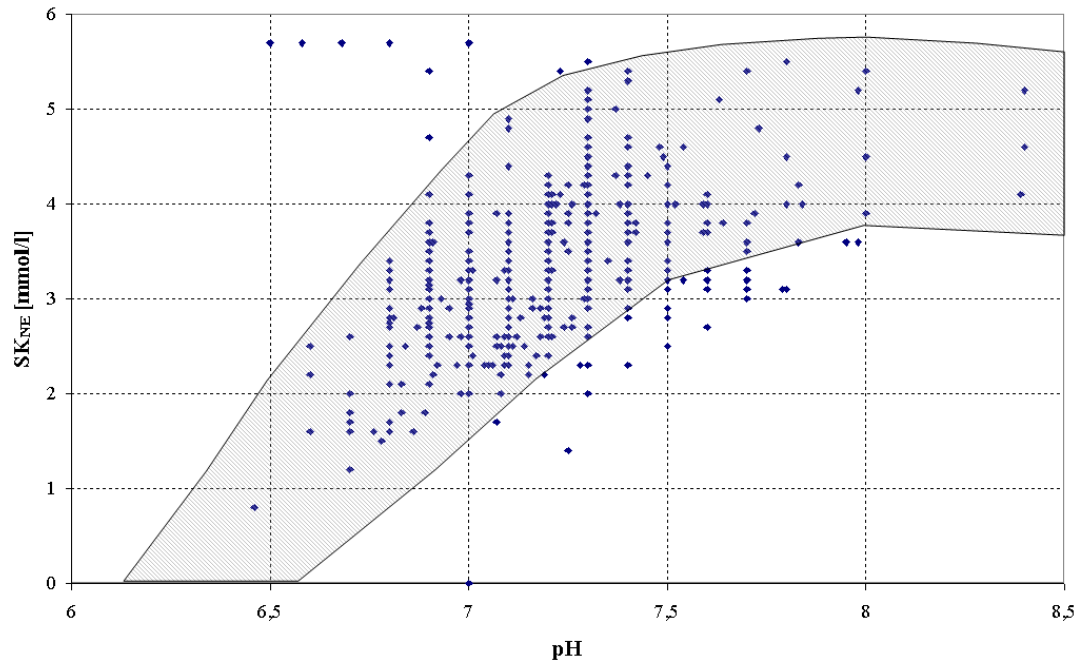


Abbildung 5.16: Restsäurekapazität im Versuchsreaktor in Abhängigkeit des pH-Wertes

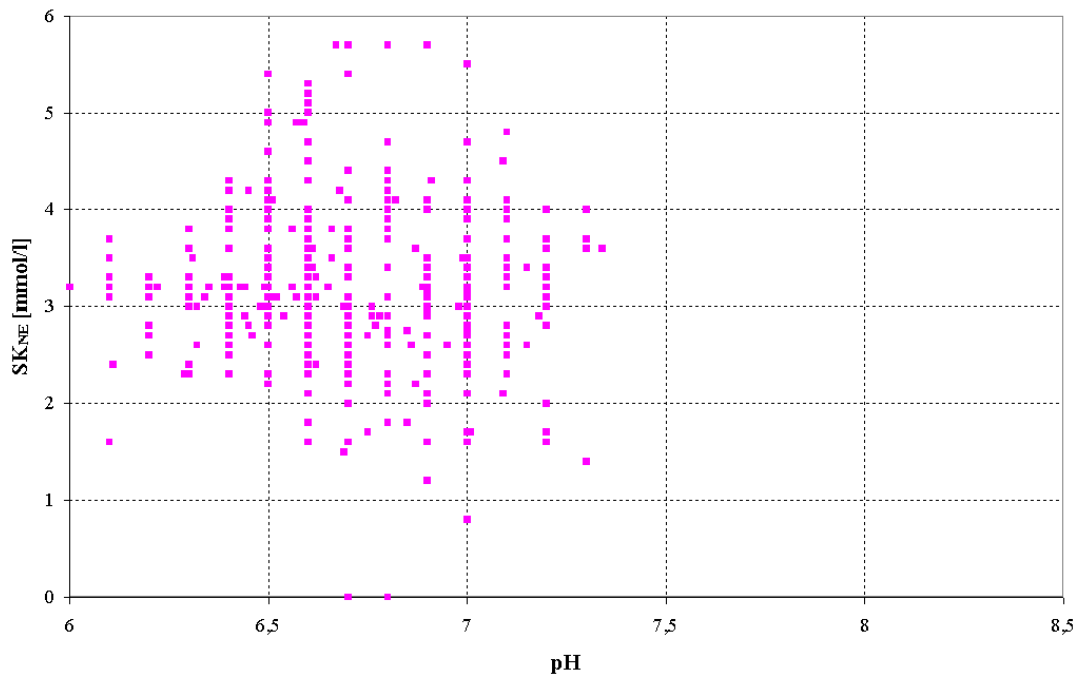


Abbildung 5.17: Restsäurekapazität im Referenzreaktor in Abhängigkeit des pH-Wertes

5.3.4 SAK254 und CSB

5.3.4.1 Ergebnisse der Messung des SAK254 im Datenlogger

Zu Beginn der Praxisversuche wurde der SAK254 im belebten Schlamm gemessen. Der Verlauf des SAK254 während eines Zyklus zeigt Abbildung 5.8 von Seite 92. Bei dieser Abbildung ist ein Unterschied zwischen dem Wert zu Beginn und am Ende der Nitrifikation ($SAK254_{NA} - SAK254_{NE}$) auszumachen. Bei einem Vergleich von $SAK254_{NA} - SAK254_{NE}$ aus mehreren Zyklen, sind die feststellbaren Unterschiede geringer als das „Zittern“ in der Zyklusdarstellung des SAK254. Eine gesicherte Auswertung des SAK254 war damit nicht möglich.

In der zweiten Hälfte der Praxisversuche hing die *UVAS plus sc*-Sonde im feststofffreiem Probenstrom. Auch hier konnten, wegen den im Abschnitt 5.2.5 (Seite 91) genannten Gründen, keine auswertbaren Messwerte gewonnen werden.

5.3.4.2 Ergebnisse der ergänzenden CSB-Messungen⁴

Um dennoch eine Aussage über die Auswirkungen unterschiedlicher Säurekapazitäten auf die Abbaukinetik des CSB treffen zu können, wurde am 29.08.2006 eine zeitgleiche Parallelmessung durchgeführt. Die Messwerte wurden mit Küvettentests bestimmt. Der Verlauf der CSB-Konzentrationen in den Reaktoren ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Verläufe und der Abbau von CSB im Versuchs- und Referenzreaktor sind weitgehend gleich.

Vermutet werden kann, dass eventuell im Versuchsreaktor niedrigere CSB-Ablaufwerte erzielt werden. Dies kann jedoch anhand der einmaligen Messung und den geringen Konzentrationsunterschieden ($3 - 4 \text{ mg/l}$) nicht statistisch gesichert belegt werden. Allerdings ist dieser Konzentrationsunterschied während der letzten drei Messwerte gleich, was zumindest zufällige Fehler ausschließt.

Aber auch die über die Probennehmer überwachten CSB-Ablaufwerte waren während der Praxisversuche im Referenzreaktor höher als im Versuchsreaktor. Abbildung 5.19 zeigt die gemessenen CSB-Ablaufkonzentrationen des Referenzreaktors während der gesamten Praxisversuche und die jeweils zugehörige Konzentrationsdifferenz zwischen den Reaktoren. Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationen des CSB im Versuchsreaktor im Ablauf mehr oder weniger über den gesamten Versuchszeitraum niedriger waren.

Die absoluten Ablaufwerte lagen in den Sommermonaten zwischen 10 und 60 mg/l . In den Wintermonaten zwischen Mitte Dezember 2005 und Mitte März 2006 wurden auch Ablaufwerte von 150 mg/l gemessen. Während der Praxisversuche wären somit die für die Größenklasse der Versuchsanlage geforderten CSB-Ablaufwerte [AbwV, 2004] eingehalten gewesen.

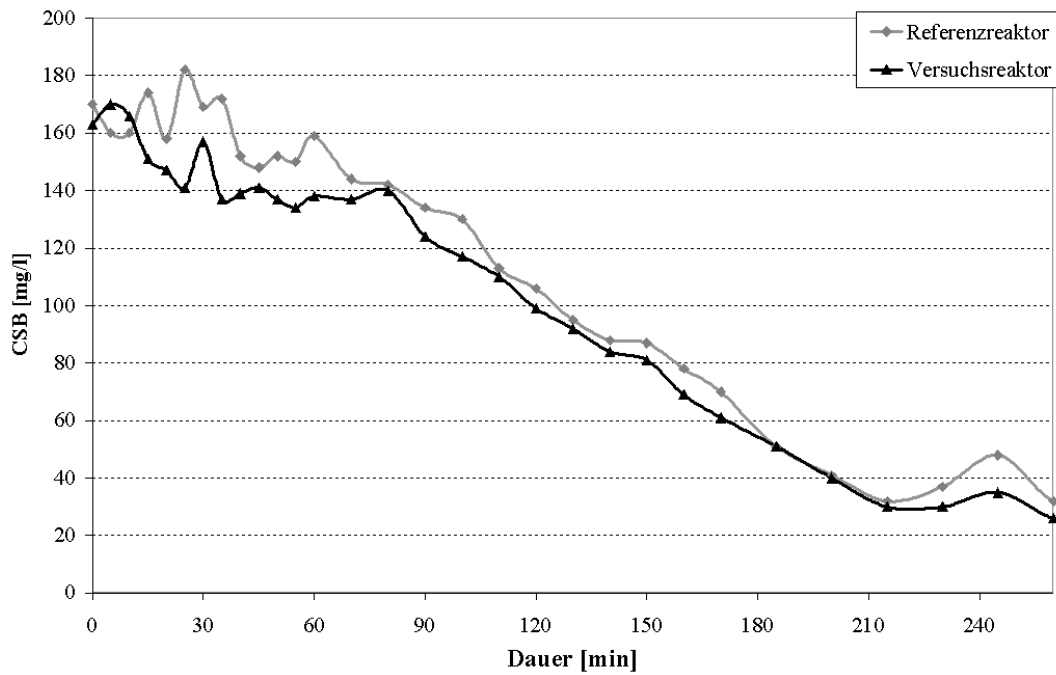


Abbildung 5.18: Verlauf der CSB-Konzentrationen während der Parallelmessung

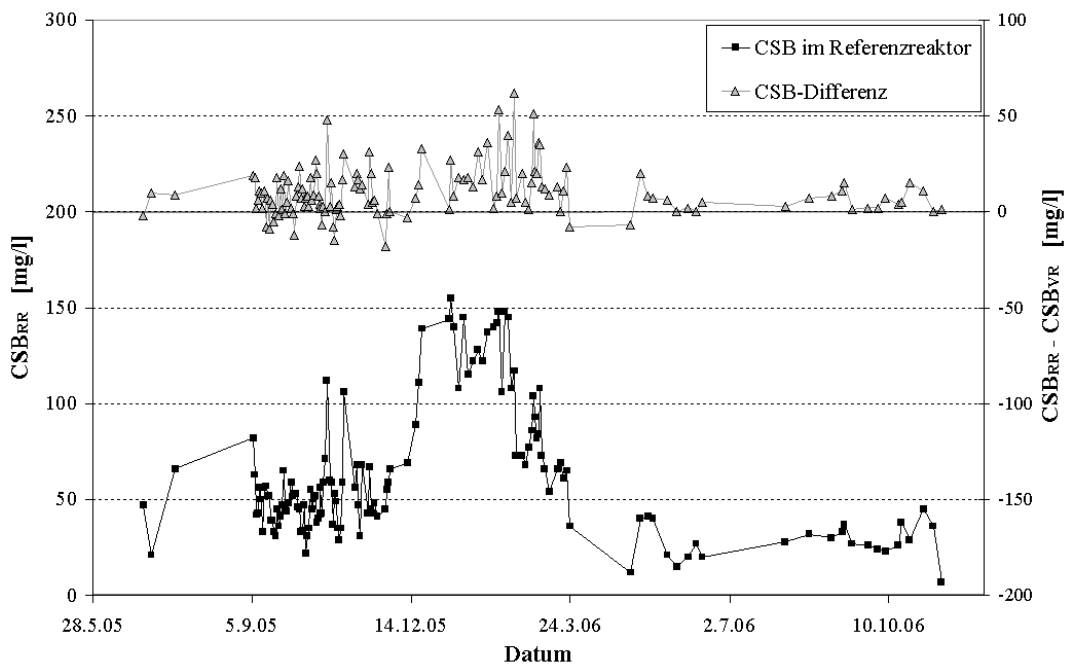


Abbildung 5.19: CSB-Ablaufkonzentration im Referenzreaktor und Differenz der CSB-Ablaufkonzentration zwischen dem Referenz- und dem Versuchsreaktor während der Praxisversuche

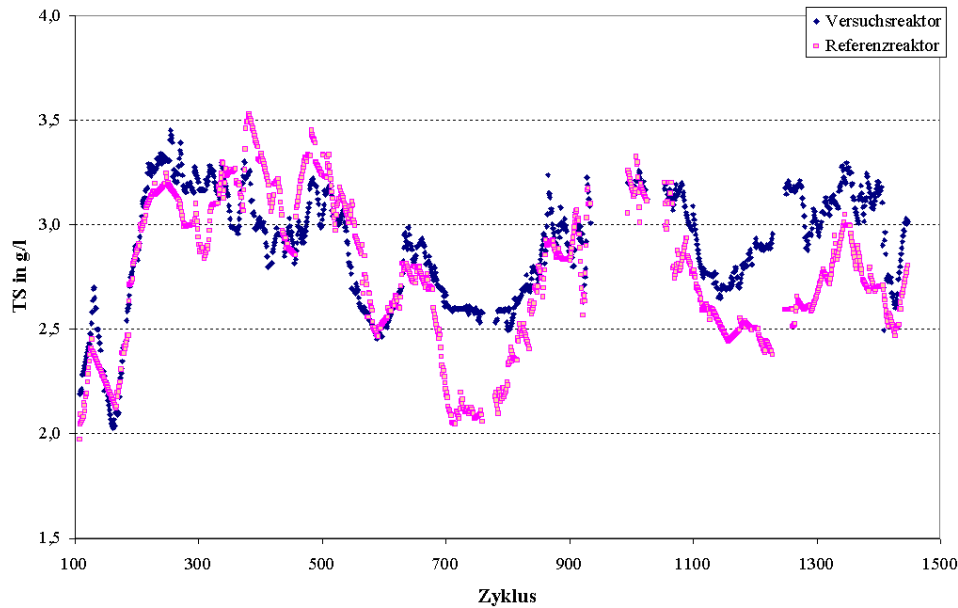


Abbildung 5.20: Mittlere Trockensubstanzgehalte im Versuchs- und Referenzreaktor während der Praxisversuche

5.3.5 Trockensubstanzgehalt des belebten Schlammes⁵

Aus Abbildung 5.20 ist zu erkennen, dass die Trockensubstanzgehalte der belebten Schlämme in den Reaktoren während der Praxisversuche schwankten. Ihre Verläufe allerdings waren weitestgehend gleich; Hoch- und Tiefpunkte traten zumeist synchron auf.

Zwischen Zyklus 530 und 700 sank in beiden Reaktoren der Trockensubstanzgehalt, im Referenzreaktor mehr als im Versuchsreaktor. Die Abnahme trat zeitgleich mit der Reduzierung des Austauschverhältnisses (vgl. Tabelle 4.3), der Zunahme der ISV-Differenz zwischen Versuchs- und Referenzreaktor (vgl. Abbildung 5.23) und dem Anstieg der CSB-Ablaufkonzentrationen (vgl. Abbildung 5.19) auf.

Ab etwa Zyklus 850 stiegen die Trockensubstanzgehalte der belebten Schlämme in beiden Reaktoren wieder an. Kurz zuvor wurde das Austauschverhältnis von 19% wieder auf 37% angehoben. Am Ende der Praxisversuche betrug der Trockensubstanzgehalt etwa 3,0 g/l.

Für eine detaillierte Betrachtung der Unterschiede des Trockensubstanzgehaltes empfiehlt es sich, die Differenz der Konzentrationen ($TS_{R,VR} - TS_{R,RR}$) zu betrachten. Da die SOLITAX-Sonde zur Erfassung der Feststoffkonzentrationen nur einfach vorhanden war, sind somit für keinen einzigen Zyklus gleichzeitig gemessene Werte beider Reaktoren vorhanden. Für die Differenzbetrachtung wurden zunächst all diejenigen Messwerte aus den Aufzeichnungen gelöscht, welche sich unerwartet stark von seinen jeweiligen Vor- und Nachfolgern unterschieden (Beseitigung der Streuwerte nach den Signifikanzschranken nach *Pearson & Hartly* mit einem Signifikanzniveau von 0,01). Unterstellt man nun einen linearen Verlauf des Trockensubstanzgehaltes zwischen den vorhandenen Messwerten, so kann für alle Zyklen ohne Messwert dieser

⁴Teilaspekte dieses Abschnittes wurden in [Schönherr u. a., 2007] beschrieben.

⁵Teilaspekte dieses Abschnittes wurden in [Schönherr u. a., 2007] beschrieben.

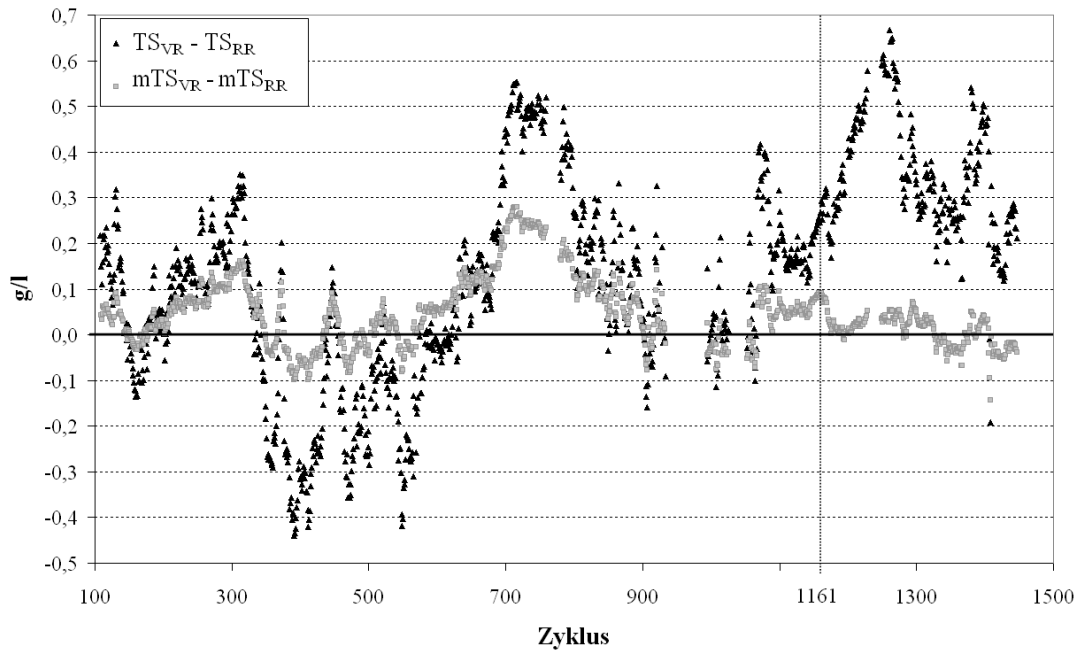


Abbildung 5.21: Differenz des Trockensubstanzgehaltes und Differenz des mineralischen Trockensubstanzgehaltes zwischen Versuchs- und Referenzreaktor während der Praxisversuche (Die vertikale gestrichelte Linie markiert Zyklus 1161, ab dem der Sollwert von SK_{NE} von $3,0 \text{ mmol/l}$ auf $4,0 \text{ mmol/l}$ angehoben wurde.)

linear interpoliert werden. Für die Darstellung in Abbildung 5.21 liegt eine derartige lineare Interpolation zugrunde.

Aus Abbildung 5.21 ist nun zu erkennen, dass im Versuchsreaktor der Trockensubstanzgehalt überwiegend höher ist (bis maximal $0,5 \text{ g/l}$) als im Referenzreaktor. Die Differenz der Trockensubstanzkonzentrationen ändert sich ständig. Bezogen auf den gesamten Versuchszeitraum scheint ein ansteigender Trend erkennbar zu sein. Unmittelbar nach der Einstellung einer neuen Konzentration der Restsäurekapazität von 4 mmol/l (Zyklus 1161), steigt die Differenz der Trockensubstanzkonzentrationen stetig an.

Zwischen Zyklus 700 und 800 ist der Trockensubstanzgehalt im Versuchsreaktor deutlich größer als im Referenzreaktor. Theoretisch sind hierfür folgende Ursachen denkbar: größere Überschusschlammernahme, Schwebstoffe im Ablauf, hoher Schlamminde, höherer CSB. Von diesen Ursachen können die drei erstgenannten ausgeschlossen werden.

5.3.5.1 Organische Fraktion des Trockensubstanzgehaltes

Die organische Fraktion des Trockensubstanzgehaltes (oTS_R) ist das Produkt aus dem Glühverlust und dem Trockensubstanzgehalt. Es gilt: $oTS_R = TS_R \cdot GV$. Während der Praxisversuche würde der Glühverlust der belebten Schlämme regelmäßig gemäß dem Einheitsverfahren nach DIN 38409-2 [1987] bestimmt. In Tabelle 5.2 sind die Werte des Glühverlustes und die der Trockensubstanzgehalte dargestellt.

Zu erkennen ist, dass der Glühverlust des belebten Schlammes im Referenzreaktor geringfügig

Tabelle 5.2: Handgemessene Werte des Glühverlust GV_{VR} und GV_{RR} der belebten Schlämme im Versuchs- und Referenzreaktor, ihre Differenz und Trockensubstanzgehalte

Datum der Probenahme	Zyklus	GV_{VR} [% TS]	GV_{RR} [% TS]	$GV_{VR} - GV_{RR}$ [% TS]	$TS_{R,VR}$ [g/l]	$TS_{R,RR}$ [g/l]
17.08.2005	7	73,7	73,6	+ 0,1	2,5	2,6
04.10.2005	165	72,2	72,4	- 0,2	2,0	2,0
17.11.2005	298	68,1	69,8	- 1,7	2,0	2,1
12.01.2006	467	64,4	65,7	- 1,3	3,0	3,1
07.03.2006	630	66,7	69,4	- 2,7	2,8	2,7
27.03.2006	689	67,2	70,3	- 3,1	2,7	2,5
04.04.2006	713	64,7	68,9	- 4,2	2,2	1,9
04.05.2006	803	68,6	70,4	- 1,8	2,4	2,2
17.05.2006	842	68,5	70,4	- 1,7	2,5	2,4
07.06.2006	907	54,6	54,4	+ 0,2	2,6	2,7
19.06.2006	944	63,9	64,7	- 0,8	3,9	3,8
13.07.2006	1013	66,6	67,9	- 1,3	3,3	3,0
24.07.2006	1047	70,1	71,5	- 1,4	3,1	3,0
17.08.2006	1118	68,4	69,1	- 0,7	2,8	2,7
29.08.2006	1157	66,7	66,5	- 0,2	2,7	2,5
11.09.2006	1197	66,2	70,6	- 4,4	2,8	2,5
04.10.2006	1263	67,1	72,2	- 5,2	3,2	2,5
16.10.2006	1300	69,4	71,2	- 1,8	3,0	1,9
24.10.2006	1324	68,8	71,5	- 2,7	3,1	3,1
02.11.2006	1352	69,6	73,1	- 3,5	3,2	2,8
05.12.2006	1450	69,9	73,3	- 3,4	3,0	2,8

höher war als im Versuchsreaktor. Allerdings sind die Unterschiede geringer als die Messgenauigkeit des Bestimmungsverfahrens DIN 38409-2 [1987, S.9].

Unmittelbar vor dem 07.06.2006 wurden mehrere Kanalspülungen in Viechtach durchgeführt. Kanalablagerungen weisen zum Teil niedrige Glühverluste auf [Schönherr, 2003]. Werden die Ablagerungen bei der Kanalspülung losgelöst, abtransportiert und gelangen in die Reaktoren der Versuchsanlage, erklärt dies die untypisch niedrigen Messwerte am 07.06.2006.

5.3.5.2 Mineralische Fraktion des Trockensubstanzgehaltes

Die mineralische Fraktion des Trockensubstanzgehaltes berechnet sich aus der Differenz des Trockensubstanzgehaltes und seines organischen Anteils. Es gilt: $mTS_R = TS_R - oTS_R$. Der Verlauf der Differenz $mTS_{R,VR} - mTS_{R,RR}$ während der Praxisversuche ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Die Werte sind überwiegend positiv.

Der Verlauf von $mTS_{R,VR} - mTS_{R,RR}$ ist mit dem des Verlaufes von $TS_{R,VR} - TS_{R,RR}$ nicht parallel. Hoch- und Tiefpunkte sind nicht synchron und weniger ausgeprägt. Ab etwa Zyklus 900 nimmt $mTS_{R,VR} - mTS_{R,RR}$ nicht weiter zu, sondern bleibt konstant bzw. fällt sogar leicht ab. Das bedeutet, dass die Erhöhung des Sollwertes der Säurekapazität ab Zyklus 1161 nicht zu einem Anstieg der mineralischen Fraktion des belebten Schlammes führte, sondern zu einer alleinigen Erhöhung der organischen Fraktion.

5.3.6 Vergleichsschlammvolumen und Schlammindex

Für die Beurteilung der Sedimentationsfähigkeit bzw. der Absetzeigenschaften des belebten Schlammes in den Reaktoren sind der Schlammindex *ISV* und der Sedimentationsverlauf wichtig. Der Schlammindex errechnet sich als Quotient aus dem Vergleichsschlammvolumen V_{SV30} und dem Trockensubstanzgehalt. Der Sedimentationsverlauf beschreibt das Absinken der Schlammflocken im Einliterstandzylinder bei der Bestimmung des Vergleichsschlammvolumens bei einer Absetzzeit von 30 Minuten. Die Bestimmung erfolgte nach dem Einheitsverfahren nach DIN 38414-10 [1981].

5.3.6.1 Vergleichsschlammvolumen

Die mit der VOLITAX-Sonde gemessenen Vergleichsschlammvolumen weichen in ihrem Verlauf bereits nach kurzen Zeitintervallen teils erheblich von den händisch durchgeführten Vergleichsmessungen gemäß DIN 38414-10 [1981] ab. Das zeigt Abbildung 5.22, in der die Messwerte der Handmessungen und die der VOLITAX-Sonde am Beispiel des Referenzreaktors gegenübergestellt sind. Man erkennt, dass die Abweichung der VOLITAX-Werte von den Handmessungen nicht konstant sind, sondern unregelmäßig höher oder niedriger.

Trotz regelmäßig durchgeführter Kalibrierungen (vgl. Markierungen in Abbildung 5.22) sind die Messwerte der VOLITAX-Sonde aufgrund ihrer Unregelmäßigkeit äußerst fragwürdig und können für die Beurteilung der Absetzeigenschaften des belebten Schlammes nicht verwendet werden. Auch Obermayer [2005] wies bei seinen Untersuchungen auf den Kläranlagen Rosenheim, Holzkirchen und München II (Gut Marienhof) auf die Erfordernis des regelmäßigen Kalibrierens hin. Er führte dies auf die örtlich spezifischen Schlammeigenschaften zurück.

Eine nachträgliche Anpassung der Messwerte der VOLITAX-Sonde über einen punktuellen Abgleich mit den Handmessungen ist nicht möglich, da hierfür kein gleichbleibender Korrekturfaktor ermittelt werden konnte.

5.3.6.2 Schlammindex

Zur Berechnung des Schlammindexes wurden die von Hand gemessenen Vergleichsschlammvolumen verwendet und durch die mit der SOLITAX-Sonde ermittelten TS-Werte geteilt. Abbildung 5.23 zeigt den Verlauf des so errechneten Schlammindexes beider Reaktoren über den gesamten Versuchszeitraum. Zu erkennen ist, dass die Schlammindices des Versuchsreaktors mit Werten zwischen 70 und 130 ml/g leicht über denen des Referenzreaktors (60 und 110 ml/g) liegen und im üblichen Wertebereich für kommunales Abwasser sind. Imhoff und Imhoff [1999] geben für kommunales Abwasser übliche Schlammindices von 80 bis 120 ml/g an. Bei Schlammindices größer 150 ml/g sprechen sie von Blähschlamm, der zu Absatzproblemen und Schlammabtrieb führen kann.

Abbildung 5.24 zeigt den Schlammindex im Versuchs- und im Referenzreaktor in Abhängigkeit der jeweiligen Restsäurekapazität. Der Schlammindex scheint mit höherer Säurekapazität an-

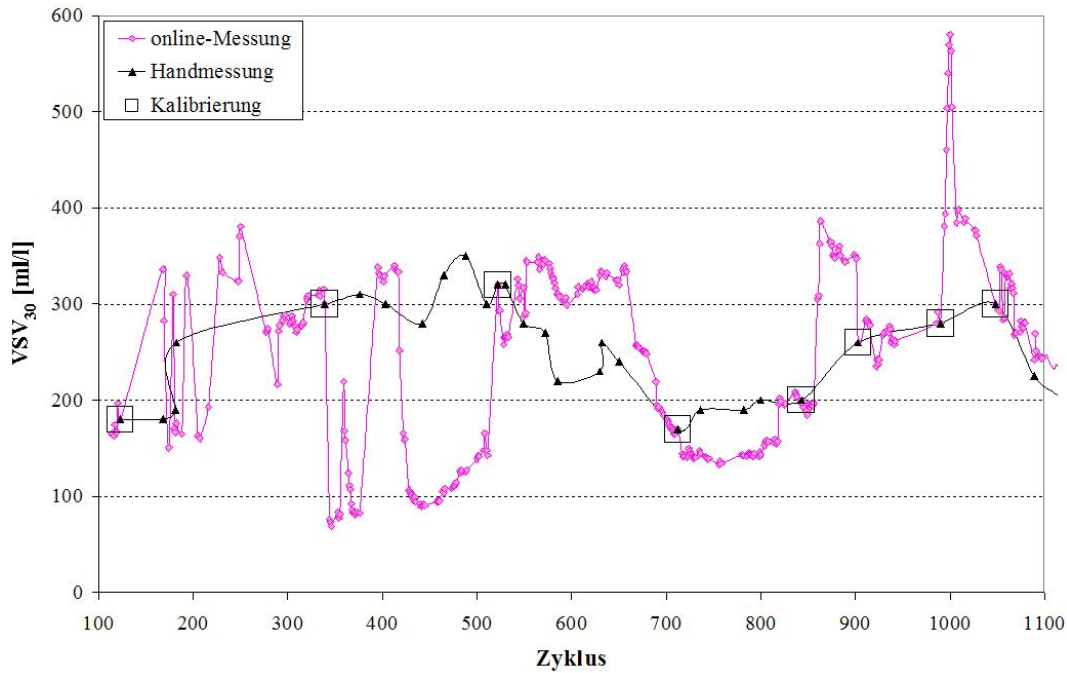


Abbildung 5.22: Gegenüberstellung der Messwerte des Vergleichsschlammvolumens der VOLITAX-Sonde und der Handmessung nach DIN 38414-10 [1981] über den gesamten Versuchszeitraum mit Kalibrierungspunkten

zusteigen. Auch Weisensee [1999] beschrieb eine geringe Erhöhung des Schlammindex nach Zugabe von Kalk auf der Kläranlage Hemau. Gleiches ist auch aus [Teichgräber, 1988, Abbildung 3.5] erkenbar. Dagegen beobachteten Kasper u. a. [2002] und Weber [2001], dass die Zugabe von Kalkhydrat eine Reduzierung von Schlammindicies zwischen 140 und 160 ml/g bewirkt.

5.3.6.3 Sedimentationsverlauf

Ab Februar 2006 wurden regelmäßig die Sedimentationsverläufe während der Messung des Vergleichsschlammvolumens aufgezeichnet. Die Bestimmung erfolgte nach DIN 38414-10 [1981] in einem Einliter-Standzylinder aus durchsichtigem Kunststoff und einem Innendurchmesser von 70 Millimetern. Abbildung 5.25 zeigt exemplarisch die Sedimentationsverläufe aus dem Versuchs- und Referenzreaktor während des Absetzversuches am 16.10.2006. Abbildung 5.26 zeigt die zugehörigen nach Gleichung (5.4) berechneten partiellen Sinkgeschwindigkeiten des Schlammspiegels.

$$v_s = \frac{SV(t_1) - SV(t_2)}{(t_2 - t_1) \cdot \pi \cdot D_{SZ}^2} \quad (5.4)$$

In Gleichung (6.18) bedeuten:

- $SV(t_i)$ Schlammvolumen im Einliterstandzylinder zum Zeitpunkt t_i in [ml/l]
- t_i Zeitpunkt i während Absetzzeit von 30 Minuten
- D_{SZ}^2 Innendurchmesser des Einliterstandzylinders

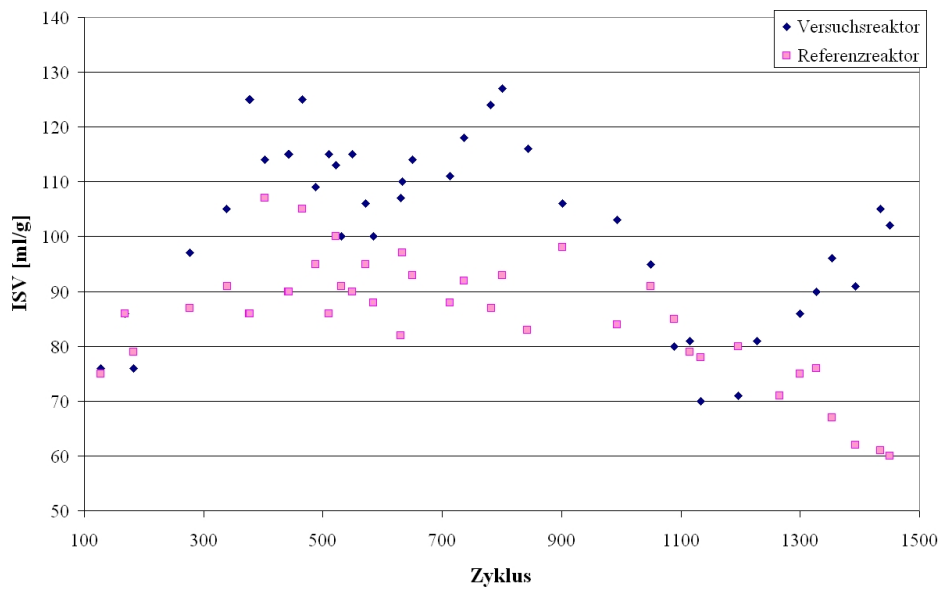


Abbildung 5.23: Verlauf des Schlammindex beider Reaktoren über den Versuchszeitraum

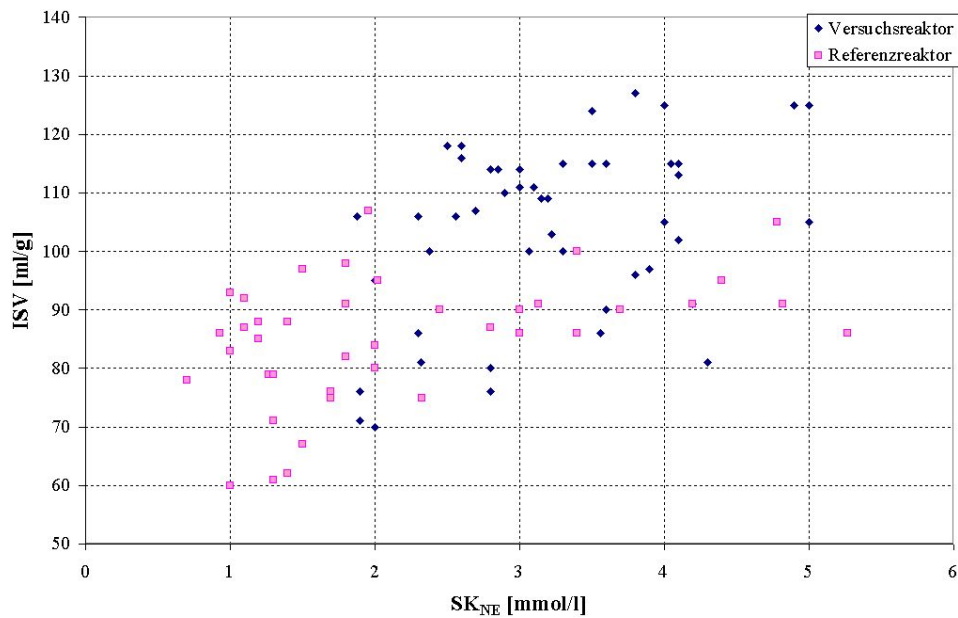


Abbildung 5.24: Verlauf des Schlammindex in Abhängigkeit der jeweiligen Restsäurekapazität im Versuchs- und Referenzreaktor

Es ist zu erkennen, dass nach einer kurzen Flockungsphase von etwa einer Minute der Schlamm Spiegel der Probe aus dem Referenzreaktor schneller absinkt als die aus dem Versuchsreaktor. Entsprechend ist auch die anfängliche Sinkgeschwindigkeit höher. Nach etwa zwei Minuten ist die Sinkgeschwindigkeit beider Proben annähernd gleich. Der Kompressionspunkt wird bei der Probe aus dem Referenzreaktor nach vier und bei der aus dem Versuchsreaktor nach fünf Minuten erreicht. Am Ende des Absetzversuches stellte sich bei der Probe aus dem Referenzreaktor von 210 ml/l und bei der Probe aus dem Versuchsreaktor von 250 ml/l ein Vergleichsschlammvolumen nach 30 Minuten ein.

Die arithmetische Sinkgeschwindigkeit des Schlammspiegels über 30 Minuten betrug bei der Probe aus dem Referenzreaktor 0,71 m/h und war höher als die der Probe aus dem Versuchsreaktor mit 0,63 m/h . Nach Gleichung (2.2) von Seite 7 hätte sich im Falle der Referenzprobe $v_S = 0,93 m/h$ und im Falle der Versuchsprobe $v_S = 0,85 m/h$ einstellen sollen.

Alle bestimmten Absetzkurven zeigen durchweg den beschriebenen charakteristischen Verlauf mit den genannten Unterschieden. Die Abbildungen 5.25 und 5.26 sind repräsentativ. Allerdings bestanden quantitative Unterschiede hinsichtlich der Sinkgeschwindigkeit, dem Zeitpunkt des Erreichens des Kompressionspunktes und dem VSV_{30} .

5.3.7 Partikelgrößenverteilung

Die Messung der Partikelgrößen der belebten Schlammflocken können einerseits wichtige Kenntnisse über die Absetzeigenschaften und andererseits über die Reaktionsgeschwindigkeit der biologischen Stoffwechselprozesse liefern [Kim u. a., 2007].

Deshalb wurde auch die Flockengröße in regelmäßigen Abständen bestimmt. Häufigkeitsverteilung und Summenlinie waren konstant. Stellvertretend sind in Abbildung 5.27 und Abbildung 5.28 die Ergebnisse vom 16. Oktober 2006 dargestellt. Tabelle 5.3 zeigt die Ergebnisse dieser Partikelmessung. Die Verteilung der im Partikel-Analyser bestimmten Flockendurchmesser wurde durch mehrere Referenzmessungen im mikroskopischen Bild überprüft und bestätigt.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Partikelmessung vom 16.10.2006

Parameter	Einheit	Referenzreaktor	Versuchsreaktor
Durchschnitt	μm	107	66
Varianz	μm^2	4762	2300
Standardabweichung	μm	69	48
d_5	μm	18	13
d_{10}	μm	31	19
d_{30}	μm	66	37
d_{50} (Median)	μm	92	55
d_{60}	μm	108	67
d_{90}	μm	198	127
d_{95}	μm	243	166

d_x bezeichnet den Durchmesser bei x-M% Siebdurchgang

Die Häufigkeitsverteilungen beider Schlämme (vgl. Abbildung 5.27) weisen einen ausgeprägten

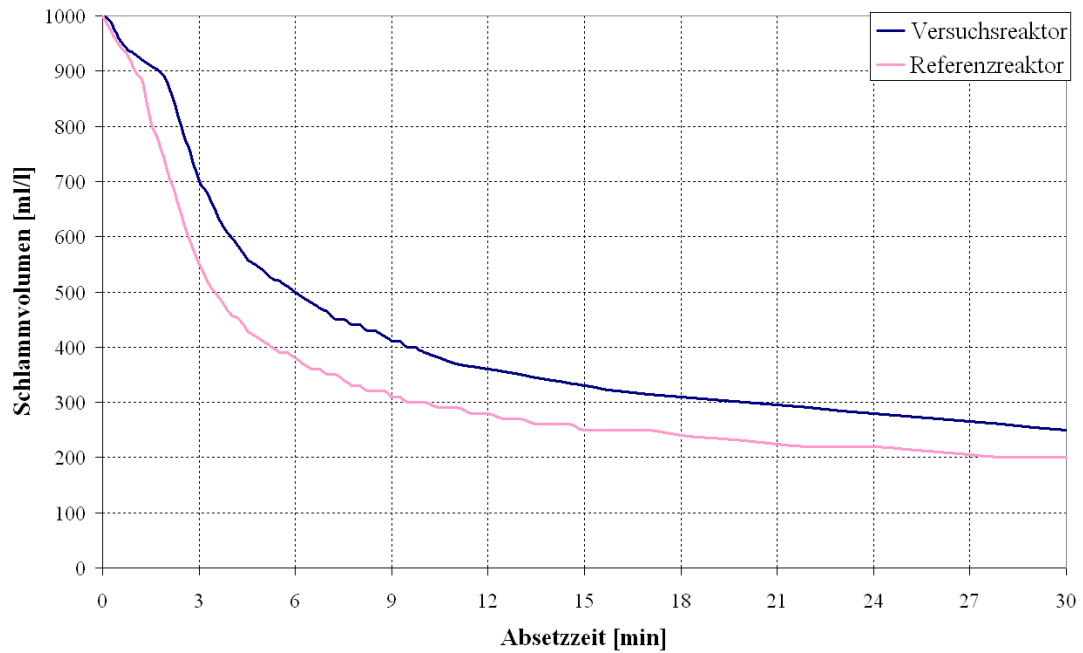


Abbildung 5.25: Verlauf des Schlammvolumens im Versuchs- und Referenzreaktor während der Absetzversuche am 16.10.2006

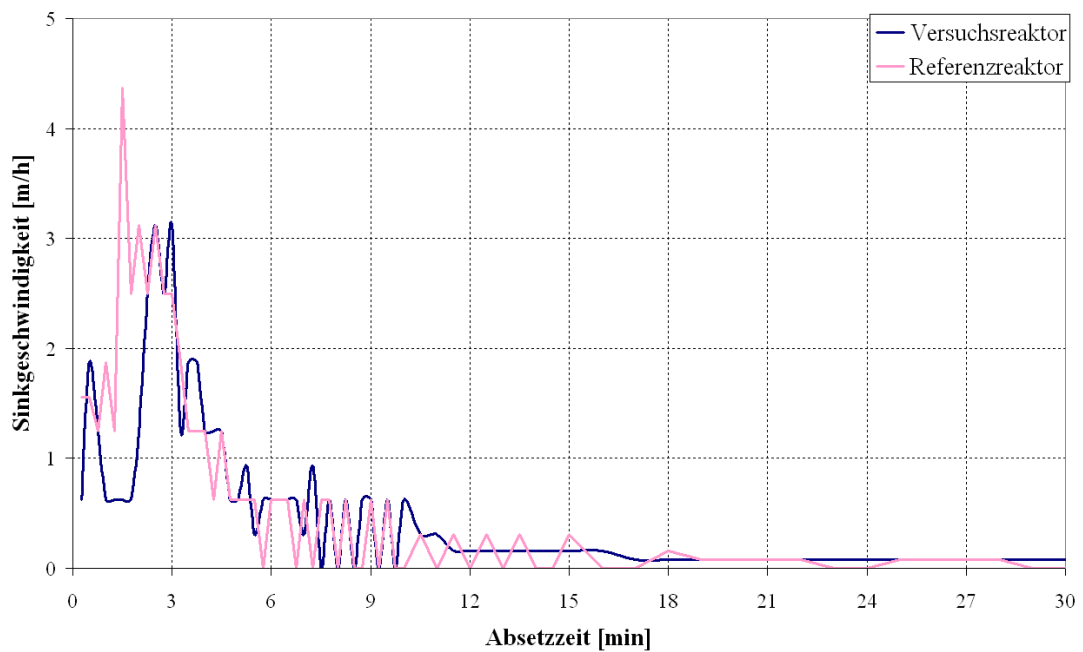


Abbildung 5.26: Sedimentationsgeschwindigkeit der belebten Schlämme im Versuchs- und Referenzreaktor während der Absetzversuche am 16.10.2006

Peak auf, die am häufigsten vorkommende Partikelgröße. Diese ist im Referenzreaktor mit $107\mu m$ verglichen mit der im Versuchsreaktor von $66\mu m$ annähernd doppelt so groß.

Zwischen dem Siebdurchgang bei 5%- (d_5) und dem bei 95%- Massenprozent (d_{95})(vgl. Abbildung 5.28) ist im Referenzreaktor die Streubreite gemessener Partikel größer; der kleinste Durchmesser beider Schlämme beträgt $5\mu m$, der größte im Versuchsreaktor beträgt $344\mu m$ und der größte im Referenzreaktor $450\mu m$. Insgesamt enthält der belebte Schlamm des Versuchsreaktors also mehr Partikel kleineren Durchmessers.

Beide Schlämme sind zwischen d_{10} und d_{60} , gemessen an der Ungleichförmigkeitszahl (d_{60}/d_{10}) sehr gleichförmig. Diese beträgt jeweils 3,5. Bezogen auf die gesamte Partikelgrößenverteilung sind die Flocken im Versuchsreaktor gleichmäßiger; d_{95}/d_5 ist hier 12,7 und im Referenzreaktor 13,5. Grund hierfür ist der niedrige Wert für d_5 im Referenzreaktor.

Gegenüber den Partikelmessungen bei einer eingestellten Restsäurekapazität von $3,0\text{ mmol/l}$ war die Häufigkeitsverteilung und Summenlinie des Versuchsreaktors ein „Mittelding“ zwischen den hier dargestellten Verläufen. Der mittlere Korndurchmesser war größer, die Häufigkeitsverteilung unsymmetrischer und hatte einen größeren relativen Anteil feinerer Körnung. Die Verteilungen im Referenzreaktor waren mit denen in Abbildungen 5.27 und 5.28 mehr oder weniger identisch. Der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} aller Messungen im Referenzreaktor lag zwischen 57 und $112\mu m$. Während der eingestellten Restsäurekapazität von $3,0\text{ mmol/l}$ lag d_{50} im Versuchsreaktor zwischen 41 und $87\mu m$ und bei der eingestellten Restsäurekapazität von $3,0\text{ mmol/l}$ zwischen 34 und $72\mu m$.

Zusammengefasst waren die Flocken im belebten Schlamm des Versuchsreaktors kleiner als im Referenzreaktor. Sie sind zudem gleichförmiger, was am relativ größeren Anteil von Kleinstpartikeln im Referenzreaktor lag.

Der Vergleich mit Literaturangaben zeigt, dass die gemessenen Partikelgrößen im Rahmen der in der Literatur zu findenden Angaben liegen. Als mittleren Partikeldurchmesser im Ablauf kommunaler Kläranlagen nennt Roth [1982] $25\mu m$, Boller [1980] $30\mu m$ und Grabbe [1998] $9\mu m$. Grabbe [1998] fügt jedoch an, dass im Ablauf von Belebungsanlagen mit deutlich größeren Partikeln als $100\mu m$ gerechnet werden muss. Im Bereich kleinerer Partikel ergaben sich bei Roth [1982] größere Massenanteile ($\frac{d_{60}}{d_{10}} = \frac{34}{2,7} = 12,6$) als bei Boller [1980] ($\frac{d_{60}}{d_{10}} = \frac{35}{10} = 3,5$). Bei Untersuchungen von Kim u. a. [2007] ging der mittlere Flockendurchmesser des belebten Schlamms von $105\mu m$ nach einer Standzeit von 15 Tagen auf etwa $25\mu m$ zurück. Hierbei nahm der Massenanteil kleinerer Partikel zu.

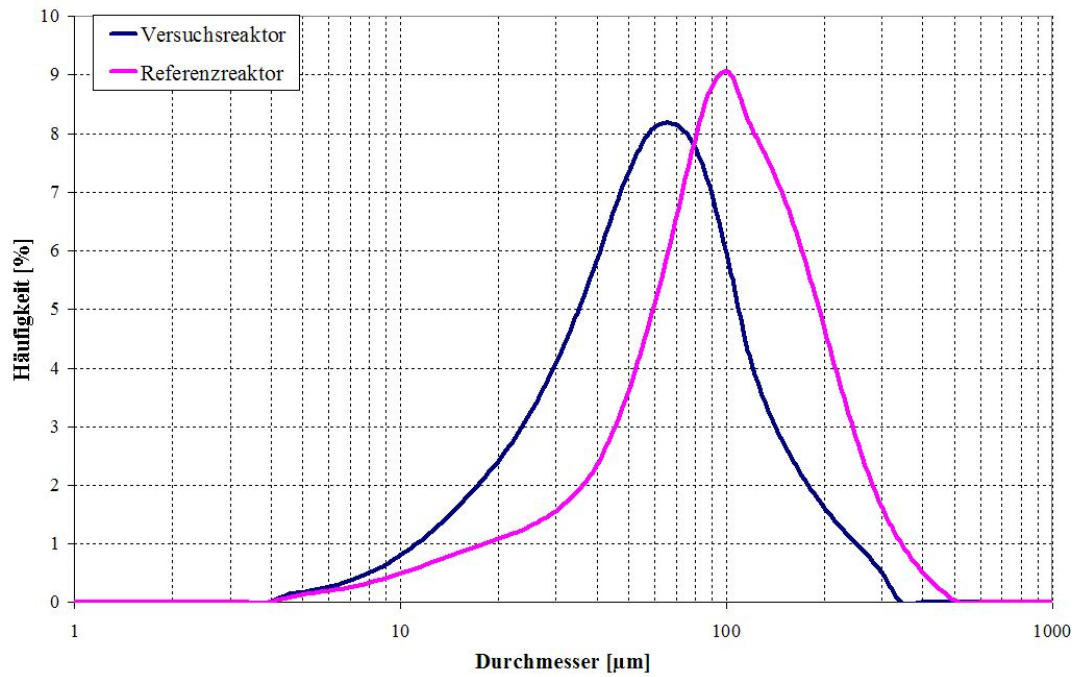


Abbildung 5.27: Häufigkeitsverteilung der Durchmesser der belebten Schlammflocken

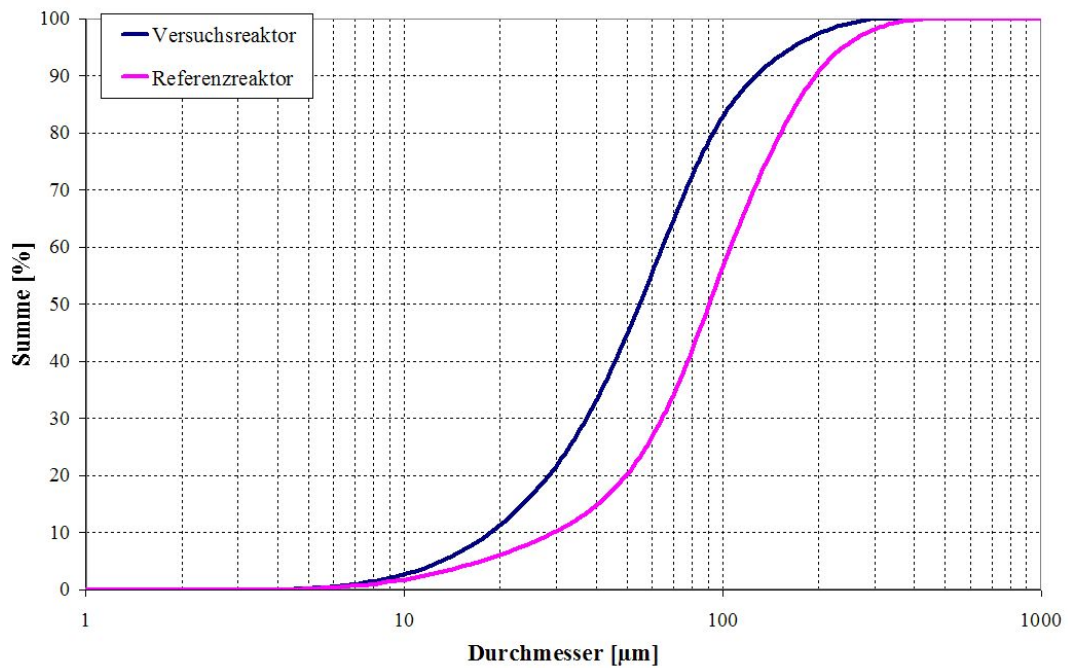


Abbildung 5.28: Summenlinie der Durchmesser der belebten Schlammflocken

5.4 Ergebnisse zum Betrieb von SBR-Anlagen

5.4.1 Ammoniumstickstoff als Leitparameter bei Abwassertemperaturen kleiner 12°C

In den Wintermonaten bzw. im Frühjahr kann es in Folge tiefer Abwassertemperaturen schwierig werden, eine vollständige Stickstoffelimination zu erreichen [Kayser, 2001]. Dann ist es im Hinblick auf den Gewässerschutz vorrangig wichtig, auf eine weitgehende Nitrifikation zu achten. Für den SBR-Betrieb bedeutet dies, die Belüftungsphase zu verlängern, da mit sinkenden Abwassertemperaturen eine Verlangsamung des Wachstums der Nitrifikanten einhergeht.

Während der Praxisversuche sank, wie erwähnt, die Abwassertemperatur teilweise auf unter 6° C wodurch die Nitrifikation lediglich durch Verlängerung der Belüftungsphase und Reduzierung des Austauschvolumens erhalten werden konnte. Das führte zu einer Reduzierung der hydraulischen Leistungsfähigkeit. Dabei zeigte sich bei der Überprüfung der Ablaufwerte, dass es bei Temperaturen unter 12°C ausreichend war, auf die Ammoniumstickstoffkonzentration zu achten. War diese nahe Null, so waren auch die Ablaufwerte an BSB_5 und CSB im Rahmen der nach Abwasserverordnung in Abhängigkeit der Größenklasse vorgegebenen Ablaufhöchstwerte.

5.4.2 Berücksichtigung der Übergangsbereiche bei der Prozessphasendauer

SBR-Anlagen werden üblicherweise derart betrieben, dass sich die Mikroorganismen in der Phase exponentiellen Wachstums bzw. in der Übergangsphase (vgl. Abschnitt 2.2.7, Seite 13ff) befindet. Wie im Abschnitt 5.2.2 (Seite 85) berichtet wird Ammonium nicht unmittelbar nach Beginn der Belüftung oxidiert, sondern verzögert nach ein bis zwei Messintervallen. Diese Zeit muss für die Einstellung einer konstanten Oxidationsgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Wird eine vollständige Ammoniumoxidation angestrebt, sollte folglich die Dauer des Belüftens entsprechend verlängert werden.

5.4.3 Einsatz von Drucklufthebern als Abzugseinrichtung

Beide Reaktoren waren mit Drucklufthebern zum Abzug des gereinigten Abwassers bzw. des Überschussschlammes ausgestattet, was bei dieser Anlagengröße dem derzeitigen Trend der Technik entspricht [Blumberg, 2006]. Verglichen mit elektrischen Pumpen sind Druckluftheber wesentlich verschleißärmer. Zudem ist die maschinelle Technikausstattung reduziert, da für den Abzug die ohnehin bereits vorhandenen Belüftungskompressoren eingesetzt werden können.

Während der Praxisversuche zeigte es sich, dass die Druckluftheber gegenüber herkömmlichen Schmutzwasserpumpen weniger flexibel sind. Ihre Förderleistung nimmt, wie Abbildung 5.29 zeigt, mit sinkendem Wasserstand ab. Funktionsgemäß gibt es einen kritischen Wasserstand bis zu dem die Druckluftheber das Abwasser aus dem Reaktor fördern können. Das ist der Ansaugpunkt des Abzugshebers. Die Förderleistungen der Druckluftheber sind von der Differenz des aktuellen Wasserstandes zum kritischen Wasserstand abhängig. Je größer diese Differenz ist, desto größer ist die Förderleistung.

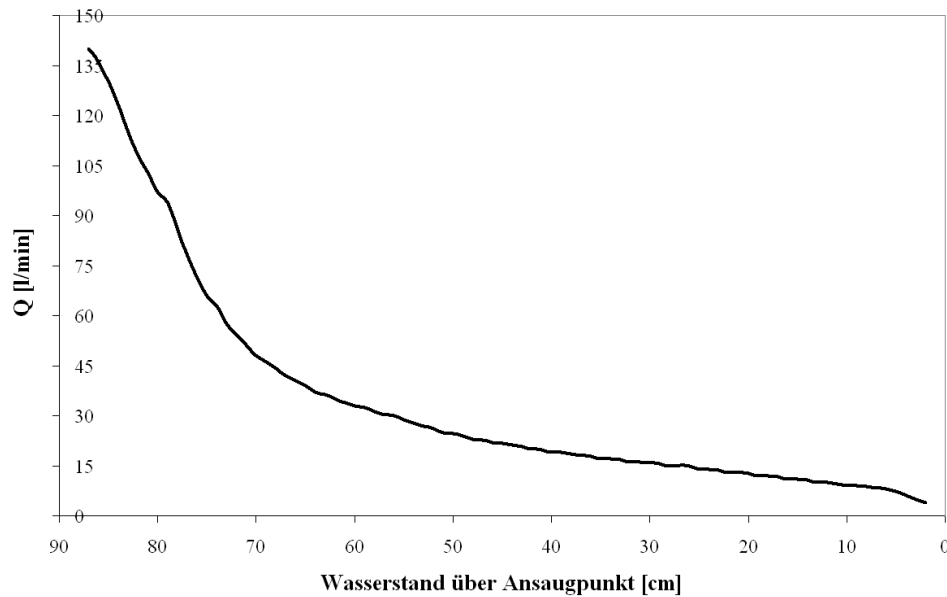


Abbildung 5.29: Leistung der Abzugsheber für das gereinigte Abwasser in Abhängigkeit des Wasserstandes über dem Ansaugpunkt

Um einen weitestgehend und größtmöglichen flexiblen Betrieb zu ermöglichen wurde der kritische Punkt für den Druckluftheber gegenüber den Werkseinstellungen tiefer gelegt. Das ermöglichte einerseits die Einstellung eines größeren Austauschvolumens, zwang damit jedoch andererseits die Sedimentationsphase zu verlängern, denn der Schlamm Spiegel musste aufgrund des baulich starren Ansaugpunktes für das abziehende gereinigte Abwasser stets unterhalb diesem sein.

Dieser Umstand und die Verwendung von nur einem Kompressor zum Betrieb der Druckluftheber bedeutet zwangsläufig dass Sedimentationsphase und Dekantierphase immer zeitlich getrennt nacheinander stattfinden müssen. Das bedeutet eine Vergrößerung des erforderlichen hydraulischen Vorlagevolumens und damit auch höhere Kosten.

Bei einer gesamtwirtschaftlichen Betrachtung zwischen dem möglichen Einsatz von Drucklufthebern oder Pumpen zum Abzug des gereinigten Abwassers, müssen also die höheren Baukosten für den größeren Vorseicher mitberücksichtigt werden. Gegenüber Pumpen sind Druckluftheber verschleiß- und wartungsärmer. Entsprechend kann mit geringeren Betriebskosten gerechnet werden.

6 Auswertungen und Diskussion der Ergebnisse

6.1 Diskussion der Messwerte der Kohlensäure und der Regelung zur Säurekapazitätsanhebung

Da sich der pH-Wert sowohl mit den Kohlensäureformen als auch mit den Stoffwechselprozessen wechselseitig beeinflussen, wird in diesem Abschnitt zunächst überprüft, ob sich die in den Praxisversuchen festgestellten Veränderungen von pH-Wert und der Konzentration von Kohlenstoffdioxid mit den bekannten Zusammenhängen des Kohlensäuresystems erklären lassen.

Ist die wechselseitige Beeinflussung von Kohlensäuresystem und Nitrifikationsprozess bekannt, lässt sich deren Abhängigkeit beschreiben. Mit dieser ist die Umsetzung eines Algorithmus zur Regelung der Anhebung der Säurekapazität möglich.

6.1.1 Plausibilitätsprüfung der Messwerte des Kohlensäuresystems

In schwach belasteten Belebungsanlagen ist das Kalk-Kohlensäuresystem das einzige relevante Puffersystem [Kopp u. a., 2006b; Nowak, 1996; Teichgräber, 1991]. Es besteht ständig ein Gleichgewicht zwischen dem gelösten Kohlenstoffdioxid, der Säurekapazität und den Karbonationen, welches vom pH-Wert abhängt und umgekehrt. Der vorhandene pH-Wert hängt gemäß Gleichung (2.29) von Seite 19 vom negativ dekadischen Logarithmus der ersten Dissoziationskonstanten K_{CO_2} (pK_{CO_2} -Wert), der Konzentration an Kohlenstoffdioxid (Basekapazität) und der Säurekapazität ab.

Während der Praxisversuche wurden alle drei genannten Parameter (pH, SK, BK) erfasst, obwohl für die Bestimmung der Lage des Gleichgewichtes nur zwei Parameter erforderlich gewesen wären. Dadurch kann nun überprüft werden, inwieweit die Messungen mit den wasserchemischen Grundlagen übereinstimmen oder ob eventuell weitere Einflussfaktoren infolge der Stoffwechselprozesse der Nitrifikation berücksichtigt werden müssen. Zudem können auf diese Weise Messwertfehler in einzelnen Zyklen aufgedeckt, eventuell korrigiert oder von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden. Gleichsam ist eine Beurteilung der Verwendung des erstmals im Online-Betrieb eingesetzten Messgerätes ADI 2040 zur Base- und Säurekapazitätsmessung möglich.

Für die Plausibilitätsprüfung der Messwerte des Kohlensäuresystems wird der pH-Wert aus den Messwerten der Basekapazität und der Säurekapazität während der Dekantierphase errechnet

und mit dem gemessenen pH-Wert verglichen. Prinzipiell würden sich auch die Säure- oder die Basekapazität als Messwert zur Plausibilitätsprüfung eignen. Die Entscheidung für den pH-Wert beruht auf dem Umstand, dass Säure- und Basekapazität vom selben Messgerät, dem ADI 2040, bestimmt wurden und damit den gleichen Randbedingungen ausgesetzt waren. Der pH-Wert wurde hingegen mit einer Sonde im Reaktor erfasst.

6.1.1.1 Rechnerische Bestimmung des pH-Wertes

Die Berechnung des pH-Wertes kann gemäß den Ausführungen von Abschnitt 2.3.3.1 (Seite 19ff) nach Gleichung (6.1) erfolgen.

$$pH = pK_{CO_2} + \lg \left(\frac{SK}{BK} \right) \quad (6.1)$$

Bei Normaldruck ist der pK_{CO_2} -Wert von der Temperatur (T_K in *Kelvin*) und der Ionenstärke abhängig. Letztere kann aus der elektrischen Leitfähigkeit (χ_{25}) abgeschätzt werden. Die Berücksichtigung der Abhängigkeit des Parameters pK_{CO_2} von der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt dann gemäß DIN 38404-10 nach Gleichung (6.2).

$$pK_{CO_2} = 6,356 - 483,2 \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_K} \right) + 17,2 \cdot \left(\ln \left(\frac{T_K}{T_B} \right) + \frac{T_B}{T_K} - 1 \right) - \frac{\sqrt{\frac{\chi_{25}}{f_u}}}{2 + 2,8 \cdot \sqrt{\frac{\chi_{25}}{f_u}}} \quad (6.2)$$

In Gleichungen (6.1) und (6.2) bedeuten:

pK_{CO_2}	Negativ dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten K_{CO_2}
T_K	Temperatur in <i>Kelvin</i> ($T_K = T + 273,15$)
T_B	Bezugstemperatur, $T_B = 298,15$ <i>Kelvin</i>
χ_{25}	Elektrische Leitfähigkeit des Wassers bei 25°C in [mS/cm]
f_u	Umrechnungsfaktor, $f_u = 6,2 \frac{mS \cdot l}{cm \cdot mol}$

Die elektrische Leitfähigkeit für die Bestimmung der Ionenstärke wurde aus regelmäßig durchgeführten Handmessungen ermittelt. Diese lagen zwischen $0,54 mS/cm$ und $0,79 mS/cm$.

6.1.1.2 Gegenüberstellung von errechnetem und gemessenem pH-Wert

Unter Verwendung der gemessenen Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit, der Säure- und der Basekapazität wurde für die Zyklen 400 bis 1000 der sich rechnerisch ergebende pH-Wert nach den Gleichungen (6.1) und (6.2) ermittelt. In Abbildung 6.1 sind die gemessenen und errechneten pH-Werte gegenübergestellt. Diese liegen, wie Abbildung 6.1 zeigt, fast ausschließlich weniger als 0,2 pH-Einheiten auseinander. Das bedeutet, dass die erfassten Messwerte von pH-Wert, Säure- und Basekapazität plausibel zueinander passen.

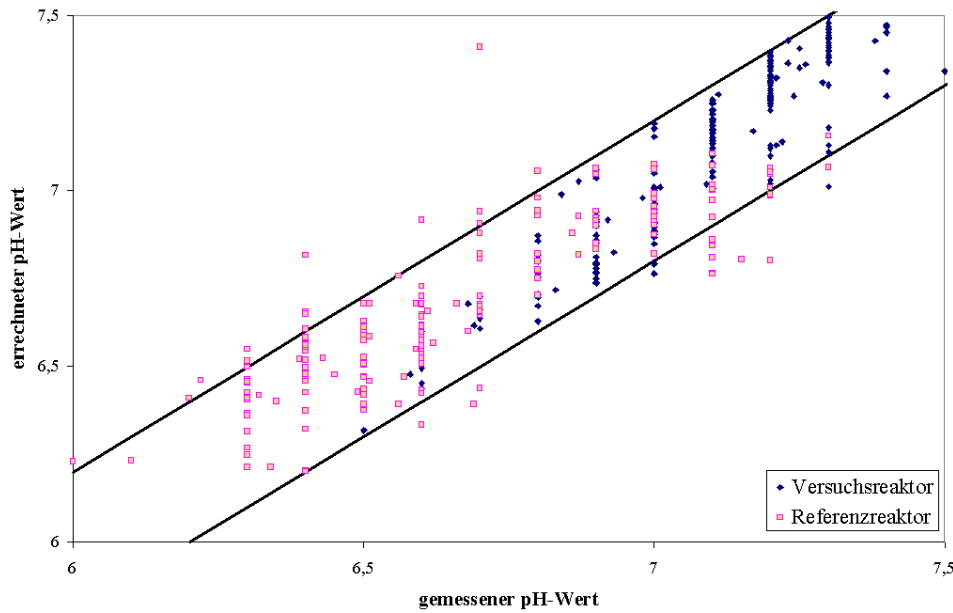


Abbildung 6.1: Errechneter pH-Wert in Abhängigkeit des gemessenen pH-Wertes (Der markierte Bereich zeigt die tolerierbare Abweichung infolge Messungenauigkeiten.)

6.1.1.3 Fazit zur Plausibilitätsprüfung und den Toleranzannahmen

Da die Werte der Basekapazität hinreichend genau rechnerisch ermittelt werden können, wurde die kontinuierliche Messung ab Zyklus 1013 abgestellt. Das Messverfahren zur Bestimmung der Basenkapazität (Titration mit Natronlauge bis pH 8,2) ist verglichen mit den Messungen des pH-Wertes und der Säurekapazität das aufwändigste. Es erfordert die Bereitstellung einer Natronlauge mit konstant 0,1 Mol NaOH. Eine regelmäßige Überprüfung der Konzentration ist erforderlich, da sie aufgrund der Reaktion mit dem Kohlenstoffdioxid der Umgebungsluft allmählich sinkt.

Als tolerierbare Abweichung infolge Ungenauigkeiten bei der Messung, der Digitalisierung und der Anzeige der Messwerte wurde für die Plausibilitätsprüfung 0,2 pH-Einheiten angenommen. Eine genaue Angabe der Fehlergrenze, welche sich aus der Fehlerfortpflanzung von systematischen Fehlern, Rundungsfehlern, Messgerätefehlern und Messungenauigkeiten ergibt, ist nicht möglich, da nicht alle genannten Fehler quantifizierbar waren.

Neben der bereits angesprochenen Unsicherheit durch die Gewährleistung einer exakten Konzentration der Natronlauge wurden weitere Fehler bei der Messung und Anzeige der Säure- und der Basekapazität getroffen. Gleiches gilt für die Bestimmung des pH-Wertes. Im Unterkapitel 4.4 sind die Analyseverfahren beschrieben und die Messunsicherheiten der eingesetzten Geräte genannt.

Hinsichtlich des Fehlers bei der Messung und der Anzeige des pH-Wertes wurden folgende Abschätzungen getroffen:

- Fehler bei der Messung des pH-Wertes: 0,05 pH-Einheiten
- Maximaler Rundungsfehler bei der Messwertanzeige: 0,05 pH-Einheiten
- Fehler beim Digitalisieren des Messwertes: 0,05 pH-Einheiten

- Maximaler Rundungsfehler bei der Speicherung auf dem Datenlogger: 0,05 pH-Einheiten

Für die Messungen der Säure- und Basekapazität ist der anzunehmende Toleranzrahmen, verglichen mit dem des pH-Wertes, gleich oder größer. Aus Addition beider Toleranzrahmen ergibt sich der für die Plausibilitätsprüfung angenommene Toleranzrahmen von $\pm 0,2$ pH-Einheiten.

6.1.2 Berechnungen der Säurekapazität aus der Ammonium- und Nitratkonzentration

6.1.2.1 Ursachen für die Abweichung zwischen errechnetem und gemessenem Säurekapazitätsverbrauch

Wie Abbildung 5.6 auf Seite 90 zeigt, war der gemessene Säurekapazitätsverbrauch gegenüber dem sich stöchiometrisch ergebenden während der Praxisversuche niedriger. Dafür kommen zwei mögliche Ursachen in betracht:

- Der gemessene Säurekapazitätsverbrauch war tatsächlich niedriger als der, welcher sich nach Gleichung (2.54) von Seite 31 stöchiometrisch ergeben müsste.
- Bei der Bestimmung der Messwerte wurden Fehler gemacht. Damit ein ausreichendes Probenvolumen für die Bestimmung des Messwertes verfügbar war, musste der Vorlagebehälter aus dem der ADI 2040 seine Proben entnahm, ein entsprechendes Volumen (ca. 150 ml) ausweisen. Der feststofffreie Zufluss betrug 700 bis 1100 ml/h. Ein vollständiger Austausch des Vorlagebehälters dauerte entsprechend 8 bis 13 Minuten. Für die Säurekapazitätsmessung kann das bedeuten, dass sie eine gemittelte Konzentration eines gewissen Zeitbereiches darstellte.

In beiden Fällen lässt sich die Abweichung zwischen errechnetem und gemessenem Säurekapazitätsverbrauch durch einen Ausgleichsfaktor f_{SKV} , wie er im Abschnitt 5.2.3.3 eingeführt wurde, korrigieren.

6.1.2.2 Bestimmung des Ausgleichsfaktors f_{SKV}

f_{SKV} ist der Quotient aus dem gemessenen Säurekapazitätsverbrauch ($SK_{NA} - SK_{NE}$) und dem nach Gleichung (5.2) rechnerisch ermittelten Säurekapazitätsverbrauch während der Nitrifikation.

Anlagenspezifisch lässt sich f_{SKV} aus wenigen Versuchsmessungen von Säurekapazität, Ammonium- und Nitratkonzentration in Zu- und Ablauf der biologischen Reinigungsstufe ermitteln. Durch Einsetzen von Gleichung (5.2) in Gleichung (5.3) ergibt sich Gleichung (6.3).

$$f_{SKV} = \frac{SK_{NA} - SK_{NE}}{S_{NH,NA} - S_{NO,NA} - S_{NH,NE} + S_{NH,NE}} \cdot \frac{14 \text{ mg}}{1 \text{ mmol/l}} \quad (6.3)$$

6.1.2.3 Bedeutung von f_{SKV} für die Berechnung der Säurekapazität

Wird der Faktor f_{SKV} mit dem Säurekapazitätsverbrauch multipliziert und zur gemessenen Säurekapazität am Ende der biologischen Reinigungsstufe addiert, so erhält man die Konzentration der Säurekapazität im Zulauf zur biologischen Reinigungsstufe. Gleichung (6.4) formuliert den Zusammenhang für Anlagen im Aufstaubetrieb und Gleichung (6.5) für Durchlaufanlagen.

$$SK_{NA} = SK_{NE} + f_{SKV} \cdot SKV \quad (6.4)$$

$$SK_{ZB} = SK_{AN} + f_{SKV} \cdot SKV \quad (6.5)$$

Für die Konzentration der Säurekapazität zu einem beliebigen Zeitpunkt t während der Nitrifikation gilt entsprechend Gleichung (6.6). Der darin eingesetzte Säurekapazitätsverbrauch muss in Anlehnung an Gleichung (5.2) nach Gleichung (6.7) berechnet werden.

$$SK_N(t) = SK_{NE} + f_{SKV} \cdot SKV(t) \quad (6.6)$$

$$SKV(t) = \frac{1 \text{ mol}}{14 \text{ g}} \cdot (S_{NH}(t) - S_{NO}(t) - S_{NH,NE} + S_{NO,NE}) \quad (6.7)$$

6.1.2.4 Berechnung des Säurekapazitätsverbrauchs in Abhängigkeit von Ammonium

Unter der Bedingung, dass die bei der Nitrifikation abgebaute Menge an Ammonium der gebildeten Menge an Nitrat entspricht ($S_{NH,NA} - S_{NH,NE} = S_{NO,NE} - S_{NO,NA}$), kann der Säurekapazitätsverbrauch in Anlehnung an die Reaktionsgleichung (2.59) von Seite 36, lediglich in Abhängigkeit der Konzentration von Ammoniumstickstoff nach Gleichung (6.8) bestimmt werden. Nach der Reaktionsgleichung der WPCF [1983] für den Gesamtprozess der Nitrifikation werden für die Oxidation von 1 Mol Ammonium 1,98 Mol Hydrogencarbonat (Säurekapazität) benötigt.

$$SKV(t) \approx \frac{1,98 \text{ mol}}{14 \text{ g}} \cdot [S_{NH}(t) - S_{NH,NE}] \approx \frac{1 \text{ mol}}{7 \text{ g}} \cdot [S_{NH}(t) - S_{NH,NE}] \quad (6.8)$$

In Gleichungen (6.4) bis (6.8) bedeuten:

SKV	Säurekapazitätsverbrauch während der Nitrifikation in $mmol/l$
SK	Säurekapazität in $mmol/l$
S_{NH}	Ammonium- und Ammoniakstickstoff in mg/l
S_{NO}	Nitrat- und Nitritstickstoff in mg/l

6.1.2.5 Vergleich der Berechnungsverfahren für den Säurekapazitätsverbrauch

Abbildung 6.2 zeigt den Vergleich der errechneten Konzentrationen der Säurekapazität nach (6.6). Der Säurekapazitätsverbrauch wurde zum einen nach Gleichung (6.7) und zum anderen

nach Gleichung (6.8) bestimmt. Es ist zu erkennen, dass die Berechnungen gut übereinstimmen.

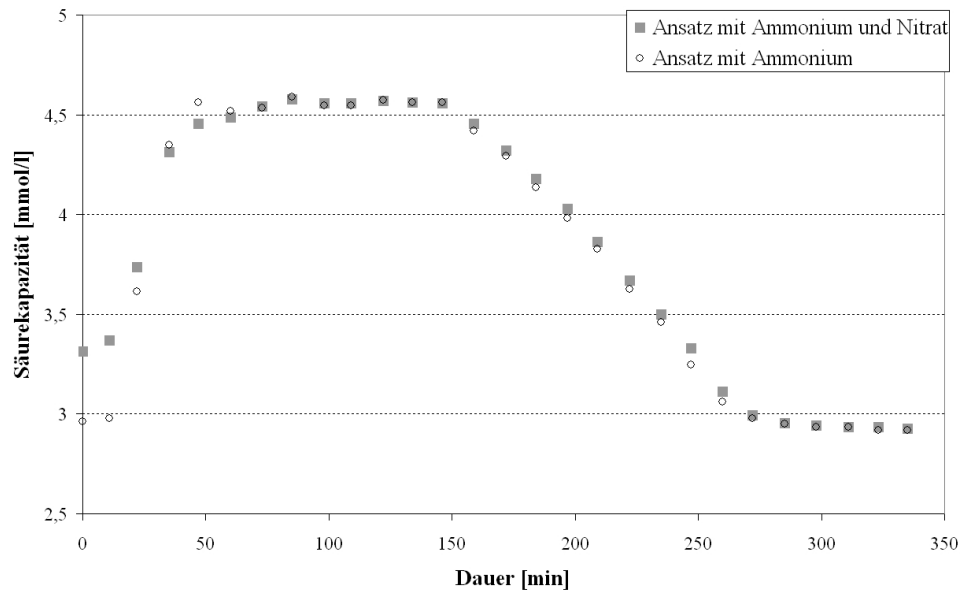


Abbildung 6.2: Vergleich der Berechnung der Säurekapazität nach Gleichung (6.6). Der darin eingehende Säurekapazitätsverbrauch wurde zum einen nach dem Ansatz mit Ammonium und Nitrat (Gleichung (6.7)) und zum anderen nach dem Ansatz mit Ammonium (Gleichung (6.8)) bestimmt.

6.1.3 Bedeutung für den Algorithmus zur Regelung Anhebung der Säurekapazität

Da die Messwerte der Säure- und Basekapazität und des pH-Wertes plausibel übereinstimmen, konnte die Säurekapazität aus den Messwerten der Ammonium- und Nitratkonzentration berechnet werden. Hierzu musste allerdings ein Ausgleichsfaktor f_{SKV} zum Abgleich des sich stöchiometrisch ergebenden und des gemessenen Säurekapazitätsverbrauchs berücksichtigt werden. Dieser kann, wie gezeigt, anlagenspezifisch ermittelt werden.

Mit diesen Zusammenhängen kann die erforderliche Stoffmenge des einzusetzenden Dosiermittels (wie sie Gleichung (4.7) beschreibt) zur Anhebung der Säurekapazität berechnet werden und muss nicht, wie während der Praxisversuche geschehen, abgeschätzt werden. Insofern ist eine annahmenunabhängige MSR-Technik möglich.

6.2 Beeinflussung des Sättigungsindexes

Auf Basis des vorangegangenen Unterkapitels 6.1 wird in diesem Unterkapitel dargestellt, wie sich der Sättigungsindex während der Praxisversuche verhielt und durch die Säurekapazitätsanhebung verändert wurde.

Die für diese Auswertung erforderlichen und gemessenen Parameter sind die Abwassertemperatur, der pH-Wert, die Säure- und die Basekapazität. Weitere notwendige Parameter sind die Kalziumionenkonzentration und die Ionenstärke bzw. die elektrische Leitfähigkeit des Abwassers. Diese Parameter wurden auf dem Datenlogger nicht aufgezeichnet. Sie mussten für die Auswertung entsprechend angenommen werden. Diese Annahmen sind allerdings mit in regelmäßigen Abständen durchgeführten Einzelmessungen abgeglichen.

Der kritische Zeitpunkt für die Betrachtung des Sättigungsindexes bzw. die Überprüfung der Einhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes innerhalb eines Zyklus ist am Ende der reaktiven Phase. Dort ist der pH-Wert und die Säurekapazität am niedrigsten und die Konzentration von Kohlenstoffdioxid am höchsten. Zudem ist dieser Zustand in einem SBR-Zyklus (während der Sedimentations- und Dekantierphase) der am längsten dauernde und folglich entscheidend für Aussagen hinsichtlich Bauwerksschäden und Absetzvorgängen.

6.2.1 Berechnung und Darstellung des Sättigungsindexes

Mittels der Plausibilitätsprüfung konnten offensichtliche Fehler im Zusammenhang mit den Messungen von pH-Wert und Säurekapazität aufgedeckt werden. Die betroffenen Zyklen sind für die Auswertungen im Rahmen des folgenden Unterkapitels ausgenommen.

6.2.1.1 Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes

Die Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes (pH_G) kann nach den Ausführungen des Abschnittes 2.3.6.3 (Seite 26) erfolgen. Die erforderlichen Eingangswerte sind die Säurekapazität, die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur und die Kalziumionenkonzentration. Letztere kann unter der von Tillmans und Heublein [1912] verwendeten Annahme, dass die Konzentration der Kalziumionen im System dem halben m -Wert entspricht ($c(Ca^{2+}) = m/2$), in Abhängigkeit der gemessenen Säurekapazität angegeben werden. Diese Näherung gilt gemäß den für Gleichung (2.41) und Gleichung (2.53) getroffenen Annahmen und unter der Voraussetzung, dass der pH-Wert zwischen pH 4,3 und pH 8,2 liegt.

6.2.1.2 Darstellung des Sättigungsindexes

Der Sättigungsindex ist die Differenz des ermittelten pH-Wertes im Zyklus und des Gleichgewichts-pH-Wertes. Er beschreibt den Grad der Einhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes. In Abbildung 6.3 ist der ermittelte Sättigungsindex jedes Zyklus getrennt nach Versuchs- und Referenzreaktor über den gesamten Versuchszeitraum aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass die Werte für den Versuchsreaktor über denen des Referenzreaktors liegen. Der Wert 0 beschreibt die Lage des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes. Positive Werte bedeuten, dass sich das System im kalkabscheidenden Zustand befindet. Negative Werte bedeuten, dass sich das System im kalklösenden Zustand befindet.

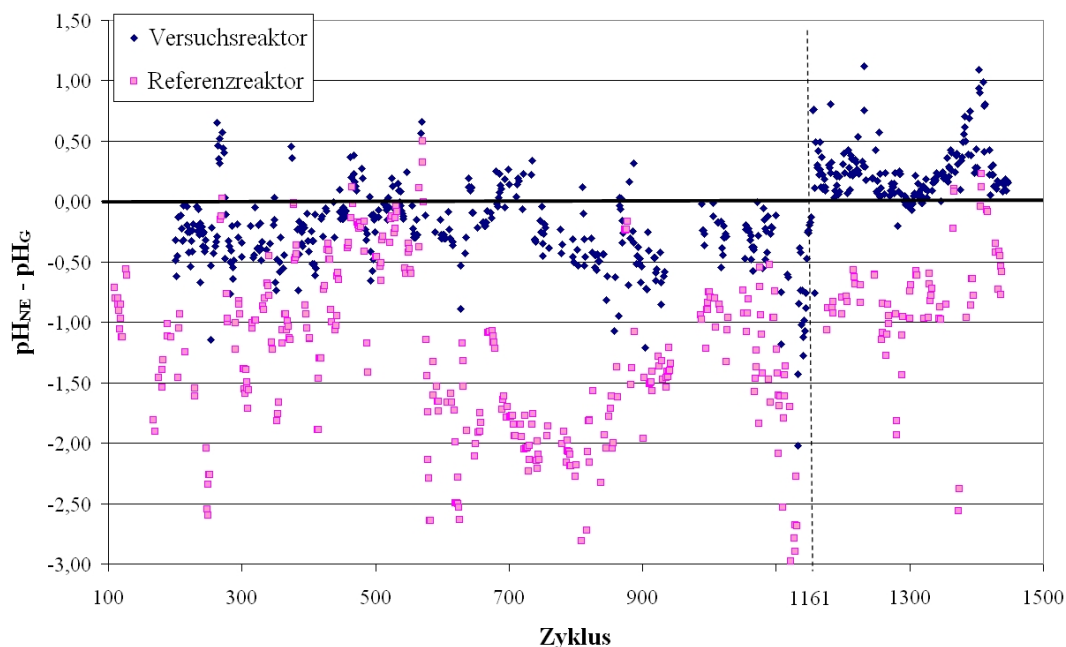


Abbildung 6.3: Verlauf des Sättigungsindex ($pH_{NE} - pH_G$) in Versuchs- und Referenzreaktor während der Praxisversuche (Die gestrichelte Linie markiert Zyklus 1161, ab dem der Sollwert von SK_{NE} von $3,0\text{ mmol/l}$ auf $4,0\text{ mmol/l}$ angehoben wurde.)

Während der Versuchsphase, in der die Restsäurekapazität im Versuchsreaktor auf den Sollwert von $3,0\text{ mmol/l}$ eingestellt war, liegen die Werte in etwa zwischen $-0,6$ und 0 (teilweise auch darüber), der Mittelwert betrug $-0,26$ und die Standardabweichung $0,327$. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht war hier nahezu eingehalten. Ab Zyklus 1161 (gestrichelte Linie in Abbildung 6.3) wurde die Restsäurekapazitätsregelung auf $4,0\text{ mmol/l}$ angehoben. Als Folge daraus stiegen auch die Werte des Sättigungsindex im Versuchsreaktor auf über 0 an. Der Mittelwert betrug $-0,13$ und die Standardabweichung $0,217$. Das System im Reaktor befand sich hierbei im kalklösenden Zustand.

Im Referenzreaktor liegen die Werte nur in etwa zwischen $-2,2$ und $-0,2$, der Mittelwert beträgt $-1,20$ und die Standardabweichung $0,694$. Die größten Werte wurden zwischen Zyklus 400 und 500 gemessen. In diesem Zeitintervall (Dezember 2005 bis Februar 2006) lag die Abwassertemperatur konstant unter 7°C , Nitrifikation fand keine statt und somit auch keine pH-Absenkung durch Säurebildung bei der Ammoniumoxidation.

6.2.1.3 Sättigungsindex und Restsäurekapazität

Obwohl die Restsäurekapazität sowohl im Versuchs- wie auch im Referenzreaktor überwiegend über $1,5\text{ mmol/l}$ lag (vgl. Abbildung 5.11), war der Sättigungsindex negativ. Abbildung 6.4

zeigt den Sättigungsindex im Versuchs- und Referenzreaktor in Abhängigkeit der jeweiligen Restsäurekapazität. Im Bereich der im ATV/DVWK-A 131 [2000] empfohlenen Restsäurekapazitätskonzentration von 1,5 mmol/l lag der Sättigungsindex während der Praxisversuche zwischen -1,6 und -0,9. Im Bereich der von Teichgräber [1988] empfohlenen Restsäurekapazitätskonzentration von 2,5 mmol/l lag der Sättigungsindex während der Praxisversuche zwischen -1,1 und -0,2.

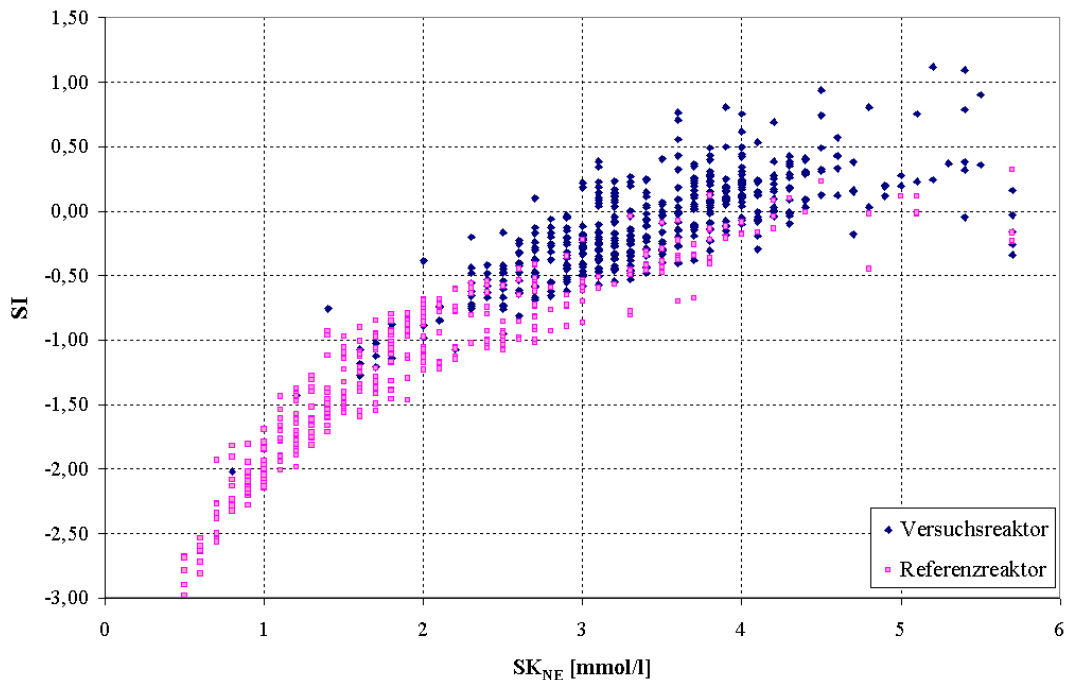


Abbildung 6.4: Sättigungsindex im Versuchs- und Referenzreaktor in Abhängigkeit der jeweiligen Restsäurekapazität

6.2.2 Auswirkungen des niedrigen Sättigungsindexes

Der niedrige Sättigungsindex während der Praxisversuche basiert nicht auf einem Unterschreiten der empfohlenen Mindestsäurekapazität, sondern auf einer Anreicherung von überschüssiger freier Kohlensäure. Zur Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes müssen weitergehende Maßnahmen, wie beispielsweise das Zugeben von Kalk, ergriffen werden. Werden diese Maßnahmen nicht ergriffen, so ist das System von selbst bestrebt den Gleichgewichtszustand herzustellen indem es andere verfügbare Kalkquellen nutzt und beispielsweise versucht, dieses aus der Struktur der Schlammflocken oder den Reaktorwänden herauszulösen.

Abbildung 6.5 zeigt den Vergleich der Oberfläche der Wände des Versuchs- und des Referenzreaktors nach Beendigung der Praxisversuche im Dezember 2006. Die Oberfläche im Referenzreaktor ist wesentlich rauer und poröser als im Versuchsreaktor. Dieses Bild deutet auf Betonkorrosion hin, deren Ursache in der höheren Konzentration an der kalkangreifenden überschüssigen freien Kohlensäure bzw. dem niedrigeren Sättigungsindex liegt.

Für Bayer u. a. [1992] wirkt die kalklösende Kohlensäure gegenüber einem Betonbauwerk bei einer Konzentration zwischen 15 und 40 mg/l schwach angreifend; sie ist bei einer Konzentration

on zwischen 40 und 100 mg/l stark angreifend und über 100 mg/l sehr stark angreifend. Gemäß dem ATV-M 168 [1998] ist ein ausreichender Betonwiderstand gegen kalklösende Kohlensäure nicht mehr gegeben wenn ihre Konzentration dauerhaft 25mg/l oder kurzzeitig 100mg/l übersteigt. Dann müssen geeignete Maßnahmen zum Schutz bzw. zur Instandhaltung der Reaktorwände ergriffen werden, wie DWA-M 211 [2008] empfiehlt.

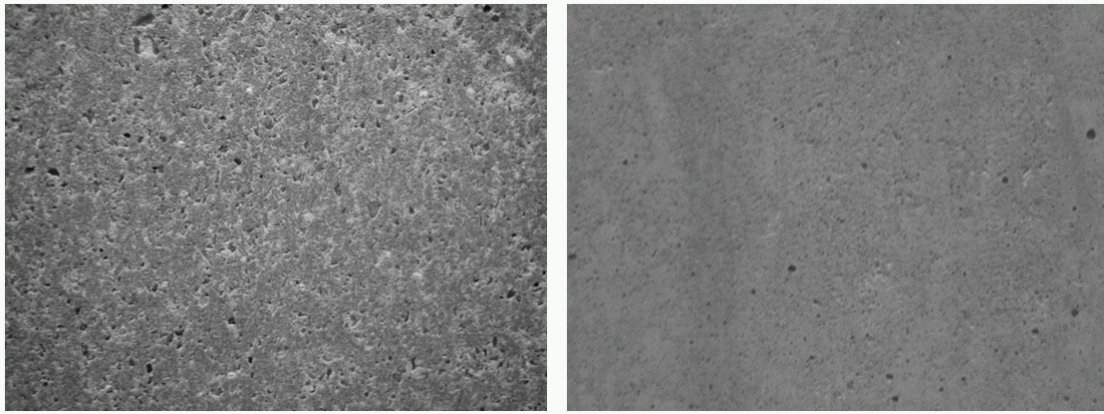


Abbildung 6.5: Oberflächen der Reaktorwände des Referenzreaktors (linkes Bild) und des Versuchsreaktors (rechtes Bild) nach Beendigung der Praxisversuche

Bei der Abwasserreinigung sollte auf die Einhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes geachtet werden, da die Abweichung vom Gleichgewichtszustand negative Auswirkungen auf den Betrieb und den baulichen Zustand der Reinigungsanlagen hat.

Befindet sich das System dauerhaft im kalkabscheidenden Zustand ($SI > 0$), führt dies zu Kalkablagerungen in Bauwerksteilen, Leitungen und Maschinenteilen. Diese Ablagerungen könnten ganze Anlagenteile zerstören und müssen daher regelmäßig entfernt werden.

Befindet sich das System dauerhaft im kalklösenden Zustand kann dies zu der beschriebenen Betonkorrosion führen und/oder ein Anlösen der Schlammflocken bewirken. Dieses Anlösen der Schlammflocken zeigt sich durch eine erhöhte Trübung im Kläranlagenablauf. Extreme kalklösende Zustände führen gar zu einem Zerfall der Schlammflocken und damit zu einem Abtrieb der Nitrifikanten. Die Folge ist das Versagen der Stickstoffelimination. [Teichgräber, 1988]

Im Rahmen der Praxisversuche kann mit den gewonnenen Messwerten nicht eindeutig geklärt werden, ob die Mechanismen für die Schädigung der Flockenstruktur ihre Ursache in einer niedrigen Säurekapazität oder im niedrigen Sättigungsindex haben. Hierzu wurde die kritische Konzentration von 1,5mmol/l nur kurzzeitig (und nicht über einen längeren Zeitraum) unterschritten.

Aus chemischer Sicht läuft diejenige Reaktion beschleunigt ab, welche den Gleichgewichtszustand herstellt [Eisner u. a., 1992]. Bei einem im absoluten chemischen Gleichgewicht befindendes System dagegen laufen keine Reaktionen ab. Vor diesem Hintergrund ist es eher wahrscheinlich, dass ein niedriger Sättigungsindex für die Schädigung der Flockenstruktur verantwortlich ist. Eine niedrige Säurekapazität würde folglich nur dann die Struktur der Flo-

cken schädigen, wenn sie im Mangelzustand vorliegt, was mit steigender Konzentration von freier überschüssiger Kohlensäure der Fall ist.

Ein Mangel an Säurekapazität kann allerdings auch bei Konzentrationen über $1,5\text{mmol/l}$ auftreten. Deshalb sollte nicht die Konzentration der Säurekapazität, sondern der Sättigungsindex als Kriterium herangezogen werden.

6.2.3 Indikatoren eines niedrigen Sättigungsindex

Die Auswirkungen eines niedrigen Sättigungsindex auf die Nitrifikation infolge eines Mangels an Säurekapazität zeigen sich erst relativ spät anhand einer erhöhten Ammoniumkonzentration im Ablauf. So ist für Teichgräber [1988] die entscheidende Störung der Nitrifikation bei niedrigen pH-Werten im Verlust an Biomasse durch erhöhte Schwebstoffkonzentrationen im Ablauf zu sehen und nicht in einer Hemmung der Nitrifikanten. Der Schwebstoffgehalt (gemessen als abfiltrierbare Stoffe nach DIN 38409-2 [1987]) im Ablauf kann somit erste Anzeichen für einen niedrigen Sättigungsindex offenbaren.

Teichgräber [1988, 1991] zeigte zudem, dass mit sinkendem Schlammindex ($ISV < 80\frac{\text{ml}}{\text{g}}$) der belebte Schlamm nicht mehr in der Lage ist, die kleinen freischwebenden Flocken in die Makroflockenstruktur einzubinden und deshalb der Schwebstoffgehalt im Ablauf ansteigt. Der Schwebstoffgehalt des Ablaufes und der Schlammindex in der reaktiven Phasen korrelieren.

Kopp u. a. [2006a] nutzt den Vergleich der Abwassertemperatur mit dem Schlammindex bzw. mit dem Schwebstoffgehalt als Indikator für einen niedrigen Sättigungsindex. Mit sinkender Temperatur setzen sich die Schlammflocken im Allgemeinen schlechter ab; der Schlammindex steigt an. Nimmt der Schlammindex dagegen bei abnehmender Abwassertemperatur ab, deutet dies auf eine Anreicherung von freier überschüssiger Kohlensäure hin. Ein weitestgehend paralleler Verlauf der Ganglinien von Temperatur und Schlammindex sind somit Indikatoren eines niedrigen Sättigungsindex.

In den Abbildungen 6.6 und 6.7 ist der Verlauf der Temperatur und des Schlammindex während der Praxisversuche dargestellt. Zu erkennen ist, dass im Referenzreaktor der Schlammindex durchweg niedriger ist als im Versuchsreaktor. Der Schlammindex im Versuchsreaktor weist eine gewisse jahreszeitliche Dynamik auf, die der Dynamik der Temperatur entgegenläuft. Bei den niedrigsten Temperaturen sind die Werte des Schlammindex am größten.

Ab etwa Zyklus 1150 macht der Schlammindex im Versuchsreaktor einen „Knick“ und steigt dann an während er im Referenzreaktor weiter absinkt. Der Verlauf des Schlammindex ist im letzten Teil der Praxisversuche weitestgehend mit dem Temperaturverlauf parallel, im Versuchsreaktor nicht. Da der Zeitpunkt des „Knickes“ mit dem Zeitpunkt der Erhöhung der Anhebung des Sollwertes der Restsäurekapazität im Versuchsreaktor übereinstimmt, kann die in Abbildung 6.3 ersichtliche Erhöhung des Sättigungsindex den „Knick“ und den anschließenden Anstieg im Verlauf des Schlammindex erklären.

Die hier beschriebenen Beobachtungen bestätigen die Erkenntnisse von Kopp u. a. [2006a,b] und Teichgräber [1988] bzw. sind zum Teil durch diese erklärbar.

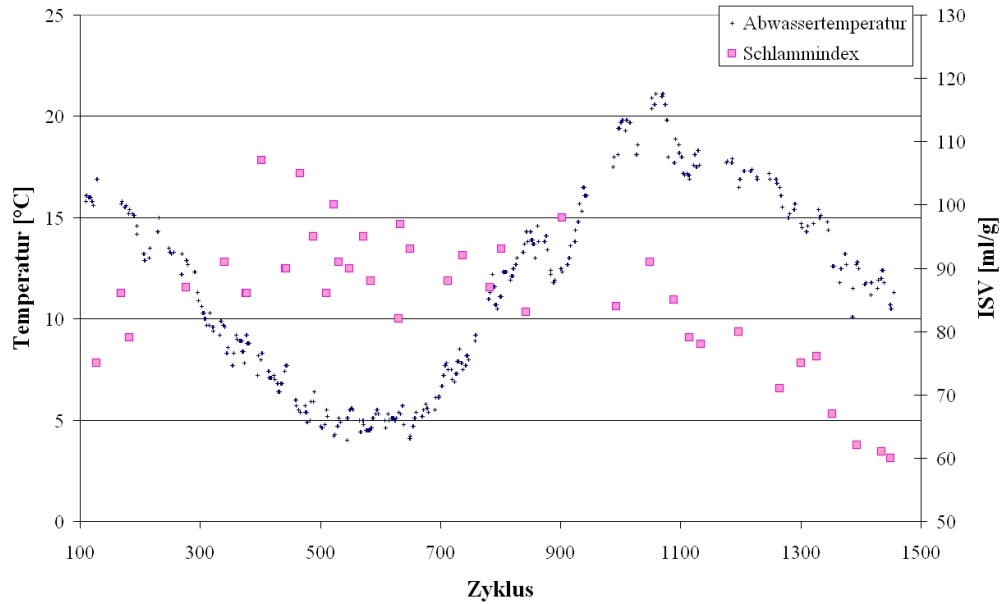


Abbildung 6.6: Verlauf des Schlammindex (ISV) und der Abwassertemperatur während der Praxisversuche im Referenzreaktor

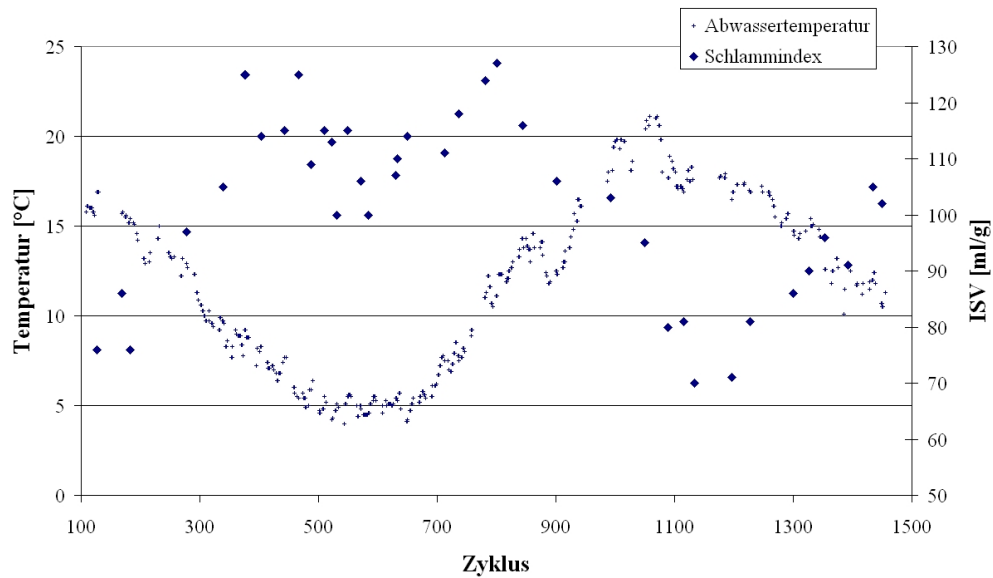


Abbildung 6.7: Verlauf des Schlammindex (ISV) und der Abwassertemperatur während der Praxisversuche im Versuchsreaktor

6.2.4 Vorgabewerte für den Sättigungsindex

Aufgrund der Ergebnisse aus den Praxisversuchen konnten sowohl Zusammenhänge zwischen dem Sättigungsindex zur Restsäurekapazität (vgl. Abschnitt 6.2.1.3) und zum betonkorrosiven Verhalten (vgl. Abschnitt 6.2.2) des Abwassers aufgezeigt werden. Hierdurch können entsprechende Vorgabewerte für den Sättigungsindex abgeleitet werden, die negative Einflüsse verhindern.

Bei der im ATV/DVWK-A 131 [2000] empfohlenen Mindestsäurekapazität von 1,5 mmol/l wurden Sättigungsindexe gemessen deren Mittelwert -1,25 beträgt. Um dauerhaft betonagressive Eigenschaften des Abwassers zu verhindern, sollte dagegen mindestens ein Sättigungsindex eingehalten werden, der über den gemessenen Werten im Versuchsreaktor bei einem Sollwert von 3,0 mmol/l liegen. Hier konnte keine Schädigung der Betonoberfläche festgestellt werden. Unter der Annahme, dass der schädlichste Einfluss von den kleinsten Werten verursacht werden, ist als Vorgabewert nicht vom arithmetischen Mittelwert auszugehen, sondern vom 90% Wert. Dieser lag während der Praxisversuche bei ca. -0,5.

Um negative Einflüsse bei der biologischen Abwasserreinigung durch einen niedrigen Sättigungsindex zu verhindern, sollte folglich ein Wert von -0,5 nicht unterschritten werden. Dieser Wert entspricht etwa dem Mittelwert, welcher in Abbildung 6.4 der von Teichgräber [1988] empfehlenden Mindestsäurekapazität zugeordnet werden kann.

6.3 Vereinfachung der Verfahren zur Berechnung des Sättigungsindex und der Basekapazität

Die im Rahmen der Auswertungen zur Beeinflussung des Sättigungsindex verwendeten Berechnungen sind für den praktischen Klärbetrieb, ohne den Einsatz programmierbarer Rechner, aufwändig, kompliziert und daher fehleranfällig. Eine Vereinfachung für die Zwecke der Abwasserreinigung ist wünschenswert und möglich, da die Genauigkeitsanforderungen an die Rechenverfahren im Bereich der Abwasserreinigung niedriger sind als im Trinkwasserbereich.

In diesem Abschnitt werden vereinfachte Gleichungen zur Bestimmung des Sättigungs-pH-Wertes, des pK_{CO_2} -Wertes und der Basenkapazität vorgestellt. Für diese Berechnungen sind die Messwerte der Abwassertemperatur, des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und der Säurekapazität erforderlich. Die Bestimmung des Kalziumionengehalts ist vorteilhaft, jedoch nicht zwingend notwendig.

6.3.1 Vereinfachte Berechnung des Aktivitätskoeffizienten

Der dekadische Logarithmus des Zahlenwertes des Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen $lg(f_1)$, welcher den Einfluss der Ionenstärke berücksichtigt, kann wie bereits erwähnt nach den im Abschnitt 2.3.3.1 (Seite 19ff) genannten Gleichungen (2.32) und (2.33) in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit abgeschätzt werden. Danach gilt:

$$lg(f_1) = \frac{-0,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{I}} = \frac{-\sqrt{\frac{\chi_{25}}{f_u}}}{2 + 2,8 \cdot \sqrt{\frac{\chi_{25}}{f_u}}} \quad (6.9)$$

Für die bei üblichem kommunalen Abwasser auftretenden elektrischen Leitfähigkeiten zwischen $0,3 \frac{mS}{cm}$ und $1,5 \frac{mS}{cm}$ kann $lg(f_1)$ näherungsweise durch Gleichung (6.10) linearisiert werden. Das Bestimmtheitsmaß ist hierbei größer 0,97 und die größten Fehler liegen im Randbereich. Sie betragen -4,38% bei $\chi_{25} = 0,3 \frac{mS}{cm}$ und -4,95% bei $\chi_{25} = 1,5 \frac{mS}{cm}$. Eine Vergrößerung des Gültigkeitsbereiches der Gleichung (6.10) ist trotz ordentlichem Bestimmtheitsmaß nicht ratsam, da die Fehler im Randbereich zu groß werden.

$$lg(f_1) \approx -0,05424 \cdot \chi_{25} - 0,07150 \quad (6.10)$$

In Gleichungen (6.9) und (6.10) bedeuten:

$lg(f_1)$	Aktivitätskoeffizient für einwertige Ionen [-]
I	Ionenstärke des Wassers in [mol/l]
χ_{25}	Elektrische Leitfähigkeit des Wassers bei 25°C in [mS/cm]
f_u	Umrechnungsfaktor, $f_u = 6,2 \frac{mS \cdot l}{cm \cdot mol}$

6.3.2 Vereinfachte Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes

Der Sättigungs-pH-Wert pH_G kann beispielsweise mit dem Verfahren, welches in Abschnitt 2.3.6.3 (Seite 26) vorgestellt wurde, berechnet werden. Danach wird pH_G aus der Summe der Zahlenwerte L_1, L_2, L_3 und L_4 berechnet.

Der Zahlenwert L_1 ist das negative Fünffache des dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes des Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen $lg(f_1)$. Es gilt $L_1 = -5 \cdot lg(f_1)$. Für die vereinfachte Berechnung von $lg(f_1)$ gelten die Ausführungen des Abschnittes 6.3.1.

Um die Berechnung des Zahlenwertes L_2 zu vereinfachen, muss Gleichung (2.48) von Seite 26 linearisiert werden. Für den Temperaturbereich zwischen 5°C und 25°C kann L_2 näherungsweise durch die Geradengleichung (6.11) ausgedrückt werden. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,9996. Die Temperatur T muss in $[\circ\text{C}]$ eingesetzt werden.

$$L_2 \approx 1,5256 - 0,0178 \cdot T \quad (6.11)$$

L_3 entspricht dem negativ dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes der Säurekapazität in $[\text{mol}/\text{l}]$. Es gilt $L_3 = -lg(SK)$.

L_4 ist der negativ dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Kalziumionenkonzentration $c(\text{Ca}^{2+})$ in $[\text{mol}/\text{l}]$. Es gilt $L_4 = -lg(c(\text{Ca}^{2+}))$.

Mit den hier vorgestellten Ausführungen lässt sich der Sättigungs-pH-Wert bei der kommunalen Abwasserreinigung vereinfacht berechnen. Bei einer Abwassertemperatur zwischen 5°C und 25°C und einer elektrischen Leitfähigkeit zwischen $0,3 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ und $1,5 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ kann näherungsweise für die Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes Gleichung (6.12) verwendet werden.

$$pH_G = L_1 + L_2 + L_3 + L_4 \approx 1,8831 + 0,271 \cdot \chi_{25} - 0,0178 \cdot T - lg(c(\text{Ca}^{2+}) \cdot SK) \quad (6.12)$$

Falls die Kalziumionenkonzentration nicht bestimmt wurde, kann diese mit der von Tillmans und Heublein [1912] getroffenen Annahme, dass die Konzentration der Kalziumionen im System dem halben m -Wertes entspricht ($c(\text{Ca}^{2+}) = m/2$), in Abhängigkeit der gemessenen Säurekapazität angegeben werden [Wecker und Weber, 2007]. Es gilt $c(\text{Ca}^{2+}) = SK/2$. Für die Summe der Zahlenwerte L_3 und L_4 gilt dann Gleichung (6.13).

$$L_3 + L_4 = -lg(SK) - lg\left(\frac{SK}{2}\right) = -lg\left(\frac{SK^2}{2}\right) = lg(2) - 2 \cdot lg(SK) \quad (6.13)$$

Mit Gleichung (6.13) kann Gleichung (6.12) vereinfacht werden. Man erhält Gleichung (6.14).

$$pH_G = 2,184 + 0,271 \cdot \chi_{25} - 0,0178 \cdot T - 2 \cdot lg(SK) \quad (6.14)$$

In Gleichungen (6.11), (6.12), (6.13) und (6.14) bedeuten:

SK	Säurekapazität des Abwassers in $[\text{mol}/\text{l}]$
$c(\text{Ca}^{2+})$	Kalziumionenkonzentration in $[\text{mol}/\text{l}]$
χ_{25}	Elektrische Leitfähigkeit des Wassers bei 25°C in $[\text{mS}/\text{cm}]$

6.3.3 Vereinfachte Berechnung des pK_{CO_2} -Wertes

Da die Temperatur und die Ionenstärke des Abwassers meist von den genannten Bezugswerten ($T_B = 25^\circ\text{C}$ und $I = 0\text{mol/l}$) abweichen, muss der pK_{CO_2} -Wert eigentlich immer nach Gleichung (6.2) errechnet werden.

Bei einer gegebenen Ionenstärke von $I = 0\text{mol/l}$, ist in Abbildung 6.8 der Verlauf des pK_{CO_2} -Wertes in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es sind die Unterschiede der Berechnungen über Gleichung (2.35) nach Shedlovsky und MacInnes [1935], Gleichung (2.34) nach Helgeson [1967] und Gleichung (6.2) nach DIN 38404-10 [1995] zu erkennen. Im Temperaturbereich zwi-

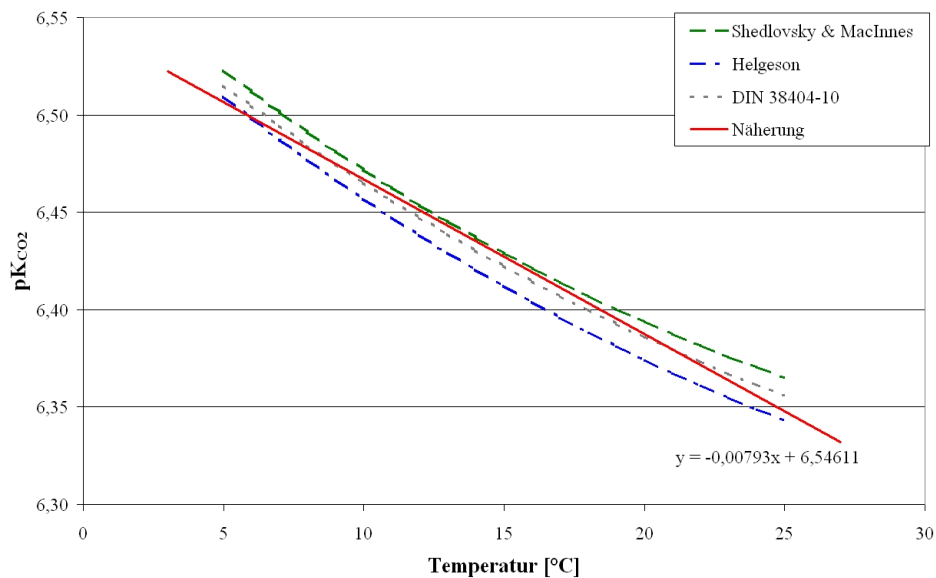


Abbildung 6.8: Darstellung des pK_{CO_2} -Wertes in Abhängigkeit der Abwassertemperatur bei einer Ionenstärke von $I = 0\text{mol/l}$

schen 5°C und 25°C kann der pK_{CO_2} -Wert durch die abgebildete Näherungsgerade linearisiert werden. Das Bestimmtheitsmaß zu Gleichung (6.2) ist größer 0,99. Die größte Abweichung beträgt bei 16°C gegenüber Gleichung (2.34) 0,24%.

Durch die Berücksichtigung der Ionenstärke durch den Summanden $lg(f_1)$ ergibt sich eine Verschiebung der Näherungsgeraden in Ordinate-Richtung, die jedoch nicht direkt proportional ist. Gleichung (6.15) beschreibt diese.

$$pK_{CO_2} = 6,5461 - 0,00793 \cdot T + lg(f_1) \quad (6.15)$$

Bei einer elektrischen Leitfähigkeit zwischen $0,3 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ und $1,5 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ kann Gleichung (6.10) in Gleichung (6.15) eingesetzt werden. Man erhält die vereinfachte Gleichung (6.16) zur Bestimmung des pK_{CO_2} -Wertes.

$$pK_{CO_2} = 6,4746 - 0,00793 \cdot T - 0,05424 \cdot \chi_{25} \quad (6.16)$$

6.3.4 Vereinfachte Berechnung der Basenkapazität

Löst man Gleichung (6.1) nach der Basekapazität auf und setzt zudem Gleichung (6.16) zur Berechnung des pK_{CO_2} -Wertes ein, so erhält man Gleichung (6.17). Sie gilt im Temperaturbereich zwischen 5°C und 25°C und bei elektrischen Leitfähigkeit zwischen $0,3 \frac{mS}{cm}$ und $1,5 \frac{mS}{cm}$.

$$BK = \frac{SK \cdot 10^{6,475-pH}}{1,0184^T \cdot 1,1330^{\chi_{25}}} \quad (6.17)$$

In Gleichungen (6.15), (6.16) und (6.17) bedeuten:

T	Temperatur des Abwassers in [$^\circ\text{C}$]
SK	Säurekapazität des Abwassers in [mol/l]
χ_{25}	Elektrische Leitfähigkeit des Wassers bei 25°C in [mS/cm]
pH	pH-Wert des Abwassers

6.4 Auswirkungen auf Flockenstruktur und Absetzeigenschaften

6.4.1 Auswirkungen auf den Trockensubstanzgehalt

Im Rahmen der Ergebnisdarstellung wurde in Abschnitt 5.3.5 (Seite 102ff) gezeigt, dass die Anhebung der Säurekapazität unter anderem zu einer Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes führt. Diese Erhöhung beruht nahezu vollständig auf der Erhöhung der organischen Fraktion. Die mineralische Fraktion blieb weitestgehend gleich.

Befindet sich das System im kalklösenden Bereich ($SI < 0$), wie es während der Praxisversuche überwiegend war, werden die Hydrogenkarbonationen für die Herstellung des Gleichgewichtszustandes benötigt und können sich damit in der Schlammflocke nicht anreichern. Aufgrund dessen führt eine Anhebung der Säurekapazität vermutlich nur dann zu einer Erhöhung der mineralischen Fraktion des Trockensubstanzgehaltes, wenn das Abwassersystem sich im kalkabscheidenden Zustand ($SI > 0$) befindet.

Der höhere Trockensubstanzgehalt bedeutet für die nachfolgenden Stufen der Abwasserreinigung einen erhöhten Klärschlammanfall. Dieser führt zunächst, aufgrund des erhöhten Organikanteiles, zu einer höheren organischen Raumbelastung bei der anaeroben Stabilisierung. Bei einer gut funktionierenden Faulung bewirkt die höhere organische Raumbelastung zu einer höheren Gasausbeute und -anfall. Dabei wird der anfangs organische Trockensubstanzgehalt um bis zu 70% reduziert [Imhoff und Imhoff, 1999].

6.4.2 Auswirkungen auf das Absetzverhalten

6.4.2.1 Schlammindex und Sättigungsindex

Bereits im Abschnitt 5.3.6.2 (Seite 105) wurde dargestellt, dass während der Praxisversuche mit zunehmender Säurekapazität tendenziell auch der Schlammindex zunimmt. In Abbildung 6.9 ist der Schlammindex im Versuchs- und Referenzreaktor in Abhängigkeit des jeweiligen Sättigungsindex aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass mit abnehmendem Sättigungsindex auch der Schlammindex abnimmt. Bei $SI = 0$ liegen die gemessenen Schlammindizes zwischen 85 und 125 ml/g; bei $SI = -1,0$ liegen sie zwischen 65 und 95 ml/g.

Kapp [1984] und Teichgräber [1988] beobachteten den Zerfall belebter Schlammflocken bei einem Schlammindex kleiner 60 ml/g. Gemäß Abbildung 6.9 entspräche dies einem Sättigungsindex kleiner -1,7. Dieser Wert liegt niedriger als die im Abschnitt 6.2.4 abgeleiteten Vorgabewerte und beeinflussen die dort getroffenen Ausführungen folglich nicht.

6.4.2.2 Sinkgeschwindigkeit des Schlammspiegels

Wie im Abschnitt 5.3.6.3 (Seite 106) beschrieben war bei den Absetzversuchen die anfängliche Sinkgeschwindigkeit des Schlammspiegels aus dem Versuchsreaktor gegenüber denen aus dem Referenzreaktor geringer. Zudem wurde der Kompressionspunkt später erreicht. Diese

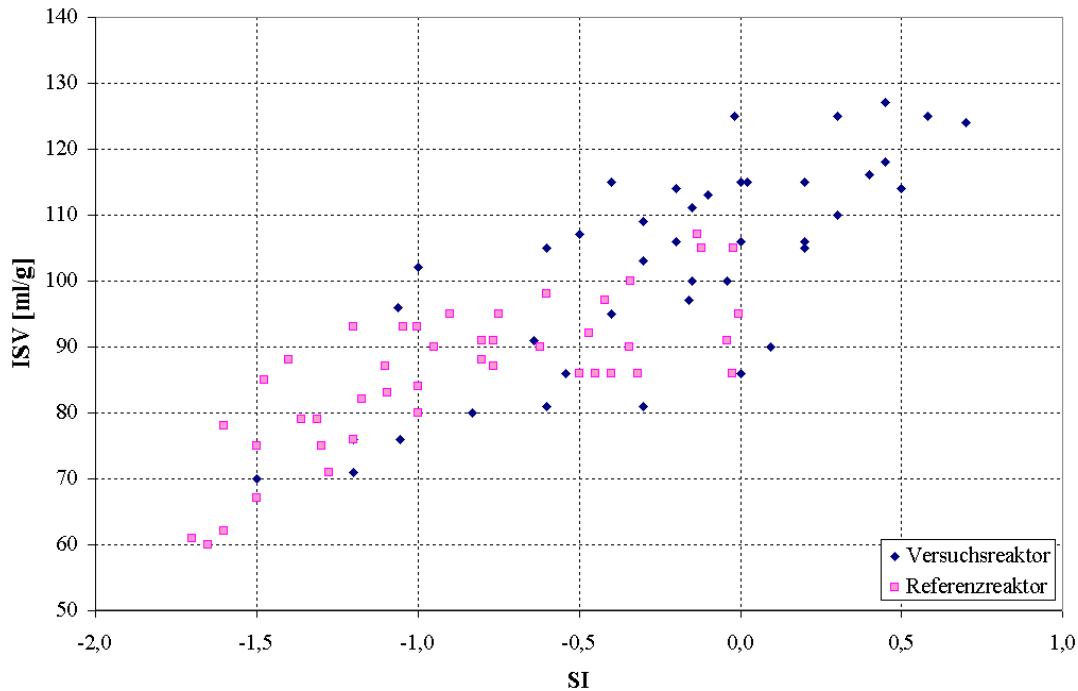


Abbildung 6.9: Schlammindex im Versuchs- und Referenzreaktor in Abhängigkeit des Sättigungsindex

Umstände sind, wie in Abschnitt 2.1.1.2 (Seite 6) ausgeführt wurde, mit dem höheren Trockensubstanzgehalt zu begründen [Stobbe, 1964].

Die Unterschiede bei der Sinkgeschwindigkeit zwischen der gemessenen und der welche sich nach Gleichung (2.2) von Merkel [1971] hätte ergeben müssen, können ihrer Ursachen in unterschiedlichen schlammspezifischen Eigenschaften haben [Keudel, 2002].

Für das Sedimentationsverhalten der Schlammflocke ist das Verhältnis der einwirkenden Kräfte entscheidend. Das ist zum einen die Gewichtskraft, welche sich aus der Masse errechnet, und zum anderen die entgegenwirkende Auftriebskraft, welche vom Formwiderstand und der Viskosität des umgebenden Mediums anhängt [Habeck-Tropfke und Habeck-Tropfke, 1992].

Im Abschnitt 5.3.7 (Seite 108) wurde dargestellt, dass der Referenzreaktor einen höheren Massenanteil an größeren Schlammflocken aufweist. Falls diese größeren Flocken eine größere Masse besitzen, ist es wahrscheinlich, dass auch das Verhältnis zwischen Gewichtskraft und Auftriebskraft größer ist. In diesem Fall ist die Sinkgeschwindigkeit höher, was die Unterschiede in der Anfangsphase erklärt. Da beide belebten Schlämme über ähnlich Massenanteile mittleren Durchmessers verfügen, sind nach der Anfangsphase die Sinkgeschwindigkeiten ähnlich; die Absetzkurven verlaufen weitestgehend parallel.

6.4.3 Auswirkungen auf die Flockenstruktur

Teichgräber [1988] beschrieb die typische Reaktion einer Belebungsanlage auf den Abfall der Säurekapazität: Der Schlammindex nimmt kontinuierlich ab. Unterhalb von $ISV = 60 \text{ ml/g}$ ist es dem belebten Schlamm nicht mehr möglich die kleinen freischwebenden Flocken in die Ma-

krofloekenstruktur einzubinden und der Schwebstoffgehalt nimmt rapide zu. Für Kapp [1984] und Teichgräber [1987] sind hierfür überschüssige Säuren verantwortlich welche die Flocken anlösen.

Ein Anlösen der Flocken hätte verkleinerte Flockendurchmesser zu Folge. In Anbetracht der gemessenen Partikelgrößenverteilungen, führt eine niedrige Säurekapazität bzw. ein niedriger und negativer Sättigungsindex zu einer allmählichen Vergrößerung der Durchmesser wobei die Feinstkornfraktion erhalten bleibt. Die Verteilung der im Schlamm enthaltenen Partikel erstreckt sich so über einen größeren Bereich.

Einen Erklärungsansatz hierfür liefern die extrazellulären polymeren Substanzen (EPS). Diese sind sie für die Entstehung, die Struktur, die Organismenformen und den Zusammenhalt von Biofilmen und Flockenverbänden verantwortlich [Flemming und Wingender, 2001]. Nitrifikanten nutzen die EPS um in räumlicher Nähe bleiben zu können [WasserWissen, 2008].

Die EPS sind ihrer Struktur nach amorph, gelartig und stark wasserhaltig. Ihre Bestandteile sind unter anderem Polysaccharide, Proteine und Glykoproteine [WasserWissen, 2008]. Die Polysaccharide werden von den Mikroorganismen produziert. Dabei übernimmt nach Kalzium die wichtige Funktion der inneren Vernetzung der Polysaccharide über die Carboxylgruppen der Zuckersäuren [Flemming und Wingender, 2002]. Der Grad dieser Vernetzung bestimmt die mechanische Stabilität und das Stützgerüst der Flocken.

Wird Kalzium aufgrund des negativen Sättigungsindex zum Ausgleich des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes aus den Flockenverbänden herausgelöst, fehlt es dort zum Aufbau der EPS. Um mit weniger EPS dieselbe Menge Schlammflocken vernetzen zu können, muss der Durchmesser der Flocken größer sein.

Dieser Erklärungsansatz ist nicht zwingend im Gegensatz zu der von [Kapp, 1984] und [Teichgräber, 1987] vermuteten Ursache der Anlösung der Flocken durch überschüssige Säuren zu sehen. Sie beziehen ihre Vermutung auf einen Schlamminde von unter 60 *ml/g*. Während der Praxisversuche hingegen sank der gemessene Schlamminde nur kurzzeitig unter 70 *ml/g*.

6.5 Änderungen beim Abbau von CSB

Im Abschnitt 5.3.4.2 (Seite 100) wurde unter anderem aufgezeigt, dass die CSB-Ablaufkonzentrationen im Versuchsreaktor durch die Anhebung der Säurekapazität niedriger waren als im Referenzreaktor. Im vorangegangenen Unterkapitel wurde zudem aufgezeigt, wie ein niedriger Sättigungsindex bzw. eine niedrige Säurekapazität zu einem Anstieg von Schwebstoffen in der Klarwasserphase führen kann. Schwebstoffe sedimentieren nicht und erhöhen somit den partikulären CSB-Anteil (vgl. Abschnitt 2.6.1). Die Folge ist ein höherer Gesamt-CSB der homogenisierten Probe aus der Klarwasserphase.

Die festgestellten Konzentrationsunterschiede können also durch die vermehrten Schwebstoffe infolge eines niedrigen Sättigungsindex erklärt werden. Für letztlich gesicherte Erkenntnisse müssen jedoch weitere mögliche Einflussfaktoren ausgeschlossen werden, was mit den im Rahmen der Praxisversuche gewonnenen Ergebnissen nicht geschehen kann. Dazu sind weitere Untersuchungen notwendig.

Es wäre beispielsweise auch denkbar, dass nicht die Mechanismen der Kohlensäure für die Erhöhung der partikulären CSB-Fraktion verantwortlich sind, sondern der niedrigere pH-Wert. Mit höherem pH-Wert steigt auch die Adsorptionsfähigkeit der Flocken des belebten Schlammes an [Pöpel, 1966].

6.6 Beeinflussung der Nitrifikation durch Anhebung der Säurekapazität

Im Abschnitt 5.3.2 (Seite 95ff) wurde bereits dargestellt, dass sich die Nitrifikationsgeschwindigkeit durch Anhebung bzw. Stützung der Säurekapazität erhöht. Die Ursachen und Mechanismen, welche diese schnellere Stoffumwandlung bewirken, sind bislang noch nicht genannt. Sie werden in diesem Unterkapitel diskutiert.

6.6.1 Funktionale Beschreibung der Umsatzgeschwindigkeit der Nitrifikation

Allgemein ist die Geschwindigkeit der Oxidation von Ammonium (r_{NH}) eine Funktion, die von verschiedenen nitrifikationsbeeinflussenden Parametern abhängt. Wird bei der Abwasserreinigung Ammonium direkt in Nitrat umgewandelt, entspricht r_{NH} der Nitrifikationsgeschwindigkeit.

$$r_{NH} = -\frac{\delta S_{NH}}{\delta t} = f\left(\mu_{maxA}, X_A, \frac{1}{Y_A}, -b_A, S_{NH}, T, S_O, S_{TIC}, S_{PO_4}, pH\right) \quad (6.18)$$

In Gleichung (6.18) bedeuten:

μ_{maxA}	maximalen Wachstumsrate autotropher Mikroorganismen in [1/d]
X_A	aktiven autotrophen Biomasse in [mg/l]
Y_A	Ertragskoeffizient autotropher Mikroorganismen
b_A	Zerfallsrate autotropher Mikroorganismen in [1/d]
S_{NH}	Ammonium- und Ammoniakstickstoff in [mg/l]
T	Abwassertemperatur in [°C]
S_O	gelöster molekularer Sauerstoff in [mg/l]
S_{TIC}	gelöster anorganischer Kohlenstoff in [mmol/l]
S_{PO_4}	gelöstes Orthophosphat in [mg/l]
pH	pH-Wert

Anhand den Ausführungen von Abschnitt 2.6 (Seite 42f) kann die allgemeine Funktionsgleichung (6.18) in eine funktionale Beschreibung (Gleichung (6.19)) überführt werden. Die Parameter, welche die Nitrifikation beeinflussen, sind in dieser jeweils als einzelne Funktionen enthalten.

$$r_{NH} = F_T(\mu_{maxA}) \cdot \frac{X_A}{Y_A} \cdot F_T(S_{NH}) \cdot F(S_O) \cdot F(S_{TIC}) \cdot F(S_{PO_4}) \cdot F(pH) - F_T(b_A) \cdot \frac{X_A}{Y_A} \quad (6.19)$$

In Gleichung (6.19) sind sowohl die einzelnen Einflussfaktoren genannt als auch ihre Wirkungsweise auf die Oxidationsgeschwindigkeit¹. Damit lässt sich die Wirkung der Säurekapazitätsanhebung auf die Einflussfaktoren der Nitrifikationsgeschwindigkeit diskutieren.

Die Nitrifikationsgeschwindigkeit ist umso höher, je größer $F_T(\mu_{maxA})$, X_A , $F_T(S_{NH})$, $F(S_O)$, $F(S_{TIC})$, $F(S_{PO_4})$, $F(pH)$ sind und je kleiner Y_A und $F_T(b_A)$ sind.

¹Der Einfluss der Temperatur wirkt sich nicht direkt auf die Umsatzgeschwindigkeit aus, sondern auf die temperaturabhängigen Funktionen. Zu erkennen ist dies durch ein indiziertes T .

6.6.2 Veränderungen der Einflussfaktoren durch Anhebung der Säurekapazität²

Im Rahmen dieses Abschnittes wird der Einfluss der Anhebung der Säurekapazität auf die einzelnen nitrifikationsbeeinflussenden Funktionen der Gleichung (6.19) diskutiert.

6.6.2.1 Beeinflussung des pH-Wertes

Der pH-Wert beeinflusst, wie bereits im Kapitel 2.7.7 (Seite 53f) genannt, die enzymkinetische Reaktionen. Diese Beeinflussung kann als Normalverteilungsfunktion beschrieben werden. Das bedeutet, dass für die Mikroorganismen ein optimaler pH-Wert existiert bei dem die Enzymreaktionen schnellst möglich ablaufen. Bei höheren bzw. niedrigeren pH-Werten werden diese verlangsamt. Bei den autotrophen Mikroorganismen liegt dieser optimale pH-Wert zwischen 7,5 und 8,5. Im Abschnitt 2.7.7 sind Literaturwerte für den optimalen pH-Wert der Nitrifikanten genannt. Die Angaben unterscheiden sich teils erheblich. Der arithmetische Mittelwert dieser Angaben liegt für *Nitrosomonas* bei pH 8,13, für *Nitrobakter* bei pH 7,97 und für den Gesamtprozess bei pH 8,05.

In Kapitel 5.3.3 (Seite 96ff) sind die Ergebnisse zu den pH-Werten dargestellt. Im Rahmen dieser Ergebnisse wurde u.a. festgestellt, dass die mittleren pH-Werte im Versuchsreaktor um bis zu 0,7 pH-Einheiten über denen des Referenzreaktors lagen. pH-Werte über 8,0 traten selten auf. Das bedeutet, dass die höheren pH-Werte mitverantwortlich für die höhere Nitrifikationsgeschwindigkeit im Versuchsreaktor waren.

6.6.2.2 Beeinflussung der Funktionen $F_T(\mu_{maxA}) \cdot F_T(S_{NH})$ für die Wachstumsrate und die Substratkonzentration

Liegt keine Hemmung der autotrophen Mikroorganismen vor, kann das Produkt $F_T(\mu_{maxA}) \cdot F_T(S_{NH})$ gemäß Abschnitt 2.6 in Abhängigkeit der Temperatur beschrieben werden.

$$F_T(\mu_{maxA}) \cdot F_T(S_{NH}) = \mu_{maxA} \cdot f_{T,\mu_{maxA}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} \cdot f_{T,K_{NH}} + S_{NH}} \quad (6.20)$$

In Gleichung (6.20) bedeuten:

- $f_{T,\mu_{maxA}}$ Faktor zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von μ_{maxA}
- $f_{T,K_{NH}}$ Faktor zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von K_{NH}

Während der Praxisversuche war in beiden Reaktoren die Abwassertemperatur und, wie in Abschnitt 2.6 ausgeführt, auch die Substratkonzentration S_{NH} am Zyklusbeginn identisch. Deshalb kann sich das Produkt $F_T(\mu_{maxA}) \cdot F_T(S_{NH})$ im Versuchsreaktor nur dann größer als im Referenzreaktor sein, wenn entweder μ_{maxA} größer oder K_{NH} kleiner ist.

Die Saturationskonstante nimmt mit K_{NH} steigendem pH-Wert zu. Laudelout u. a. [1976] bestimmten K_{NH} bei einer Abwassertemperatur von 30°C in Abhängigkeit des pH-Wertes; sie beträgt 0,17 bei pH 6,5 und 0,79 bei pH 8,0. Bergeron [1978], Drozd [1976] und Suzuki u. a.

²Teilaspekte dieses Abschnittes wurden in [Schönherr u. a., 2007] beschrieben.

[1974] kommen zu ähnlichen Ergebnissen.

Mathematisch betrachtet, bewirkt bei einer anfänglichen Konzentration von $S_{NH} > 15\text{mg/l}$ eine 10%-ge Änderung von K_{NH} lediglich eine Änderung der Nitrifikationsgeschwindigkeit, die kleiner 1% des ursprünglichen Wertes ausmacht und damit vernachlässigbar gering ist.

Nyhuis [1985] untersuchte 1985 den Einfluss der Substratkonzentration bei unterschiedlichen pH-Werten auf die maximale Wachstumsgeschwindigkeit μ_{maxA} . Ab einer bestimmten Anfangskonzentration ($S_{NH} > 15\text{mg/l}$) ist nicht mit einer Substratlimitierung zu rechnen. Außerdem ist μ_{maxA} zwischen pH 6 und pH 9 weitestgehend vom pH-Wert unabhängig. Aufgrund dessen ist eine Änderung der maximalen autotrophen Wachstumsrate durch Anhebung der Säurekapazität nicht wahrscheinlich.

6.6.2.3 Beeinflussung der Funktion $F(S_O)$ für den Sauerstoff

Eine Maßgabe für die Steuerung und Betriebsweise der Versuchsanlage war eine möglichst gleiche Sauerstoffkonzentration in beiden Reaktoren. Bei gleicher Sauerstoffkonzentration wäre gemäß Gleichung (2.77) (Seite 50) eine unterschiedliche Wirkung auf das Organismenwachstum nur dann möglich, wenn die Saturationskonstanten K_{OA} signifikant verschieden sind. Davon ist, aufgrund der gleichen Rahmenbedingungen (Substratkonzentration, Temperatur, Prozessphasen, usw.) allerdings nicht auszugehen. Die Anhebung der Säurekapazität bewirkt folglich keine Änderung von $F(S_O)$.

6.6.2.4 Beeinflussung der Funktion $F(S_{TIC})$ für den anorganischen Kohlenstoff

Autotrophe Mikroorganismen benötigen anorganischen Kohlenstoff für ihren Baustoffwechsel. Gemäß den Ausführungen von Abschnitt 2.7.6 (Seite 51f) kann dessen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Ammoniumoxidation mit der *Monod*-Funktion $F(S_{TIC})$ beschrieben werden. Die verfügbare Konzentration anorganischen Kohlenstoffs wird hierbei mit der Säurekapazität erfasst.

$$F(S_{TIC}) = \frac{S_{SK}}{K_{SK} + S_{SK}} \quad (6.21)$$

In Gleichung (6.21) bedeuten:

$F(S_{TIC})$	Funktion zur Berücksichtigung des anorganischen Kohlenstoffs
S_{SK}	Säurekapazität in $[\text{mg/l}]$
K_{SK}	Saturationskonstante in $[\text{mg/l}]$

Unzweifelhaft ist die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs infolge der Säurekapazitätsanhebung im Versuchsreaktor höher als im Referenzreaktor. Deren Einfluss auf die Funktion $F(S_{TIC})$ ist jedoch abhängig vom Wert der Saturationskonstanten K_{SK} . Die in der Literatur gefundenen Angaben hierzu schwanken, wie in Abschnitt 2.7.6 ersichtlich ist, teils erheblich. Sie reichen von 0,21 bis 1,64 mmol/l , wobei die aktuelleren Veröffentlichungen tendenziell die niedrigeren Werte nennen.

Rein mathematisch gesehen erhöht sich die Nitrifikationsgeschwindigkeit bei einer höheren Konzentration an anorganischem Kohlenstoff (Säurekapazität). Diese Erhöhung kann

jedoch gering ausfallen, wenn die Saturationskonstante K_{SK} klein ist. Wird beispielsweise die Säurekapazität von 2mmol/l auf 3mmol/l angehoben, erhöht sich damit $F(S_{TIC})$ bei $K_{SK} = 0,25\text{mmol/l}$ um etwa 4% und bei $K_{SK} = 1,5\text{mmol/l}$ um etwa 17%.

6.6.2.5 Beeinflussung der Funktion $F(S_{PO_4})$ für das Orthophosphat

Die Funktion $F(S_{PO_4})$ berücksichtigt die Beteiligung von Orthophosphat als Energieträger bei den autotrophen Stoffwechselprozessen. Er kann gemäß Abschnitt 2.7.5 (Seite 50) ebenfalls als *Mond*-Funktion beschrieben werden.

$$F(S_{PO_4}) = \frac{S_{PO_4}}{K_{PO_4} + S_{PO_4}}$$

Die darin eingehende Saturationskonstante geben Henze u. a. [1999] mit $0,01\text{mg/l}$ an. Sie ist damit wesentlich niedriger als die in kommunalem Abwasser üblichen Konzentrationen. Damit beeinträchtigt der Einflussfaktor $F(S_{PO_4})$ das Wachstum autotropher Mikroorganismen fast nicht. Im Zuge der Praxisversuche lagen die im Versuchsreaktor gemessenen Konzentrationen an Orthophosphat zwischen $0,5$ und $2,5\text{ mg/l}$ niedriger als im Referenzreaktor. Bei $K_{PO_4} = 0,01\text{mg/l}$ ist der Einfluss auf r_{NH} damit vernachlässigbar.

Die niedrigeren Konzentrationen an Orthophosphat sind, wie Teichmann u. a. [1994] anführen, zum einen auf eine verbesserte Phosphatfällung durch Zugabe von Kalkhydrat zurückzuführen und zum anderen der höheren Kalziumionenkonzentration infolge des höheren pH-Wertes zuzuschreiben [Pöpel, 1966].

6.6.2.6 Beeinflussung der Zerfallsrate autotropher Biomasse b_A

Die Zerfallsrate autotropher Biomasse kann gemäß den Ausführungen von Abschnitt 2.6.3.4 (Seite 46) mit Gleichung (6.22) beschrieben werden.

$$F_T(b_A) = -b_A \cdot f_{T,b_A} \quad (6.22)$$

In Gleichung (6.22) bedeuten:

$F_T(b_A)$	Funktion zur Berücksichtigung des Zerfalls autotropher Mikroorganismen
b_A	Zerfallsrate autotropher Mikroorganismen in $[1/d]$
f_{T,b_A}	Faktor zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von b_A

Die Funktion (6.22) geht im Kontext der Gleichung (6.19) als eine Funktion erster Ordnung bezogen auf die Biomassenkonzentration ein und ist nur von der Temperatur abhängig. Von der Substratkonzentration ist sie unabhängig. Das bedeutet, dass sie sowohl bei Substratmangel als auch bei unlimitierendem Wachstum gleich groß ist. Da die Substratkonzentration in beiden Reaktoren stets gleich war, kann hieraus somit kein Unterschied für die Geschwindigkeit der Ammoniumoxidation r_{NH} resultieren.

Mit den aus der Literatur gefundenen Angaben (vgl. Abschnitt 2.6.3.4) über die Zerfallsrate lassen sich keine quantitativen Aussagen über die Auswirkung einer Erhöhung der Säurekapazität auf die Zerfallsrate treffen. Hinsichtlich einer qualitativen Bewertung sind zwei Ansätze diskutabel. Zum einen die von Bever u. a. [1993] genannte Beeinflussung der Auswirkungen anoxischer Bereiche und zum anderen die Beeinflussung durch die von Beefink u. a. [1990] angeführte höhere Aktivität der Mikroorganismen infolge höherer Substratkonzentration.

In beiden Reaktoren war in den Nitrifikationsphasen keine Limitierung der Sauerstoffkonzentration gegeben. Aufgrund der stets synchronen Steuerung dauerten zudem sämtliche reaktiven und nichtreaktiven Prozessphasen gleich. Da zudem beide Reaktoren dieselbe Anfangsvermutzung aufwiesen, kann deshalb davon ausgegangen werden, dass aerobe und anoxische Bereiche in beiden Reaktoren in gleichem Verhältnis standen. Unterschiede hinsichtlich der Zerfallsrate sind somit hiervon keine zu erwarten.

Die Zerfallsrate vermindert sich mit steigender Substratkonzentration und zunehmender Aktivität der Mikroorganismen [Beefink u. a., 1990]. Die Praxisversuche zeigen jedoch, dass bei gleicher anfänglicher Substratkonzentration die Anhebung der Säurekapazität zu einer höheren Umsatzgeschwindigkeit führt. Somit ist nur eine der genannten Bedingung erfüllt ist, weshalb auch hier keine eindeutigen Aussagen zugunsten einer Beeinflussung der Zerfallsrate getroffen werden können.

6.6.2.7 Beeinflussung des Ertragskoeffizienten Y_A

Wie bereits im Abschnitt 2.6.3.2 ab Seite 44 ausgeführt wurde ist Y_A vom spezifischen Sauerstoffverbrauch und der Effizienz des Energietransfers abhängig. Nach Vanrolleghem u. a. [1999] müsste für eine genauere Betrachtung der im System vorherrschende Ertragskoeffizient über einen Atmungsversuch im Batchreaktor nach Gleichung (2.66) (Seite 44) bestimmt werden.

$$Y_A = \frac{4,57 \cdot S_{NH} - \int r_{nit}(t)}{S_{NH}}$$

In dieser Gleichung ist r_{nit} die kumulative Atmungsrate autotropher Mikroorganismen; das ist die gesamte Atmungsrate abzüglich der endogenen Atmung. Die Atmungsraten wurden während des Betriebs der Versuchsanlage nicht (über Zusatzversuche) messtechnisch ermittelt und stehen für eine Beurteilung der Auswirkungen einer Anhebung der Säurekapazität auf Y_A nicht zur Verfügung. Sie können im Nachhinein auch nicht aus den aufgezeichneten Messwerten abgeschätzt werden, da die Überlagerung der kumulativen autotrophen Atmungsrate mit der Atmungsrate heterotropher Kohlenstoffoxidation immer vorhanden ist.

Gemäß Gleichung (2.66) die gesamte Atmungsrate autotropher Mikroorganismen proportional zur Oxidationsrate des Ammoniumstickstoffes ist. Da diese in beiden Reaktoren gleich war, sollte auch die gesamte Atmungsrate in beiden Reaktoren gleich gewesen sein. Die endogene Atmungsrate ist die Sauerstoffverbrauchsrate durch die Nitrifikanten bei reinem Erhaltungsstoffwechsel (stationäre Wachstumsphase), welche von der aktiven autotrophen Biomasse X_A abhängt [Nowak, 1996; Vanrolleghem u. a., 1999].

6.6.2.8 Beeinflussung der Konzentration an autotropher Biomasse X_A

Gemäß den Ausführungen des Abschnittes 2.7 (Seite 48ff) kann die Konzentration autotropher Biomasse durch Einsetzen von Gleichung (2.70) in Gleichung (2.67) berechnet werden. Man erhält Gleichung (6.23).

$$X_A = Y_A \cdot \frac{t_{TS,ae}}{t_h} \cdot \frac{f_{ae} \cdot \Delta S_{NH_4N}}{1 + b_A \cdot t_{TS,ae}} \quad (6.23)$$

In Gleichung (6.23) bedeuten:

- $t_{TS,ae}$ aerobes Schlammalter in [d]
- t_h hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor in [d]
- f_{ae} aerober/belüfteter Teil des Reaktors in [%]
- ΔS_{NH_4N} oxidiertes Ammoniumstickstoff (= $S_{NH,NA} - S_{NH,NE}$) in [mg/l]

Die Parameter t_h , f_{aerob} und ΔS_{NH_4N} in Gleichung (6.23) waren, aufgrund der synchronen und parallelen Steuerung in beiden Reaktoren gleich. Folglich könnten nur die Parameter b_A , Y_A und $t_{TS,ae}$ in den Reaktoren unterschiedlich sein.

Das aerobe Schlammalter $t_{TS,ae}$ Bei der Versuchsanlage wurde der Überschussschlamm immer unmittelbar nach Ende der reaktiven Phase abgezogen. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Reaktoren zum Zeitpunkt der Überschussschlammabnahme völlig durchmischt waren und damit der Feststoffgehalt des Überschussschlammes dem des belebten Schlammes entspricht ($TS_R = TS_{\ddot{U}S}$). Damit ergibt sich das aerobe Schlammalter $t_{TS,ae}$ durch die Verknüpfung der Gleichungen (2.68), (2.69) und (2.70).

$$t_{TS,ae} = \frac{t_N \cdot V_R \cdot TS_R}{t_Z \cdot t_{\ddot{U}S} \cdot Q_{\ddot{U}S} \cdot TS_{\ddot{U}S} \cdot m_Z} = \frac{t_N \cdot V_R}{t_Z \cdot t_{\ddot{U}S} \cdot Q_{\ddot{U}S} \cdot m_Z} \quad (6.24)$$

In Gleichung (6.24) bedeuten:

- t_N Dauer der Prozessphase Nitrifikation in [h]
- V_R Reaktorvolumen in [m^3]
- t_Z Zyklusdauer in [h]
- m_Z Anzahl der Zyklen pro Tag
- $t_{\ddot{U}S} \cdot Q_{\ddot{U}S}$ abzogener Überschussschlamm in [m^3]

Aus Gleichung (6.24) ist zu erkennen, dass das aerobe Schlammalter in beiden Reaktoren rechnerisch gleich war, also unabhängig von den Auswirkungen durch die Anhebung der Säu- rekapazität.

Gemeinsame Betrachtung von Ertragskoeffizient Y_A und Autotrophe Biomasse X_A Bei der gemeinsamen Betrachtung des Ertragskoeffizienten Y_A und der Konzentration an autotrophe Biomasse X_A als Quotienten X_A/Y_A zeigt sich, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit vom Ertragskoeffizienten unabhängig ist, weil sich dieser kürzt. Man erhält hierdurch aus Gleichung (2.67) Gleichung (6.25).

$$\frac{X_A}{Y_A} = \frac{t_{TS,ae}}{t_h} \cdot \frac{f_{ae} \cdot \Delta S_{NH_4N}}{1 + b_A \cdot t_{TS,ae}} \quad (6.25)$$

Auf der rechten Seite in Gleichung (6.25) konnte einzig für die Zerfallsrate b_A nicht sicher geklärt werden, inwieweit sie von der Anhebung der Säurekapazität beeinflusst wird. Alle übrigen Parameter waren während der Praxisversuche in beiden Reaktoren gleich.

Nach dem im Abschnitt 2.6.3.4 beschriebenen Verfahren wurde die Zerfallsrate nach Beendigung der Praxisversuche bestimmt. Hierbei zeigten sich keine Unterschiede zwischen puffer-schwachem und pufferstarkem Abwasser. Da sich allerdings die spezifische Zusammensetzung belebter Schlämme extrem unterschiedlich sein kann, sind diese ergänzenden Bestimmungsversuche nur bedingt übertragbar.

6.6.3 Vergleichende Betrachtung der Beeinflussung der Nitrifikation

Die Erhöhung der Nitrifikationsgeschwindigkeit durch die Anhebung der Säurekapazität wird zum einen durch die höhere Konzentration an anorganischem Kohlenstoff und zum anderen durch den höheren pH-Wert bewirkt. Dem Einfluss des pH-Wertes ist dabei ein größerer Anteil zuzuschreiben. Er beträgt zwischen 83% und 96%.

Die Beeinflussung von $F_T(S_{NH})$ und $F(S_{PO_4})$ ist wie ausgeführt gering und damit bezüglich ihres Einflusses auf r_{NH} vernachlässigbar. $F_T(\mu_{maxA})$ und $F(S_O)$ ändern sich gar nicht. Die Beeinflussung von X_A , Y_A und b_A konnte im Rahmen dieses Unterkapitels nicht abschließend geklärt werden. Hierzu hätte es weiterer, ergänzender Versuche bedurft. Durch die gemeinsame Betrachtung von X_A und Y_A als Quotient X_A/Y_A kann die Abhängigkeit auf eine Unbekannte, die Zerfallsrate b_A , reduziert werden, welche sich vermutlich durch die Anhebung der Säurekapazität nicht ändert.

6.7 Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation

Wie bereits im Unterkapitel 2.7 ab Seite 48 beschrieben wurde, beeinflusst der pH-Wert das Wachstum der autotrophen Mikroorganismen. Je mehr der aktuelle pH-Wert von einem optimalen pH-Wert (pH_{opt}) abweicht, desto mehr verringert sich die Aktivität der nitrifizierenden Organismen und folglich auch die Ammoniumoxidation. Die bislang beschriebenen Ergebnisse berechtigen zu der Frage, ob die Mechanismen des Kohlensäuresystems auch den pH-Einfluss auf die nitrifizierenden Organismen mitbestimmen. Damit könnten die unterschiedlichen mathematischen Beschreibungen des pH-Einflusses erklärt werden (vgl. Abschnitt 2.7.7, Seite 53).

Gemäß den Ausführungen des Unterkapitels 6.6 (Seite 135) ist die höhere Umsatzgeschwindigkeit der Nitrifikation im Versuchsreaktor maßgeblich auf den höheren pH-Wert zurückzuführen. Andere Einflüsse sind weniger bedeutend. Für die mathematische Beschreibung der Oxidation von Ammonium sollte folglich der Einfluss des pH-Wertes mitbetrachtet werden.

Um zu prüfen, inwieweit die Mechanismen der Kohlensäure die Einflussnahme des pH-Wertes mitbestimmen, muss in einem ersten Schritt zunächst $F(pH)$ in ausgewählten Zyklen anhand den heutigen Kenntnissen der mathematischen Beschreibung aus den aufgenommenen Messwerten und geeigneten Annahmen ermittelt werden. Wegen der ständig wechselnden Milieubedingungen und dem zeitweisen Ausfall von Messgeräten, bedarf dies einer sorgfältigen Auswahl geeigneter Zyklen. Im zweiten Schritt soll dann überprüft werden, wie die ermittelten Einflussfaktoren $F(pH)$ in Abhängigkeit der Mechanismen des Kohlensäuresystems stehen.

6.7.1 Unterschiedliches Pufferverhalten in den Reaktoren

Die Ergebnisse im Abschnitt 5.3.3 (Seite 96) zeigen, dass der pH-Wert im Versuchsreaktor während der Prozessphase Nitrifikation stärker sank als im Referenzreaktor, obwohl die Säureproduktion infolge der Ammoniumoxidation in beiden Reaktoren gleich war. Die Einstellungen der Steuerung gewährleistete dies: Beide Reaktoren wurden synchron mit gleichen Phasenzeiten gesteuert und gleichem Austauschvolumen beschickt, so dass auch die Ammoniumkonzentrationen am Zyklusbeginn identisch waren. Die Dauer der Nitrifikationsphase war zudem so gewählt, dass in beiden Reaktoren ein vollständiger Ammoniumabbau erfolgt konnte.

Erklärbar ist die größere pH-Absenkung durch das Pufferverhalten des Abwassers. Der Verlauf der Titrationskurve in Abbildung 2.13 auf Seite 34 illustriert dieses. Hiernach erfährt ein Wasser bei gleichmäßiger Zugabe von Säure bei pH 8,2 die größte Änderung des pH-Wertes, die kleinste bei pH 6,1. Je kleiner der pH-Wert des Abwassers wird, desto geringer wird die pH-Änderung bei gleich bleibender Säurezugabe, weil das Pufferverhalten größer wird.

Während der Praxisversuche lagen die mittleren pH-Werte im Versuchsreaktor ständig um durchschnittlich 0,2 bis 0,6 pH-Einheiten über denen des Referenzreaktors und nicht über pH 8,2 (vgl. Abbildung 5.14, Seite 97).

6.7.2 Erklärungsmodell für die mathematische Beschreibung des pH-Einflusses

Um die Mechanismen der Schädigung der Mikroorganismen durch die Säureproduktion bei der Nitrifikation zu erklären, entwickelten Siegrist und Gujer [1987] ein Modell mit dem sich die Absenkung des pH-Wertes in einem Biofilm beschreiben lässt. Teichgräber [1988] übertrug dieses qualitativ auf Belebtschlammflocken. Anhand dieses Modells, lässt sich der Einfluss des pH-Wertes auf die Ammoniumoxidation, unter Beachtung der im vorangegangenen Abschnitt 6.7.1 dargestellten Beeinflussung durch die Pufferungsintensität, beschreiben. Abbildung 6.10 zeigt die grafische Darstellung.

Zwischen der Wasserphase und dem Inneren der Schlammflocke bestehen Konzentrationsgradienten von pH-Wert, Säure- und Basekapazität [Henze u. a., 2002; Siegrist und Gujer, 1987; Szweringi u. a., 1986; Teichgräber, 1988]. Der für das Wachstum der Mikroorganismen verantwortliche pH-Wert ist der im Inneren der Schlammflocke vorherrschende (pH_F). pH_F kann sich, je nach Ausprägung des Übergangsbereiches und den Milieubedingungen in der Wasserphase, vom pH-Wert in der Wasserphase (pH_R) unterscheiden. Es ist nicht möglich, den pH-Wert in einzelnen Flocken ohne Auswirkungen auf die Aktivität der Mikroorganismen zu messen [Teichgräber, 1988].

Die Änderung des pH-Wertes in der Schlammflocke ist unter anderem von der pH-Differenz ($pH_F - pH_R$) abhängig. Je größer diese ist, desto rascher ändert sich der pH-Wert in der Schlammflocke. Die Änderung des pH-Wertes in der Wasserphase ist einerseits abhängig von der Säureproduktion bzw. -reduktion durch die stattfindenden chemischen Reaktionen und Stoffwechselprozesse und andererseits von der Pufferungsintensität der Wasserphase. Je höher die Pufferungsintensität ist, desto geringer ist die pH-Änderung bei gleicher Säureproduktion und desto geringer ist folglich auch das Absinken des pH-Wertes im Inneren der Schlammflocke.

Wie in Abschnitt 2.7.7 (Seite 53ff) angeführt, ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Ammoniumoxidation mathematisch als Normalenfunktion gegeben [Brion, 1997; Hartmann, 1983; Henze u. a., 1996, 2002]. Wird darin die Abhängigkeit von der Pufferungsintensität in der Wasserphase mitberücksichtigt, so ergibt sich die Funktion (6.26).

$$F(pH, PI) = e^{-\frac{(pH - pH_{opt})^2}{K_{pH} \cdot PI}} \quad (6.26)$$

In Gleichung (6.26) bedeuten:

pH_{opt}	optimaler pH-Wert für <i>Nitrosomonas</i>
K_{pH}	pH-Konstante
PI	Pufferungsintensität in [mmol/l] gemäß Gleichung (2.44)

Die Beeinträchtigung der Nitrifikation durch *Nitrobacteriaceae* ist demnach umso stärker, je geringer die Pufferungsintensität in der Wasserphase ist.

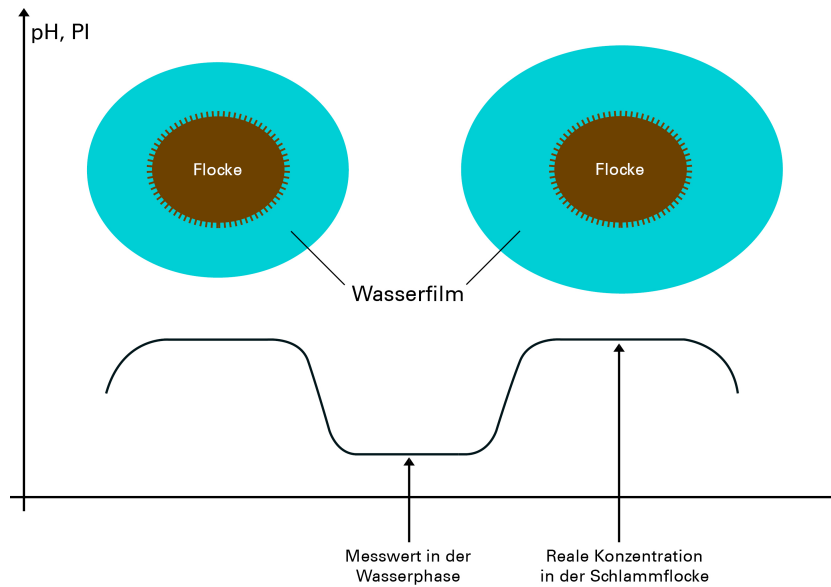


Abbildung 6.10: Darstellung des Erklärungsmodells zur Beschreibung des pH-Einflusses

6.7.3 Ermittlung des pH-Einflusses aus Messwerten und Literaturannahmen

Gemäß den Ausführungen des Unterkapitels 6.6 (Seite 135ff) kann die Oxidation von Ammoniumstickstoff durch autotrophe Mikroorganismen (*Nitrosomonas*) in einem Batchreaktor mit Gleichung (6.19) beschrieben werden.

Löst man Gleichung (6.19) nach $F(\text{pH})$ auf und berücksichtigt zudem den Einfluss der Pufferungsintensität, erhält man Gleichung (6.27).

$$F(\text{pH}, PI) = \frac{r_{S,NH} \cdot \frac{Y_A}{X_A} + F_T(b_A)}{F_T(\mu_{maxA}) \cdot F_T(S_{NH}) \cdot F(S_O) \cdot F(S_{TIC}) \cdot F(S_{PO_4})} \quad (6.27)$$

$F(\text{pH}, PI)$ lässt sich für jeden Zyklus bestimmen, falls die Faktoren der rechten Gleichungsseite einerseits aus den aufgezeichneten Messwerten und andererseits aus bekannten Modellparametern eingesetzt werden können.

6.7.3.1 Bestimmung von $r_{S,NH}$

$r_{S,NH}$ ist die Neigung der Abbaukurve und S_{NH} ist die Anfangskonzentration an Ammoniumstickstoff zu Beginn der Prozessphase Nitrifikation. Beide konnten unmittelbar aus den Messwerten der Praxisversuche bestimmt werden und sind in Anhang A aufgeführt.

6.7.3.2 Bestimmung von $F_T(b_A)$

Die Funktion $F_T(b_A)$ zur Berücksichtigung der Zerfallsrate wurde nach Gleichung (6.22) (Seite 138) bestimmt. Nach den Ausführungen von Abschnitt 2.6.3.4 wurde $b_A = 0,15 \text{ d}^{-1}$ angenommen. Für den Faktor f_{T,b_A} zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von b_A galt

entsprechend Gleichung (2.76) von Seite 50: $f_{T,b_A} = e^{0,08 \cdot (T-20)}$.

6.7.3.3 Bestimmung von Y_A und X_A

Der autotrophe Ertragsfaktor wurde für die Auswertung als konstant mit $Y_A = 0,24$ angenommen [Bornemann u. a., 1998; Vanrolleghem u. a., 1999].

Die autotrophe Biomasse X_A wurde nach Gleichung (6.23) ermittelt. Die hydraulische Aufenthaltszeit t_h und der aerobe Anteil f_{ae} in den Reaktoren, sowie das aerobe Schlammalter $t_{TS,ae}$ konnten hierbei anhand der Steuerungs- und Regelungseinstellungen der Prozessphasen (vgl. Tabelle 4.3) bestimmt werden. Die Menge des oxidierten Ammoniumstickstoffes ΔS_{NH_4N} wurde aus der Messwertaufzeichnung im Datenlogger abgelesen und mit Messwerten händischer Probenahme ergänzt bzw. abgeglichen.

6.7.3.4 Bestimmung von $F_T(\mu_{maxA})$ und $F_T(S_{NH})$

$F_T(\mu_{maxA})$ und $F_T(S_{NH})$ wurden mit Gleichung (6.20) von Seite 136 bestimmt. S_{NH} konnte unmittelbar aus den Messwerten bestimmt werden, die im Anhang A aufgeführt sind.

Die maximale autotrophe Wachstumsrate μ_{maxA} wurde konstant mit $0,9 d^{-1}$ angenommen. Bornemann u. a. [1998] empfehlen diesen Wert. Für die Konstante K_{NH} empfehlen Bornemann u. a. [1998], Henze u. a. [1996, 2002] und Londong u. a. [2006] den Zahlenwert 0,5. Da dieser wie erwähnt mit steigendem pH-Wert zunimmt und der pH-Wert im Referenzreaktor während der Praxisversuche kleiner war als im Versuchsreaktor, wurde für die Auswertung von Zyklen aus dem Versuchsreaktor $K_{NH} = 0,5 mg/l$ und von Zyklen aus dem Referenzreaktor $K_{NH} = 0,45 mg/l$ angenommen.

Für die Funktionen $f_{T,\mu_{maxA}}$ und $f_{T,K_{NH}}$ zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit galt entsprechend Gleichung (2.76): $f_{T,\mu_{maxA}} = e^{0,098 \cdot (T-20)}$ bzw. $f_{T,K_{NH}} = e^{0,069 \cdot (T-20)}$.

6.7.3.5 Bestimmung von $F(S_O)$

Die Funktion $F(S_O)$ zur Berücksichtigung der Sauerstoffkonzentration während der Ammoniumoxidation wurde nach Gleichung (2.77) von Seite 50 bestimmt. Die hierbei zu berücksichtigende Konstante K_{O_A} wurde mit $0,4 mg/l$ angesetzt. Bornemann u. a. [1998] empfehlen diesen Wert. Die Sauerstoffkonzentration S_{O_2} konnte unmittelbar aus den Messwerten bestimmt werden, die im Anhang A aufgeführt sind.

6.7.3.6 Bestimmung von $F(S_{PO_4})$

Gemäß den Ausführungen von Abschnitt 6.6.2.5 (Seite 138) war der Einfluss der Funktion $F(S_{PO_4})$ während der Praxisversuche vernachlässigbar. Er wurde für diese Auswertungen daher mit dem Zahlenwert 0,99 angesetzt.

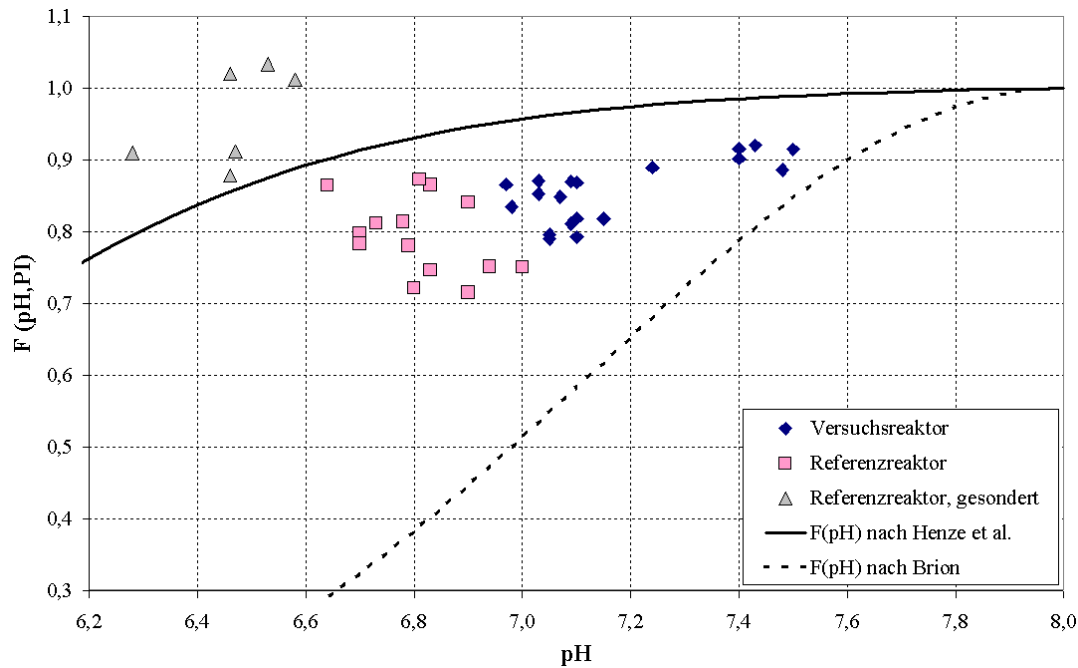


Abbildung 6.11: Errechneter Faktor $F(pH, PI)$ in Abhängigkeit des pH-Wertes

6.7.3.7 Bestimmung von $F(S_{TIC})$

Die Funktion $F(S_{TIC})$ zur Berücksichtigung des Einflusses des anorganischen Kohlenstoffs für den autotrophen Baustoffwechsel wurde nach Gleichung (6.21) bestimmt. Die darin eingehende Konstante K_{SK} wurde, gemäß den Ausführungen von Abschnitt 2.7.6 (Seite 51f), mit $0,25 \text{ mmol/l}$ angesetzt [Petzet, 2005]. Die Säurekapazität S_{SK} konnte unmittelbar aus den Messwerten bestimmt werden, die im Anhang A aufgeführt sind.

6.7.4 Darstellung der ermittelten Messwerte für $F(pH, PI)$

Nach Maßgabe der so bestimmten Faktoren und Funktionen wurde anhand der Zyklen 1051 bis 1143 der Einflussfaktor $F(pH, PI)$ nach Gleichung (6.27) ermittelt. In diesem Zeitraum waren die Verhältnisse und Einstellungen über den längsten Zeitraum unverändert. Die Faktoren zur Beschreibung der jeweiligen Milieubedingungen sind in Anhang A dargestellt. Abbildung 6.11 zeigt den Verlauf von $F(pH, PI)$ in Abhängigkeit des jeweiligen pH-Wertes im Zyklus.

Zudem sind in dieser Abbildung die errechneten Funktionen nach Henze u. a. [2002] und nach Brion [1997] abgebildet, welche eine große und eine geringe Beeinträchtigung der Nitrifikation durch den pH-Wert beschreiben. Es ist zu erkennen, dass die ermittelten Werte aus den Praxisversuchen zwischen den beiden Funktionen liegen und durch keine der beiden Funktionen zufrieden stellend beschrieben werden kann. Für die Werte des Versuchsreaktors nehmen die Werte für den Faktor $F(pH, PI)$ in Abhängigkeit des pH-Wertes zu. Diesen Werten können auch einige Messwerte des Referenzreaktors (mit $pH > 6,6$) zugeordnet werden.

Im Referenzreaktor sind die höchsten Werte für $F(pH, PI)$ zwischen $pH 6,2$ und $pH 6,6$ ermit-

telt worden; sie sind gesondert markiert. Das heißt, dass hier offensichtlich auch die geringste Beeinträchtigung der Nitrifikation vorlag.

Bei pH-Werten kleiner 6,6 sind im Referenzreaktor, wie Abbildung 6.11 zeigt, nach Gleichung (6.27) Werte für $F(pH, PI)$ größer 1,0 errechnet worden. Unter der Voraussetzung, dass lediglich eine Beeinträchtigung des Wachstums, infolge des pH-Wertes im System herrscht, sind Werte $F(pH, PI) > 1,0$ nicht möglich. Diese würden günstigere Wachstumsbedingungen kennzeichnen als diejenigen, welche bei optimalem pH-Wert herrschen, was per Definition vom pH_{opt} unmöglich ist.

Diese Feststellung legt den Schluss nahe, dass die verwendete Gleichung (6.27) den Einfluss des pH-Wertes auf die Ammoniumoxidation nicht zufrieden stellend beschreibt: Im System wirken entweder mehr oder weniger Mechanismen als in Gleichung (6.27) angenommen.

Offensichtlich, das zeigt die Betrachtung der Randparameter in Anhang A, besteht für die im Referenzreaktor gemessenen Zyklen mit großen Wert $F(pH, PI)$ ein Zusammenhang mit dem jeweiligen Sättigungsindex. In Abbildung 6.11 sind die Zyklen gesondert markiert, deren Sättigungsindex kleiner als $-1,0$ ist.

6.7.5 Diskussion der Einflussgrößen

Weil für den Baustoffwechsel die Verfügbarkeit anorganischen Kohlenstoffs in Form einer *Monod*-Funktion, die Hydrogenkarbonat als Substrat verwendet, berücksichtigt wurde, folgt mathematisch betrachtet eine niedrige gemessene Säurekapazität zu einem großen Wert $F(pH, PI)$.

Selbst bei niedriger Säurekapazität ist im System genügend anorganischer Kohlenstoff in Form von freier Kohlensäure vorhanden, welcher für den autotrophen Baustoffwechsel zur Verfügung steht. Damit ist die Frage berechtigt, ob zur Beschreibung der Ammoniumoxidation das Hydrogenkarbonat als Substrat für den Baustoffwechsel der Nitrifikanten angesetzt werden kann oder nicht eher die gesamte anorganische Kohlenstofffracht.

Abbildung 6.12 zeigt die nach Gleichung (6.21) bestimmte Funktion $F(S_{TIC})$ in Abhängigkeit des pH-Wertes. Es ist zur erkennen, dass hierdurch die gesondert markierten Zyklen einen bis zu 15%-igen Wachstumsbegrenzung erleben, was sich im dargestellten Wert $F(pH, PI)$ in Abbildung 6.11 durch eine 15%-ige Erhöhung ausdrückt und die Zahlenwerte größer 1,0 erklären kann. Diese wären, würde die Begrenzung durch die Funktion $F(S_{TIC})$ nicht berücksichtigt, allesamt kleiner als 1,0.

Dennoch kann im Rahmen der Auswertung der Ergebnisse aus den Praxisversuchen nicht geklärt werden, warum sich für die gesondert markierten Zyklen weit größere Werte für $F(pH, PI)$ ergeben, die auf Basis der vorgestellten theoretischen Grundlagen hätten niedriger ausfallen müssen.

Aufgrund der Ausführungen in den Abschnitten 2.5.2.2 (Seite 39) und 2.7.7 (Seite 53ff) sind hierfür folgende Erklärungsansätze denkbar:

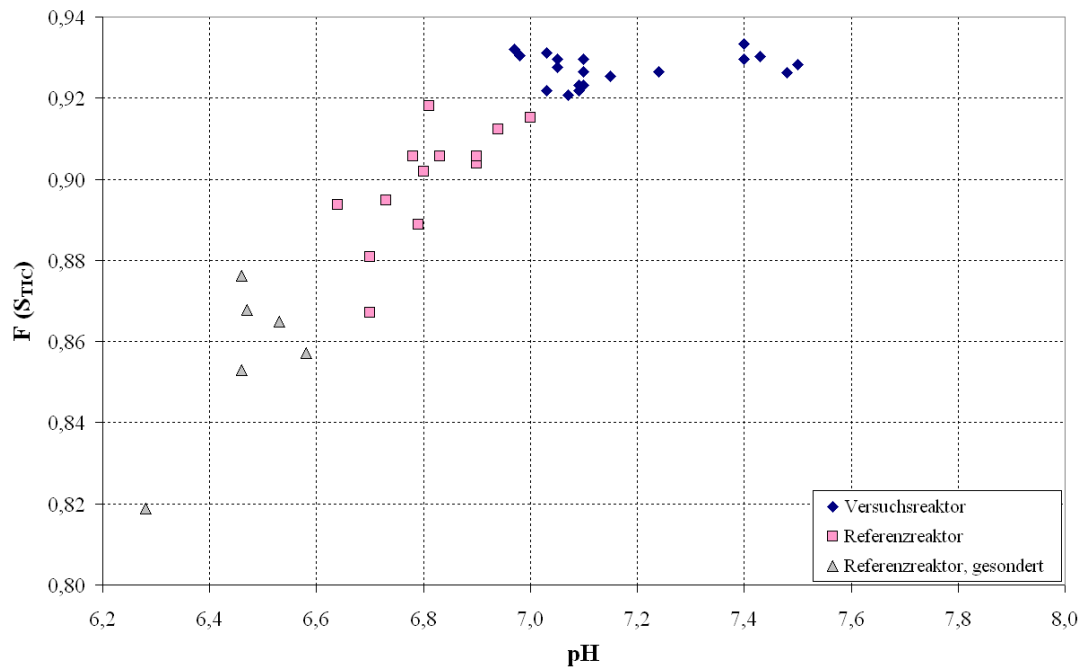


Abbildung 6.12: Ermittelte Werte für $F(S_{TIC})$ in Abhängigkeit des mittleren pH-Wertes

- Bei den niedrigen pH-Werten findet der Ammoniumabbau vermehrt durch heterotrophe Nitrifikanten statt. Dies ist dann möglich wenn ungünstige Umweltbedingungen autotrophe Mikroorganismen beeinträchtigen [Nowak, 1996]. Die spezifischen heterotrophen Umsatzraten sind dabei allerdings niedriger als die autotrophen [van Niel u. a., 1993a,b].
- Bei niedrigen Ammoniumkonzentrationen und niedrigen pH-Werten induziert sich ein effektiver Ammonium-Aufnahmemechanismus. Dieser wird verdrängt sobald sich die Randbedingungen wieder zugunsten der Nitrifikanten ändern. Tarre und Green [2004] vermuten diese Ursache als Begründung für ihre hohen gemessenen Nitrifikationsraten bei niedrigen pH-Werten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in den bekannten Ansätzen zur Beschreibung der Nitrifikation und der im Rahmen dieser Praxisversuche untersuchten pH-Einfluss die Nitrifikation in Kläranlagen, insbesondere bei niedriger Säurekapazität und niedrigem pH-Werten, nicht zufrieden stellend beschreiben lassen.

6.7.6 Mathematische Beschreibung des pH-Einflusses

Anhand des in Abschnitt 6.7.2 beschriebenen Erklärungsmodells, lässt sich der Einfluss des pH-Wertes auf die Ammoniumoxidation als Normalenfunktion in Abhängigkeit der Pufferungsintensität in der Wasserphase mit Gleichung (6.26) beschreiben. Für die Bestimmung des Zahlenwertes für die pH-Konstante K_{pH} , muss diese Gleichung nach K_{pH} aufgelöst werden. Man erhält Gleichung (6.28).

$$K_{pH} = \frac{-(pH - pH_{opt})^2}{PI \cdot \ln [F(pH, PI)]} \quad (6.28)$$

Setzt man die ermittelten Werte für $F(pH, PI)$ in Gleichung (6.28) ein, erhält man die Zahlenwerte für K_{pH} . In Abbildung 6.13 sind die Zahlenwerte für K_{pH} in Abhängigkeit des Sättigungsindex dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit kleiner werdendem Sättigungsindex der Wert für K_{pH} zunimmt. Die Werte für K_{pH} liegen, für Sättigungsindexe zwischen $+0,5$ und $-0,5$, zwischen $3,5$ und $7,6$; der arithmetrische Mittelwert beträgt $5,2$. Bei einem Sättigungsindex von $-1,0$ sollte ein Werte für K_{pH} von $9,0$ angenommen werden.

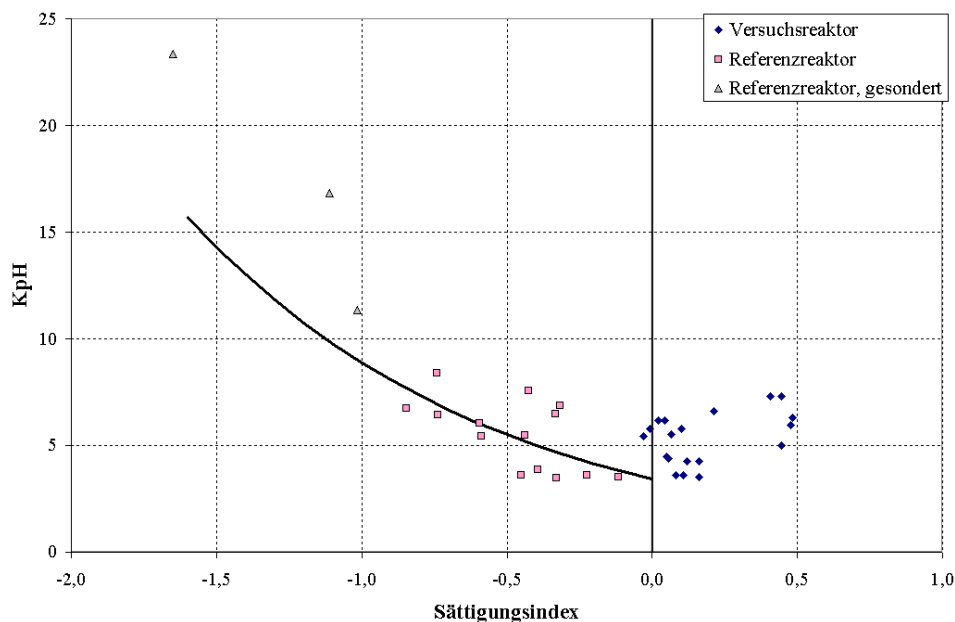


Abbildung 6.13: pH-Konstante K_{pH} in Abhängigkeit des Sättigungsindex

6.7.6.1 Vergleich und Einordnung der gefundenen Formel mit bereits Bekannten

Mit den über Gleichung (6.26) formulierten mathematischen Zusammenhängen ist die Beeinträchtigung der Nitrifikation durch *Nitrobacteriaceae* umso stärker, je geringer die Pufferungsintensität in der Wasserphase ist. Abbildung 6.14 zeigt $F(pH, PI)$ in Abhängigkeit des pH-Wertes für niedrige und für hohe Pufferungsintensitäten. Diese Erkenntnis auf die in der Literatur genannten mathematischen Beschreibungen angewandt, bedeutet nicht zwingend einen Widerspruch, da bei den Autoren keine Angaben zur Pufferungsintensität stehen. Vielmehr lassen sich mit den genannten Zusammenhängen die bestehenden Unterschiede erklären: Henze u. a. [1996, 2002] haben ihre Untersuchungen bei einer hohen und Brion [1997] bei einer niedrigen Pufferungsintensität durchgeführt. Diese Vermutung lässt sich anhand der Veröffentlichungen nicht überprüfen.

6.7.6.2 Bedeutung für die dynamische Simulation

Eine Einbindung dieser Zusammenhänge in ein simulationstechnisches Modell ist derzeit noch nicht realisierbar. Es können zwar die Veränderungen, welche die Nitrifikation in Abhängigkeit des pH-Wertes verbessert, beschrieben werden. Umgekehrt sind jedoch die Veränderungen des pH-Wertes in Folge der Stoffwechselprozesse nicht quantitativ beschreibbar.

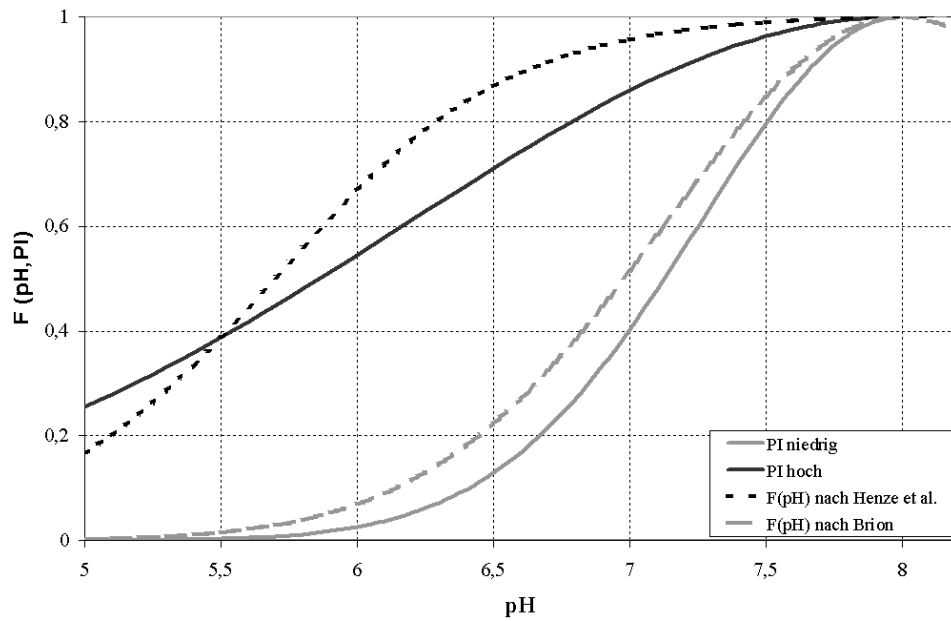


Abbildung 6.14: $F(pH, PI)$ in Abhängigkeit des pH-Wertes für niedrige und hohe Pufferungsintensitäten

Da umgekehrt die Berechnung des pH-Wertes aus den Untersuchungen zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und aus den autotrophen Stoffwechselprozessen nicht möglich ist, können die gefundenen Zusammenhänge noch nicht in ein vorhandenes kinetisches Modell, wie beispielsweise das *ASM2d*, eingebunden werden.

7 Folgerungen für die Bemessung von Belebungsanlagen

Das Wachstum autotropher Mikroorganismen ist vom pH-Wert abhängig. Der optimale pH-Wert liegt hierbei zwischen 7,5 und 8,5. Bei der Bemessung des Nitrifikationsvolumens nach dem ATV/DVWK-A 131 [2000] bzw. ATV-M 210 [1997] wird der pH-Wert nicht berücksichtigt. Es wird lediglich die Überprüfung der Einhaltung einer Mindestkonzentration an Säurekapazität von 1,5 mmol/l im Ablauf der Nachklärung empfohlen.

7.1 Bisherige Bemessung des erforderlichen Schlammalters

Maßgebliche Bemessungsgröße für Belebungsanlagen im Durchlauf- und im Aufstaubetrieb nach ATV/DVWK-A 131 [2000] und nach ATV-M 210 [1997] ist das Schlammalter t_{TS} . Dieses ist, wie Abbildung 2.5 (Seite 8) zeigt, abhängig vom angestrebten Reinigungsziel, der Temperatur und der Anlagengröße. Für Kläranlagen mit angestrebter Nitrifikation und Denitrifikation errechnet sich das erforderliche Bemessungsschlammalter ($t_{TS,Bem}$) gemäß Gleichung (7.1) [Kayser, 2001]:

$$t_{TS,Bem} = SF \cdot \frac{1,6}{\mu_{maxA15}} \cdot 1,103^{(15-T_{Bem})} \cdot \frac{1}{1 - (V_D/V_{BB})} \quad (7.1)$$

In Gleichung 7.1 bedeuten:

$t_{TS,Bem}$	erforderliches Bemessungsschlammalter in d
SF	dimensionsloser Sicherheitsfaktor
T_{Bem}	Bemessungstemperatur in °C
V_D/V_{BB}	Volumenanteil für die Denitrifikation nach ATV/DVWK-A 131 [2000, Tabelle 3]
μ_{maxA15}	maximale Wachstumsrate von <i>Nitrosomonas</i> bei 15°C ($\mu_{maxA15} = 0,47$)

Bei einem Schlammalter, das dem Kehrwert von μ_{maxA} entspricht ($t_{TS} = 1/\mu_{maxA}$), können sich Nitrifikanten gerade noch nicht anreichern. Der Faktor 1,6 soll gewährleisten, dass bei ausreichender Sauerstoffzufuhr und keinen sonstigen negativen Einflussfaktoren sich genügend Nitrifikanten im belebten Schlamm entwickeln und im System gehalten werden können.

Der Sicherheitsfaktor SF wird im ATV/DVWK-A 131 [2000] in seinem Wert für kommunale Kläranlagen nach Erfahrungswerten in Abhängigkeit der Anlagengröße (täglich zugeführte BSB_5 -Fracht) empfohlen. Abbildung 7.1 (Seite 154) stellt diese dar. Mit dem Sicherheitsfaktor

sollen folgende Einflussgrößen berücksichtigt werden:

- Schwankungen der maximalen Wachstumsrate durch bestimmte Abwasserinhaltsstoffe, kurzfristige Temperaturschwankungen oder/und pH-Verschiebungen.
- Die Höhe der mittleren Ablaufkonzentration des Ammoniums. Solange der Sicherheitsfaktor nach den empfohlenen Angaben (Abbildung 7.1) gewählt ist und keine negative Beeinflussung der maximalen Wachstumsrate der Nitrifikanten vorliegt, kann die Ablaufkonzentration im Mittel bei $1,0 \text{ mg/l } NH_4N$ gehalten werden.
- Die Auswirkungen von Schwankungen der Stickstofffrachten des Zulaufs auf die Schwankung der Ablaufkonzentration. Ist das Verhältnis der TKN-Fracht in der 2-h-Spitze zur 24-h-Durchschnittsfracht kleiner als 1,8, kann bei Anlagen mit $B_d BSB_5, ZB > 6000 \text{ Kg/d}$ der Sicherheitsfaktor auf 1,45 verringert werden.

Das Konzept des Sicherheitsfaktors SF beruht darauf, dass die genannten Einflussgrößen in einem empirischen Faktor zusammengefasst werden.

7.2 Bewertung der bisherigen Bemessung

Für die Bewertung der bisherigen Bemessungsempfehlungen des ATV/DVWK-A 131 [2000] ist es hilfreich die genannten Einflussgrößen am Sicherheitsfaktor mathematisch zu beschreiben. Gleichung 7.2 fasst diese summarisch zusammen.

$$SF = 1 + SF_\mu + SF_T + SF_{pH} + SF_{NH_4N} + SF_{TKN} \quad (7.2)$$

In Gleichung 7.2 bedeuten:

SF_μ	Anteil an SF infolge Schwankungen der maximalen Wachstumsrate
SF_T	Anteil an SF infolge kurzfristigen Temperaturschwankungen
SF_{pH}	Anteil an SF infolge pH-Verschiebungen
SF_{NH_4N}	Anteil an SF zur Sicherung der NH_4N -Ablaufkonzentration
SF_{TKN}	Anteil an SF infolge TKN-Zulaufschwankungen

Das ATV/DVWK-A 131 [2000] erwähnt, dass bei großen Anlagen wegen den ihnen zugesprochenen geringen TKN-Zulaufschwankungen, SF um 0,35 vermindert werden kann. Da eine Restsicherheit verbleiben muss, ist folglich anzunehmen, dass der Anteil an SF zur Berücksichtigung des Einflusses schwankender TKN-Zulauffrachten bei kleineren Anlagen sicherlich größer ist als 0,35. Spricht man den verbleibenden vier Einflussgrößen in Gleichung 7.2 denselben Anteil an SF zu, so wird dieser kleiner als $0,35/4 = 0,0875$ sein.

Im ATV/DVWK-A 131 [2000] wird nicht genannt, welchen quantitativen Anteil die im vergangenen Unterkapitel 7.1 genannten drei Einflussfaktoren am Wert des Sicherheitsfaktors einnehmen. Ausnahme hierbei sind die geringen TKN-Zulaufschwankungen, bei denen SF_{TKN} um 0,35 vermindert werden kann. Daraus ist folglich anzunehmen, dass der Anteil schwankender TKN-Zulauffrachten am Sicherheitsfaktor bei kleineren Anlagen größer als 0,75 ist. Weil zudem, gemäß Gleichung 7.2 drei weitere Einflüsse berücksichtigt werden müssen, ist ferner

anzunehmen, dass der Summand SF_{pH} , zur Berücksichtigung von pH-Verschiebungen, kleiner als 0,35 ist.

Im ATV/DVWK-A 131 [2000] und im ATV-M 210 [1997] sind keine Angaben zu mittleren pH-Werten und zu üblichen pH-Verschiebungen zu finden. Dies erschwert die Bewertung der Bedeutung des pH-Einflusses auf die Nitrifikation bei der Bemessung. Für die nachfolgenden Überlegungen, wurden deshalb ein üblicher Durchschnitts-pH-Wert von 7,5 und eine mögliche pH-Verschiebung bis 6,7 angenommen.

Bei einer telefonischen Befragung von Kläranlagen, die mit Kalkhydrat zudosieren ist pH 7,5 der Durchschnittswert der Regelgröße. Falls ein Abwasser keine ausreichende Pufferungsintensität aufweist, kann sein pH-Wert bis pH 6,5 absinken [Nowak und Svardal, 1989].

In Abbildung 6.14 (Seite 150) ist der Einfluss des pH-Wertes, wie er im Rahmen dieser Arbeit untersucht und beschrieben wurde, dargestellt. Danach ergibt sich bei einem pH-Wert von 7,5 und einer großen Pufferungsintensität des Abwassers eine Beeinträchtigung der Nitrifikation von 3–8%. Bei einem pH-Wert von 6,5 und einer Pufferungsintensität von 0,5 mmol/l beträgt die Beeinträchtigung der Nitrifikation gemäß Gleichung (6.27) von Seite 144 mit $K_{pH} = 5,2$ 58%.

Die Beeinträchtigung durch die Verschiebung des pH-Wertes ist größer als im vergangenen Absatz abgeschätzten Anteil SF_{pH} am gesamten Sicherheitsfaktor SF. Das bedeutet, dass der derzeit für die Bemessung von Belebungs- und SBR-Anlagen verwendete Sicherheitsfaktor, vor allem bei pufferschwachem Abwasser zu niedrig gewählt wird.

7.3 Berücksichtigung möglicher pH-Verschiebungen pufferschwacher Abwässer bei der Bemessung

Um bei pufferschwachem Abwasser pH-Verschiebungen von pH 7,5 auf pH 6,5 im Bemessungskonzept zu berücksichtigen, muss der Sicherheitsfaktor für die Ermittlung des Bemessungsschlammalters erhöht werden. Bei einer Pufferungsintensität von 0,5 mmol/l reduziert sich gemäß Gleichung (6.27) $F(pH,PI)$ infolge der Absenkung des pH-Wertes von 7,5 auf 6,5 vom Zahlenwert 0,91 auf den Zahlenwert 0,42.

Die Ursache der pH-Absenkung steht meist im Zusammenhang mit höheren Zulaufkonzentrationen an TKN und an NH_4N . Das bedeutet, dass die in Gleichung (7.2) genannten Summanden SF_{pH} , SF_{NH_4N} und SF_{TKN} sich auch meist dahingehend gegenseitig beeinflussen, so dass mit einer Erhöhung von SF_{pH} sich SF_{NH_4N} und SF_{TKN} verringern.

Für die weiteren Überlegungen wird deshalb angenommen, dass die Beeinträchtigung der Nitrifikation infolge der pH-Verschiebungen (Vergrößerung von SF_{pH}) diese zu 2/3 durch eine Verringerung von $SF_{NH_4N} + SF_{TKN}$ abgefangen wird.

Anhand dieser Ausführungen sollte für Abwasser mit einer Pufferungsintensität von 0,5 mmol/l, eine Erhöhung des Sicherheitsfaktors zur Bestimmung des erforderlichen Bemes-

sungsschlammalters um

$$\frac{F(pH = 7,5, PI = 0,5)}{F(pH = 6,5, PI = 0,5)} \cdot \left(1 - \frac{2}{3}\right) - 0,0875 = \frac{0,91}{0,42} \cdot \left(1 - \frac{2}{3}\right) - 0,0875 = 0,63$$

vorgenommen werden.

Damit ergibt sich rechnerisch bei pufferschwachem Abwasser für Anlagen mit $B_{d\ BSB_5, ZB} < 1200\text{Kg}/d$ ein Sicherheitsfaktor von 2,43. Bei Anlagen mit $B_{d\ BSB_5, ZB} > 6000\text{Kg}/d$ liegt dieser dann bei 2,08. Abbildung 7.1 zeigt den in Abhängigkeit der Anlagengröße und der Pufferungsintensität zu wählenden Sicherheitsfaktor. Zum Vergleich ist dort auch der im ATV/DVWK-A 131 [2000] empfohlene Sicherheitsfaktor abgebildet. Zwischenwerte dürfen linear interpoliert werden.

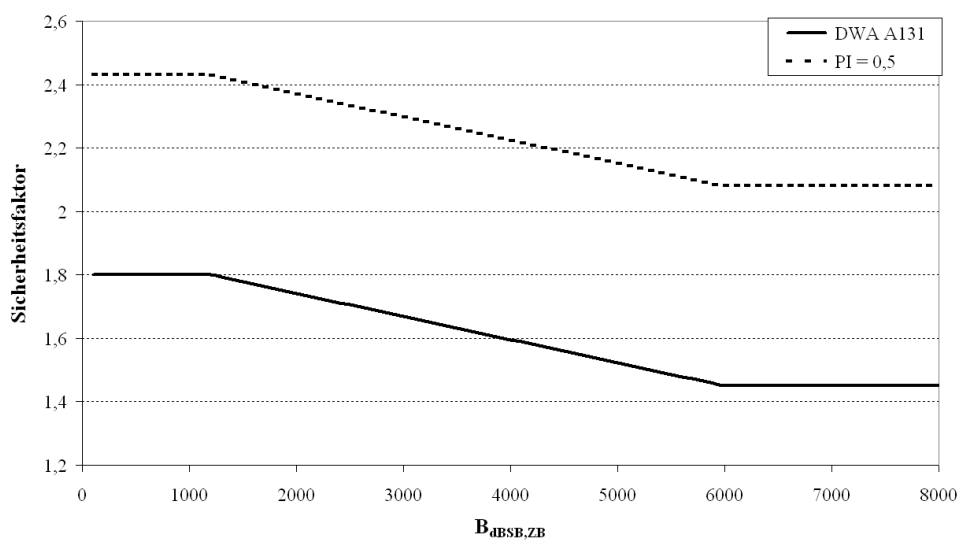


Abbildung 7.1: Sicherheitsfaktor SF in Abhängigkeit der Anlagengröße $B_{d\ BSB_5, ZB}$

7.4 Bemessungsbeispiel

Zur Verdeutlichung der modifizierten Bemessungsempfehlungen soll beispielhaft das im ATV-M 210 [1997] aufgeführte Bemessungsbeispiel aufgegriffen und die Auswirkungen der im vorangegangenen Abschnitt ausgeführten Bemessungsmodifikationen verdeutlicht werden. Allerdings soll die Anlage nicht für eine gemeinsame aerobe Schlammstabilisierung ausgelegt werden, sondern für Nitrifikation und Denitrifikation (vorgeschaltete Denitrifikation).

7.4.1 Belastung und Anforderungen

- Angeschlossene Einwohner:
8000 Ew, rein häusliches Abwasser, Trennkanalisation
- Abwasseranfall bei Trockenwetter:
 $Q_d = 1500\text{m}^3/d$; $Q_{24} = 62,5\text{m}^3/7h$; $Q_{max} = 180\text{m}^3/h$

- Frachten und Konzentrationen:

$B_{d,BSB} = 480 \text{ Kg/d}$; $B_{d,TS} = 560 \text{ Kg/d}$; $B_{d,TKN} = 88 \text{ Kg/d}$; $B_{d,P} = 16 \text{ Kg/d}$; $C_{BSB,ZB} = 320 \text{ mg/l}$ bei TW; $X_{TS,ZB} = 373 \text{ mg/l}$ bei TW; $C_{TKN,ZB} = 59 \text{ mg/l}$ bei TW; $C_{P,ZB} = 11 \text{ mg/l}$ bei TW

- Anforderungen:

$S_{anorgN,UW} = 18 \text{ mg/l}$; $C_{P,UW} = 2 \text{ mg/l}$

- Betriebswerte:

$S_{NO_3,AN} = 10 \text{ mg/l}$; $S_{NH_4N,AN} = 0 \text{ mg/l}$; $S_{orgN,AN} = 2 \text{ mg/l}$

Unter Verwendung der im ATV/DVWK-A 131 [2000] angegebenen Vorgaben beträgt das Verhältnis der im Tagesmittel zu denitrifizierenden Nitratkonzentration ($S_{NO_3,D}$) zur BSB_5 -Konzentration ($C_{BSB,ZB}$) $35/320 = 0,11$. Damit beträgt der Volumenanteil für die Denitrifikation $V_D/V_{BB} = 0,2$ [ATV/DVWK-A 131, 2000, Tabelle 3].

7.4.2 Berechnungen des erforderlichen Bemessungsschlammalters

Das erforderliche Bemessungsschlammalter $t_{TS,Bem}$ berechnet sich nach Gleichung (7.1). Dieses ist, neben der Bemessungstemperatur und dem Volumenanteil für die Denitrifikation vom Sicherheitsfaktor abhängig. Die Bemessungstemperatur beträgt 12°C [AbwV, 2004]. Gemäß Abbildung 7.1 beträgt nach bisheriger Bemessung der Sicherheitsfaktor 1,8. Mit den vorgeschlagenen Bemessungsmodifikationen beträgt der Sicherheitsfaktor 2,43 für Abwasser mit einer Pufferungsintensität von $0,5 \text{ mmol/l}$. Je nach Zahlenwert des Sicherheitsfaktors ergeben sich unterschiedliche erforderlichen Bemessungsschlammalter :

- $t_{TS,Bem} = 10,3 \text{ d}$ mit $SF = 1,8$
- $t_{TS,Bem} = 14,5 \text{ d}$ mit $SF = 2,43$

7.4.3 Berechnung der äquivalenten erforderlichen Belebtschlammmasse

Die Schlammproduktion aus der Kohlenstoffelimination $\ddot{U}S_{d,C}$ kann nach ATV/DVWK-A 131 [2000, Gleichung 5-12 bzw. Tabelle 5] berechnet werden. Sie ist unter anderem vom erforderlichen Schlammalter abhängig. Bei einem Schlammalter von 10,3 Tagen beträgt $\ddot{U}S_{d,C} = 527 \text{ Kg/d}$; bei 14,5 Tagen ist $\ddot{U}S_{d,C} = 504 \text{ Kg/d}$.

Die Überschussschlammproduktion aus der Phosphorelimination $\ddot{U}S_{d,P}$ (teilweise biologisch, zusätzlich Simultanfällung mit Eisen(III)chlorid) wird mit der Fracht 67 Kg/d analog zum Beispiel im ATV-M 210 [1997] angesetzt.

Die äquivalente erforderliche Masse an Schlamm ($M_{TS,BB}$) berechnet sich aus dem Produkt des erforderlichen Bemessungsschlammalters und der täglichen Schlammproduktion. Es gilt: $M_{TS,BB} = t_{TS,Bem} \cdot (\ddot{U}S_{d,P} + \ddot{U}S_{d,C})$. Je nach erforderlichem Bemessungsschlammalter ergeben sich eine unterschiedliche $M_{TS,BB}$:

- $M_{TS,BB} = 10,3 \text{ d} \cdot (527 + 67) \text{ Kg/d} = 6118 \text{ Kg}$ mit $SF = 1,8$

- $M_{TS, BB} = 14,5d \cdot (504 + 67) \text{ Kg/d} = 8613 \text{ Kg}$ mit $SF = 2,43$

Es ist zu erkennen, dass bei pufferschwachem Abwasser mehr Belebtschlammmasse erforderlich ist, um die gleiche Reinigungsleistung zu erbringen als bei pufferstarkem Abwasser.

7.4.4 Berechnung des Aufstaubeckenvolumens

Im Beispiel des ATV-M 210 [1997] werden 2 Aufstaubecken ($n = 2$) vorgegeben. Zudem wird für die Berechnung ein mittlerer Trockensubstanzgehalt von $TS_R = 4 \text{ g/l}$ und ein Schlammindex von $ISV = 120 \text{ ml/g}$ angenommen. Die Anzahl der Zyklen pro Tag beträgt 3 ($t_Z = 8h$). Zudem wird auch die Dauer der Prozessphasen $t_{BioP} = 0,5h$, $t_{Sed} = 1,0h$ und $t_{Ab} = 1,0h$ vorgegeben. Damit beträgt die Dauer der reaktiven Phase $t_R = 24h/3 - 1,0h - 1,0h - 0,5h = 5,5h$. Das für die biologischen Reaktionen erforderliche Reaktorvolumen der Aufstauanlage berechnet sich nach Gleichung (7.3) [ATV-M 210, 1997, Formel 14],[ATV/DVWK-A 131, 2000, Formel 5-16]:

$$V_R = \frac{(V_{BB} \cdot TS_{BB}) \cdot t_Z}{t_R \cdot n \cdot TS_R} = \frac{M_{TS, BB} \cdot t_Z}{t_R \cdot n \cdot TS_R} = \frac{8h}{5,5h \cdot 2 \cdot 4g/l} \cdot M_{TS, BB} = \frac{M_{TS, BB}}{5,5g/l} \quad (7.3)$$

Mit Gleichung (7.3) kann für die genannten zwei Fälle das erforderliche Volumen für die biologischen Prozesse berechnet werden:

- $V_{R, biol} = 6118/5,5 = 1112 \text{ m}^3$ mit $SF = 1,8$
- $V_{R, biol} = 8613/5,5 = 1566 \text{ m}^3$ mit $SF = 2,43$

7.4.5 Fazit zum Bemessungsbeispiel

Das Ergebnis des Bemessungsbeispiels besagt, dass bei einem sehr pufferschwachen Abwasser und großen möglichen pH-Verschiebungen, wie sie für das Bemessungsbeispiel vorausgesetzt wurden, ein um $\frac{1566-1112}{1112} \approx 40\%$ größeres Reaktorvolumen vorgesehen werden sollte, als nach ATV/DVWK-A 131 [2000] und ATV-M 210 [1997].

Eine teilweise Hemmung der Nitrifikation durch niedrige pH-Werte bedeutet nicht notwendigerweise eine reduzierte Nitrifikationsrate, sondern lediglich, dass der Prozess langsamer ist. Auch für Henze u. a. [2002] sollte dies bei der praktischen Gestaltung einer Kläranlage dahingehend berücksichtigt werden, dass die Anlage größer sein muss um das gleiche Behandlungsergebnis zu erreichen wie ohne Hemmung.

Wie erwähnt wurde dem Bemessungsbeispiel eine große pH-Verschiebung von 7,5 auf 6,5 bei einem sehr pufferschwachen Abwasser mit einer Pufferungsintensität von 0,5 mmol/l vorausgesetzt. Diese Rahmenbedingungen stellen auf kommunalen Kläranlagen nicht den Regelbetrieb dar, sondern sind eher Betriebsstörungen zuzuordnen. Vor diesem Hintergrund sollte daher die Erhöhung des Sicherheitsfaktors gegenüber den Empfehlungen des ATV/DVWK-A 131 [2000] kritisch gewählt.

Dennoch quantifiziert das Bemessungsbeispiel die eintretenden Konsequenzen von pH-Verschiebungen pufferschwacher Abwässer und verdeutlicht die Notwendigkeit deren Beachtung in Ergänzung zu der Bemessung nach [ATV-M 210, 1997] und [ATV/DVWK-A 131, 2000]. Für die Unterstützung des angewandten Klärwerkbetriebes ist es deshalb zwingend erforderlich, die Zahlenwerte der üblicherweise auftretender pH-Werte und Pufferungsintensitäten zu kennen.

7.5 Handlungsoptionen und Kosten

7.5.1 Handlungsoptionen

Neben dem Bau größerer Belebungsbecken können auch Maßnahmen ergriffen werden, welche die Pufferungsintensität des Abwassers anheben bzw. einer pH-Absenkung entgegenwirken. Dazu zählt beispielsweise die Zugabe von basischen Neutralisationsmitteln (Alkalien). Für eine derartige Entscheidung sollten sicherlich Aspekte der Wirtschaftlichkeit und des Betriebsaufwandes berücksichtigt werden.

Bei einer Zugabe von Alkalien steigt der Aufwand für Technik- und Arbeitszeit, was im Versagensfall zu schnellem Handeln zwingt. Dies ist besonders bei kleinen Kläranlagen mit nicht ständig anwesendem Klärwerkspersonal kritisch. Demgegenüber bietet die Zugabe von Alkalien, neben der Einstellung des pH-Wertes, zugleich die Möglichkeit, die Einhaltung des Sättigungsindex zu regeln.

Zur Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes sind Maßnahmen zu ergreifen, welche die Säurekapazität erhöhen (bsp. Zugabe von Alkalien) oder welche den Anteil von überschüssiger freier Kohlensäure mindern (bsp. CO_2 -Strippung durch intensivere Belüftung). Prinzipiell sind die Möglichkeiten, die bei der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden, auch bei der Abwasserreinigung anwendbar (vgl. Abschnitt 2.3.6.6), wobei deren technische Realisierung überprüft werden sollte.

Empfehlenswert ist jedoch kein vollständiger Ausgleich, sondern nur ein 85 bis 90-prozentiger [Kopp u. a., 2006a,b]. Ein andauernder kalkabscheidender Zustand führt zu Ablagerungen in Rohrleitungen und Pumpen. Diese sind häufig betriebsstörender und teurer zu beseitigen als die Folgen kalklösender Zustände.

7.5.2 Kosten

Für einen wirtschaftlichen Vergleich verschiedener Handlungsoptionen ist eine Kostenvergleichsrechnung, wie sie die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser [LAWA, 2005] empfiehlt, durchzuführen. Hierzu werden im Rahmen dieses Abschnittes Kostenangaben genannt, mit denen eine Kostenvergleichsrechnung möglich ist deren Genauigkeit einer Kostenschätzung nach DIN 276 [2006] entspricht.

Günthert und Reicherter [2001] geben zur Abschätzung der spezifischen Investitionskosten für ein Belebungsbecken Gleichung (7.4) an. Darin sind die Baukosten und die Kosten für die Maschinenteknik enthalten. Durch die heutige Fertigteilbauweise können gegenüber der konventionellen Ortbetonbauweise, besonders bei kleinen Becken, niedrigere Kosten angesetzt werden.

Die spezifischen Investitionskosten für Fällmittelanlagen können anhand Gleichung (7.5) abgeschätzt werden. Diese sind abhängig von der zugehörigen MSR-Technik. Bei kleineren Kläranlagen erfolgt die Dosierung teilweise ohne Regelung mit konstanten Zugabemengen. Entsprechend sind dann niedrigere Kosten anzusetzen.

$$IVK_{BB} = 5459,8 \frac{\text{Euro}}{\text{m}^3} \cdot V_{BB}^{-0,3338} \quad (7.4)$$

$$IVK_{PF} = 43421 \frac{\text{Euro}}{\text{Ew}} \cdot EW^{-0,9248} \quad (7.5)$$

In Gleichungen (7.4) und (7.5) bedeuten:

IVK_{BB}	Spezifische Investitionskosten für ein Belebungsbecken in [Euro]
IVK_{PF}	Spezifische Investitionskosten für eine Fällmittelanlage in [Euro]
V_{BB}	Große des Belebungsbeckens in [m^3]
EW	Zu reinigende Einwohnerwerte in [Ew]

Günthert und Reicherter [2001] beziehen ihre Angaben auf den korrigierten Preisindex des Jahres 1999; Umsatzsteuer und Baunebenkosten sind darin nicht enthalten. Um die Teuerung der einzelnen Gewerke für das Jahr 2009 zu berücksichtigen wurden die Gleichungen (7.4) und (7.5) entsprechend um den Faktor der Teuerung und um den Faktor 1,95583 für die Umrechnung von Euro in Deutsche Mark korrigiert. Da die Preisentwicklungen im Straßen- und Wohnungsbau seit 2000 in ähnlichem Bereich wie die bundesdeutsche Inflationsrate lagen [Vorholt und Dechent, 2007], wurde der Faktor der Teuerung mit 1,185 entsprechend den Inflationsraten der Jahre 1999 bis 2009 angenommen.

Größere Belebungsbecken bedeuten nicht zwangsläufig höhere Stromkosten für die Belüftung. Für Holtorff und Günthert [2008] sind diese nicht vom belüfteten Volumen sondern von der belüfteten Biomasse bzw. der belüfteten Schmutzstoffkonzentration beeinflusst.

Die Preise für Alkalien zur Anhebung der Säurekapazität und ihre Eigenschaften können aus Tabelle 7.1 entnommen werden. Ihre Inhalte sind aus mehreren Quellen zusammengetragen. Sie entstammen eigenen Recherchen, Befragungen von Herstellern & Lieferanten, [Teichgräber, 1988] und dem Jahreskalender 2008 des *Bundesverbandes der Deutschen Kalindustrie e. V.*. Je nach Art des Transports und Lagerung können sich Abweichungen von den Angaben ergeben. Je nach Alter der Dosiertechnik kann es sinnvoll sein, diese zu erneuern, um den Aufwand für Wartung- und Instandhaltung zu reduzieren.

Tabelle 7.1: Eigenschaften und Preise von Alkalien zur Anhebung der Säurekapazität

	Einheit	Branntkalk	Kalkhydrat	Kreide	Soda	Natronlauge	Natriumaluminat
chem. Zeichen		CaO	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	Na_2CO_3	$NaOH$	$NaAlO_2$
Molare Masse	g/mol	56	74	100	106	40	176
Dichte	Kg/m^3	3,4	2,2	2,7...2,9	2,5	1,5	1,6
Schüttdichte	Kg/m^3	0,7...1,1	0,3...0,5	0,6...0,9	0,5...0,7	flüssig	flüssig
Löslichkeit in Wasser	g/l	1,3	1,2-1,7	0,015	210-220		
Wirkstoffkonzentration	$mol HCO_3^- / Kg$	33	26	20	19	11	12
Preis Produkt	Euro/Mg	90...200	95...400	80...150	300...450	500...900	170...210
Preis pro HCO_3^- mol	Euro Cent/Mg HCO_3^-	0,3...0,6	0,4...1,5	0,4...0,8	1,6...2,4	4,5...8,2	1,4...1,8

8 Zusammenfassung

Bei der biologischen Abwasserreinigung beeinflussen sich der mikrobielle Prozess der Nitrifikation und das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure wechselseitig über den pH-Wert.

Für die Funktionsfähigkeit der biologischen Abwasserreinigungsprozesse, insbesondere die der Nitrifikation, wird die Einhaltung einer Mindestkonzentration an Säurekapazität empfohlen. Allerdings zeigen neuere Untersuchungen, dass es auch bei Einhaltung dieser Mindestkonzentration zu Störungen kommen kann, falls der Anteil an überschüssiger freier Kohlensäure entsprechend hoch und der pH-Wert niedrig ist. Für eine genaue Nachbildung dieser Zusammenhänge bedarf es dem direkten Ansatz der pH-Beeinflussung.

Motivation dieser Arbeit war es, den Einfluss des pH-Wertes auf den mikrobiellen Prozess der Nitrifikation unter Beachtung der wechselseitigen Wirkung durch das Kohlensäuresystem zu untersuchen. An einer Belebungsanlage im Aufstauverfahren wurden hierzu halbtechnische Untersuchungen mit gezielter Anhebung der Säurekapazität pufferschwachen Abwassers durchgeführt und dabei die einflussnehmenden Parameter kontinuierlich gemessen. Darüber hinaus konnten weitere Fragestellungen hinsichtlich des Betriebs und hinsichtlich relevanter Abwasserparameter geklärt werden.

8.1 Durchführung der Praxisversuche

Die Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab bestand aus zwei baugleichen Reaktoren. Sie wurden nach dem Aufstauverfahren betrieben und mit vorgeklärtem kommunalem Abwasser beschickt. Die Beschickungsstrategie, die Zykluszeiten, die Betriebssteuerung, das Schlammalter und die Sauerstoffkonzentration bei der Belüftung waren in beiden Reaktoren synchron und identisch. In einem Reaktor - dem Versuchsreaktor - wurde die Säurekapazität durch Zugabe von Kalkhydrat auf einen vorgegebenen Sollwert angehoben. Der zweite Reaktor (Referenzreaktor) wurde ohne Regelung der Säurekapazität betrieben.

Erfassung der Messwerte

Die Messungen von Nitrat- und Ammoniumstickstoff sowie der Sauerstoffkonzentration und des pH-Wertes verliefen problemlos. Auch die Bestimmung der Säure- und Basekapazität aus der filtrierten Abwasserprobe war unproblematisch. Bei der unfiltrierten Probe behinderten zuweilen Sandkörner den Magnetrührer.

Die Erfassung der Messwerte des Vergleichsschlammvolumens und des SAK254 war dagegen problematisch. Die Ursache war im Falle des Vergleichsschlammvolumens ständige Abweichungen gegenüber den Messungen nach DIN 38414-10 [1981], welche auch mit häufigen Kalibrierungen nicht behoben werden konnten. Im Falle des SAK254 war die Ursache ein unentdeckter Defekt der Steuerplatine.

Regelung der Säurekapazität

Je nach Zusammensetzung des zugeführten Abwassers (TW bzw. MW) lagen im Referenzreaktor die Konzentrationen der Säurekapazität am Zyklusende zumeist zwischen 0,9 und 2,3 mmol/l. Die Regelung der Säurekapazität im Versuchsreaktor konnte gezielt auf den vorgegebenen Sollwert (3,0 bzw. 4,0 mmol/l) geregelt werden. Abweichungen gab es nur infolge von einsetzendem Mischwasserzufluss. Die Einstellungen der SBR-Steuerung basierten nicht auf Basis gezielter Versuchseinstellungen.

Betrieb der SBR-Anlage

Beim Betrieb der SBR-Anlage wurde nicht unmittelbar mit einsetzender Belüftung Ammonium oxidiert, sondern zeitverzögert nach etwa ein bis zwei Messintervallen. Dadurch musste die Dauer der Prozessphase der Nitrifikation gegenüber der rechnerisch erforderlichen Dauer verlängert werden, damit das Ammonium vollständig oxidiert werden konnte.

Bei Abwassertemperaturen unter 12°C zeigte sich, dass mit dem Abbau von Ammoniumstickstoff auch stets die leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen umgesetzt waren. Damit eignete sich die Ammoniumstickstoffkonzentration als Leitparameter für die Einstellung der Dauer der Prozessphase Nitrifikation.

Die Leistung des Drucklufthebers für den Abzug des gereinigten Abwassers nahm mit sinkendem Wasserstand ab, was bei großem Austauschvolumen die Dekantierphase entsprechend verlängerte. Beim Einsatz von nur einem Kompressor zum Betrieb der Druckluftheber mussten zudem Sedimentations- und Dekantierphase nacheinander stattfinden.

8.2 Plausibilitätsprüfung und Regelung der Säurekapazitätsanhebung

Die Messwerte der Säure- und Basekapazität sowie des pH-Wertes stimmten während der Praxisversuche plausibel überein. Die Abweichungen betragen weniger als 0,2 pH-Einheiten.

Auf dieser Grundlage kann die Säurekapazität aus den Messwerten der Ammonium- und Nitratkonzentration berechnet werden. Hierbei musste allerdings ein Ausgleichsfaktor f_{SKV} zum Abgleich des sich stöchiometrisch ergebenden und des gemessenen Säurekapazitätsverbrauches berücksichtigt werden. Mit diesen Zusammenhängen kann die erforderliche Stoffmenge

des jeweiligen Dosiermittels zur Säurekapazitätsanhebung berechnet werden, was eine bedarfsoptimierte und annahmenunabhängige MSR-Technik ermöglicht.

8.3 Beeinflussung und Berechnung des Sättigungsindex

Der Sättigungsindex ist ein Maß für die Einhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes. Er ist eine reine Rechengröße und gibt die Abweichung des pH-Wertes vom Gleichgewichts-pH-Wert an. Negative Werte weisen auf ein System hin, dass im kalklösenden Zustand ist, positive Werte entsprechend auf ein kalkabscheidendes System.

Über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bzw. den Sättigungsindex können Schädigungen an den Flockenverbänden erkannt und beschrieben werden, selbst bei einer Säurekapazität, die höher als die empfohlene Mindestkonzentration nach ATV/DVWK-A 131 [2000] ist.

Während der Praxisversuche betrug der mittlere Sättigungsindex im Referenzreaktor -1,20. Bei einer eingestellten Säurekapazität von 3 mmol/l lag der gemittelte Sättigungsindex im Versuchsreaktor bei -0,26 und bei einer Säurekapazitätskonzentration von 4 mmol/l bei +0,13. Der negative Sättigungsindex war auf die überschüssige freie Kohlensäure zurückzuführen und nicht auf ein Unterschreiten der Mindestsäurekapazität.

Folgen eines niedrigen Sättigungsindex

Durch den dauerhaft niedrigen Sättigungsindex im Referenzreaktor sind einige Beobachtungen bzw. aufgeworfene Fragestellungen erklärbar. So waren nach dem 1,5-jährigem Versuchsbetrieb am Referenzreaktor deutliche Spuren von Betonkorrosion festgestellt worden. Seine Betonoberfläche war gegenüber dem Versuchsreaktor deutlich poröser und unregelmäßiger. Das zeigt, dass Abwasser mit niedrigem Sättigungsindex kalklösend und kalkaggressiv wirkt.

Ein Absinken des Sättigungsindex bewirkte zudem eine Vergrößerung der belebten Schlammflocken bei gleichzeitigem Erhalt des Feinstkornanteils. Dies ist vermutlich auf die Verringerung der Vernetzung durch extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) infolge des Mangels an Kalzium zurückzuführen. Durch die fehlende Vernetzung der Schlammflocken stieg der Schwebstoffgehalt in der Klarwasserphase und erhöhte so den partikulären CSB-Anteil.

Zum Schutz der Flockenverbände und zum Schutz der Klärbauwerke sollten daher Maßnahmen ergriffen werden, die zur Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes führen. Dazu gehören alle Maßnahmen, welche die Säurekapazität erhöhen (bsp. Zugabe von Kalkhydrat) oder überschüssige freie Kohlensäure entfernen (bsp. Strippung durch intensivere Belüftung). Angestrebt werden sollte ein zu 85 bis 90% ausgeglichenes Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht um die Gefahr von Kalkablagerungen zu vermeiden.

Anzeichen und Berechnung des Sättigungsindex

Anzeichen für einen niedrigen Sättigungsindex ist unter anderem durch einen Anstieg der abfiltrierbaren Stoffe im Kläranlagenablauf oder durch die Überlagerung von der Abwassertemperatur und des Schlammindezes erkennbar. Ein weitgehend paralleler Verlauf beider Parameter (Temperatur und Schlammindez) kündigt einen negativen Sättigungsindex an.

Die exakte Berechnung des Sättigungsindex erfolgt nach DIN 38404-10 [1995] und ist für die praktische Anwendung im Klärbetrieb abschreckend. Für die Berechnung des Sättigungsindex wurde eine einfache Möglichkeit beschrieben, welche lediglich die Bestimmung der Abwassertemperatur, der elektrischen Leitfähigkeit, der Säurekapazität und des pH-Werts erfordert. Eine zusätzliche Messung der Kalziumionenkonzentration ist empfehlenswert, jedoch nicht unbedingt notwendig.

Bei einer Abwassertemperatur zwischen 5°C und 25°C und einer elektrischen Leitfähigkeit zwischen $0,3 \frac{mS}{cm}$ und $1,5 \frac{mS}{cm}$ kann näherungsweise für die Berechnung des Sättigungsindex Gleichung 8.1 verwendet werden.

$$SI = pH_G - pH_{gem} = 1,8831 + 0,271 \cdot \chi_{25} - 0,0178 \cdot T - \lg [c(Ca^{2+}) \cdot SK] - pH_{gem} \quad (8.1)$$

Falls die Kalziumionenkonzentration nicht bestimmt wurde, gilt näherungsweise $c(Ca^{2+}) = SK/2$. Gleichung 8.1 vereinfacht sich damit zu Gleichung 8.2.

$$SI = pH_G - pH_{gem} = 2,184 + 0,271 \cdot \chi_{25} - 0,0178 \cdot T - 2 \cdot \lg[SK] - pH_{gem} \quad (8.2)$$

8.4 Auswirkungen der Säurekapazitätsanhebung

Die Anhebung der Säurekapazität bewirkte eine Anhebung des pH-Wertes um durchschnittlich 0,3 bis 0,5 pH-Wert-Einheiten, eine höhere Geschwindigkeit bei der Ammoniumoxidation, eine Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes sowie eine geringfügige Reduzierung der Restkonzentration an CSB im Ablauf.

Die Umsatzgeschwindigkeit durch die Säurekapazitätsanhebung war während der Praxisversuche bis zu 30% höher und auf die verbesserten Milieubedingungen zurückzuführen. Dabei war der Anhebung des pH-Wertes ein Anteil zwischen 83% und 96% zuzuschreiben. Dieser bewirkte eine Verbesserung der wirksamen Enzymreaktion. Der Erhöhung des Gehalts an anorganischem Kohlenstoff würde erst bei niedrigeren C/N-Verhältnissen als diejenigen während der Praxisversuche bedeutsam werden.

8.5 Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation (Kinetische Beschreibung)

Die in der Literatur genannten Formulierungen für den Einfluss des pH-Wertes waren zur Beschreibung der Zusammenhänge im Rahmen dieser Arbeit nicht nutzbar. Insbesondere bei stark schwankenden pH-Werten ließ sich die Nitrifikationskinetik im Rahmen der Praxisversuche genauer mit Gleichung (8.3) darstellen, die von der Pufferungsintensität des Abwassers abhängt. Die Beeinträchtigung der Umsatzgeschwindigkeit der Nitrifikation infolge des pH-Wertes ist demnach umso stärker, je geringer der pH-Wert und je geringer die Pufferungsintensität in der Wasserphase ist.

$$F(pH, PI) = e^{-\frac{(pH - pH_{opt})^2}{K_{pH} \cdot PI}} \quad (8.3)$$

$F(pH, PI)$ ist neben dem optimalen pH-Wert für Nitrifikanten auch von der Konstanten K_{pH} abhängig, die wiederum vom Sättigungsindex abhängt. Bei einem Sättigungsindex zwischen $+0,5$ und $-0,5$ beträgt $K_{pH} = 5,2$. Bei einem Sättigungsindex von $-1,0$ sollte für K_{pH} $9,0$ angenommen werden.

8.6 Empfehlungen für die Bemessung von Belebungsanlagen

Trotz Einhaltung der vom ATV/DVWK-A 131 [2000] empfohlenen Mindestkonzentration an Säurekapazität zeigten sich während der Praxisversuche die beschriebenen Beeinträchtigungen bei der Nitrifikation bzw. Flockenstruktur. Hauptursache hierfür war ein niedrigerer pH-Wert und ein niedrigerer Sättigungsindex infolge überschüssiger freier Kohlensäure. Das zeigt, dass beides bei der Bemessung von Belebungsanlagen berücksichtigt werden sollte.

Um ein Anlösen der Flockenverbände und ein Abtrieb von Mikroorganismen zu verhindern, sollte anstelle der Mindestsäurekapazität ein Mindestsättigungswert eingehalten werden. Dieser sollte größer als $-0,5$ sein.

Eine mögliche pH-Absenkung und die damit einhergehende Beeinträchtigung der Nitrifikation kann durch eine entsprechende Erhöhung des dimensionslosen Sicherheitsfaktors bei der Berechnung des erforderlichen Bemessungsschlammalters berücksichtigt werden. Der Grad dieser Erhöhung ist von der Pufferungsintensität abhängig. Selbst bei niedrigster Pufferungsintensität sind Sicherheitsfaktoren größer $2,4$ sinnlos. Hier sollten lieber Maßnahmen ergriffen werden, die ein Absinken des pH-Wertes verhindern, wie beispielsweise die Zugabe von Alkalien.

8.7 Nutzen der Arbeit

Die gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit sind besonders für Belebungsanlagen mit biologischer Abwasserreinigung interessant, bei denen es zu Absenkungen des pH-Wertes oder des Sättigungsindex kommen kann. Das sind Anlagen deren Abwässer naturgegeben pufferschwach sind, wie es bei Grund- oder Oberflächenwasser im Urgestein oder bei Dünenwasser an

Küsten vorkommt. Betroffen davon sind auch Anlagen bei denen es infolge verschiedener Maßnahmen zur Betriebsoptimierung zu einer Anreicherung von überschüssiger freier Kohlensäure kommen kann oder bei denen es infolge eines niedrigen C/N-Verhältnisses bei der Nitrifikation zu einer hohen Säureproduktion kommen kann.

8.8 Ausblick

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit die hohen Ammoniumoxidationsraten bei niedrigen pH-Werten in Abhängigkeit der Konzentration an überschüssiger freier Kohlensäure bestimmt wurden, konnte die von Tarre und Green [2004] vermutete Ursache, dass sich im Milieu niedriger pH-Werte und gleichzeitig niedriger Ammoniumkonzentration ein effektiver Ammoniumaufnahmemechanismus etabliert, nicht widerlegt werden. Ebenso wäre es denkbar, dass hierbei vermehrt heterotrophe Organismen nitrifizieren. Insofern wäre eine gezielte Untersuchung nach den dafür verantwortlichen Mechanismen wünschenswert.

Vor diesem Hintergrund stellt sich erneut die Frage nach der Ernährungsweise von Nitrifikanten. Bei den Auswertungen war der Ansatz von Hydrogenkarbonat für den autotrophen Stoffwechsel nicht zutreffend. Wahrscheinlicher ist es, hierfür die Konzentration des gesamten anorganischen Kohlenstoffes anzusetzen, wie es auch [Wett und Rauch, 2003] vorschlagen.

Für eine Berücksichtigung des pH-Wertes bei der dynamischen Simulation müssen die Zusammenhänge für die Beeinflussung bzw. Veränderung des pH-Wertes durch die Prozesse bei der Abwasserreinigung beschrieben werden. Dies ist nach heutigem Wissensstand allerdings noch nicht realisierbar.

Abkürzungs- und Indexverzeichnis

Abkürzung	Einheit	Beschreibung
AFS	mg/l	Abfiltrierbare Stoffe
b_A	$1/d$	Zerfallsrate autotropher Mikroorganismen
b_H	$1/d$	Zerfallsrate heterotropher Mikroorganismen
b_X	$1/d$	Geschwindigkeitskonstante des Abbaus der Biomasse
BK	$mmol/l$	Basekapazität des Abwassers
BSB_5	mg/l	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
B_{TS}		Schlammbelastung
CO_2		Kohlenstoffdioxid
$CO_{2,f}$	$mmol/l$	überschüssige freie Kohlensäure
CO_3^{2-}		Karbonation
CSB	mg/l	Chemischer Sauerstoffbedarf
$c(XYZ)$	mol/m^3	Konzentration eines Stoffes XYZ
C_{XYZ}	mg/l	Konzentration eines Stoffes XYZ aus einer homogenisier- ten Probe ($C_{XYZ} = S_{XYZ} + X_{XYZ}$)
EM	mol	Ersatzmenge
Ew		Einwohnerwert
F	C/mol	Faradaykonstante
f_{ae}	%	aerober, belüfteter Teil des Reaktors
F_{pH}		Einflussfaktor des pH-Wertes
f_{SKV}		Ausgleichsfaktor zum Säurekapazitätsverbrauch
f_u		Umrechnungsfaktor der Ionenstärke aus der elektrischen Leitfähigkeit
$F_T(b_A)$		Funktion zur Beschreibung der Zerfallsrate
F(pH)		Funktion zur Beschreibung des pH-Einflusses
F(pH,PI)		Funktion zur Beschreibung des pH-Einflusses in Abhän- gigkeit der Pufferungsintensität
$F(S_{PO_4})$		Funktion zur Berücksichtigung des Orthophosphats
$F_T(S_{NH})$		Funktion zur Beschreibung der Substratkonzentration
$F(S_O)$		Funktion zur Berücksichtigung der Sauerstoffkonzentra- tion
$F(S_{TIC})$		Funktion zur Berücksichtigung des Einflusses des anorga- nischen Kohlenstoffs
$F_T(\mu_{maxA})$		Funktion zur Beschreibung der maximalen Wachstums- rate
GV	% (10g/Kg)	Glühverlust
H_3O^+		Hydroniumion
H_2CO_3		Kohlensäure bzw. Kohlenstoffsäure
HCO_3^-		Hydrogenkarbonation (auch als Bikarbonation bezeich- net)
I	mol/l	Ionenstärke des Wassers
i	g/g	Spezifischer Sauerstoffbedarf

Abkürzung	Einheit	Beschreibung
i_{NB}	$g\ N/g\ CSB$	Stickstoff, der in der autotrophen Biomasse eingelagert ist
ISV	ml/g	Schlammindex
$K_{B\ 8,2}$	$mmol/l$	Basekapazität des Wassers bis pH 8,2
K_h	$mol/(l \cdot hPa)$	Henry-Konstante
K_{Ih}	mg/l	Saturationskonstante für die kompetitive Hemmung
K_M	mg/l	MICHAELIS-Konstante
K_{pH}		Konstante für den pH-Einfluss
K_S	mg/l	Saturations- oder Halbwertskonstante. Sie entspricht jener Substratkonzentration, wenn $R_S = 0,5k$ ist.
$K_{S\ 4,3}$	$mmol/l$	Säurekapazität des Wassers bis pH 4,3
KH_T	$mmol/l$	Karbonathärte des Trinkwassers
$lg(f_1)$		Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes des Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen
$lg(K)$		Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten bei der Temperatur T und einer Ionenstärke von $0\ mol/l$
m		m-Wert
M	g/mol	Molare Masse
M_{TS}	Kg	Trockenmasse des belebten Schlammes
m_Z		Anzahl der Zyklen pro Tag
mTS	g/l	Mineralischer Fraktion des Trockensubstanzen
n	mol	Stoffmenge
N_{anorg}	mg/l	anorganischer Stickstoff ($= NH_4N + NO_3N + NO_2N$)
N_{ges}	mg/l	Gesamtstickstoff ($= TKN + NO_3N$)
NH_4N	mg/l	Ammoniumstickstoff (der im Ammoniumion gebundener Stickstoffanteil)
NO_2N	mg/l	Nitritstickstoff (der im Nitrition gebundener Stickstoffanteil)
NO_3N	mg/l	Nitratstickstoff (der im Nitration gebundener Stickstoffanteil)
N_{org}	mg/l	organischer Stickstoff ($= N_{ges} - NH_4N - NO_3N - NO_2N$)
oTS	g/l	Organische Fraktion des Trockensubstanzen
OVN_{max}	$mg/(l \cdot h)$	Stickstoffmaximalatmung
p		p-Wert
pH_G		Gleichgewichts-pH-Wert
PI	$mmol/l$	Pufferungsintensität
pK_{CO_2}		Dissoziationskonstante von Kohlenstoffdioxid
$Q_{\ddot{U}S}$	m^3/h	Leistung des Überschussschlammabzugseinrichtung
r_{nit}	mg/l	Gesamte Atmungsrate abzüglich der endogenen Atmungsrate
r_X	$mg/(l \cdot d)$	Zunahme der Biomasse der Organismen pro Zeitpunkt
S	mg/l	Konzentration eines wachstumsbegrenzenden Substrats
SAK254	$1/m$	Spektraler Adsorptionskoeffizient bei 254 nm
SBR		Sequencing Batch Reactor oder Schubweise beschickter Reaktor
S_I	mg/l	Modellfraktion des gelösten, inerten CSB
S_{Ih}	mg/l	Konzentration eines Inhibitors (kompetitiver Hemmstoff)
S_{ND}	mg/l	gelöster, abbaubarer organischer Stickstoff

Abkürzung	Einheit	Beschreibung
S_{NH}	mg/l	Ammonium- und Ammoniakstickstoff ($= S_{NH_4N} + S_{NH_3N}$)
S_{NO}	mg/l	Nitrat- und Nitritstickstoff ($= S_{NO_3N} + S_{NO_2N}$)
S_O	mg/l	gelöster, molekularer Sauerstoff
S_S	mg/l	Modellfraktion des leicht abbaubaren CSB
S_{XYZ}	mg/l	Konzentration eines gelösten Stoffes XYZ aus der filtrierten Probe
SKV	$mmol/l$	Säurekapazitätsverbrauch
SI		Sättigungsindex
SK	$mmol/l$	Säurekapazität des Abwassers
Sz^2		Summe der Ladungsquadrate der an der Reaktion beteiligten Spezies
t	s, h, d	Dauer bzw. Zeit
t_{Dek}	min, h	Dauer der Prozessphase <i>Dekantieren</i>
t_{DP}	min	Laufzeit der Dosierpumpe
t_h	d	Hydraulische Aufenthaltszeit
t_N	min, h	Dauer der Prozessphase <i>Nitrifikation</i>
T	$^{\circ}C$	Temperatur
TS	g/l	Trockensubstanz
t_{Sed}	min, h	Dauer der Prozessphase <i>Sedimentation</i>
t_{TS}	d	Schlammalter
t_Z	min, h	Zyklusdauer
TKN	mg/l	Total Kjeldahl Nitrogen ($= NH_4N + N_{org}$)
$t_{\ddot{U}S}$	h	Dauer des Überschussschlammabzuges
$\ddot{U}S$		Überschussschlamm
V_R	m^3	Volumen des Reaktors
v_S	m/h	Sinkgeschwindigkeit
V_{SV30}	ml/l	Vergleichschlammvolumen nach 30 Minuten Absetzzeit in einem Einliterstandzylinder
$x_{Gas\ i}$		Stoffmengenanteil des i -ten Gases
X	mg/l	Aktive Biomasse
X_A	mg/l	Aktive autotrophe Biomasse
X_H	mg/l	Aktive heterotrophe Biomasse
X_{ND}	mg/l	Partikulärer, organischer Stickstoff
X_I	mg/l	Modellfraktion des partikulären, inerten CSB
X_S	mg/l	Modellfraktion des schwer, abbaubaren CSB
X_{XYZ}	mg/l	Konzentration eines partikulären Stoffes XYZ
Y_A	$gCSB/gCSB$	Ertragskoeffizient autotropher Mikroorganismen
Y_H	$gCSB/gCSB$	Ertragskoeffizient heterotropher Mikroorganismen
z_e		Äquivalenzzahl (Anzahl der übertragenen Elektronen)
μ	$1/d$	Spezifische Wachstumsrate
μ_{NH}	$1/d$	Spezifische Wachstumsrate von <i>Nitrosomonas</i>
$\mu_{max,A}$	$1/d$	Maximale Wachstumsrate autotropher Mikroorganismen
$\mu_{max,H}$	$1/d$	Maximale Wachstumsrate heterotropher Mikroorganismen
ΔV	m^3	Austauschvolumen
Θ_X	d	Schlammverweilzeit
$\rho_{Gas\ i}$	hPa	Partialdruck des i -ten Gases im Gasgemisch
χ_{25}	mS/m	Elektrische Leitfähigkeit des Wassers bei $25^{\circ}C$

Index	Beschreibung
A	autotroph
AN	Ablauf Nachklärung
anorg	anorganisch
<i>K</i>	Kelvin
B	Bezugstemperatur 298,15 K (25°C)
d	täglich
Dek	während der Dekantierphase
H	heterotroph
I	inert
NA	Beginn der Prozessphase <i>Nitrifikation</i>
NE	Ende der Prozessphase <i>Nitrifikation</i>
org	organisch
RR	Referenzreaktor
Sed	während der Sedimentationsphase
TIC	anorganischer Kohlenstoff
ÜS	Überschussschlamm
VR	Versuchsreaktor
ZB	Zulauf Biologie

Literaturverzeichnis

- [AbwV 2004] ABwV: *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung)*. Neufassung vom 17. Juni 2004 mit Gültigkeit ab dem 1. Januar 2005 2004
- [Alex und Jumar 2004] ALEX, J. ; JUMAR, U.: Flexible Steuerung von SBR-Anlagen. In: *Planung und Betrieb von SBR-Anlagen*. Rostock, 6. April 2004 2004, S. 75–86
- [Anthonisen 1974] ANTHONISEN, A.C.: The effect of the free ammonia and free nitrous acid on the nitrification process / Cornell University. Ithaca, New York, 1974. – Phd Thesis
- [Anthonisen u. a. 1976] ANTHONISEN, A.C. ; LOEHR, R.C. ; PRAKASAM, T.B.S. ; SRINATH, E.G.: Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. In: *Journal Water Pollution Control Federation* 48 (1976), Nr. 5, S. 835–852
- [Artan u. a. 2001] ARTAN, N. ; WILDERER, P. ; ORHON, D. ; MORGENROTH, E. ; ÖZGÜR, N.: The mechanism and design of sequencing batch reactor systems for nutrient removal - the state of the art. In: *Water Science & Technology* 43 (2001), Nr. 3, S. 53–60
- [ATV 1975] ATV (Hrsg.): *Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik*. Bd. Band II. 2. Berlin, München, Düsseldorf : Verlag Ernst & Sohn, 1975. – ISBN 3-433-00667-9
- [ATV-M 168 1998] ATV-M 168: *Korrosion von Abwasseranlagen*. Merkblatt 168 der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. (ATV) 1998
- [ATV-M 210 1997] ATV-M 210: *Belebungsanlagen mit Aufstaubetrieb*. Merkblatt 210 der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. (ATV) 1997
- [ATV/DVWK-A 131 2000] ATV/DVWK-A 131: *Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen*. Arbeitsblatt 131 der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. und des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. 2000
- [Bailey und Ollis 1977] BAILEY, J.E. ; OLLIS, D.F.: *Biochemical Engineering Fundamentals*. New York : McGraw Hill Book Company, 1977
- [Baldauf 1993] BALDAUF, G.: *Das Kalk-Kohlensäuregleichgewichtssystem - Grundlage zur Lösung praktischer Probleme*. S. 215–245. In: DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E.V. (Hrsg.): *Wasserchemie für Ingenieure Band 5*. München Wien : R. Oldenbourg Verlag, 1993. – ISBN 3-486-26307-2
- [Barjenbruch und Wriege 2004] BARJENBRUCH, M. ; WRIEGE, A.: Reinigungsleistung von SBR-Anlagen im Vergleich. In: *Planung und Betrieb von SBR-Anlagen*. Rostock, 6. April 2004 2004, S. 37–57
- [Bayer u. a. 1992] BAYER, E. ; KAMPEN, R. ; MORITZ, H.: Betonbauwerke in Abwasseranlagen. Beton Verlag GmbH, 1992 (Schriftenreihe der Bauberatung Zement)
- [Beefink u. a. 1990] BEEFTINK, H.H. ; VAN DER HEIJDEN, R.T.J.M. ; HEIJNEN, J.J.: Maintenance requirements: Energy supply from simultaneous respiration and substrate competition. In: *FEMS Microbiol. Ecol.* (1990), Nr. 73, S. 203–209

- [Benefield und Randall 1980] BENEFIELD, L. ; RANDALL, C.: *Biological Process Design for Wastewater Treatment*. New York : Prentice-Hall Incorporation, 1980
- [Bergeron 1978] BERGERON, P.: Untersuchungen zur Kinetik der Nitrifikation / Karlsruher Berichte zur Ingenieurbiologie. Technische Universität Karlsruhe, 1978 (Heft 12). – Forschungsbericht
- [Bever u. a. 1993] BEVER, J. ; STEIN, A. ; TEICHMANN, H.: *Weitergehende Abwasserreinigung*. 2. Auflage. München Wien : Oldenbourg Industrieverlag GmbH, 1993
- [Bever u. a. 2002] BEVER, J. ; STEIN, A. ; TEICHMANN, H.: *Weitergehende Abwasserreinigung*. 4. Auflage. München Wien : Oldenbourg Industrieverlag GmbH, 2002. – ISBN 3-486-26527-X
- [Böhm 2006] BÖHM, B.: Prozesswassermanagement und -behandlung auf kommunalen Kläranlagen. In: *Kommunale Abwasserbehandlung*. Kassel, 11.-13. Oktober 2006, S. 15ff
- [Böhm 2009] BÖHM, B.: Prozesswasserbehandlung. In: BARTZ, W.J. (Hrsg.) ; WIPPLER, E. (Hrsg.): *Kommunale Kläranlagen*. Renningen : expert verlag, 2009, S. 126–143
- [Blumberg 2006] BLUMBERG, M.: Durchführbarkeitsstudie zur dezentralen Abwasserentsorgung in der Ortschaft Walchensee der Gemeinde Kochel am See. Bovenden, 2006. – Erläuterungsbericht im Auftrag der Gemeinde Kochel am See sowie des Vereins Dezentrales Abwasserkonzept Walchensee e.V.
- [Blume 2004] BLUME, R.: *Bildungsserver für Chemie - Kurze Fragen kurze Antworten - Frage 906*. URL: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/fragen/kf-ka-150.htm>. (Abruf am 22.08.2007) 2004
- [Bock 1988] BOCK, E.: Nitrifikation. In: RHEINHEIMER, G. (Hrsg.) ; HEGEMANN, W. (Hrsg.) ; RAFF, J. (Hrsg.) ; SEKOULOV, I. (Hrsg.): *Stickstoffkreislauf im Wasser (I)*. München Wien : Oldenbourg Verlag, 1988, Kap. 2.3, S. 24–37
- [Bock u. a. 1990] BOCK, E. ; KOOPS, H.-P. ; MÖLLER, U.C. ; RUDERT, M.: A new facultatively nitrite oxidizing bacterium, *Nitrobacter vulgaris* sp.nov. In: *Arch. Microbiol.* (1990), Nr. 153, S. 105–110
- [Bock und Stüven 1994] BOCK, E. ; STÜVEN, R.: Aerobe Deammonifikation - ein neues Verfahren zur Stickstoffentfernung. 1994, S. 39–46
- [Boller 1980] BOLLER, M.: Flockungsfiltration zur Reinigung von Abwasser - Verfahrenstechnische Optimierung zur Elimination von Phosphor und suspendierten Stoffen / ETH. Zürich, 1980. – Dissertation
- [Boon und Laudelout 1962] BOON, B. ; LAUDELOUT, H.: Kinetics of nitrite oxidation by *Nitrobacter winogradskyi*. In: *Biochem. Journal* (1962), Nr. 85, S. 440–447
- [Bornemann u. a. 1998] BORNEMANN, C. ; LONDONG, J. ; FREUND, M. ; NOWAK, O. ; OTTERPOHL, R. ; ROLFS, T.: Hinweise zur dynamischen Simulation von Belebungsanlagen mit dem Belebtschlammmodell Nr.1 der IAWQ. In: *Korrespondenz Abwasser* 45.Jahrgang (1998), Nr. 03, S. 455–462
- [Bracklow und Barjenbruch 2008] BRACKLOW, U. ; BARJENBRUCH, M.: Wissenschaftliche Studie zu Umsatzleistung der biologischen Stufe auf dem KW Potsdam / TU Berlin FG Siedlungswasserwirtschaft. Berlin, 2008. – Forschungsbericht
- [Braha und Groza 2006] BRAHA, A. ; GROZA, G.: *Moderne Abwassertechnik - Erhebung,*

- Modellabsicherung, Scale-Up, Planung*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2006. – ISBN 3-527-31270-6
- [Brion 1997] BRION, N.: Etude du processus de nitrification à l'échelle de grands réseaux hydrographiques anthropisés / Groupe de Micobiologie des Milieux Aquatiques. Université Libre de Bruxelles, 1997. – Thèse européenne
- [Buchanan 1917a] BUCHANAN, R.E.: Studies in the nomenclature and classification of the bacteria - The families of the Eubacteriales. In: *Journal of Bacteriology* (1917), Nr. 2, S. 347–350
- [Buchanan 1917b] BUCHANAN, R.E.: Studies in the nomenclature and classification of the bacteria - The primary subdivisions of Schizomycetes. In: *Journal of Bacteriology* (1917), Nr. 2, S. 155–162
- [Buchanan 1918] BUCHANAN, R.E.: Studies in the nomenclature and classification of the bacteria - Subdivisions and genera of the Spirillaceae and Nitrobacteriaceae. In: *Journal of Bacteriology* (1918), Nr. 3, S. 175–181
- [Carozzi und Schreff 2005] CAROZZI, A. ; SCHREFF, D.: SBR-Verfahren zur Industrieabwasserbehandlung. In: *Behandlung von Industrie- und Gewerbeabwasser*. Kassel, 9.-11. März 2005, S. 5ff
- [Chudoba u. a. 1991] CHUDOBA, J. ; DOHÁNYOS, M. ; WANNER, J.: *Biologické cistení odpadních vod Nakladatelství*. Prag : Technické literatury, 1991. – ISBN 80-03-00611-2
- [Dalton 1808] DALTON, J.: *New system of chemical philosophy*. London : R. Bickerstaff, 1808
- [DIN 19226-1 1994] DIN 19226-1: *Leittechnik, Regelungstechnik und Steuerungstechnik, Allgemeine Grundbegriffe*. Deutsche Norm 1994
- [DIN 276 2006] DIN 276: *Kosten im Bauwesen*. Deutsches Institut für Normung e. V. 2006
- [DIN 38404-10 1995] DIN 38404-10: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen - Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) - Teil 10: Calcitsättigung eines Wassers (H10)*. Deutsche Norm, erarbeitet vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN 1995. – ICS 13.060.40
- [DIN 38404-3 2005] DIN 38404-3: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen - Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C3)*. Deutsche Norm, erarbeitet vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN 2005. – ICS 13.060.60
- [DIN 38409-2 1987] DIN 38409-2: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 2: Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H2)*. Deutsche Norm, erarbeitet vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN 1987
- [DIN 38409-7 2004] DIN 38409-7: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H7)*. Deutsche Norm, erarbeitet vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN 2004. – ICS 13.060.50
- [DIN 38414-10 1981] DIN 38414-10: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 10: Bestimmung*

- des Schlammvolumenanteils und des Schlammindex (S10)*. Deutsche Norm, erarbeitet vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN 1981
- [DIN 66165 1987] DIN 66165: *Partikelgrößenanalyse; Siebanalyse; Grundlagen*. 1987
- [DIN EN 1085 2007] DIN EN 1085: *Abwasserbehandlung - Wörterbuch*. Deutsches Institut für Normung e. V. 2007
- [DIN/ISO 13320-1 1999] DIN/ISO 13320-1: *Partikelgrößenanalyse - Laserbeugungsverfahren - Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. ISO-Norm 1999
- [Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG 2003a] DR. BRUNO LANGE GMBH & CO. KG: FILTRAX / DOC 023.00.03045. Düsseldorf, 2003. – Bedienungsanleitung
- [Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG 2003b] DR. BRUNO LANGE GMBH & CO. KG: VOLITAX - Schlammvolumen-/SV-Index-Messung / DOC023.00.03108. Düsseldorf, 2003. – Bedienungsanleitung
- [Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG 2003c] DR. BRUNO LANGE GMBH & CO. KG: VOLITAX - Schlammvolumen-/SV-Index-Messung / DOC023.00.03108. Düsseldorf, 2003. – Bedienungsanleitung
- [Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG 2004] DR. BRUNO LANGE GMBH & CO. KG: AMTAX compact / DOC023.72.03101. Düsseldorf, 2004. – Bedienungsanleitung
- [Drozd 1976] DROZD, J.W.: Energy coupling and respiration in *Nitrosomonas europaea*. In: *Arch. Microbiol.* 110 (1976), S. 257–262
- [Dupont und Sinkjaer 1994] DUPONT, R. ; SINKJAER, O.: Optimisation of wastewater treatment plants by means of computer models. In: *Water Science & Technologie* 30 (1994), Nr. 4, S. 181–190
- [DVGW W214 2005] DVGW W214: *Entsäuerung von Wasser*. Arbeitsblatt W 214 der Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) 2005
- [DWA-FA KA 5 2005] DWA-FA KA 5: *Absetzvorgänge und Klarwasserabzug im SBR - Arbeitsbericht des Fachausschuss KA-5 „Absetzverfahren“*. 2005
- [DWA-M 211 2008] DWA-M 211: *Schutz und Instandsetzung von Betonbauwerken in kommunalen Kläranlagen*. Merkblatt DWA-M 211 der Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. 2008
- [Eikelboom und van Buijsen 1999] EIKELBOOM, D.H. ; BUIJSEN, H.J.J. van: *Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung*. 4. München : F. Hirthammer Verlag, 1999. – ISBN 3-88721-013-1
- [Einsele u. a. 1993] EINSELE, A. ; FINN, R.K. ; SAMHABER, W.: *Mikrobiologische und biochemische Verfahrenstechnik*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 1993. – ISBN 3-527-26117-6
- [Eisner u. a. 1992] EISNER, W. ; FLADT, R. ; GIETZ, P. ; JUSTUS, A. ; LAITENBERGER, K. ; SCHIERLE, W.: *elemente Chemie I*. 1.Auflage. Stuttgart : Ernst Klett Verlag, 1992. – ISBN 3-12-759400-3
- [Ekama u. a. 1986] EKAMA, G.A. ; DOLD, P.L. ; MARAIS, G.v.R.: Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. In: *Water Science & Technology* 18 (1986), S. 91–114
- [Engel und Alexander 1958] ENGEL, M.S. ; ALEXANDER, M.: Growth and autotrophic metabolism of *Nitrosomonas europaea*. In: *Journal Bacteriology* (1958), Nr. 76, S. 217–222

- [Flemming und Wingender 2001] FLEMMING, H.-C. ; WINGENDER, J.: Biofilme - die bevorzugte Lebensform der Bakterien. In: *Biologie unserer Zeit* 31 (2001), Nr. 3, S. 169–180
- [Flemming und Wingender 2002] FLEMMING, H.C. ; WINGENDER, J.: Was Biofilme zusammenhält. In: *Chemie unserer Zeit* (2002), Nr. 1, S. 30–42
- [Focht und Verstraete 1977] FOCHT, D.D. ; VERSTRAETE, W.: Biochemical ecology of nitrification and denitrification. In: *Adv. Microbiol. Ecol.* (1977), Nr. 1, S. 135–214
- [Ford u. a. 1980] FORD, D.L. ; CHURCHWELL, R.L. ; KACHTICK, J.W.: Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewaters. In: *Journal WPCF* (1980), Nr. 52, S. 2726–2746
- [Friedrich und Frommholz 2004] FRIEDRICH, M. ; FROMMHOLZ, M.: Planung SBR-Anlagen. In: *Planung und Betrieb von SBR-Anlagen*. Rostock, 6. April 2004 2004, S. 19–36
- [Fuhrmann 2008] FUHRMANN, M.: *Mündliche Mitteilungen zur Abwasserbeseitigung der Stadt Viechtach*. 17.11.2008 2008
- [Fux u. a. 2004] FUX, C. ; HUANG, D. ; MONTI, A. ; SIEGRIST, H.: Difficulties in maintaining long-term partial nitritation of ammonium-rich sludge digester liquids in a moving-bed biofilm reactor (MBBR). In: *Water Science & Technologie* 49 (2004), S. 53–60
- [Gallent 2001] GALLENT, W.: SBR-Anlagen: Bemessung und Verfahrensvergleich. In: BARTZ, W.J. (Hrsg.) ; WIPPLER, E. (Hrsg.): *Kommunale Kläranlagen*. 2. völlig neubearbeitete Auflage. Renningen : expert verlag, 2001, S. 81–97. – ISBN 3-8169-1994-4
- [Gaudy und Gaudy 1972] GAUDY, A.F. ; GAUDY, E.T.: *Mixed Microbial Populations*. Kap. 3, S. 97–143. Berlin : Springer Verlag, 1972 (Advances in Biochemical Engineering). – ISBN 978-3-540-06017-8
- [Günthert und Reicherter 2001] GÜNTHERT, F. Wolfgang ; REICHERTER, E.: *Investitionskosten der Abwasserentsorgung*. München : Oldenbourg Industrieverlag GmbH, 2001. – ISBN 3-486-26507-5
- [Gowda 1924] GOWDA, R.N.: nitrification and the nitrifying organisms. In: *Journal of Bacteriology* (1924), Nr. 9, S. 251–272
- [Grabbe 1998] GRABBE, U.: Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung mit Hilfe textiler Filtermedien -Tuchfiltration und Mikrosiebung-. 1998
- [Grünebaum 1990] GRÜNEBAUM, T.: Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung bei schwach gepufferten Abwässern / GWA. RWTH Aachen, 1990 (Nr. 123). – Forschungsbericht
- [Grünebaum 1991] GRÜNEBAUM, T.: Pufferverhalten des Abwassers gegen pH-Wertschwankungen - Grundlegende Zusammenhänge für die weitergehende Abwasserreinigung. In: *Korrespondenz Abwasser* 38. Jahrgang (1991), Nr. 2/91
- [Grombach u. a. 2000] GROMBACH, P. ; HABERER, K. ; MERKL, G. ; TRÜEB, E.U.: *Handbuch der Wasserversorgungstechnik*. 3. völlig überarbeitete Auflage. München Wien : Oldenbourg Industrieverlag, 2000. – ISBN 3835663941
- [Gujer 1985] GUJER, W.: Ein dynamisches Modell für die Simulation von komplexen Belebtschlammverfahren / Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) und Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG). Zürich/Dübendorf, 1985. – Habilitationsschrift

- [Gujer 1986] GUJER, W.: Nitrifikation in Belebungsanlagen. 1986. – VSA Verbandsbericht Nr.310
- [Gujer 2002] GUJER, W.: *Siedlungswasserwirtschaft*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer Verlag, 2002. – ISBN 3-540-43404-6
- [Gujer und Boller 1984] GUJER, W. ; BOLLER, M.: Operating experience with plastic media tertiary trickling filters for nitrification. In: *Water Science & Technology* Vol.16 (1984), Nr. 10, S. 201–213
- [Habeck-Tropfke und Habeck-Tropfke 1992] HABECK-TROPFKE, L. ; HABECK-TROPFKE, H.-H.: *Abwasserbiologie*. 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage. Düsseldorf : Werner Verlag, 1992. – ISBN 3-8041-1983-2
- [Hach Lange Group 2004a] HACH LANGE GROUP: 1200 sc Kombi pH & ORP Sensor. 2004. – Bedienungsanleitung
- [Hach Lange Group 2004b] HACH LANGE GROUP: NITRATAX sc / DOC 023.72.03211. 2004. – Bedienungsanleitung
- [Hach Lange Group 2004c] HACH LANGE GROUP: UVAS sc / DOC 023.72.03230. 2004. – Bedienungsanleitung
- [Hajek 1984] HAJEK, P.M.: Stickstoffoxidation in Fließgewässern / Berichte aus Wasser-
güte und Gesundheitsingenieurwesen. Technische Universität München, 1984 (Nr. 52). –
Forschungsbericht
- [Hartmann 1983] HARTMANN, L.: *Biologische Abwasserreinigung*. Berlin, Heidelberg, New
York : Springer Verlag, 1983. – ISBN 3-540-11879-9
- [Hegemann und Bischofsberger 2005] HEGEMANN, W. ; BISCHOFBERGER, W.: *Lexikon der
Abwassertechnik*. 7. Auflage. Essen : Vulkan-Verlag, 2005. – ISBN 3-8027-2844-0
- [Helgeson 1967] HELGESON, H.C.: Thermodynamics of complex dissociation in aqueous so-
lution at elevated temperatures. In: *The Journal of Physikal Chemistry* 71 (1967), Nr. 10,
S. 3123–3136
- [Helmer und Sekoulov 1977] HELMER, R. ; SEKOULOV, I.: *Weitergehende Abwasserreinigung*.
Mainz Wiesbaden : Deutscher Fachschriften-Verlag, 1977
- [Helmer-Madhok 2004] HELMER-MADHOK, C.: *Stickstoffelimination in Kläranlagen - Be-
währte und neue Wege*. München : ökonom Verlag, 2004. – ISBN 3-936581-52-5
- [Henze u. a. 1986] HENZE, M. ; GRADY JR., C.P. ; GUJER, W. ; ARVIN, E.: Activated Sludge
Model No.1 / Report of the IAWAPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design
and Operation of Biological Wastewater Treatment. IWA, 1986. – Forschungsbericht
- [Henze u. a. 1999] HENZE, M. ; GUJER, W. ; MINO, T. ; MATSUO, T. ; WENTZEL, M.C. ; v.
R. MARAIS, G. ; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.: Activated Sludge Model No. 2d (ASM2d).
In: *Water Science & Technology* 39 (1999), Nr. 1, S. 165–182
- [Henze u. a. 1996] HENZE, M. ; HARREMOES, P. ; LACOUR JANSEN, J. ; ARVIN, E.: *Waste-
water Treatment - Biological and Chemical Processes*. Second edition. Berlin Heidelberg :
Springer Verlag, 1996. – ISBN 3-540-62702-2
- [Henze u. a. 2002] HENZE, M. ; HARREMOES, P. ; LACOUR JANSEN, J. ; ARVIN, E.: *Was-
tewater Treatment - Biological and Chemical Processes*. Third edition. Berlin Heidelberg :
Springer Verlag, 2002. – ISBN 3-540-42228-5

- [Herbert 1958] HERBERT, D.: Some principles of continuous culture. In: TUNEVALL, G. (Hrsg.): *Recent Progress in Microbiology*. Stockholm : Almquist and Wiksell, 1958, S. 381–396
- [Hippen 2001] HIPPEN, A.: Einsatz der Deammonifikation zur Behandlung hoch stickstoffhaltiger Abwässer. 2001
- [Höll 2002] HÖLL, K. ; GROHMANN, A. (Hrsg.): *Wasser*. 8. völlig neu bearbeitete Auflage. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 2002. – ISBN 3-11-012931-0
- [Holleman 1942] HOLLEMAN, A.F.: *Lehrbuch der organischen Chemie - bearbeitet von Friedrich Richter*. 23. Auflage. Berlin : Walter de Gruyter & Co., 1942. – Archiv-Nr. 523242
- [Holtorff und Günthert 2008] HOLTORFF, M. ; GÜNTHERT, F.W.: Untersuchungen zur Auswirkung von Fremdwasser auf die Betriebskosten einer Kläranlage. In: *36. Abwassertechnisches Seminar „Energieeffiziente Abwasserbehandlung“* Bd. Nr. 194. Technische Universität München, 2008, S. 120–148
- [Härtel 1990] HÄRTEL, L.: Modellansätze zur dynamischen Simulation des Belebtschlammverfahrens / Institut für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der Technischen Hochschule Darmstadt. 1990 (47). – Schriftenreihe WAR
- [Ilic 1977] ILIC, P.: Untersuchungen zum Verhalten schwer abbaubarer Modellschubstanzen bei der biologischen Reinigung / TH Darmstadt. D 17, 1977. – Dissertation
- [Imhoff und Imhoff 1999] IMHOFF, K. ; IMHOFF, K.R.: *Taschenbuch der Stadtentwässerung*. 29. Auflage. München Wien : Oldenbourg Industrieverlag, 1999. – ISBN 3-48626333-1
- [Jetten u. a. 1997] JETTEN, M.S.M. ; HORN, S.J. ; VAN LOODSDRECHT, M.C.M.: Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system. In: *Water Science & Technology* 35 (1997), Nr. 9, S. 171–180
- [Jetten u. a. 2002] JETTEN, M.S.M. ; SCHMID, M. ; SCHMIDT, I. ; WUBBEN, M. ; VAN DONGEN, U. ; ABMA, W. ; SLIEKERS, O. ; REVSBECH, N.P. ; BEAUMONT, H. J.E. ; OTTOSEN, L. ; VOLCKE, E. ; LAANBROEK, H.J. ; CAMPOS-GOMEZ, J.L. ; COLE, J. ; VAN LOOSDRECHT, M. ; MULDER, J.W. ; FUERST, J. ; RICHARDSON, D. ; VAN DE PAS, K. ; MENDEZ-PAMPIN, R. ; THIRD, K. ; CIRPUS, I. ; VAN SPANNING, R. ; BOLLMANN, A. ; NIELSEN, L.P. ; OP DEN CAMP, H. ; SCHULTZ, C. ; GUNDERSEN, J. ; VANROLLEGHEM, P. ; STROUS, M. ; WAGNER, M. ; KUENEN, J.G.: Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria. In: *Environmental Science & Biotechnology* (2002), Nr. 1, S. 51–63
- [Juretschko u. a. 1998] JURETSCHKO, S. ; TIMMERMANN, G. ; SCHMID, M. ; SCHLEIFER, K.-H. ; POMMERENING-RÖSER, A. ; KOOPS, H.-P. ; WAGNER, M.: Combined molecular and conventional analyses of nitrifying bacterium diversity in activated sludge: Nitrosococcus mobilis and Nitrospira-like bacteria as dominant populations. In: *Appl. Environ Microbiol.* 64 (1998), Nr. 8, S. 3042–3051
- [Kaplan 1983] KAPLAN, W.A.: Nitrification. In: CARPENTIER, E.J. (Hrsg.) ; CAPONE, D.G. (Hrsg.): *Nitrogen in the Marine Environment*. New York, London : Academic Press, 1983, S. 139–190
- [Kapp 1983] KAPP, H.: Zur Interpretation der „Säurekapazität des Abwassers“. In: *GWF-Wasser/Abwasser* (1983), Nr. 3, S. 127–130
- [Kapp 1984] KAPP, H.: Denitrifikation in Kläranlagen - Forderung in Regionen mit geringer Carbonathärte des Trinkwassers. In: *Wasserwirtschaft* 74. Jahrgang (1984), S. 319–326

- [Kasper u. a. 2002] KASPER, K.-L. ; WECKER, A. ; WEBER, N.: „Sanfte“ Technologie reduziert Schlammindex. In: *wwt* (2002), Nr. 4/02, S. 22–24
- [Kayser 2001] KAYSER, R. ; ATV-DVWK DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL E.V. (Hrsg.): *ATV-DVWK-Kommentar zum ATV-DVWK-Regelwerk Bemessung von Belebungs- und SBR-Anlagen*. Hennef : Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., 2001. – ISBN 3-935669-02-X
- [Kazami und Furumai 1999] KAZAMI, A. ; FURUMAI, H.: Field investigations on reactiv settling in an intermittent aeration SBR activated sludge process. In: *Water Science & Technology* 41 (1999), S. 127–135
- [Keudel 2002] KEUDEL, L.: Bestimmung des Absetzverhaltens von belebtem Schlamm zur Bemessung von Kläranlagen nach dem Sequencing Batch Reactor (SBR) - Verfahren. 2002
- [Kim u. a. 2007] KIM, S.-S. ; MOON, B.-H. ; SEO, G.-T. ; YOON, C.-H.: The effects of starvation on physical characteristics of flocs in SBR for treating saline wastewater. In: *Water Science & Technology* 56 (2007), S. 41–46
- [Kleiner 1981] KLEINER, D.: The Transport of NH_3 and NH_4^+ across biological membranes. In: *Biochim Biophys Acta* 639 (1981), S. 41–52
- [Kleiner 1985] KLEINER, D.: Bacterial ammonia transport. In: *FEMS Microbiology Review* 32 (1985), S. 87–100
- [Kölle 2001] KÖLLE, W.: *Wasseranalysen - richtig beurteilt*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – ISBN 3-527-30169-0
- [Knollmann 2005] KNOLLMANN, J.: Optimierung der Stickstoff- und biologischen Phosphorelimination auf Kläranlagen durch den Einsatz von MSR-Konzepten. 2005 (Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft der Ruhr-Universität Bochum Nr. 50)
- [Knowles u. a. 1965] KNOWLES, G. ; DOWNING, A.L. ; BARRETT, M.J.: Determination of Kinetic Constants for Nitrifying Bacteria in Mixed Culture with the Aid of an Electronic Computer. In: *Gen. Microbiology* 45 (1965), Nr. 38, S. 263ff
- [Kolthoff 1921] KOLTHOFF, J.M.: Berechnung und Bestimmung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure in Trinkwasser. In: *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel sowie der Gebrauchsgegenstände* Band 41 (1921), S. 97–112
- [Koops u. a. 1991] KOOPS, H.-P. ; BÖTTCHER, B. ; MÖLLER, U.C. ; POMMERENING-RÖSER, A. ; STEHR, G.: Classification of eight new species of ammonia-oxidizing bacteria: *Nitrosomonas communis* sp. nov., *Nitrosomonas ureae* sp. nov., *Nitrosomonas aestuarii* sp. nov., *Nitrosomonas marina* sp. nov., *Nitrosomonas nitrosa* sp. nov., *Nitrosomonas eutropha* sp. nov., *Nitrosomonas halophila* sp. nov. In: *Journal Gen. Microbiol.* 137 (1991), S. 1689–1699
- [Koops und Möller 1992] KOOPS, H.-P. ; MÖLLER, U.C.: The lithoautotrophic ammonia-oxidizing bacteria. In: BALOWS, A. (Hrsg.) ; TRÜPER, H.G. (Hrsg.) ; DWORKIN, M. (Hrsg.) ; HARDER, W. (Hrsg.) ; SCHLEIFER, K.-H. (Hrsg.): *The Prokaryotes*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1992, S. 2625–2637
- [Kopp 2008] KOPP, J.: Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Systems durch Kalkhydrat. In: *Kalkprodukte zur Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Systems in der Abwasserreinigung und zur energieeffizienten Rauchgasreinigung*. München, 8. Mai 2008, S. 2–12
- [Kopp u. a. 2006a] KOPP, J. ; GERKE, W. ; REICHARDT, T.: Verminderung des Suspensaabtriebs im Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Göttingen durch Einsatz von Kalkhydrat. In: *KA - Abwasser, Abfall* 53. Jahrgang (2006), Nr. 9, S. 908–915

- [Kopp u. a. 2006b] KOPP, J. ; SCHMIDT, P. ; ERMER, A.: Einsatz von Kreide. In: *wwt* (2006), Nr. 5/2006, S. 26–30
- [Koppe und Stozek 1982] KOPPE, P. ; STOZEK, A.: Zur Bedeutung des Harnstoffs im häuslichen Abwasser für die Interpretation von Untersuchungsergebnissen. In: *Korrespondenz Abwasser* (1982), Nr. 02/1982, S. 74–79
- [Krause 2004] KRAUSE, S.: *Praktikum Umweltanalytik / Institut für Wasserwesen der Universität der Bundeswehr München*. Neubiberg, 2004. – Skript
- [Krause und Herb 2003] KRAUSE, S. ; HERB, S.: Entfernung von Aluminium im Membranverfahren. In: *wwt* (2003), Nr. 9/2003, S. 17–23
- [Krauth und Kapp 1985] KRAUTH, K.-H. ; KAPP, H.: Veränderung des Stickstoffs im Abwasser durch seine Behandlung in biologischen Kläranlagen. In: *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* Bd. 69. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, 1985, S. 659–690
- [Kreuzinger 2005] KREUZINGER, N.: Grundlagen der Wasserchemie (4) - Kinetik und Abwasserreinigung / Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien. 2005 (Band 192). – Wiener Mitteilungen
- [Krisnahn 1986] KRISNAHN, R.M.: Biohydrolysis of urea effluents: a continuous process with mixed cultures. In: *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*. 96, 1986, S. 321–330
- [Krümmel und Harms 1982] KRÜMMEL, A. ; HARMS, H.: Effect of organic matter on growth and cell yield of ammonia-oxidizing bacteria. In: *Arch. Microbiology* 133 (1982), S. 50–54
- [Kuenen und Robertson 1988] KUENEN, J.G. ; ROBERTSON, L.A.: Ecology of nitrification and denitrification. In: *The Nitrogen and Sulphur Cycles*. Cambridge, 1988 (The Society of General Microbiology 42), S. 161–218
- [Kurzweil 2003] KURZWEIL, P.: *Praktikum Umweltchemie / Fachhochschule Amberg-Weiden*. 2003. – Vorlesung für das 4. Semester im Studiengang Umwelttechnik
- [LANGE Group 2003] LANGE GROUP: *LANGE LDOTM / sc100*. 2003. – Bedienungsanleitung
- [Langelier 1936] LANGELIER, W.F.: The analytic control of anti-corrosion water treatment. In: *Journal of the American Water Works Association* 28 (1936), S. 1500 ff
- [Laudelout u. a. 1976] LAUDELOUT, H. ; LAMBERT, R. ; PHAM, M.L.: Influence du pH et de la Pression partielles d'Oxydation de l'Ammonium en Nitrate par des cultures mixtes de Nitrifiants. In: *Ann. Microbiol. (Inst. Pasteur)* 127A (1976), S. 367–382
- [LAWA 2005] LAWA, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: *Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien) - ausgearbeitet vom LAWA-Unterausschuss Wirtschaftlichkeitsfragen in der Wasserwirtschaft*. Berlin : Kulturbuchverlag GmbH, 2005. – ISBN 3-88961-240-7
- [Leithe 1975] LEITHE, W.: *Die Analyse der organischen Verunreinigungen in Trink-, Brauch- und Abwässern*. 2. Auflage. Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1975
- [Londong u. a. 2006] LONDONG, J. ; HACK, H.-P. ; ENGLERT, R. ; HARTMANN, M. ; KAUB, J.-M. ; MEUSEL, S.: *Abwasserbehandlung*. Weimar : Universitätsverlag Weimar, 2006. – ISBN 3-86068-272-5

- [Lüthje u. a. 1964] LÜTHJE, H. ; FREYTAG, K. ; HEFELE, G. ; KONOPKA, G. ; REUBER, O.: *Lehrbuch der Chemie*. 5. Auflage. Würzburg : Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, 1964
- [Ludwig und Schleifer 1994] LUDWIG, W. ; SCHLEIFER, K.-H.: Bacterial phylogeny based on 16S and 23S rRNA sequence analysis. In: *FEMS Microbiol. Rev.* 15 (1994), S. 155–173
- [Mahro 2006] MAHRO, B.: Zur Bedeutung des Nitratsauerstoffs bei der biologischen Abwasserreinigung. In: *KA - Abwasser, Abfall* 53.Jahrgang (2006), Nr. Nr.9, S. 916–919
- [Matin 1978] MATIN, A.: Organic nutrition of chemolithoautotrophic bacteria. In: *Ann. Rev. Technology* 14 (1978), Nr. 6/7, S. 433–468
- [McCarty 1965] MCCARTY, P.L.: Thermodynamics of biological synthesis and growth. In: *Advances in Water Pollution Research* Bd. 2. Tokyo : Pergamon Press, 1964 1965, S. 169–199
- [Meidenbauer 1998] MEIDENBAUER, J. (Hrsg.): *Großes Handbuch CHEMIE*. Köln : Buch und Zeit Verlagsgesellschaft, 1998. – ISBN 3-8166-0379-3
- [Merkel 1971] MERKEL, W.: Untersuchungen über das Verhalten des belebten Schlammes im System Belebungsbecken-Nachklärbecken. 1971
- [Meyerhof 1917] MEYERHOF, Otto: Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien. - Die Atmung des Nitritbildners und ihre Beeinflussung durch chemische Substanzen. In: *Pflügers Archiv ges. Physiologie* (1917), Nr. 166, S. 240–280
- [Michaelis und Menten 1913] MICHAELIS, Leonor ; MENTEN, Maud L.: Die Kinetik der Invertinwirkung. In: *Biochemische Zeitschrift* Band 49 (1913), S. 333–369
- [Mobarry u. a. 1996] MOBARRY, B.K. ; WAGNER, M. ; URBAIN, V. ; RITTMANN, B.E. ; STAHL, D.A.: Phylogenetic probes for analyzing abundance and spatial organization of nitrifying bacteria. In: *Appl. Environ Microbiol.* 62 (1996), Nr. 6, S. 2156–2162
- [Monod 1942] MONOD, Jaques Lucien: *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes - Thèse de Doctorat d'Etat és Science*. Paris : Hermann, 1942
- [Moore 1972] MOORE, W.J.: *Physikal Chemistry*. Fourth Edition. New Jersey : Prentice-Hall Inc., 1972. – ISBN 0-13-665968-3
- [Morgenroth und Wilderer 1998] MORGENROTH, E. ; WILDERER, P.A.: Sequencing batch reactor technology: Concepts, design and experiences. In: *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management* 12 (1998), Nr. No. 5, S. 314–321
- [Mudrack und Kunst 1993] MUDRACK, K. ; KUNST, S.: *Biologie der Abwasserreinigung*. 4. Stuttgart, Jena, New York : Gustav Fischer Verlag, 1993. – ISBN 3-437-30742-8
- [Mutschmann und Stimmelmayer 1995] MUTSCHMANN, J. (Hrsg.) ; STIMMELMAYER, F. (Hrsg.): *Taschenbuch der Wasserversorgung*. 11. überarbeitete und aktualisierte Auflage. Stuttgart : Franckh-Kosmos Verlags-GmbH & Co., 1995. – ISBN 3-440-07024-7
- [Nowak 1996] NOWAK, O.: Nitrifikation im Belebungsverfahren bei maßgebendem Industrie-wassereinfluss. 1996. – ISBN 3-85234-026-7
- [Nowak und Svardal 1989] NOWAK, O. ; SVARDAL, K.: Nitrifikation und Denitrifikation. In: INSTITUT FÜR WASSERGÜTE UND LANDSCHAFTSWASSERBAU DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT WIEN (Hrsg.): *Fortbildungskurs Biologische Abwasserreinigung* Bd. 81, 1989, S. F–1 bis F–54
- [Nyhuis 1985] NYHUIS, G.: Beitrag zu den Möglichkeiten der Abwasserreinigung bei Abwässern mit erhöhten Stickstoffkonzentrationen. 1985 (Heft 61)

- [Obermayer 1998] OBERMAYER, A.: *Auswirkungen von längeren Stillstandsphasen auf die Leistungsfähigkeit der Nitrifikation in SBR-Anlagen bei hohen Ammoniumkonzentrationen im Zulauf*. Lehrstuhl für Wassergüte und Abfallwirtschaft der Technischen Universität München, Diplomarbeit, 1998. – Diplomarbeit
- [Obermayer 2005] OBERMAYER, A.: *Einsatzmöglichkeiten eines Gerätes zur in-situ Bestimmung der Schlammeigenschaften beim Belebungsverfahren zur Optimierung der Abwasserreinigung*, Fachbereich für Mathematik und Naturwissenschaften der Universität Koblenz-Landau, Diplomarbeit, 2005
- [Oles 1991] OLES, J.: Verfahren zur Dimensionierung von SBR-Anlagen zur Nitrifikation und Denitrifikation. 1991 (Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Band 8)
- [Peters 2001] PETERS, H.-J.: *Entwicklung eines Labormodells und einer Computersimulation zur Demonstration der Stickstoffelimination in kommunalen Kläranlagen*. URL:http://www.fh-flensburg.de/vt/h/pete/h_pete.23.html. (Abruf am 05.03.2001) 2001
- [Petzet 2005] PETZET, S.: *Influence of the CO₂ concentration as the carbon source on nitrification kinetics*, Universitat Autònoma Barcelona & Technische Universität Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [Pflanz 1966] PFLANZ, P.: Über das Absetzen des belebten Schlammes in horizontal durchströmten Nachklärbecken. TH Hannover, 1966 (Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft Heft 25)
- [Pirsing 1996] PIRSING, A.: Reaktionstechnische Untersuchung und mathematische Modellierung der Nitrifikanten in hochbelasteten Abwässern. Düsseldorf : VDI Verlag GmbH, 1996 (Fortschrittsberichte VDI Nr. 156)
- [Pöpel 1966] PÖPEL, F.: Die Elimination von Phosphaten / Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V. in Stuttgart. 1966 (Band 16). – Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft
- [Pöpel 1986] PÖPEL, H.J.: Grundlagen der Nitrifikation und Denitrifikation. In: *Weitergehende Abwasserreinigung* Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (Veranst.), 22.-23. Mai 1986
- [Pöpel 1987a] PÖPEL, H.J.: Grundlagen und Bemessung der biologischen Stickstoffelimination - Teil 1: Nitrifikation. In: *GWF - Wasser-Abwasser* 128.Jahrgang (1987), Nr. 8, S. 415–421
- [Pöpel 1987b] PÖPEL, H.J.: Grundlagen und Bemessung der biologischen Stickstoffelimination - Teil 2: Denitrifikation. In: *GWF - Wasser-Abwasser* 128.Jahrgang (1987), Nr. 9, S. 469–474
- [Resch 1981] RESCH, H.: Untersuchungen an vertikal durchströmten Nachklärbecken von Belebungsanlagen. 1981 (Berichte aus Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der TU München Nr. 29)
- [Retsch Technology 2006] RETSCH TECHNOLOGY: Partikelgrößenanalyse mit statistischer Laserlichtstreuung - HORIBA LA 950. Haan, 2006. – Bedienungsanleitung
- [Robertson und Kuenen 1983] ROBERTSON, L.A. ; KUENEN, J.G.: *Thiosphaera pantotropha* gen. nov. sp. nov., a facultatively anaerobic, facultatively autotrophic sulphur bacterium. In: *Journal Gen. Microbiol.* (1983), Nr. 129, S. 2847–2855
- [Robertson u. a. 1988] ROBERTSON, L.A. ; R.A.M. TORREMANS, E.W.J. van Nieland ;

- KUENEN, J.G.: Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of *Thiosphaera pantotropha*. In: *Appl. Environ. Microbiol.* (1988), Nr. 54, S. 2812–2818
- [Rohmann 1993] ROHMANN, U.: *Grundlagen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts*. S. 189–214. In: DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E.V. (Hrsg.): *Wasserchemie für Ingenieure Band 5*. München Wien : R. Oldenbourg Verlag, 1993. – ISBN 3-486-26307-2
- [Rosenwinkel u. a. 2004] ROSENWINKEL, K.-H. ; CORNELIUS, A. ; THÖLE, D.: Autotrophe Stickstoffelimination im Schlammwasser mit dem Prozess der Deammonifikation - großtechnische Umsetzung im Schwebbettverfahren. In: *Bundestagung*. Würzburg, 15.-16. September 2004 2004, S. 569–581
- [Roth 1982] ROTH, M.: Untersuchungen zur Mikrosiebung nach aerober biologischer Abwasserreinigung. 1982 (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Heft 75)
- [Röske und Uhlmann 2005] RÖSKE, I. ; UHLMANN, D.: *Biologie der Wasser und Abwasserbehandlung*. Stuttgart : Eugen Ulmer KG, 2005. – ISBN 3-8001-2799-7
- [Saure und Weber 2005] SAURE, H. ; WEBER, N.: Kalk und Dolomit machen Kläranlagen fit. In: *UmweltMagazin* (2005), Nr. 7-8/05, S. 30ff
- [Schilling u. a. 1989] SCHILLING, N. ; SCHÖMIG, U. ; WANNER, G.: Die Nitrifikation aus zellphysiologischer und biochemischer Sicht. In: *Aktuelle Probleme des Gewässerschutzes: Nährstoffbelastung und -elimination*. München Wien : R. Oldenbourg Verlag, 1989, S. 122–147
- [Schlegel 1992] SCHLEGEL, H.G.: *Allgemeine Mikrobiologie*. 7. überarbeitete Auflage unter Mitarbeit von C. Zaborosch. Stuttgart New York : Georg Thieme Verlag, 1992
- [Schlegel 1986] SCHLEGEL, S.: Nitrifikation und Denitrifikation / Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. 1986. – ATV-Fortbildungskurs
- [Schönherr 2003] SCHÖNHERR, F.: *Kanalablagerungen und ihre Bedeutung für den Schmutzstoffaustrag aus Kanalisationen (Diplomarbeit)*. 1. Auflage. Grin Verlag, 2003. – ISBN 978-3-638-71532-4
- [Schönherr u. a. 2007] SCHÖNHERR, F. ; WECKER, A. ; WEBER, N. ; GÜNTHER, F.W.: Verbesserung der Nitrifikation durch Stützung der Säurekapazität. In: *GWF Wasser Abwasser* 148. Jahrgang (2007), Nr. 09/07, S. 637–644. – am 29.07.2008 als Vorveröffentlichung der vorliegenden Arbeit beantragt
- [Schreff 2004] SCHREFF, D.: Varianten des SBR-Verfahrens. In: *Planung und Betrieb von SBR-Anlagen*. Rostock, 6. April 2004 2004, S. 9–18
- [Schreff 2009] SCHREFF, D.: SBR-Anlagen: Bemessung und Verfahrensvergleich. In: BARTZ, W.J. (Hrsg.) ; WIPPLER, E. (Hrsg.): *Kommunale Kläranlagen*. Renningen : expert verlag, 2009, S. 96–115
- [Schwegeler u. a. 1969] SCHWEGELER, E. ; SCHNEIDER, P. ; HEISSEL, W.: *Geologie in Stichworten*. 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag Hirt, 1969
- [Schweighofer 1997] SCHWEIGHOFER, P.: Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung / Wiener Mitteilungen. TU Wien, 1997 (Band 138). – Dissertation. – ISBN 3-85234-029-2
- [Seyfried u. a. 1990] SEYFRIED, C.F. ; BARJENBRUCH, M. ; SCHEER, H.: Möglichkeiten zur weitergehenden Abwasserreinigung auf dem Klärwerk Neumünster und Westerland/Sylt in

- Schleswih-Holsten. In: SEKOULOV, I. (Hrsg.): *Weitergehende Abwasserreinigung als Beitrag zum Schutz der Nord- und Ostsee*. Lübeck-Travemünde, 7. November 1990 1990, S. 1104–127
- [Shedlovsky und MacInnes 1935] SHEDLOVSKY, T. ; MACINNES, D.A.: The first ionization constant of carbonic acid, 0 to 38°, from conductance measurements. In: *Journal of American Chemistry Society* 57 (1935), S. 1705–1710
- [Siegrist und Gujer 1987] SIEGRIST, H. ; GUJER, W.: Demonstration of mass transfer and pH effects in a nitrifying biofilm. In: *Water Research* Volume 21 (1987), Nr. No. 21, S. 1481–1487
- [Sigg und Stumm 1996] SIGG, L. ; STUMM, W.: *Aquatische Chemie - Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. 4. durchgesehene Auflage. Stuttgart : B.G. Teubner, 1996
- [Sontheimer u. a. 1980] SONTHEIMER, H. ; SPINDLER, P. ; ROHMANN, U.: *Wasserchemie für Ingenieure*. Karlsruhe : DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1980. – ISBN 3-922671-00-4
- [Srinath und Loehr 1974] SRINATH, E.G. ; LOEHR, R.C.: Ammonia desorption by diffused aeration. In: *Journal WPCF* 46 (1974), S. 1939–1957
- [Stadt Viechtach 2008] STADT VIECHTACH: *Viechtach Infos*. URL: <http://www.viechtach.de>. (Abruf am 01.11.2008) 2008
- [Steinle 2009] STEINLE, E.: Dynamische Simulation von Belebungsanlagen zur Verfahrensoptimierung. In: BARTZ, W.J. (Hrsg.) ; WIPPLER, E. (Hrsg.): *Kommunale Kläranlagen*. Renningen : expert verlag, 2009, S. 71–95
- [Stobbe 1964] STOBBE, G.: Über das Verhalten von belebtem Schlamm in aufsteigender Wasserbewegung. 1964
- [Strohecker u. a. 1936] STROHECKER, R. ; SCHILLING, K. ; BUDENBENDER, E.: Über die Grundlagen der Bestimmung der Angriffslust (Aggressivität) von Wässern. In: *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung* 72 (1936), Nr. 4, S. 299–301
- [Strous 2000] STROUS, M.: Microbiology of anaerobic ammonium oxidation / TU Delft. 2000. – Phd Thesis
- [Suzuki 1974] SUZUKI, I.: Mechanisms of inorganic oxydation and energy coupling. In: *Ann.review of microbiology* 28 (1974), S. 85–101
- [Suzuki u. a. 1974] SUZUKI, I. ; SULAR, U. ; KWOK, S.C.: Ammonia of Ammonium Ion as Substrate for Oxidation by Nitrosomonas europaea and Extracts. In: *Journal Bacteriology* 120 (1974), S. 556–558
- [Szweringi u. a. 1986] SZWERINSKI, H. ; ARVIN, E. ; HARREMOES, P.: pH-Decrease in Nitrifying Biofilms. In: *Water Research* 20 (1986), Nr. 8, S. 971–976
- [Tarre und Green 2004] TARRE, S. ; GREEN, M.: High-Rate Nitrification at Low pH in Suspended- and Attached-Biomass Reactors. In: *Applied and Environmental Microbiology* 70 (2004), Nr. 11, S. 6481–6487
- [Teichgräber 1987] TEICHGRÄBER, B.: *Betriebserfahrungen mit einer zweistufigen Belebungsanlage zur Nitrifikation*. S. 147–165. In: *Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft*, TU Braunschweig, 1987
- [Teichgräber 1988] TEICHGRÄBER, B.: Zur Nitrifikation von Abwässern mit geringer Säurekapazität. 1988 (Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft Heft 45)

- [Teichgräber 1991] TEICHGRÄBER, B.: Zur Nitrifikation von Abwässern mit geringer Säurekapazität. In: *Korrespondenz Abwasser* 38. Jahrgang (1991), Nr. 2/91, S. 269–270
- [Teichmann u. a. 1994] TEICHMANN, H. ; URBANIAK, S. ; RATH, K. ; KRAUSE, S.: Phosphatelimination durch Simultanfällung mit Kalk unter Ausnutzung von Impfkristallen und Schlammkreislaufführung vor dem Hintergrund der Nitrifikation und Denitrifikation / Institut für Wasserwesen der Universität der Bundeswehr München. 1994. – Schlussbericht zum BMFT-Forschungsvorhaben 02 WA 89588 in Zusammenarbeit mit dem Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.
- [Terashima und Ishikawa 1984] TERASHIMA, Y. ; ISHIKAWA, M.: The kinetic analysis of BOD and nitrogen removal in an oxidation ditch. In: *Water Science & Technology* 17 (1984), S. 291–302
- [Thöle u. a. 2005] THÖLE, D. ; SCHMITT, F. ; ROSENWINKEL, K.-H. ; CORNELIUS, A.: Leistungsfähigkeit der Deammonifikation. In: UNIVERSITÄT BOCHUM (Hrsg.): *Bochumer Workshop „Optimierung von Kanalnetz und Kläranlage bei knappen Kassen“* Bd. Nr. 49, 2005
- [Tillmans und Heublein 1912] TILLMANS, J. ; HEUBLEIN, O.: Über die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. In: *Ges.-Ing.* 35 (1912), S. 669 ff
- [Tschobanoglous u. a. 2004] TSCHOBANOGLIOUS, G. ; BURTON, F.L. ; H.D. STENSEL: *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*. Fourth Edition. New York : McGraw-Hill Companies Incorporation, 2004. – International Edition. – ISBN 007-124140-X
- [van de Graaf u. a. 1997] VAN DE GRAAF, A.A. ; DE BRUIN, P. ; ROBERTSON, A. ; JETTEN, M S.M. ; KUENEN, J.G.: Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on basis of ¹⁵N-studies in a fluidized bed reactor. In: *Microbiology* 143 (1997), S. 2415–2421
- [van Haandel u. a. 1982] VAN HAANDEL, A. ; DOLD, P. ; MARAIS, G.: Optimizing of nitrogen removal in the single sludge activated sludge process. In: *Water Science & Technology* 145 (1982), S. 443–461
- [van Niel u. a. 1993a] VAN NIEL, E.W.J. ; ARTS, P.A.M. ; WESSELINK, B.J. ; ROBERTSON, L.A. ; KUENEN, J.G.: Competition between heterotrophic and autotrophic nitrifiers for ammonia in chemostat cultures. In: *FEMS Microbiol. Ecol.* 102 (1993), S. 109–118
- [van Niel u. a. 1993b] VAN NIEL, E.W.J. ; ROBERTSON, L.A. ; KUENEN, J.G.: A mathematical description of the behaviour of mixed chemostat cultures of an autotrophic nitrifier and a heterotrophic nitrifier / aerobic denitrifier - a comparison with experimental data. In: *FEMS Microbiol. Ecol.* 102 (1993), S. 99–108
- [Vanrolleghem u. a. 1999] VANROLLEGHEM, P.A. ; SPANJERS, H. ; PETERSEN, B. ; GINESTET, P. ; TAKACS, I.: Estimating (combinations of) Activated Sludge Model No.1 parameters and components by respirometry. In: *Water Science & Technology* 39 (1999), Nr. 1, S. 195–214
- [Verstraete und Alexander 1972] VERSTRAETE, W. ; ALEXANDER, M.: Mechanism of nitrification by *Arthrobacter* sp. In: *Journal Bacteriol.* 110 (1972), S. 962–967
- [Vestner 2003] VESTNER, R.J.: Leistung und CSB-Bemessung der vorgeschalteten Denitrifikation unter erhöhter Sauerstofflimitierung für Tropfkörper-Anlagen. 2003 (Mitteilungen des Instituts für Wasserwesen der Universität der Bundeswehr München Heft 86)
- [Völsch u. a. 1990] VÖLSCH, A. ; NADER, W.F. ; GEISS, H.K. ; BIRR, C.: Detection and analysis of two serotypes of ammonia-oxidizing bacteria in sewage plants by flow-cytometry. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 56 (1990), S. 2430–2435

- [Vodrážka 1976] VODRÁŽKA, Z.: *Physikalische Chemie für Biologen, Mediziner, Pharmazeuten*. 1. Prag, Berlin, New York : Avicenum, Tschechoslowakischer Verlag für Medizin, 1976. – ISBN 3-11-004557-5
- [Vorholt und Dechent 2007] VORHOLT, H. ; DECHENT, J.: Preisentwicklungen in der Bauwirtschaft 2006. In: *Wirtschaft und Statistik* (2007), Nr. 4/2007, S. 404–411
- [Wagner u. a. 1995] WAGNER, M. ; RATH, G. ; KOOPS, H.-P. ; SCHLEIFER, K.-H.: In situ identifikation of ammonia-oxidizing bacteria. In: *Syst. Appl. Microbiol.* 17 (1995), S. 251–264
- [WasserWissen 2008] WASSERWISSEN: *extrazelluläre polymere Substanzen (EPS)*. URL: <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/e/eps.htm>. (Abruf am 26.11.2008) 2008
- [WBV 2003] WBV, Wasserversorgung Bayerischer Wald: Wasser aus dem Bayerischen Wald - für den Bayerischen Wald. Deggendorf, 2003. – Infobroschüre der Wasserversorgung Bayerischer Wald (WBV)
- [WBV 2008] WBV, Wasserversorgung Bayerischer Wald: *Versorgung Wasser*. URL: <http://www.wbv-info.de>. (Abruf am 01.11.2008) 2008
- [Weber 2001] WEBER, N.: Einsatz von Kalk auf biologischen Kläranlagen. In: *wwt awt* (2001), S. 23–25
- [Wecker und Weber 2007] WECKER, A. ; WEBER, N.: Das Kalk-Kohlensäure-System. In: *wwt* (2007), Nr. 3/07, S. 52–54
- [Weisensee 1999] WEISENSEE, H.: *Auswirkungen einer Kalkdosierung auf die Reinigungsleistung der Kläranlage Hemau*. Professur für Siedlungswasserwirtschaft der Universität der Bundeswehr München, Diplomarbeit, 1999
- [Wett 2007] WETT, B.: Development and implementation of a robust deammonification process. In: *Water Science & Technology* 56 (2007), S. 81–88
- [Wett und Rauch 2003] WETT, B. ; RAUCH, W.: The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely loaded wastewater. In: *Water Research* 37 (2003), S. 1100–1110
- [Whittenbury und Kelly 1977] WHITTENBURY, R. ; KELLY, D.P.: Autotrophy: a conceptual phoenix. In: *Symp. Soc. Gen. Microbiology* 27 (1977), S. 121–149
- [Wiese 2005] WIESE, J.: Entwicklung von Strategien für einen integrierten Betrieb von SBR-Kläranlagen und Mischkanalisationen. 2005. – ISBN 3-936890-61-7
- [Wiese u. a. 2006] WIESE, J. ; SIMON, J. ; STEINMETZ, H.: A process-dependent real-time controller for sequencing batch reactor plants: results of full-scale operation. In: *Water Science & Technology* 53 (2006), Nr. No. 4-5, S. 143–150
- [Wikipedia 2008a] WIKIPEDIA: *Böhmische Masse*. URL: http://de.wikipedia.org/wiki/Böhmische_Masse. (Abruf am 05.11.2008) 2008
- [Wikipedia 2008b] WIKIPEDIA: *Gattung (Biologie)*. URL: [http://de.wikipedia.org/wiki/Gattung_\(Biologie\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Gattung_(Biologie)). (Abruf am 03.11.2008) 2008
- [Wikipedia 2008c] WIKIPEDIA: *Löslichkeit*. URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Löslichkeit>. (Abruf am 02.11.2008) 2008
- [Wikipedia 2008d] WIKIPEDIA: *Urgestein*. URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Urgestein>. (Abruf am 05.11.2008) 2008

- [Winkler 2004] WINKLER, S.: Messstation Kläranlage: Aufbau und Betriebserfahrungen. In: TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ (Hrsg.): *Innovative Messtechnik in der Wasserwirtschaft - Konzeption und Praxiserfahrung mit einem modularen Monitoringnetzwerk zur universellen Anwendung in der Wasserwirtschaft* Bd. 42, 2004
- [Winogradsky 1890] WINOGRADSKY, S.: Recherches sur les organismes de la nitrification. In: *Annis Inst. Pasteur* 4 (1890), S. 213–231. – zitiert bei Bock [1988]; Gowda [1924]; Helmer-Madhok [2004]
- [Winogradsky 1899] WINOGRADSKY, S.: Über den Einfluss der organischen Substanzen auf die Arbeit der nitrifizierenden Mikroben. In: *Centrb. Bakt.* 5 (1899), S. 329–343. – zitiert bei Gowda [1924]
- [Woese 1987] WOESE, C.R.: Bacterial evolution. In: *Microb. Rev.* 51 (1987), S. 221–271
- [WPCF 1983] WPCF, Water Pollution Control Federation: Nutrient Control. Washington D.C., 1983. – Manual of Practice No. FD-7
- [Yoshioka u. a. 1982] YOSHIOKA, T. ; TERAJ, H. ; SAIJO, Y.: Growth kinetic studies of nitrifying bacteria by the immunofluorescent counting method. In: *Journal Gen. Appl. Microbiol.* 28 (1982), S. 169–180

A Messwerte aus den Praxisversuchen

Die nachfolgend aufgeführten Daten wurden während der Praxisversuche gemessen. Sie gelten jeweils für die entsprechenden Zyklen und bilden die Grundlage für die Auswertung der Ergebnisse in Kapitel 6.

Zyklus	Reak.	T °C	r_{NH} $\frac{mg}{l \cdot h}$	r_{NO} $\frac{mg}{l \cdot h}$	S_{NH} mg/l	S_{O_2} mg/l	pH	SK mol/m^3	BK mol/m^3	TS g/l	X_A mg/l
216	RR	13,5	142	140	13,7					3,2	
217	VR	13,4	105	105	14					3,1	
231	RR	15	118	117	11,1					3,1	
232	VR	14,9	125	128	11,7					3,2	
244	VR	14	135	130	12,1					3,3	
249	RR	13,3	116	110	11,7					3,2	
276	VR	12,9	95	93	8,6					3,2	
277	RR	12,9	65	68	7,9					3,0	
627	VR	5	32	34	10					2,7	
630	RR	5,4	33	33	15,9					2,8	
666	VR	5,3	36	35	5,3					2,9	
669	RR	5,2	34	36	5,9					2,7	
678	RR	5,6	30	31	3,4					2,7	
681	VR	5,4	32	32	3,5					2,8	
738	VR	7,5	29	30	5					2,6	
741	RR	7,7	28	29	4,6					2,1	
792	RR	10,7	45	44	6,9					2,2	
795	VR	10,6	59	62	7,8					2,6	
837	RR	13,3	72	73	6,8					2,6	
840	VR	13,7	108	106	6,3					2,8	
858	VR	13	135	142	15,3					3,0	
861	RR	14,6	94	96	12,5					2,9	
1051	RR	20,4	115	113	8,0	1,3	6,8	2,4	0,67	3,1	95
1052	RR	20,9	127	133	9,7	1,8	6,8	2,3	0,68	3,1	96
1053	VR	20,9	148	151	14,5	1,0	7,0	3,4	0,69	3,2	96
1054	VR	20,8	137	134	11,6	1,0	7,1	3,2	0,47	3,2	94
1055	VR	20,6	135	142	11,4	1,2	7,1	3,2	0,54	3,2	95
1056	RR	20,6	141	144	12,7	1,5	6,8	2,4	0,75	3,0	95
1057	RR	20,6	117	115	5,5	1,4	6,8	2,0	0,61	3,0	95
1058	RR	21,1	115	120	10,9	1,3	6,9	2,4	0,55	3,0	93
1059	VR	21	145	148	11,3	1,2	7,2	3,1	0,41	3,1	92
1060	VR	20,8	134	131	11,1	1,1	7,1	3,3	0,49	3,2	94

Zyklus	Reak.	T °C	r_{NH} $\frac{mg}{Lh}$	r_{NO} $\frac{mg}{Lh}$	S_{NH} mg/l	S_{O_2} mg/l	pH	SK mol/m^3	BK mol/m^3	TS g/l	X_A mg/l
1061	VR	20,6	137	143	11,8	1,2	7,1	3,3	0,55	3,2	96
1062	VR	20,2	140	142	13,3	1,0	7,0	3,4	0,60	3,2	94
1065	VR	20,8	144	142	12,1	1,1	7,0	3,0	0,52	3,1	95
1067	VR	21	140	145	8,2	1,3	7,1	3,0	0,45	3,1	90
1068	RR	21	126	129	12,1	1,6	6,7	1,9	0,69	3,2	90
1069	RR	21	115	113	6,9	1,5	6,7	1,6	0,61	2,8	85
1071	RR	21,1	139	138	15,0	1,3	6,5	1,8	1,14	2,8	83
1073	VR	20,6	152	155	11,2	1,4	7,0	3,4	0,66	3,1	91
1074	RR	20,6	128	126	20,1	1,6	6,7	2,1	0,74	2,8	90
1075	RR	20,6	115	118	10,5	1,8	7,0	2,7	0,51	2,9	92
1076	RR	19,8	107	109	10,7	1,7	6,9	2,6	0,57	2,9	92
1077	RR	19,8	124	122	12,7	1,6	6,9	2,4	0,57	2,8	90
1080	VR	18	140	148	7,3	1,7	7,1	2,9	0,48	3,2	89
1083	VR	18,1	143	149	9,5	1,6	7,1	3,0	0,48	3,1	90
1084	VR	18,1	144	141	6,7	1,5	7,2	3,2	0,35	3,1	84
1091	RR	18,9	126	130	17,2	1,5	6,5	1,6	1,07	2,9	84
1091	RR	110					6,5			2,9	
1092	VR	18,9	136	133	9,4	1,8	7,1	3,0	0,46	3,0	84
1093	VR	18,9	136	143	13,6	1,3	7,4	3,5	0,27	3,0	83
1093	VR	117								3,0	
1096	RR	18,6	121	119	9,1	1,8	6,8	2,4	0,69	2,8	83
1098	RR	18,2	126	131	11,9	1,8	6,8	2,8	0,85	2,8	83
1101	RR	18	123	125	10,2	1,8	6,6	2,1	0,94	2,8	84
1104	RR	18	136	133	11,8	1,6	6,5	1,6	0,92	2,8	84
1110	RR	17,2	130	137	16,0	1,5	6,5	1,5	1,00	2,7	84
1111	RR	17,3	124	126	10,1	1,5	6,6	1,5	0,78	2,8	83
1127	RR	17,5	104	101	10,0	1,6	6,3	1,1	1,17	2,6	86
1131	RR	107								2,6	
1133	VR	17,6	134	137	15,8	2,0	7,4	3,3	0,24	2,7	82
1136	VR	17,5	125	130	11,6	1,7	7,5	3,2	0,20	2,8	81
1139	VR	17,8	138	140	19,8	1,8	7,4	3,3	0,26	2,7	81
1143	VR	17,9	130	127	15,0	1,8	7,5	3,1	0,20	2,8	82
1206	RR	17,3	104	106						2,5	
1209	VR	17,5	127	130						2,9	
1269	RR	15,7	117	119						2,7	
1271	VR	15,4	134	131						3,0	
1327	VR	15,4	112	115						3,1	
1330	RR	15	94	96						2,9	
1432	VR	11,7	85	88						2,7	
1433	RR	12	72	75						2,5	

B Fehlende Datensätze in der Datenaufzeichnung

In Tabelle B.1 sind die Zeiten zusammengestellt in denen keine Messergebnisse ausgelesen werden konnten, da die Diskette zur Speicherung defekt war.

Tabelle B.1: Fehlende Datensätze in der Datenaufzeichnung

Nr.	Beginn der fehlenden Daten	Ende der fehlenden Daten	betroffene Zyklen
1	17.08.2005, 11:00 Uhr	19.08.2005, 14:54 Uhr	7 - 11
2	23.08.2005, 12:02 Uhr	21.09.2005, 10:18 Uhr	23 - 107
3	20.04.2006, 05:36 Uhr	25.04.2006, 13:35 Uhr	760 - 777
4	19.06.2006, 12:48 Uhr	04.07.2006, 15:22 Uhr	943 - 986
5	18.07.2006, 14:28 Uhr	25.07.2006, 15:10 Uhr	1029 - 1050
6	11.09.2006, 13:22 Uhr	11.09.2006, 23:59 Uhr	1196 - 1198
7	24.09.2006, 14:12 Uhr	27.09.2006, 09:06 Uhr	1234 - 1243