

## **Dissertation**

# **Zur Kenntnis der Schwefelwasserstoffbildung und -vermeidung in Abwasserdruckleitungen**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Univ.Prof. i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. N. Matsché

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft (2261)

Eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Bauingenieurwesen

von

Dipl.-Ing Ernis Saračević

Matr. Nr. 0427774

Geb. 26.03.1964 in Pula

Wien, 28.04.2008

## Danksagung

Als Erstes möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Norbert Matsché für seine tatkräftige Hilfe bedanken, da er mir jederzeit, und das nicht nur im wissenschaftlichen Bereich, mit Rat und Tat zur Seite stand.

Für die Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragen bedanke ich mich bei Prof. Helmut Kroiss und Dr. Karl Svardal.

Mein besonderer Dank gilt DI Christof Giefing und Ing. Günter Engelbert für die großzügige und freundliche Hilfe.

Allen Mitarbeitern/innen vom RHV NSW, AWV Seewinkel, ABA Guntramsdorf, ARA Fürstenfeld und GAV Unteres Zayatal vielen Dank für die gute Zusammenarbeit.

Weiters möchte ich diese Gelegenheit nutzen, um meinen Kolleginnen und Kollegen zu danken, die wesentlich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, Brigitte Nikolavcic, Fatima Bertran de Lis, Lydia Brooks, Vanessa Parravicini, Irene Hager und Helmut König aber auch Stefan Winkler der mir stets bei wissenschaftlichen und auch nichtwissenschaftlichen Problemen half.

Danke allen gegenwärtigen Mitarbeitern vom Institut für Wassergüte sowie den vielen ehemaligen Kollegen die nicht namentlich erwähnt werden, aber mir auf verschiedene Weisen geholfen haben.

Nicht nur ein freundliches Klima im beruflichen Umfeld ist wichtig für das Entstehen einer solchen Arbeit, sondern auch die Unterstützung seitens der Familie.

Deswegen bedanke ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester die mich sehr unterstützt haben.

Am Ende Danke auch meiner Familie; meinen Söhnen Ervin und Aldin die durch das Korrekturlesen viel über Sulfid gelernt haben und besonders meiner Gattin Zdravka die mich jederzeit verstanden und unermüdlich sowohl privat als auch beruflich unterstützt hat.

## Kurzfassung

In Abwasserdruckleitungen herrschen optimale Bedingungen für die Schwefelwasserstoffbildung, die hauptsächlich von der Abwasserzusammensetzung, Temperatur des Abwassers, Aufenthaltszeit und Abwesenheit von Sauerstoff und Nitrat abhängt. Verantwortlich für diesen Prozess sind die sulfatreduzierenden Bakterien, die mit anderen Mikroorganismen an den Wandungen, in der sogenannten Sielhaut eingebettet sind. Schwefelwasserstoff kann in die Atmosphäre austreten und mehrere Probleme wie Geruchsbelästigung, Gefährdung für das Betriebspersonal und Korrosion von Anlagen und Bauwerken sowie elektrischen Systemen auslösen.

Nach einer Diskussion über die chemischen Eigenschaften von Schwefelwasserstoff und seine analytische Bestimmung in der Gas- und Flüssigkeitsphase werden die Auswirkungen des Schwefelwasserstoffs auf den Menschen und auf die Einrichtungen der Kanalisation bzw. der Kläranlagen behandelt.

Für die Bekämpfung von Schwefelwasserstoff wurden mechanische Methoden (Molchung und Anwendung von Druckluft) sowie chemische Methoden (Anwendung von Eisensalzen, Nitratsalze und Kalk) an unterschiedlichen bestehenden Druckleitungen unter verschiedenen Einsatzbedingungen in der Praxis untersucht und hinsichtlich ihrer Anwendungstechnik und der Wirtschaftlichkeit ihres Einsatzes unter Berücksichtigung der erforderlichen Betriebskosten charakterisiert. Für eine erfolgreiche Vermeidung einer Schwefelwasserstoffbildung in Druckleitungen fallen mindestens Zusatzkosten von 0,03 bis 0,05 € pro m<sup>3</sup> geförderten Abwassers an.

Für bestehende Druckleitungen empfiehlt sich die Dosierung von Chemikalien, die auch leicht nachrüstbar ist. Für die Auswahl der Chemikalien zur Schwefelwasserstoffbekämpfung müssen die lokalen Verhältnisse, die für die Berechnung des Sulfidbildungspotenzials und damit für den erforderlichen Chemikalieneinsatz dienen, und die jeweiligen Chemikalienkosten herangezogen werden.

Die klassische Molchung ist wegen der kurzfristigen Wirkung und den hohen Kosten für die Durchführung nur bedingt einsetzbar und kann durch die preiswertere Molchung unter Einsatz von Blähton in Kombination mit chemischen Bekämpfungsmethoden ersetzt werden.

Bei Errichtung neuer Druckleitungen ist die Wirtschaftlichkeit des Einbaus einer Druckluftförderung (pneumatische Förderung) oder einer Druckluftspülung zu überprüfen. Besonders in Fällen, bei denen konzentriertes Abwasser mit einem hohen Sulfidbildungspotenzial in Leitungen mit geringem Durchmesser gefördert werden soll, ist die Anwendung von Druckluft beim Betrieb der Leitungen zu empfehlen. Ein nachträglicher Einbau kommt für die pneumatische Förderung nicht in Frage; bei dem Verfahren mit Druckluftspülung ist auch ein nachträglicher Einbau möglich.

Die unterschiedlichen Berechnungsmodelle für die Sulfidbildung aus der Literatur werden mit den Ergebnissen eigener Untersuchungen verglichen. Den eigenen Messwerten von Sulfid in Druckleitungen kommen die nach Boon und Lister (1975) bzw. nach Hadjianghelou (1984) berechneten Werte am nächsten und wurden daher für Voraussagen hinsichtlich der Sulfidbildung unter Verhältnissen in Österreich verwendet. Auf Grund dieser Berechnungen war es möglich, Anlagen für die Bekämpfung von Schwefelwasserstoff zu dimensionieren und deren Betriebsmitteleinsatz gut abschätzen.

Da die nach den Modellen aus der Literatur gerechneten Sulfidkonzentrationen oft starke Abweichungen von den praktisch ermittelte Werten ergaben, wurde mit den Daten der untersuchten Druckleitungssysteme ein Modell entwickelt, das für österreichische Verhältnisse gut geeignet ist.

## Summary

Pressure pipes for waste water transport favour the formation of hydrogen sulphide, which depends mainly on wastewater composition, temperature, retention time and absence of oxygen and nitrate. This process is performed by sulphate-reducing bacteria, which are embedded, together with other micro organisms, in the biofilm at the inner surface of the pipes. Hydrogen sulphide diffuses easily into the atmosphere and can then lead to several problems such as odour nuisance, endangerment for the humans and corrosion problems.

As a first step the chemical characteristics of hydrogen sulfide and its analytical identification in the gas and liquid phase are being discussed, followed by the effects of hydrogen sulphide on humans and on sewer systems and/or wastewater treatment plants.

To combat hydrogen sulphide, mechanical methods (pigging, use of compressed air) as well as chemical methods (iron salts, nitrate salts and lime) were examined in different already existing pressure pipes under different operating conditions, also regarding their application technology and the economy with consideration of the necessary operating costs. To be able to successfully avoid the formation of hydrogen sulphide in pressure pipes, additional costs of 0,03 to 0,05 € per m<sup>3</sup> discharged wastewater have to be considered.

In existing pipes the treatment with chemicals is recommended, which can be easily re-fitted. For the choice of the chemicals to be used to combat hydrogen sulphide, it is necessary to calculate the sulphide formation potential under local conditions, which makes it then possible to estimate the amount and costs of chemicals required. The conventional pigging is, due to its short effect and high costs, only partly applicable, but can be replaced by a more economical version with expanded clay in combination with chemical methods. With the implementation of new pressure pipes the economy of the installation of compressed air transport (pneumatic transport) for wastewater or an air injection should be tested. The use of compressed air is especially recommended in cases where wastewater with a high sulphide formation potential has to be transported in pipes with a small diameter. Implementation of pneumatic transport in existing pressure pipes is not practicable; however the process with air injection in existing pressure pipes can be added.

Results of investigations on hydrogen sulphide production were compared with various computation models from the literature. Operational data of sulphide in pressure pipes are in relatively good accordance with the models from Boon and Lister (1975) and/or Hadjiangelou (1984) and were used for the prediction of chemical dosing under Austrian conditions. Based on these calculations it was possible to predict the chemical dosage for the abatement of hydrogen sulphide.

Since the prediction of sulphide formation with the existing models often strongly deviated from practically obtained values, it was possible to develop a model based on the data of the examined pressure pipes suitable for Austria.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DES WISSENS</b>	<b>4</b>
<b>2.1. CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON SCHWEFELWASSERSTOFF</b>	<b>4</b>
<b>2.2. BILDUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1. MIKROBIOLOGISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>5</b>
<b>2.2.2. BILDUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF IM KANAL</b>	<b>9</b>
<b>2.3. BESTIMMUNGSMETHODEN VON SCHWEFELWASSERSTOFF</b>	<b>14</b>
<b>2.3.1. PROBENVORBEREITUNG</b>	<b>15</b>
<b>2.3.2. QUALITATIVE METHODE</b>	<b>16</b>
<b>2.3.3. QUANTITATIVE METHODE</b>	<b>16</b>
2.3.3.1. Messung in wässrigen Medien	16
2.3.3.1.1. Photometrische Methode	16
2.3.3.1.2. Ionensensitive Messung	18
2.3.3.1.3. Direkte spektrometrische Sulfidmessung	20
2.3.3.2. Messung in der Gasphase	26
<b>2.4. WIRKUNGEN VON SCHWEFELWASSERSTOFF</b>	<b>30</b>
<b>2.4.1. TOXISCHE WIRKUNG</b>	<b>30</b>
2.4.1.1. Aufnahme und Wirkungsweise	30
2.4.1.2. Symptome	31
<b>2.4.2. GERUCH</b>	<b>32</b>
<b>2.4.3. KORROSIONSWIRKUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF</b>	<b>33</b>
2.4.3.1. Chemische Korrosion von Schwefelwasserstoff	34
2.4.3.2. Anaerobe Biokorrosion	35
2.4.3.3. Aerobe Biogene Schwefelsäurekorrosion (BSK)	36
<b>2.5. BEKÄMPFUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF</b>	<b>38</b>
<b>2.5.1. SIELHAUTENTFERNUNG DURCH MECHANISCHE REINIGUNG VON DRUCKLEITUNGEN</b>	<b>38</b>
2.5.1.1. Klassische Molchung	39
2.5.1.2. Leca Molchung	40
<b>2.5.2. VERMEIDUNG DER SCHWEFELWASSERSTOFFPRODUKTION</b>	<b>41</b>
2.5.2.1. Dentrifikation	41
2.5.2.2. Kalkdosierung	43
<b>2.5.3. SCHWEFELWASSERSTOFF ENTFERNUNG</b>	<b>44</b>
2.5.3.1. Fällung mit Metallsalzen	44
2.5.3.2. Chemische- und Mikrobiologische Sulfidoxidation mit Sauerstoff	47
<b>3. PRAKTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF IN ABWASSER-DRUCKLEITUNGEN</b>	<b>49</b>
<b>3.1. BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHTEN ANLAGEN</b>	<b>49</b>

<b>3.2.</b>	<b>UNTERBINDUNG DER SCHWEFELWASSERSTOFFPRODUKTION</b>	<b>54</b>
<b>3.2.1.</b>	<b>KLASSISCHE MOLCHUNG</b>	<b>54</b>
<b>3.2.2.</b>	<b>LECA-MOLCHUNG UND EINSATZ VON TENSIDEN</b>	<b>58</b>
<b>3.2.3.</b>	<b>KALKDOSIERUNG</b>	<b>63</b>
<b>3.3.</b>	<b>AKTIVE SCHWEFELWASSERSTOFF BEKÄMPFUNG DURCH ZUGABE VON CHEMIKALIEN</b>	<b>65</b>
<b>3.3.1.</b>	<b>NITRATZUGABE</b>	<b>65</b>
3.3.1.1.	Ergebnisse der Dosierung von Kalziumnitrat	69
<b>3.3.2.</b>	<b>ZUGABE VON EISENSALZEN</b>	<b>73</b>
3.3.2.1.	Dosierung von Eisenchlorid	74
3.3.2.2.	Versuche auf ABA Guntramsdorf– Dosierung von Eisensalzen	76
3.3.2.3.	Berechnung der erforderlichen Dosierung von Eisensalzen zur Sulfidbekämpfung	77
3.3.2.4.	Nebenwirkung der Dosierung von Eisenmittel für Sulfid-behandlung auf die Phosphorfällung	82
<b>3.3.3.</b>	<b>EISENITRAT</b>	<b>84</b>
<b>3.4.</b>	<b>VERSUCHE MIT DRUCKLUFT</b>	<b>87</b>
<b>3.4.1.</b>	<b>PNEUMATISCHER ABWASSERTRANSPORT</b>	<b>87</b>
<b>3.4.2.</b>	<b>LUFTSPÜLUNG</b>	<b>90</b>
<b>3.5.</b>	<b>ALTERNATIVE MAßNAHMEN</b>	<b>95</b>
<b>3.5.1.</b>	<b>GERUCHSVERMEIDUNG</b>	<b>95</b>
3.5.1.1.	Einsatz von Biofilter zur Abluftbehandlung	95
3.5.1.2.	Dosierung von Rücklaufschlamm in belüfteten Sandfang	96
<b>3.5.2.</b>	<b>GERUCHSBEURTEILUNG</b>	<b>97</b>
3.5.2.1.	Molekularbiologische Untersuchungen (Sielhaut)	101
<b>4.</b>	<b>DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>	<b>103</b>
<b>4.1.</b>	<b>ALLGEMEINES</b>	<b>103</b>
<b>4.2.</b>	<b>ERGEBNISSE UND BEURTEILUNG DER UNTERSUCHTEN BEHANDLUNGSVERFAHREN</b>	<b>105</b>
<b>4.2.1.</b>	<b>AUFWAND UND KOSTEN DER UNTERSUCHTEN BEHANDLUNGSVERFAHREN</b>	<b>106</b>
4.2.1.1.	Allgemeine Betrachtungen unter Verwendung der bestehenden Modelle	106
4.2.1.2.	Entwicklung eines neuen Modellansatzes zur Abschätzung des Sulfidbildungspotentials in Druckleitungen	110
4.2.1.2.1.	Vorgangsweise	110
4.2.1.2.2.	Ergebnisse	112
4.2.1.3.	Kostenvergleich verschiedener Methoden zur Sulfid Bekämpfung	115
4.2.1.4.	Kostenvergleichsrechnung: Pneumatischer Abwassertransport beim Hauptsammler Ringelsdorf-Niederabsdorf und Abwassertransport mit Abwasserpumpen und Behandlung mit Nutriox	121
4.2.1.5.	Anwendungskriterien für den Einsatz unterschiedlichen Behandlungsverfahren	125
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>132</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>134</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Oxidationszustände in Druckleitungen (a) und dadurch ausgelöste Stoffumsetzung (b) (Spatzierer, 1985) .....	2
Abbildung 2:	Modell des Schwefelwasserstoffmoleküls .....	4
Abbildung 3:	Einfluss des pH-Wertes auf das Sulfid Gleichgewicht .....	5
Abbildung 4:	Der biologische Schwefelkreislauf (Lens und Keunen, 2001) .....	6
Abbildung 5:	Substratverwertungspfade von sulfatreduzierende Bakterien, acetogenen Bakterien und Methanbakterien (Parravicini, 2005) .....	7
Abbildung 6:	Schematische Darstellung der Vorgänge in der Sielhaut .....	9
Abbildung 7:	Messwerte für Gesamt-Sulfid nach unterschiedlichen Proben-Lagerzeiten .....	16
Abbildung 8:	Reaktionen von Schwefelwasserstoff bei der Methylenblaumethode .....	17
Abbildung 9:	Sulfidgehalt von unterschiedlichen Proben ohne bzw. nach Membranfiltration .....	17
Abbildung 10:	Messwerte einer ionensensitiven Elektrode bei unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit .....	19
Abbildung 11:	Vergleich ISE mit photometrischer Schwefelwasserstoffmessung .....	20
Abbildung 12:	Absorptionsspektrum von Hydrogensulfid (HS <sup>-</sup> ) in destilliertem Wasser und Beispiel eines Absorptionsspektrums von sulfidbelastetem Rohabwasser .....	21
Abbildung 13:	Gegenüberstellung von Absorption gemessen mit Spektrometer und Sulfid gemessen mit photometrische Methode in Sulfidlösungen mit verschiedenen Konzentration .....	22
Abbildung 14:	Absorption einer Sulfidlösung ( bei 230 nm) vor und nach der Säurezugabe .....	23
Abbildung 15:	Kombination Druckluftbelüftung und Säurezugabe in einer Sulfidlösung .....	24
Abbildung 16:	Messstelle Rundsandfang (links) und in-situ UV-Spektrometer (rechts) beim AWV Seewinkel .....	24
Abbildung 17:	Abgedeckter Übernahmeschacht (links) und amperometrisches Sulfidgas-Messgerät (rechts) .....	25
Abbildung 18:	Gegenüberstellung von Sulfidwerten gemessen mit Spektrometer (HS <sup>-eq</sup> ) und photometrische Methode (HS <sup>-st</sup> ) .....	25
Abbildung 19:	Sulfidkomponenten im Rohabwasser einer kommunalen Kläranlage, Messstelle: Rundsandfang (unbelüftet). HS <sup>-eq</sup> : Kontinuierliche Messung von Hydrogensulfid mittels UV-Spektrometrie; HS <sup>-st</sup> : Stichprobenanalysewerte des Hydrogensulfids (photometrisch); H <sub>2</sub> S <sub>g</sub> : Schwefelwasserstoff in der Gasphase, .....	26
Abbildung 20:	Querschnitt durch eine elektrochemische Zelle zum Nachweis von H <sub>2</sub> S <sub>g</sub> .....	28
Abbildung 21:	Geruchsemissionen aus Kanal durch wetterbedingter Druckunterschiede (Frechen, 2004) .....	28
Abbildung 22:	Vergleich H <sub>2</sub> S <sub>g</sub> mit Gesamt-Sulfid c(H <sub>2</sub> S) Messungen .....	29
Abbildung 23:	Vergleich der Sulfid Konzentrationen im Abwasser (c(H <sub>2</sub> S)) und im Luftraum über dem Abwasser (H <sub>2</sub> S <sub>g</sub> ) (Matsché und Saracevic , 2007 a) .....	29
Abbildung 24:	Schwefelverbindungen und ihre Auswirkungen im Abwasser .....	30
Abbildung 25:	Schwefelwasserstoff und Ammoniakanteil in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von pH Wert (20°C) .....	32
Abbildung 26:	Chemische Korrosion .....	35
Abbildung 27:	Korrosionsbeschädigungen Druckleitung Rusterberg (Matsche und Saracevic, 2007 b) .....	35
Abbildung 28:	Anaerobe Biokorrosion .....	36
Abbildung 29:	Biogene Schwefelsäurekorrosion (BSK) .....	37
Abbildung 30:	Korrosionsschäden beim Leitungshochpunkt des Druckleitung Rusterberg (Matsché und Saracevic, 2007 b) .....	38
Abbildung 31:	Pumpenschacht mit installierter Schleuse für Molch .....	40



Abbildung 32: Die Ausfällung von Eisen-(II)-verbindung aus einem Abwasser mit folgenden Anionenkonzentration: Sulfid=4,0 mg/L, Carbonat=162 mg/L, und Phosphat=32 mg/L (Zietz, 1979).....	45
Abbildung 33: Übersichtsschema RHV NSW.....	49
Abbildung 34: Schema der Kläranlage des AWV Raum Fürstenfeld (Depisch ZT GmbH).....	51
Abbildung 35: Schema ABA Guntramsdorf.....	52
Abbildung 36: Schema ZKA Pamhagen.....	53
Abbildung 37: Schema Druckleitung Seebad Illmitz – Ortskanal Illmitz, AWV Seewinkel.....	54
Abbildung 38: Eingesetzte Molche für die Molchung bei AWV Seewinkel.....	55
Abbildung 39: Verlauf der TS- und CSB-Konzentrationen am Ende Druckleitung Seebad Illmitz, AWV Seewinkel nach der Klassische Molchung.....	55
Abbildung 40: Leca Dosierung mit Kanalwagen in Sammler West RHV NSW.....	58
Abbildung 41: Optimierung Lecamolchung bei Sammler West RHV NSW.....	60
Abbildung 42: Lecamolchung Sammler West RHV NSW.....	60
Abbildung 43: Lecamolchung in der Druckleitung Hühnerbach AWV Raum Fürstenfeld.....	61
Abbildung 44: Kalksilo (links) und Steueranlage für die Kalkmilchvorbereitung (rechts) beim HPW Illmitz.....	63
Abbildung 45: Verstopfung der Kalkmilch Dosiereinheit beim AWV Seewinkel.....	64
Abbildung 46: Abwassertemperatur, pH-Wert und Sulfidkonzentration im Zulauf AWV Seewinkel während der Kalkdosierung in der DL Illmitz-Apetlon-ZKA.....	64
Abbildung 47: RHV Region Neusiedler See - Westufer (RHV NSW), System der Druckleitungen....	66
Abbildung 48: Schema Dosierstation für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Übernahmeschacht mit Messgeräten.....	67
Abbildung 49: Adaptierte Übernahmebauwerk bei RHV NSW (li) mit installiertem Sensor für $\text{H}_2\text{S}_g$ Messung (re.).....	68
Abbildung 50: Schwefelwasserstoffkonzentration vor Beginn der Nitrat Dosierung beim Sammler Nord.....	69
Abbildung 51: Verlauf Schwefelwasserstoffkonzentration und Temperatur während der Nitrat-Dosierung im Sammler Nord beim RHV NSW.....	69
Abbildung 52: Ganglinie von $\text{H}_2\text{S}$ in der Luft und Abwasser, dosierte $\text{NO}_3\text{-N}$ bzw. $\text{NO}_3\text{-N}$ im Zulauf Kläranlage ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ISE) während der Optimierung der Nitrat-Dosierung im Sammler Nord.....	70
Abbildung 53: Schwefelwasserstoffproduktion nach dem Abstellen der Nitratdosierung im Sammler Nord beim RHV NSW.....	71
Abbildung 54: Leca-Molchung in Kombination mit verringerter Nitrat Dosierung beim Sammler West, RHV NSW.....	71
Abbildung 55: Abhängigkeit der Behandlungskosten mit Nitrat von Sulfidbelastungen in den Druckleitungen bei RHV NSW.....	73
Abbildung 56: Ergebnisse der Eisenchlorid Zugabe in der DL Übersbach beim AWV Fürstenfeld....	75
Abbildung 57: Vergleich der Behandlungskosten mit Eisensalzen bei der DL Übersbach (AWV Fürstenfeld).....	76
Abbildung 58: Dosierstelle Freispiegelleitung Guntramsdorf.....	76
Abbildung 59: Sulfidbekämpfung durch Eisen(II)salz Zugabe beim ABA Guntramsdorf.....	77
Abbildung 60: Beispiel für eine Titrationskurve von Abwasser RHV NSW mit 0,1 M HCl,.....	78
Abbildung 61: Titrationskurve des Abwassers beim RHV NSW mit Eisensalz ( $\text{FeCl}_3$ ).....	78
Abbildung 62: Verlauf der Sulfidkonzentration am Endpunkt des Sammlers Nord RHV NSW mit und ohne Dosierung von Fällmittel beim Pumpwerk Purbach.....	81
Abbildung 63: Ganglinie der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration im Ablauf der Versuchsreaktoren.....	83
Abbildung 64: Ganglinie von $\text{PO}_4\text{-P}$ im Ablauf und Wirkungsgrad gesamt P Entfernung bei der KA des AWV Seewinkel Simultane.....	83
Abbildung 65: Skizze Druckleitungen des AWV Seewinkel (links) und Dosiereinheit für Anaerite (rechts).....	84
Abbildung 66: Ganglinie von Schwefelwasserstoff während Anaerite Dosierung in Druckleitung Pannonia, AWV Seewinkel.....	85

---

Abbildung 67: Ganglinie von Sulfid und Nitrat während Eisennitrat Dosierung und Leca-Molchung (Druckleitung Pannonia, AWV Seewinkel).....	86
Abbildung 68: Füll- und Druckvorgang beim pneumatischen Abwassertransport (Fa. Hölscher) .....	87
Abbildung 69: Anlage für pneumatischen Abwassertransport .....	88
Abbildung 70: Ganglinie von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Temperatur in Sammler Ringelsdorf-Niederabsdorf .....	89
Abbildung 71: Schema Abwasserfluss Autobahnraststätte Guntramsdorf.....	91
Abbildung 72: Luftspülstation für die Druckleitung Autobahnraststätte Guntramsdorf .....	91
Abbildung 73: Ganglinie der Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Abwassertemperatur während der Versuche mit Druckluft bei DL Autobahnraststätte Guntramsdorf .....	92
Abbildung 74: Anstieg der Förderleistung der Pumpen bei Pumpwerk Autobahnraststätte Guntramsdorf .....	93
Abbildung 75: Ganglinie der Durchflüsse (Durchflußmessung mit MID) in der DL Autobahnraststätte Guntramsdorf .....	93
Abbildung 76: Ganglinie von Abwasserdurchfluss, Schwefelwasserstoff und Stromverbrauch während der Luftdosierung in der Druckleitung Autobahnraststätte Guntramsdorf .....	94
Abbildung 77: Modell Biofilteranlage (Fa. Hölscher) und Biofilteranlage Sammler Nord, RHV NSW (Giefing 2004) .....	95
Abbildung 78: Ganglinie von Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) im Ablauf des Biofilters am Sammler Nord .....	96
Abbildung 79: Konzentration von $\text{c}(\text{H}_2\text{S})$ im Stichproben aus Übernahmeschacht bei den Versuchen mit Rücklaufschlamm Dosierung bei der ABA Guntramsdorf.....	97
Abbildung 80: Prinzip des Olfaktometers (Frechen, 2004).....	99
Abbildung 81: GEP-Messgeräte (Frechen, 2007).....	99
Abbildung 82 : Grafische Darstellung GEP Messung (Frechen, 2007) .....	100
Abbildung 83: Sielhautentnahme für molekularbiologische Untersuchungen.....	101
Abbildung 84: Ergebnisse der Denaturing Gradient Gel Electrophoresis Analysen (DGGE) mit Sielhaut von unterschiedlichen Druckleitungen.....	102
Abbildung 85: Lage der behandelten Druckleitungen .....	103
Abbildung 86: Berechnungsvarianten des Sulfidbildungspotentials im Vergleich zu den Mittelwert der gemessenen Sulfidkonzentrationen .....	109
Abbildung 87: Modell für Sulfidbildungspotential .....	109
Abbildung 88: Einfluss verschiedene Parameter auf Sulfidbildungspotential in Druckleitungen .....	112
Abbildung 89: Lineare und exponentielle Betrachtung des Temperatureinflusses auf die Sulfidbildung .....	113
Abbildung 90: Vergleich der Ergebnisse verschiedener Modelle zur Berechnung des Sulfidbildungspotentials unter Verwendung des Datensatzes aus der Tabelle 29 .....	113
Abbildung 91: Theoretische Wirkstoffverbräuche und in der Praxis erfolgte spezifische Zugabemengen (basierend auf Tagesfrachten) .....	114
Abbildung 92: Kostenvergleich einzelner Verfahren (Projekt KUGPIA).....	115
Abbildung 93: Preise der Sulfidbehandlungen bezogen auf die Sulfidbildung bzw. Länge der Leitung (Projektpreise).....	117

## Tabelleverzeichnis

Tabelle 1:	Reaktionsenthalpie des anaeroben Abbaus von Sulfat und Acetat gerechnet nach Thauer et al. 1977 aus Parravicini, (2005) .....	8
Tabelle 2:	Kinetische Parameter für mesophile acetatverwertende sulfatreduzierende Bakterien und Methanbakterien adaptiert von Stamms et al. (2004) und Vissier (1995) aus Parravicini (2005).....	9
Tabelle 3:	Biologische Umsetzungen unter aeroben, anoxischen und anaeroben Bedingungen....	10
Tabelle 4:	Übersicht Berechnungsverfahren für die zu erwartende Sulfidbildung.....	12
Tabelle 5:	Überblick möglicher Auswirkungen von Schwefelwasserstoff auf den Menschen .....	31
Tabelle 6:	Leca Arten .....	40
Tabelle 7:	Löslichkeitsprodukte verschiedene Eisen Verbindungen.....	44
Tabelle 8:	Technische Daten der ARA Schützen .....	50
Tabelle 9:	Technische Daten ARA Fürstenfeld.....	51
Tabelle 10:	Technische Daten der ABA Guntramsdorf .....	52
Tabelle 11:	Technische Daten der ZKA Pamhagen.....	53
Tabelle 12:	Berechnung Sielhautmenge bei Versuch 1.....	56
Tabelle 13:	Technische Daten und Überblick der Leca-Versuche.....	59
Tabelle 14:	Versuche mit Einsatz von Leca zur Molchung von Druckleitungen.....	59
Tabelle 15:	Abschnitte der DL beim RHV NSW mit Nutriox Dosierung .....	66
Tabelle 16:	Gesamte Behandlungsdaten der Nitratdosierung beim RNH NSW .....	72
Tabelle 17:	Zeitraum mit optimierten Prozessbedingungen für die Nitrat Dosierung beim RHV NSW .....	72
Tabelle 18:	Überblick von verschiedenen Versuchen mit Eisensalz.....	73
Tabelle 19:	Zusammenfassung der Versuche in der DL Übersbach (AWV Fürstenfeld).....	74
Tabelle 20:	Wochenbilanzen der optimalen Dosierungen unterschiedlicher Eisenfällmittel in die DL Übersbach (AWV Fürstenfeld).....	75
Tabelle 21:	Abschnitte der DL beim Sammler Nord des RHV NSW .....	79
Tabelle 22:	Ergebnisse der Berechnung des Sulfidbildungspotenzials und der erforderlichen Fällmitteldosierung .....	80
Tabelle 23:	Technische Daten und Energiekosten Sammler Ringelsdorf-Niederabsdorf .....	88
Tabelle 24:	Methoden zur Bestimmung von Geruchspotentialen (GEP).....	98
Tabelle 25:	Sielhautprobe für die molekularbiologische Analyse .....	102
Tabelle 26:	Preise, Eigenschaften und spezifische Wirkstoffkonzentrationen der eingesetzten Zusatzmittel .....	105
Tabelle 27:	Beeinflussende Faktoren der untersuchten Behandlungsverfahren .....	107
Tabelle 28:	Zusammenstellung der untersuchten Behandlungsverfahren.....	108
Tabelle 29:	Daten der Druckleitungen, die für der Modellentwicklung für Sulfidbildungspotential verwendet wurden.....	110
Tabelle 30:	Übersicht der an der einzelnen Versuchstandorten in Hinblick auf die Sulfidproduktion und daraus resultierender Chemikalieneinsatz und dessen Kosten.....	119
Tabelle 31:	Übersicht der an den einzelnen Versuchstandorten eingesetzten Zusatzmittel hinsichtlich Einsatzmenge und Behandlungskosten (Woche mit optimalem Betrieb)	120
Tabelle 32:	Berechnung der Projektkostenbarwert.....	123
Tabelle 33:	Berechnung die Jahreskosten .....	124
Tabelle 34:	Anwendungskriterien für den Einsatz verschiedener Behandlungsverfahren zur Schwefelwasserstoffbekämpfung .....	127
Tabelle 35:	Qualitativer Kostenvergleich zwischen den verschiedenen Behandlungen .....	128
Tabelle 36:	Durchgeführte Untersuchungen und Empfehlungen für die weitere Vorgangsweise .	130

## Symbolverzeichnis

A	Absorptionsmaß	[1/m]
a	Korrekturkoeffizient: 0,001-0,002 für Kommunale Abwasser 0,003-0,006 für Mischung Kommunale und Industrie Abwasser 0,007-0,01 für Industrie Abwasser (Lebensmittelind.)	
Abs( $\lambda_i$ )	Absorption bei der Wellenlänge	[1/m]
$A_m$	gemolchte Fläche	[m <sup>2</sup> ]
$a_i$	Aktivität des Ions i	
BSB5	Biochemischer Sauerstoffbedarf in	[mg/L]
c	Konzentration	[mg/L]
C	Koeffizient: 0,5 Unterdruckleitungen 2,0 Druckleitungen 1,0 druckluftgespülte Einzelleitungen	
$c_{EQ}$	Konzentration des Zielparameters	[mg/L]
$c(H_2S)$	gelösten Schwefelwasserstoff	[mg/L]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf in	[mg/L]
$COD_{sol}$	Gelöster chemischer Sauerstoffbedarf	[g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
$c_{O_2}$	Sauerstoffgehalt	[mg/L]
D	Druckleitungsdurchmesser	[m]
d	Druckleitungsdurchmesser	[cm]
dS/dt	Sulfidanreicherung	[mg/L/h]
EBOD	Effektive Biochemische Sauerstoffbedarf	[mg/L]
$E_0$	Standardpotential	[V]
F	Faraday-Konstante	[°C/mol]
$\Delta G'$	Freie Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
GEP	Geruchsemissionspotential	[GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]
$H_2S_g$	Schwefelwasserstoff in der Gasphase	[ppm]
[H <sub>2</sub> S]	gelösten undissoziierten Schwefelwasserstoff	[mg/L]
[HS <sup>-</sup> ]	Hydrogensulfid	[mg/L]
$I_O$	Licht Intensität (Quelle)	
$I_{TR}$	Licht Intensität (Detektor)	
i	Anzahl der verwendeten Wellenlängen in der Kalibrierfunktion	
$K_H$	Henry-Konstante	
$K_S$	Halbsättigungskonstante für Substrat	[mg/L]
M	Sulfidflusskoeffizient für vollgefüllte Leitungen	[m/h]
Oc	Sauerstoffzufuhr	[kg/h]
Ov	Sauerstoffverbrauch	[kg/h]
$OV_{Abw}$	Sauerstoffverbrauch des Abwassers	[kg/m <sup>2</sup> /h]
$OV_{Sh}$	Sauerstoffverbrauch der Sielhaut	[kg/m <sup>2</sup> /h]

IWAG, TU Wien

---

$OV_{Abl}$	Sauerstoffverbrauch durch Ablagerungen	[kg/m <sup>2</sup> /h]
$P_l$	Pumpenleistung	[m <sup>3</sup> /h]
pK <sub>s</sub>	Maß für die Stärke einer Säure	
r	Hydraulischer Radius	[m]
r <sub>s</sub>	Sulfidproduktionsrate	[g S <sup>2-</sup> /m <sup>2</sup> h]
R	allgemeine Gaskonstante	[Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
ΔS	Sulfidkonzentration	[mg/L]
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	[1/m]
SH <sub>m</sub>	Sielhautmenge	[kg]
SH <sub>d</sub>	Sielhautschicht dicke	[m]
SO <sub>4</sub>	Sulfatkonzentration	[mg/L]
[S <sup>2-</sup> ]	Sulfidkonzentration	[mg/L]
T	absolute Temperatur	[°K]
T	Abwassertemperatur	[°C]
t	Mittlere Aufenthaltszeit in der Druckleitung	[h]
TS	Schwebstoffkonzentrationen	[kg/m <sup>3</sup> ]
TS <sub>v</sub>	Sielhautvolumen	[m <sup>3</sup> ]
t <sub>p</sub>	Laufzeit der Pumpe	[h]
u	Abwassergeschwindigkeit in der Druckleitung in	[m/s]
ε	Molarer dekadischer Absorptionskoeffizient	
λ	Wellenlänge	[nm]
w <sub>i</sub>	Gewichtung der Absorption der Wellenlänge im Kalibrierfunktionset	
μ <sub>max</sub>	maximale Wachstumsrate	[d <sup>-1</sup> ]
Y	Ausbeutekoeffizient	[g Biomasse/g Substrat]
z	Ladung des Ions	i

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Abwasserkanäle sind notwendig um Abwasser zu sammeln und zur Kläranlage zu transportieren. Gegenwärtig werden immer öfter Kanalsysteme mit langen Sammelkanäle zu große Verbände zusammengefasst. Durch lange Fließstrecken, geringe Fließgeschwindigkeit und die Überdimensionierung der Kanalsysteme erhöhen sich die Aufenthaltszeiten und es kommt zu Ablagerungen, so dass das Abwasser bereits im Kanal zu faulen beginnt.

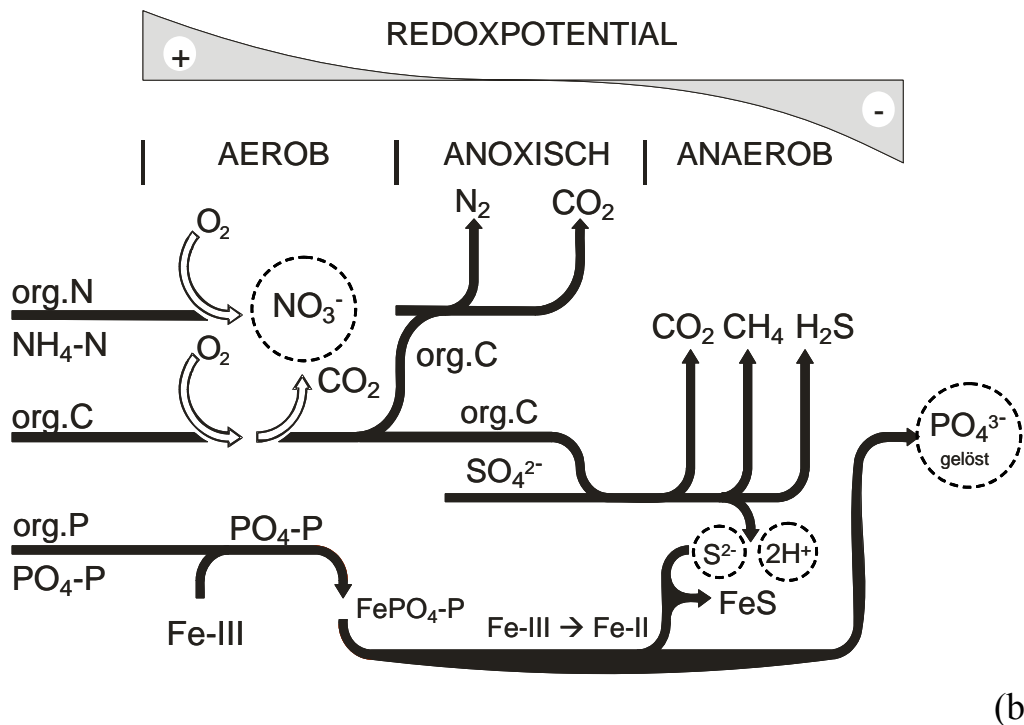
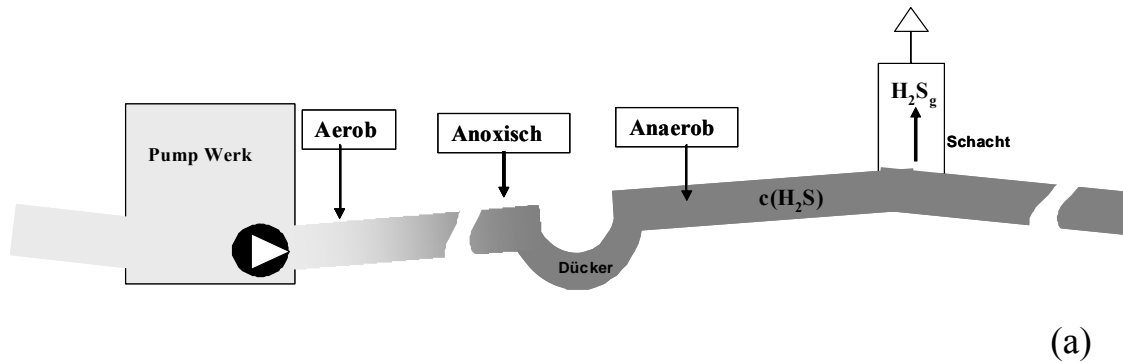
Bei unzureichenden Gefällsverhältnissen muss Abwasser mittels Druckrohrleitungen gepumpt werden, wobei folgende Systeme zu Verfügung stehen:

1. *Hochleistungs-Kanalradpumpen* sind speziell für die Druckentwässerung entwickelt worden und erfordern geringe bauliche und maschinenbezogene Investitionskosten. Es ist eine Nass- oder Trockenaufstellung möglich.
2. *Pneumatische Förderung*: Mit Hilfe robuster Kompressoren und Druckluft wird Abwasser durch die Druckleitung gefördert.
3. *Verdrängerpumpensystem*: Dieses bewährte System wird auch für Rohabwasser verwendet. Es ermöglicht die Förderung großer Mengen bei hohem Druck. Hoher Wirkungsgrad, geringer Energiebedarf, minimierte Wartungskosten und schnelle Amortisation durch Energieeinsparung sind die Vorteile des Verdrängerpumpensystems.

Da das Abwasser in den Druckrohrleitungen keinen Kontakt mit der Atmosphäre hat, wird der Sauerstoff durch mikrobiologische und chemische Prozesse sehr rasch verbraucht. Daher besteht in diesen Druckleitungen zu Beginn ein aerober Bereich, gefolgt von einem anoxischen Abschnitt, in dem allfällig vorhandenes Nitrat umgesetzt wird (Abbildung 1).

Das Nitrat, das meist aus dem Trinkwasser oder Infiltrationswasser stammt, wird schnell denitrifiziert. Danach folgt ein mehr oder weniger langer sauerstoff- und nitratfreier anaerober Bereich, in dem es zur Senkung des Redoxpotentials und zu ungewollten Umsetzungen kommt.

Diese Umsetzungen werden hauptsächlich von Bakterien gebildet, die sich als Biofilm an den Rohrwandungen bilden.



**Abbildung 1:** Oxidationszustände in Druckleitungen (a) und dadurch ausgelöste Stoffumsetzung (b) (Spatzierer, 1985)

Dazu zählen u.a. die Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff und die Bildung organischer Säuren (z.B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure) durch den anaeroben Abbau organischer Substanzen.

Diese Säuren senken den pH-Wert von angefaultem Abwasser, das bekanntlich häufig pH-Werte unter pH 7 aufweist, wodurch es zu einer Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes der schwachen Säuren ( $\text{H}_2\text{S}$  und organische Säuren) in Richtung ihrer undissoziierten, flüchtigen Form kommt, was in weiterer Folge zu einer verstärkten Geruchsbelästigung führen kann.

Kommt es am Ende der Druckrohrleitungen zu einer plötzlichen Druckverminderung, können Stoffe wie Schwefelwasserstoff und flüchtige Fettsäuren austreten und in einem nachfolgenden Freispiegelkanal über diverse Öffnungen ins Freie gelangen

Das Geruchsproblem ist sehr verbreitet und häufig versucht man, es mit gezielten Maßnahmen wie z.B. Erfassung und Reinigung der Abluft, in den Griff zu bekommen. Oft sind diese Maßnahmen jedoch nur begrenzt wirksam, sodass es notwendig ist, andere Methoden und Lösungen zu finden.

Schwefelwasserstoff bildet nicht nur wegen seines intensiven Geruchs Probleme, sondern verursacht auch durch die Oxidation zu Schwefelsäure intensive Korrosionsprobleme. Wo das Abwasser mit der Atmosphäre in Kontakt treten kann und Schwefelwasserstoff sich im Kondenswasser, das keinerlei Pufferung aufweist, löst, siedeln sich Bakterien an, die Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxidieren, wobei häufig pH-Werte zwischen 1 bis 2 auftreten können. Dadurch können Schädigungen an Bauwerken auftreten, die bis zur Zerstörung von Pumpwerken und ganzen Kanalsystemen führen können.

Aus diesem Grunde wurde Schwefelwasserstoff als Indikator für anaerobe Prozesse in den Abwasserdruckleitungen und als Parameter zur Verfolgung dieser Prozesse in dieser Arbeit herangezogen. Dabei sollten folgende Fragen geklärt werden:

- Ursachen der Entstehung von korrosions- und geruchsbildenden Prozessen in Druckleitungen
- Entwicklung von Strategien zur nachhaltigen Vermeidung von Geruchsemissionen und biogener Betonkorrosion
- Aussagen über Dauerhaftigkeit und Wirtschaftlichkeit von getroffenen Maßnahmen
- Reduktion von H<sub>2</sub>S-Emissionen, die die Gesundheit des Kläranlagenpersonals gefährden
- Empfehlungen für Planung, Bau und Betrieb von Druckleitungen zur Vermeidung von Geruch und Korrosion



## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

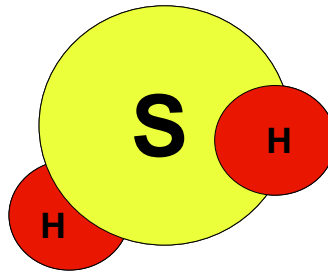
### 2.1. Chemische Eigenschaften von Schwefelwasserstoff

Das Molekül  $H_2S$  (Abbildung 2) besteht aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Schwefel und hat ein Molekulargewicht von 34,08 g/mol.

Schwefelwasserstoff ist unter Normalbedingungen ein farbloses, brennbares, nach faulen Eiern riechendes Gas. Mit einer Dichte von 1,53 g/L ist Schwefelwasserstoff schwerer als Luft (Dichte=1,29 g/L) und kann sich daher bei geringer Turbulenz in Bodennähe anreichern.

Es ist chemisch sehr reaktiv und wird an der Luft zu  $H_2O$  und  $SO_2$  oxidiert. Unter Sauerstoffmangel endet die Reaktion bei elementarem Schwefel.

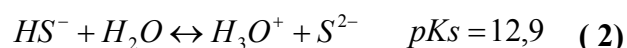
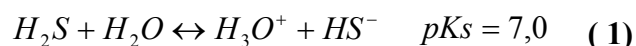
Schwefelwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ) und weist eine Löslichkeit im Wasser von 2,6 L/L  $H_2O$  bei 20°C und 1 bar auf.



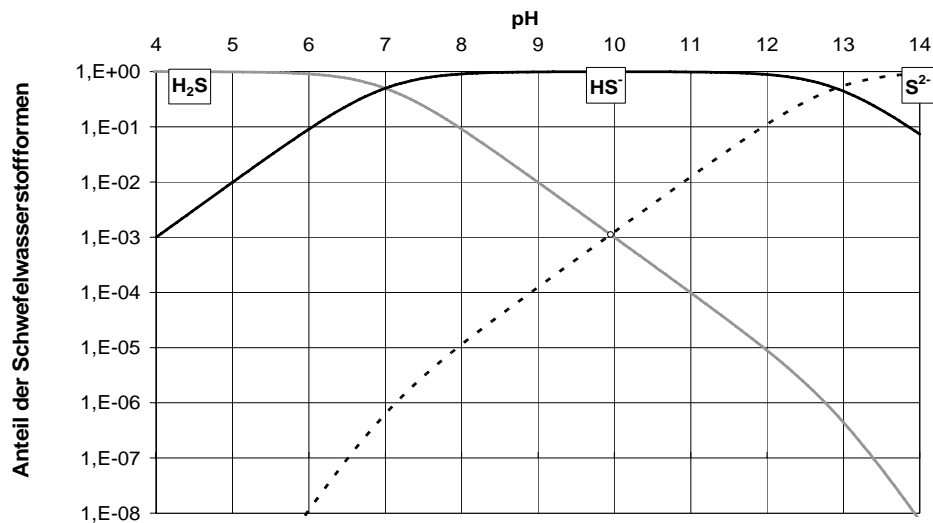
**Abbildung 2:** Modell des Schwefelwasserstoffmoleküls

Im Hinblick auf die chemische Struktur besteht eine große Ähnlichkeit zwischen Wasser und Schwefelwasserstoff. Auf Grund der unterschiedlichen Größe des Schwefel- und des Sauerstoffatoms ist die Polarität von Schwefelwasserstoff jedoch geringer. Damit kommen Wasserstoffbrücken zwischen Schwefelwasserstoffmolekülen nicht zu Stande, weshalb Schwefelwasserstoff trotz der im Vergleich zu Wasser deutlich höheren Molmasse unter Normalbedingungen im gasförmigen Zustand vorliegt.

In wässriger Lösung verhält sich Schwefelwasserstoff wie eine schwache zweibasige Säure, die in einem 1. Schritt zu Hydrogensulfid ( $HS^-$ ) und weiter zu Sulfid ( $S^{2-}$ ) dissoziiert (2. Schritt).



In Abbildung 3 sind die drei Formen von gelöstem Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Bis zu einem pH-Wert von 5 liegt Schwefelwasserstoff überwiegend als gelöstes Gas vor. In einem Übergangsbereich zwischen pH 5 und pH 9 geht Schwefelwasserstoffgas in Hydrogensulfid über und bei pH 7 ist es jeweils zur Hälfte als  $H_2S$  und als  $HS^-$ -Ion vorhanden. Nur bei sehr hohen pH-Werten ( $pH > 13$ ) liegt Schwefelwasserstoff vorwiegend als Sulfid-Ion ( $S^{2-}$ ) vor.



**Abbildung 3:** Einfluss des pH-Wertes auf das Sulfid Gleichgewicht

Genau genommen bezeichnet der Ausdruck „Sulfid“ nur das S<sup>2-</sup>-Ion. In der Praxis wird „Sulfid“ jedoch häufig als Überbegriff für alle Stufen des Schwefelwasserstoffs (undissoziierter gelöster Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S, Hydrogensulfid HS<sup>-</sup> und Sulfid S<sup>2-</sup>) verwendet.

Je nach pH-Wert liegt nur ein gewisser Anteil als gelöstes Schwefelwasserstoffgas vor. Außerdem sinkt die Löslichkeit von H<sub>2</sub>S mit zunehmender Temperatur. Die Ausgasung von H<sub>2</sub>S aus der wässrigen Phase (z.B. aus dem Abwasser) hängt daher stark vom pH-Wert und der Temperatur ab.

Mit dem Geruchssinn wahrzunehmen ist nur das Schwefelwasserstoff-Gas. Die beiden Dissoziationsstufen von Schwefelwasserstoff (HS<sup>-</sup> und S<sup>2-</sup>), die nur in gelöster, d. h. wässriger Form vorliegen, sind geruchlos. Somit tritt in einer Lösung mit pH-Wert > 8 selbst bei hohen Sulfidkonzentrationen kaum Geruch auf. Derartige pH-Werte kommen im Abwasser nur selten vor, daher liegt Sulfid im Abwasser fast ausschließlich in Form von H<sub>2</sub>S und HS<sup>-</sup> vor.

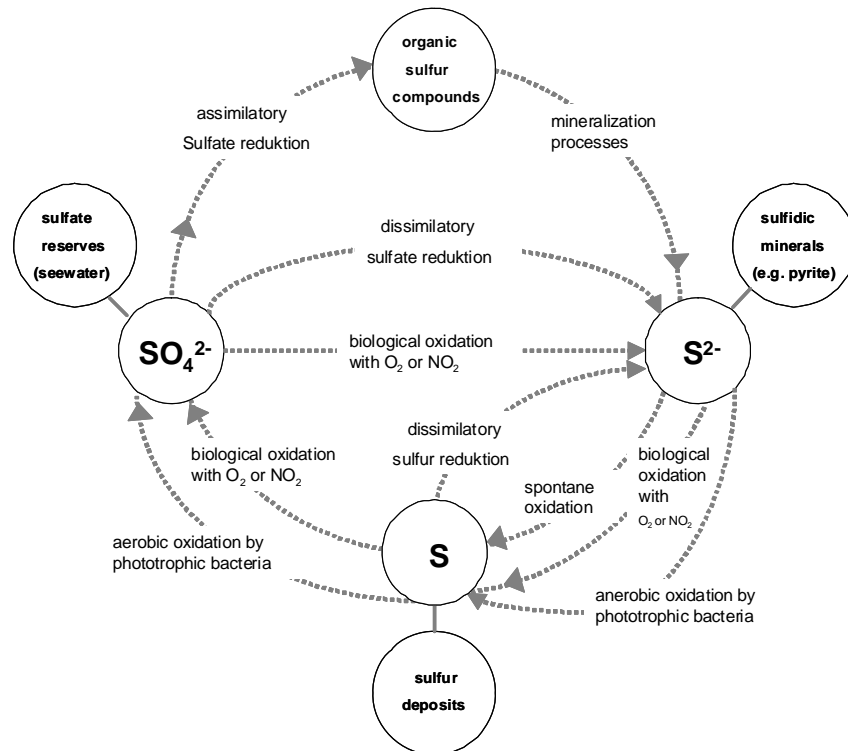
Sulfide, die Salze des Schwefelwasserstoffs, sind nahezu wasserunlöslich. Ausnahmen bilden Sulfide der Hauptgruppen I und II (Alkali- und Erdalkalimetalle) und Ammoniumsulfid. Schwerlösliche Metallsulfide (FeS, CuS, etc.) sind selbst in vielen Säuren unlöslich und können nur nach einem oxidativen Aufschluss gelöst werden.

## 2.2. Bildung von Schwefelwasserstoff

### 2.2.1. Mikrobiologische Grundlagen

Schwefelwasserstoff ist ubiquitär, er entsteht überall dort, wo es bei Fäulnisprozessen zum biochemischen Abbau von schwefelhaltigen Stoffen kommt.

Abiotische Quellen von Sulfiden sind Boden- und Gesteinsmineralien und sulfidreiche Wasserquellen.



**Abbildung 4:** Der biologische Schwefelkreislauf (Lens und Keunen, 2001).

Die sulfatreduzierenden Bakterien (SRB), auch als Desulfurikanten oder sulfidogene Bakterien bezeichnet, stammen aus unterschiedlichsten Familien bzw. Genera und weisen einen vielseitigen und flexiblen Metabolismus auf. Die SRB werden grundsätzlich in die physiologischen Gruppen „sulfatreduzierende“ und „schwefelreduzierende“ Bakterien unterteilt. Eine strenge Unterteilung ist schwierig, da einige sulfatreduzierende fakultativ auch Schwefel und andere neben Sulfat zusätzlich Thiosulfat und Sulfit reduzieren können.

Die SRB galten ursprünglich als obligat anaerob, aber mittlerweile belegen Studien, dass sie mit Hilfe einer Reihe von Schutzmechanismen aerobe Bedingungen überdauern können

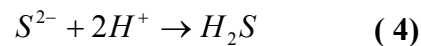
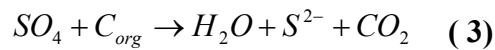
(Loy, 2003). Es konnte allerdings bislang noch kein aerobes Wachstum sulfatreduzierender Reinkulturen festgestellt werden.

Auch die sulfatreduzierenden Bakterien können noch weiter hinsichtlich ihres Abbauverhaltens von organischen Substanzen unterschieden werden. Sulfatreduzenten wie z. B. *Desulfotomaculatum acetoxidans*, *Desulfobacter postgatei* und *Desulfonema limicola* oxidieren organische Substrate vollständig, mit Kohlendioxid und Sulfid als Endprodukt. Die zweite Gruppe, die Desulfovibrio-Arten, können nur eine Teiloxidation durchführen, bei der Acetat und Sulfid gebildet werden (Fritsche 1990).

Bezüglich der Energie- und der Kohlenstoffquelle finden sich unter den sulfatreduzierenden Bakterien (SRB) die unterschiedlichsten Formen. Es kommen sowohl heterotrophe als auch autotrophe Spezies die CO<sub>2</sub> als Kohlenstoffquelle und H<sub>2</sub> als H-Donator verwenden können. (Lens und Kuenen, 2001).

Als Substrat nutzen Sulfatreduzenten neben Wasserstoff auch einfache niedermolekulare Verbindungen, die z.B. beim anaeroben Abbau von Biomasse entstehen:

Acetat, Butyrat, Ethanol, Formiat, Lactat, Propionat, sowie höhere Fettsäuren und Alkohole (Schlegel, 1981). Cytochrome sind am Prozess beteiligt und der im Sulfat gebundene Sauerstoff dient als Wasserstoffakzeptor. Sulfat wird dabei zu Sulfid reduziert, das als  $H_2S$  freigesetzt werden kann.

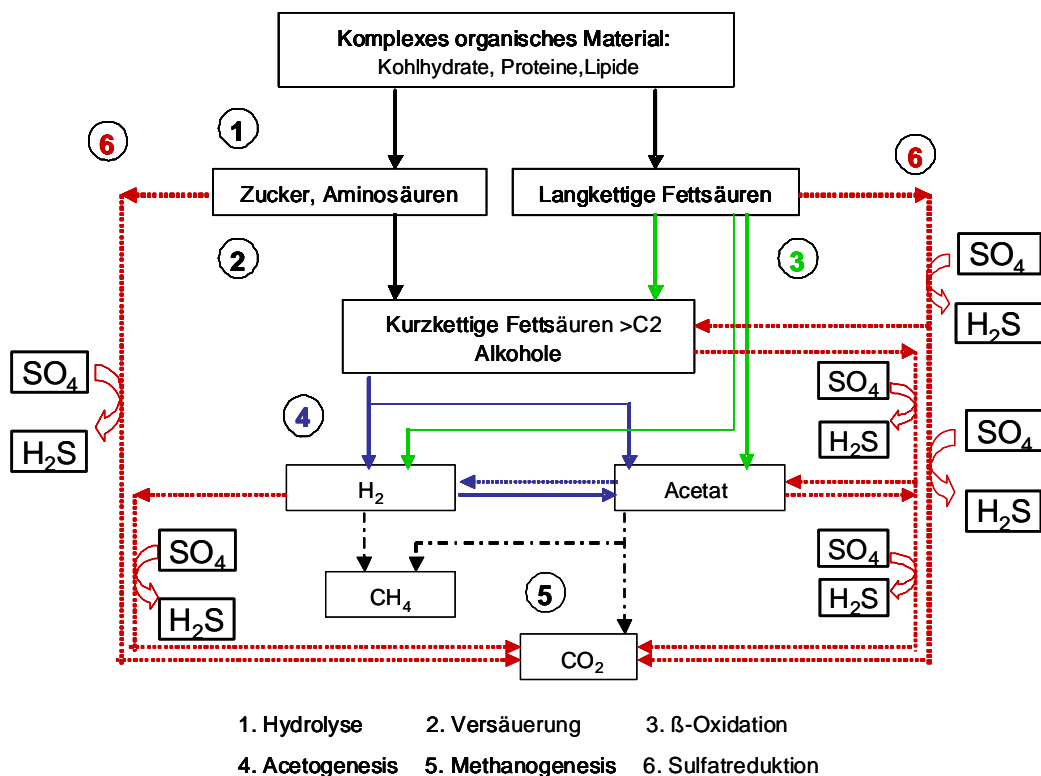


Schwefelwasserstoff wird biochemisch sowohl assimilatorisch als auch dissimilatorisch gebildet.

Bei der assimilatorischen Sulfatreduktion wird Schwefelwasserstoff von Bakterien für die Synthese schwefelhaltiger Aminosäuren gebildet und kaum als  $H_2S$  freigesetzt. Die assimilatorische Sulfatreduktion ist energieaufwändiger als die dissimilatorische (Schlegel, 1981).

Bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion, werden organischen Säuren mit Sulfat als Wasserstoffakzeptor oxidiert, wobei Schwefelwasserstoff als Nebenprodukt entsteht und freigesetzt wird. Dieser Prozess ist beim Abwassertransport relevant.

Sulfatreduzierende Bakterien sind salztolerant und können bei pH 5 – 9,5 und über ein relativ breites Temperaturspektrum (5 - 75°C) vorkommen. Als günstiges Redoxpotential für Sulfatreduzenten gilt der Bereich von -150 bis -200 mV (Bitton, 1999).



**Abbildung 5:** Substratverwertungspfade von sulfatreduzierenden Bakterien, acetogenen Bakterien und Methanbakterien (Parravicini, 2005)

Unter anaeroben Bedingungen, im Abwasser, wie die Abbildung 5 zeigt, verbrauchen die Desulfurikanten ähnliche Substratquellen wie die Methan-bakterien, deswegen ist die Substratkonkurrenz zwischen diesen zwei Spezies sehr ausgeprägt, was bereit intensiv untersucht und dokumentiert ist (Lens und Hulschoff, 2000).

Da so viele Faktoren wie

- Prozessbedingungen (pH, Temperatur, Redoxpotential, etc.)
- Verhältnis Schwefel/CSB im Abwasser
- Hemmungen
- Substrat (Acetat, Methanol)
- Inokulum (Verhältnis Sulfatreduzenten zu Methanbakterien)
- Substratadaptierung

auf diesen Konkurrenzkampf Einfluss haben, ist eine allgemeine Aussage über die jeweilige Bildung von H<sub>2</sub>S bzw. CH<sub>4</sub> nicht möglich.

Man kann nur sagen, dass im Konkurrenzkampf um Substrat die SRB sowohl thermodynamisch als auch kinetisch im Vergleich mit den Methanbakterien bevorzugt sind und dass bei einer niedrigen Konzentration von Sulfat, wie sie z.B. im häuslichen Abwasser gegeben ist, die Sulfatreduzenten überwiegen. Das ist auf Grund der höheren Reaktionsenthalpie (Tabelle 1), und der niedrigeren K<sub>s</sub>-Werte (Tabelle 2) zu erwarten.

**Tabelle 1:** Reaktionsenthalpie des anaeroben Abbaus von Sulfat und Acetat gerechnet nach Thauer et al. 1977 aus Parravicini, (2005)

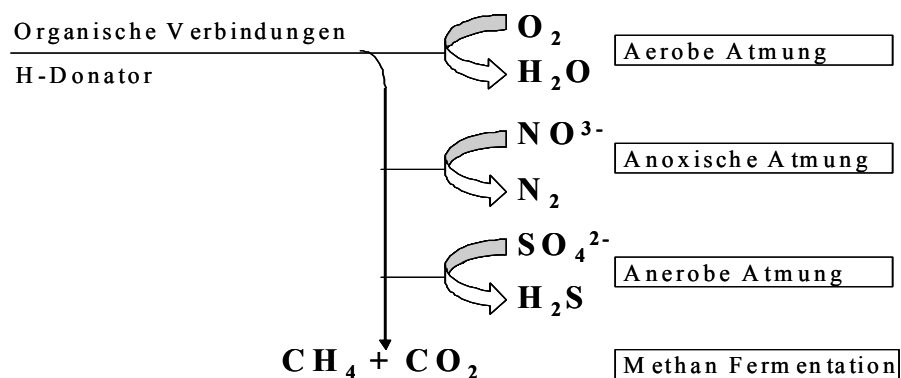
	Stöchiometrische Reaktion	$\Delta G^\circ$ (bei 25°C, 1 atm und pH-Wert 7)
		<b>kJ/mol</b>
Wasserstoff	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-130,7
	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	<b>-152</b>
	$4\text{H}_2 + 2 \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104,6
Acetat	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31,0
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + 2\text{HCO}_3^-$	<b>-47,6</b>
Methanol	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-282,3
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-112,5
	$4\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	<b>-326</b>
	$4\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	-221,5
Propionat	$4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + \text{H}^+$	<b>-150,8</b>
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$	+76,4
Butyrat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 0,5\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 0,5\text{HS}^- + 0,5\text{H}^+$	<b>-27,8</b>
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,3
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,5\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 0,5\text{HS}^- + 0,5\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	<b>-66,4</b>
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,6

**Tabelle 2:** Kinetische Parameter für mesophile acetatverwertende sulfatreduzierende Bakterien und Methanbakterien adaptiert von Stamms et al. (2004) und Vissier (1995) aus Parravicini (2005)

		$K_S$	$\mu_{max}$	Y	pH	T
		mM	d <sup>-1</sup>	g Biomasse/ g CSB <sub>Acetat</sub>		°C
Methanbakterien	Methanosarcina sp.	3,3	0,3	0,04-0,05	6,3	30-35
	Barkeri mazei	5,0	0,46-0,69	0,0027-0,057		
		2,4	0,69	0,032		35
	Methanothrix sp.	0,5	0,1			
	Methanosaeta sp.	0,5	0,08-0,29	0,018-0,023		
	soehngenii	0,44	0,11	0,0025		
	concilii		0,21-0,69	0,018-0,02		
		1,2	0,69	0,019		
	Anreicherungskultur	5,6	0,26	0,053		30
	Anreicherungskultur	0,55	0,037		7,5	30
Sulfatreduzenten	Desulfobacter postgatei		0,72-1,11 1,03	0,07-0,08 0,043		28
	Desulfotomaculum acetoxidans		0,65-1,39 0,55-1,44	0,093 0,092-0,126	7,1	30
	Desulforhabdus amnigena		0,14-0,20			
	Desulfobacca acetoxidans		0,31-0,41			
	Desulfonema limicola		0,55		7,6	30
	Anreicherungskultur	0,10	0,51			31
	Anreicherungskultur	0,17	0,015	0,062	7,5	30

### 2.2.2. Bildung von Schwefelwasserstoff im Kanal

In Abwasserkanälen sind die sulfatreduzierenden Bakterien im anaeroben Biofilm, der so genannten *Sielhaut*, anzutreffen.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Vorgänge in der Sielhaut

Die oberste Schicht der Sielhaut kann aerobe Verhältnisse aufweisen; Sauerstoff und Nährstoffe werden an der Sielhautoberfläche aus dem Abwasser aufgenommen und im aeroben Bereich umgesetzt.

Bis zu dieser Schicht diffundiert das in der anaeroben Schicht produzierte Sulfid, wird mit Sauerstoff zu Sulfat oxidiert und kann daher kaum ins Abwasser und die Kanalluft freigesetzt werden.

Soweit Nitrat vorhanden ist, stellt sich unter der aeroben Schicht eine anoxische Zone ein und erst unter dieser eine anaerobe Schicht mit Desulfurikation und Methanbildung.

**Tabelle 3:** Biologische Umsetzungen unter aeroben, anoxischen und anaeroben Bedingungen

Umgebung		$\Delta G$ [kJ/mol]
Aerob	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-866,0
Anoxisch	$\text{CH}_3\text{COOH} + 8/5 \text{NO}_3^- \rightarrow 8/5 \text{HCO}_3^- + 4/5 \text{N}_2 + 2/5 \text{CO}_2 + 6/5 \text{H}_2\text{O}$	-807,7
Anaerob	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-}$	-38,2
	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	-45,7

Die Sielhaut wächst sowohl auf rauen als auch auf glatten Oberflächen und es wurden in mehreren Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den getesteten Materialien (Steinzeug, Asbestzement, PVC) auf die Sielhautbildung festgestellt (Lohse, 1986).

Sielhautuntersuchungen zeigen, dass sowohl die Dicke als auch die Zusammensetzung und Aktivität der Mikroorganismen sehr stark variiert.

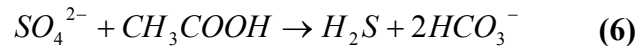
Es wurde eine jahreszeitlich unterschiedliche Sielhaut, mit Dicken von 0,1 bis 1,5 mm, Trockensubstanzkonzentrationen von 12 bis 42% und einem Glühverlust von 13 bis 80% festgestellt (Lohse, 1986).

Frisches, kommunales Abwasser enthält nur relativ wenige sulfatreduzierende Bakterien, es enthält meist etwas gelösten Sauerstoff und Schwefelwasserstoff ist nicht oder nur in Spuren nachweisbar. Geht das Abwasser jedoch in den anaeroben Zustand über, kann die aerobe Schicht der Sielhaut völlig verschwinden (Schlegel, 1981) und die Sielhaut wird durchgehend anaerob. Der im anaeroben Teil der Sielhaut gebildete Schwefelwasserstoff kann in diesem Fall nicht oxidiert werden und diffundiert ins Abwasser bzw. in die Kanalluft.

Der Übergang von der aeroben zur anaeroben Schicht der Sielhaut ist kein plötzlicher sondern ein fließender Prozess, der entlang der Abwasserleitung und abhängig von Sauerstoffgehalt, Temperatur und der organischen Belastung des Abwassers stattfindet. Die  $\text{H}_2\text{S}$ -Produktion hängt u. a. von folgenden Faktoren ab:

- pH-Wert
- Temperatur
- Abwasseranfall, Fließstrecke, und -zeit, Oberfläche des Biofilms
- Rohrdurchmesser
- Konstruktive Gestaltung des Kanalsystems (z.B. Sauerstoffeintrag)

Die Reaktionsprodukte des Desulfurikations Prozesses führen zu einem pH-Anstieg (Kroiss, 1985):



Das produzierte Gesamtsulfid setzt sich aus Sulfid ( $S^{2-}$ ), Hydrogensulfid ( $HS^-$ ) und undissoziiertem Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) zusammen. Die Anteile hängen entsprechend der Dissoziationsgleichgewichte vom pH-Wert ab. So ist auch die Beobachtung zu erklären, dass die Neigung zu Geruchsbelästigungen in einem gewissen Umfang mit dem Pufferungsvermögen des kommunalen Abwassers, also mit der Karbonathärte des im Entwässerungsgebiet zur Verfügung stehenden Trinkwassers, zusammenhängt (Horst, 1976).

Die Temperatur ist ein wesentlicher Faktor, weil die biogene Aktivität mit der Temperatur stark zunimmt (ein Temperaturanstieg um  $10^\circ\text{C}$  verursacht eine Verdoppelung der biologischen Aktivität) und daher bei höheren Temperaturen mehr Sulfid gebildet wird, während gleichzeitig die Löslichkeit von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff sinkt. Dadurch ist weniger Sauerstoff im Abwasser, es kommt schneller zu anaeroben Verhältnissen und Schwefelwasserstoff gast verstärkt aus dem Abwasser aus.

In großen, flachen Einzugsgebieten kommt es durch die langen Fließstrecken, sowie auf Grund von geringem Gefälle und großen Kanalquerschnitten, zu langen Aufenthaltszeiten des Abwassers im Kanalnetz bei gleichzeitig geringem Sauerstoffeintrag. Das Abwasser beginnt im Kanal zu faulen, wenn der gesamte Sauerstoff durch mikrobielle Aktivität aufgezehrt ist.

Außerdem bilden sich bei geringen Fließgeschwindigkeiten, Minimalgefälle oder ungünstigen Kanalquerschnitten Ablagerungen an der Kanalsohle, welche ihrerseits faulen.

Bei kritischen Verhältnissen wirkt die Reduzierung der Schmutzwassermenge durch Wassersparen (z.B. Toilette, Waschmaschine) bei gleich bleibender Schmutzfracht verschärfend auf die Situation. Auch die zunehmende Versickerung von Regenwasser verstärkt das Problem, wenn die Spülwirkung auf die Kanalisation durch die geringere Mischwassermenge sinkt und nicht betrieblich ausgeglichen wird.

In Gebieten mit ungenügendem Gefälle muss das Abwasser mittels Druckleitungen gepumpt werden. In den Druckleitungen kann es in Abhängigkeit von den jeweiligen Bedingungen zu einer mehr oder weniger starken Bildung von Sulfid kommen.

Ähnliche Verhältnisse wie in Freispiegelkanälen gelten auch für die Sichelhaut in Druckleitungen, wobei jedoch hier die anaeroben Bedingungen ausschlaggebend sind. Um die Sulfidentwicklung in Druckleitungen voraus zu berechnen, wurden in vielen Untersuchungen verschiedene empirische Gleichungen entwickelt.

Da viele Parameter, wie z.B. Temperatur, Aufenthaltszeit des Abwassers, sowie Länge und Durchmesser der Druckleitung unterschiedlich starken Einfluss auf die Sulfidbildung haben, ist die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Gleichungen jedoch begrenzt und stets bei den gegebenen örtlichen Bedingung erneut zu prüfen.

Tabelle 4 zeigt eine Auswahl der bekanntesten Berechnungsverfahren zur Ermittlung der Sulfidentwicklung in Druckleitungen.



**Tabelle 4:** Übersicht Berechnungsverfahren für die zu erwartende Sulfidbildung

Autor	Parameters	Gleichung
<b>Thistlethwayte (1972)</b>	BSB <sub>5</sub> , Sulfat Konzentration, Temperatur, Druckleitungsdurchmesser, Fließzeit	$\frac{d[S]}{d[t]} = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot u \cdot BOD_5^{0,8} \cdot [SO_4]^{0,4} \cdot 1,14^{(T-20)} \cdot r^{-1}$
<b>Boon, Lister (1975)</b>	CSB, Temperatur, Druckleitungsdurchmesser, Fließzeit	$\frac{d[S]}{d[t]} = 0,228 \cdot 10^{-3} \cdot COD \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot r^{-1} \cdot (1 + 0,37 \cdot D)$
<b>Pomeroy (1976)</b>	BSB <sub>5</sub> , Temperatur, Druckleitungsdurchmesser, Fließzeit	$\frac{d[S]}{d[t]} = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot BOD_5 \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot r^{-1} \cdot (1 + 0,37 \cdot D)$
<b>Hadjianghelou et al. (1984)</b>	Temperatur, Druckleitungsdurchmesser, Fließzeit	$\Delta S = \frac{0,975 \cdot t}{D}$ ; $\Delta S = \frac{0,67 \cdot t^{1,07}}{D} \cdot 1,07^{(T-20)}$
<b>US EPA (1985)</b>	BSB <sub>5</sub> , Temperatur, Durchmesser, Fließzeit	$\frac{d[S]}{dt} = M \cdot \left[ EBOD \cdot \left( \frac{4}{D} + 1,57 \right) \right]$
<b>ATV-A 116 (1992)</b>	Druckleitungsdurchmesser, Fließzeit	$\Delta S = \frac{C \cdot t}{d}$
<b>Nielsen, Hvitved-Jacobsen, Raunkjaer (1998)</b>	CSB, Temperatur, Druckleitungsdurchmesser, Fließzeit	$rs = a \cdot (COD_{sol} - 50)^{0,5} \cdot 1,03^{(T-20)}$

wobei:

$\frac{dS}{dt}$	Sulfidanreicherung in [mg/L/h]
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf in [mg/L]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf in [mg/L]
COD <sub>sol</sub>	Gelöster chemischer Sauerstoffbedarf [mg O <sub>2</sub> /L]
SO <sub>4</sub>	Sulfat in [mg/L]
u	Abwassergeschwindigkeit in der Druckleitung in [m/s]
T	Abwassertemperatur in [°C]
D	Druckleitungsdurchmesser in [m]
r	Hydraulischer Radius in [m]
t	Mittlere Aufenthaltszeit in der Druckleitung [min]
d	Druckleitungsdurchmesser in [cm]
C	Koeffizient 0,5 Unterdruckleitungen 2,0 Druckleitungen 1,0 druckluftgespülte Einzelleitungen
rs	Sulfidproduktionsrate pro m <sup>2</sup> Sielhaut [g/m <sup>2</sup> /h]
a	Korrekturkoeffizient für Abwassermatrix 0,001-0,002 für kommunales Abwasser 0,003-0,006 für Mischung kommunales und Industrie Abwasser 0,007-0,01 für Industrie Abwasser (Lebensmittelind)
M	Sulfidflusskoeffizient für vollgefüllte Leitungen [m/h]
EBOD	Effektive BOD=BODx1,07 <sup>(T-20)</sup> [mg/L]
ΔS	Sulfide Konzentration (mg/L)

Der Temperatureinfluss auf die Sulfidproduktion wird bei fast allen Modellen im gleichen Maße berücksichtigt. Sonst wird bei jedem Modell ein weiterer spezifischer Parameter als wichtig erachtet.

Ähnlich wie bei Pomeroy (1976) berücksichtigt das Boon und Lister Modell (1975) CSB, Druckleitungsdurchmesser und Aufenthaltszeit für die Berechnung. Bei Thistlethwayte (1972) ist die Sulfatkonzentration ein zusätzlicher Parameter für die Berechnung der Sulfidproduktion. Das Modell von Thistlethwayte ist unter folgenden Bedingungen entstanden:  $D = 0,3-1,2$  m; Fließgeschwindigkeit  $0,3-1$  m/s; Sulfatkonzentration  $42-660$  mg/L; Abwassertemperaturen  $19-27^{\circ}\text{C}$ . Das Modell von Hadjianghelou et al. (1984) ist als Resultat beim Vergleich verschiedener Modelle entstanden. Die vergleichsweise einfache Beziehung bestätigt, dass eine Abwasserdruckleitung im Bezug auf Sulfidbildung mit einem Biofilmreaktor mit konstanter Flächen-Umsatzrate verglichen werden kann (Wagner 1984) und von Temperatur, Aufenthaltszeit und dem Durchmesser der Leitung abhängig ist.

Die Veränderung der Abwassermatrix hat einen großen Einfluss auf die Sulfidproduktion, da die Aktivität der Mikroorganismen durch Mangel oder Überschuss von bestimmten Stoffen ( $\text{SO}_4$ ,  $C_{\text{org}}$  etc.) stark beeinflusst wird. Im Modell von Nielsen und Jacobsen (1998) wird die Abwassermatrix speziell berücksichtigt (Industrieanteil) und die Sulfidproduktion mit einem Korrektorkoeffizienten  $a$  berechnet. Ein Nachteil bei diesem Model ist, dass es für eine Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  ausgelegt ist, aber eine Überprüfung im Winter bei Temperaturen zwischen  $2,5-11,9^{\circ}\text{C}$  im Dänemark erfolgte, also bei einer Temperatur die nicht gerade optimal für die Entwicklung von Desulfurikanten ist.

In keinem der in der Literatur beschriebenen Zusammenhänge zwischen Abwasserqualität, Temperatur, Aufenthaltszeit, etc, wird Bezug darauf genommen, dass bei Druckleitungssystemen mit hintereinander geschalteten Druckleitungen die Vorbelastung des Abwassers mit Sulfid von sehr großem Einfluss ist und zu einer Verstärkung des Sulfidbildungspotenzials führt. Dieser Effekt wird verursacht durch Veränderungen des Abwassers, die im Kanal kontinuierlich ablaufen:

- die Abwasserversäuerung
- Impfung mit Desulfurikanten

Ein Vergleich der Berechnungsmethoden ist schwierig, da die einzelnen Formeln unter unterschiedlichen Bedingungen entstanden sind:

- Regionale Verhältnisse (Abwassermatrix)
- Klimatische Verhältnisse (Temperatur, Mischwasserabfluss)
- Druckleitungslänge
- Druckleitungsdurchmesser etc.
- Verfügbare Biomasse (Sielhaut)

Deswegen sind die Abweichungen der gemessenen Sulfidkonzentrationen von den theoretisch gerechneten Werten oft sehr groß. In der Praxis ist es notwendig, einen Vergleich durchzuführen und das Modell mit der besten Übereinstimmung mit den praktischen Messwerten anzuwenden. In der vorliegenden Arbeit wurden die unterschiedlichen Berechnungsmodelle für die untersuchten Druckleitungen angewendet und die so erhaltenen Ergebnisse mit dem experimentellen Sulfidmittelwert bei ähnlichen Betriebsbedingungen verglichen (siehe Kapitel 4.1).

### 2.3. Bestimmungsmethoden von Schwefelwasserstoff

Je nach Aggregatzustand und Dissoziationsstufe liegt Schwefelwasserstoff (Sulfid) in unterschiedlicher Form vor und wird mit unterschiedlichen Methoden gemessen.

In der flüssigen Phase kann Sulfid als Gesamtsulfid, gelöstes  $H_2S$ ,  $HS^-$  oder  $S^{2-}$ -Ion bestimmt werden, die Messung erfolgt mittels ionensensitiver, gassensitiver, amperometrischer, photometrischer oder direkt spektralometrischer Methode (Saracevic, 2008).

Da es sich beim Schwefelwasserstoff um einen leicht flüchtigen und auch gesundheitsgefährdenden Stoff handelt, ist eine exakte Vorgangsweise bei der Analytik notwendig, um repräsentative Messergebnisse zu erhalten.

Die Einhaltung einer bestimmten einheitlichen Nomenklatur ist für die Angabe von Analyseergebnissen unerlässlich. Leider sind in der Literatur verwirrende Angaben zu finden; die Festlegung einer einheitlichen Nomenklatur für die Angabe von Schwefelwasserstoff/Sulfidgehalten steht leider noch aus. Oft ist bei Mengenangaben nicht genau definiert um welche Form des Schwefelwasserstoffs es sich handelt und in welcher Einheit gemessen wurde. Dabei macht es einen wesentlichen Unterschied ob es sich bei einem Messwert um den Gehalt von Gesamt-Sulfid, nur gelöstem  $H_2S$  oder  $S^{2-}$  handelt.

Es wird daher vorgeschlagen, den gasförmigen Schwefelwasserstoff in der Luft mit  $H_2S_g$  zu bezeichnen und den gesamten gelösten Schwefelwasserstoff (dissoziierte und undissoziierte Form) als gelöstes Gesamt-Sulfid  $c(H_2S)$  zu bezeichnen, welches den gelösten undissoziierten Schwefelwasserstoff  $[H_2S]$ , Hydrogensulfid-  $[HS^-]$  und Sulfid  $[S^{2-}]$  umfasst.

Gesamtsulfid  $c(H_2S)$ :

$$c(H_2S) = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (7)$$

Auf Grund von pH- und Temperaturmessungen und den vereinfachten Gleichungen 7-10 ist die Umrechnung eines Messwertes in eine andere Form von Schwefelwasserstoff möglich (Svardal 1991).

$$[H_2S] = c(H_2S) * \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + K_1 * \frac{K_1}{[H^+]^2}} \quad (8)$$

$$[HS^-] = c(H_2S) * \frac{K_1}{[H^+]} \quad (9)$$

$$[S^{2-}] = c(H_2S) * K_1 * \frac{K_2}{H^+} \quad (10)$$

Die Dissoziationskonstante (K) kann man aus dem pK Werte berechnen:

$$pK = -\log K \quad (11)$$

Die  $pK$  Werte sind temperaturabhängig. Für die erste Dissoziationsstufe des Schwefelwasserstoffs kann man nach Hegelson (1967) berechnen:

$$pK_1 = \frac{1351,9}{T} + 0,0992 + 0,00792 * T \quad (12)$$

wobei die Temperatur (T) in Kelvin einzusetzen ist.

Für die zweite Dissoziationsstufe ist die Temperaturabhängigkeit nicht bekannt.

Bei 20°C nehmen die Dissoziationskonstanten z.B. folgende Werte an:

$$K_1 = 1 * 10^{-7,0337} ; \quad K_2 = 0,8 * 10^{-13}$$

Ist Schwefelwasserstoff in Lösung, so geht ein Teil solange in die Gasphase über, bis sich ein Gleichgewicht zwischen gelöstem  $H_2S$  und dem  $H_2S$ -Gehalt des Gases eingestellt hat. Bei konstanter Temperatur wird die Löslichkeit von Gasen im Wasser durch das Gesetz von Henry-Dalton beschrieben:

$$H_2S_g = \frac{[H_2S]}{K_H} \quad (13)$$

$K_H$  = Henry-Konstante (für  $H_2S$ :  $K_H=0,11481$  bei 20°C)

Durch das Ausgasen von  $H_2S$  und wegen der leichten Oxidierbarkeit des reduzierten Schwefels kann sich der Gehalt von Sulfid bzw. gelöstem Schwefelwasserstoff in einer Wasserprobe sehr schnell ändern.

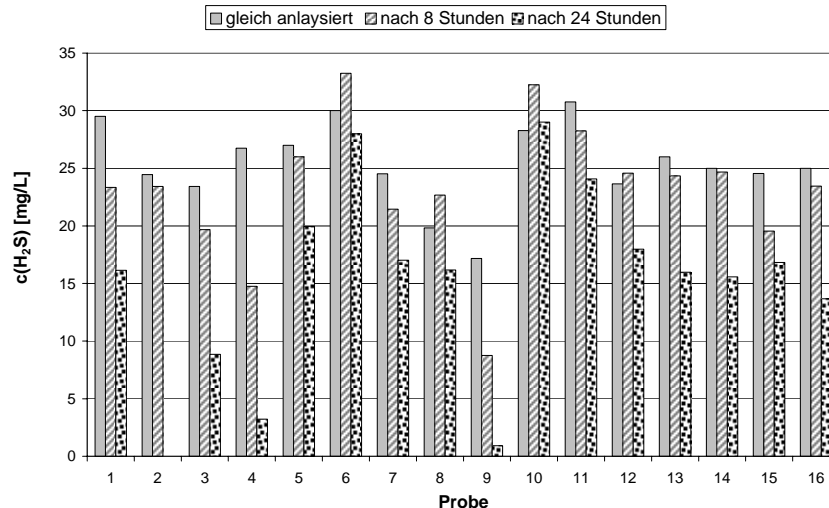
### 2.3.1. Probenvorbereitung

Aufgrund der Eigenschaften von Schwefelwasserstoff (geringe Löslichkeit, stark pH-abhängige Konzentrationsveränderungen und chemische Reaktivität) sind sorgfältige Probenahme und Analyse wesentlich um reproduzierbare Messungen zu erreichen.

Für eine richtige Probenahme in der Gasphase ist ein definierbares Gasvolumen zu erfassen und auf kürzestem Weg unter Luftausschluss zu analysieren. Schwefelwasserstoff kann direkt gemessen werden. Alternativ kann Sulfid chemisch (z.B. mit Zn-Acetat, Cu-Sulfat) gebunden werden und mit einer geeigneten Methode (photometrisch oder titrimetrisch) zu einem späteren Zeitraum analysiert werden. Bei einer kontinuierlichen Messung ist es notwendig, den Sensor optimal zu positionieren und definierte Strömungsverhältnisse zu schaffen.

Die Entnahme von Wasserproben für gelösten Schwefelwasserstoff soll blasenfrei und ohne Turbulenzen erfolgen, damit möglichst wenig Schwefelwasserstoff in die Gasphase entweichen kann und kein Sauerstoff eingetragen wird. Für eine gute Erfassung des gelösten Schwefelwasserstoffs sind praktisch nur Stichproben geeignet. Konservierung, Transport oder Lagerung der Probe führen zu einem verfälschten Ergebnis, die Konzentration von Schwefelwasserstoff verändert sich während der Lagerzeit (Abbildung 7).

- Minderbefunde durch Ausgasen oder Oxidation
- Mehrbefunde durch ungehemmte biologische Aktivität



**Abbildung 7:** Messwerte für Gesamt-Sulfid nach unterschiedlichen Proben-Lagerzeiten

### 2.3.2. Qualitative Methode

Der einfachste qualitative Nachweis von Schwefelwasserstoff, ist die olfaktometrische/olfaktorische Bestimmung. Zu riechen ist Schwefelwasserstoff nur als Gas. Die Geruchsschwelle liegt zwischen 0,001 bis 0,15 ppm H<sub>2</sub>S in der Atmosphäre.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung mit einem in Bleiacetat getränktem Papier, welches sich bei Anwesenheit von gasförmigem Schwefelwasserstoff dunkelgrau glänzend verfärbt (Test auf Fäulnisfähigkeit von Abwasser; Entstehung von Bleisulfid).

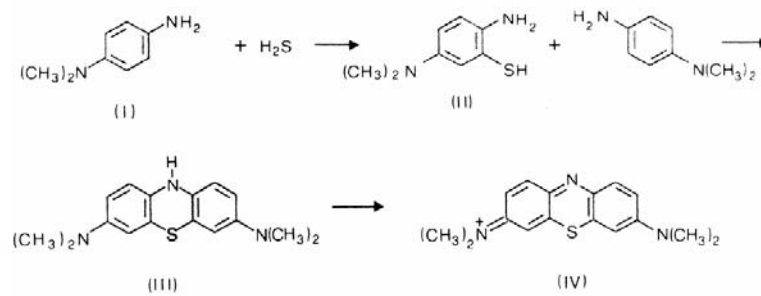
### 2.3.3. Quantitative Methode

#### 2.3.3.1. Messung in wässrigen Medien

##### 2.3.3.1.1. *Photometrische Methode*

Die quantitative photometrische Sulfidbestimmung erfolgt nach der Metylenblaumethode (DIN 38 405-Teil 26 oder Teil 27). Nach Teil 27 wird die Gesamtmenge an in der Probe vorliegendem Sulfid, d. h. das gesamte gelöste Sulfid (Gesamt-Sulfid) sowie das ungelöste säurelösliche Sulfid (z.B. FeS) bestimmt. Nach Teil 26 werden durch Filtration die Feststoffe und damit auch ungelöstes Sulfid abgetrennt und danach wird nur gesamtes gelöstes Sulfid im Filtrat bestimmt.

Das Messprinzip beruht auf einer Reaktion von Schwefelwasserstoff mit N,N'-Dimethyl-1,4-phenylendiamin (DMPD, I) über die Zwischenverbindung 3-Mercapto-N,N'-Dimethyl-1,4-phenylendiamin (II) zum farblosen Leucomethylenblau (III), welches durch Fe<sup>3+</sup> zu Methylenblau (IV) oxidiert wird. Methylenblau absorbiert Licht der Wellenlänge 665 nm.



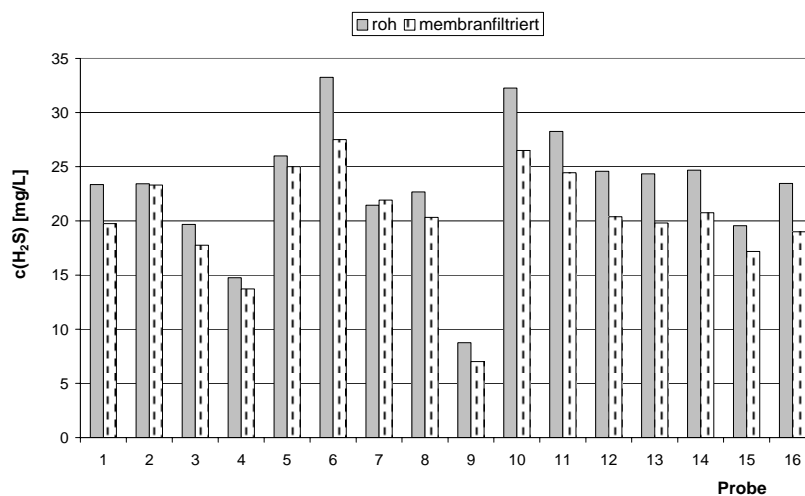
**Abbildung 8:** Reaktionen von Schwefelwasserstoff bei der Methylenblaumethode

Für die gegenständlichen Untersuchungen wurde wegen der großen Anzahl der Proben und um Sulfid Verluste im Feld zu vermeiden, die Bestimmungsmethode DIN 38 405-Teil 26 für eine Sulfidmessung adaptiert.

Bei dieser modifizierten Methode wird Sulfid ohne Ausblasen, direkt in der entnommenen Probe analysiert. Damit werden auch die Probleme mit nicht vollständiger Ausgasung unterbunden. Bei dieser modifizierten Methode wird folgendermaßen vorgegangen:

1. in einem 10 mL Probenröhrchen wird 1 ml Reaktionschemikalien (N,N'-Dimethyl-1,4-phenylenediamin (DMPD, I) und Schwefelsäure) vorgelegt.
2. 5 mL Probe wird mit einer Injektionsspritze durch ein Membranfilter (0,45  $\mu\text{m}$ ) direkt in das Proberöhrchen dosiert und anschließend geschüttelt.
3. Danach wird 0,1 mL  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung dosiert, geschüttelt und nach abgelaufener Reaktionszeit im Photometer ausgewertet.

Die verwendete modifizierte Methode ist nur im Konzentrationsbereich von 0-2 mg/L durchführbar. Bei höheren Konzentrationen muss die Probe verdünnt werden. Die Verdünnung wird so gemacht dass die notwendige Menge deionisiertes Wasser direkt in die Chemikalienvorlage dosiert wird. Danach wird entsprechend Punkt 2 die für die Verdünnung notwendige Menge Probe (statt 5ml) dosiert. Wenn man eine Probenverdünnung direkt mit Wasser ohne DMPD Reagenz herstellt, kann es zu einer Ergebnisverfälschung kommen, z.B. wenn durch die pH-Änderung (besonders bei deionisiertem Wasser mit pH  $\sim$ 5) ein Teil des Schwefelwasserstoffes in die Luft entweicht oder wenn es bei der Filtration zu einer teilweisen Oxidation des Sulfids kommt (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Sulfidgehalt von unterschiedlichen Proben ohne bzw. nach Membranfiltration

Eine photometrische Bestimmung sollte in Räumen mit höherer Schwefelwasserstoffkonzentration in der Luft vermieden werden, weil während der Reaktionszeit eine gewisse Menge an  $\text{H}_2\text{S}$  in Lösung gehen und das Ergebnis verfälschen kann. Hohe Umgebungskonzentrationen können am einfachsten anhand der blauen Verfärbung von Blindproben, die normalerweise schwach rosa gefärbt sind, erkannt werden.

Die Genauigkeit (Standardabweichungen bei photometrischer Sulfidbestimmung 5-10 %, in Ringversuchen häufig noch darüber) kann durch Parallelbestimmungen erhöht werden.

### 2.3.3.1.2. Ionensensitive Messung

Die ionensensitive Messung funktioniert nach dem potentiometrischen Messprinzip ähnlich wie die pH-Messung mit einer Mess- und einer Referenzelektrode. Die Messelektrode ist mit einer speziellen Membran versehen, die spezifische Ionen reversibel binden kann und ihr Potential entsprechend der jeweiligen Ionenkonzentration verändert. Die Referenzelektrode, hat ein konstantes Potential gegenüber dem Messmedium. Aufgrund der wechselnden Aktivität des zu messenden Ions im Medium ergibt sich eine Variation der Potentialdifferenz zwischen Mess- und Referenzelektrode, die ausgewertet wird.

Dieser Potentialdifferenz lässt sich durch die Nernst-Gleichung beschreiben (Camman, 1973):

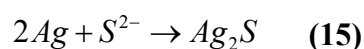
$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_i = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{S}^{2-}} \quad (14)$$

wobei:

$E^0$	Normalpotential
R	allgemeine Gaskonstante
T	absolute Temperatur (°K)
$a_i$	Aktivität des Ions (Sulfid)
z	Ladung des Ions i
F	Faraday-Konstante

Bei der ionensensitiven Messung von Sulfid wird die Aktivität der Sulfidionen ( $\text{S}^{2-}$ ) in der Lösung ermittelt, und nicht direkt die Ionenkonzentration. Die Ionenstärke der Lösung beeinflusst das Messergebnis.

Die Messelektrode ist mit einer speziellen Festmembrane aus schwerlöslichen Salzen ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) bestückt und mit einem Elektrolyt gefüllt. Die in der Lösung vorhandenen Sulfid-Ionen reagieren mit der Membranoberfläche und verursachen damit eine Potentialänderung an der Messelektrode.



Je höher die Konzentration (Aktivität) der Ionen in der Lösung ist, umso höher ist die Abscheidungsrate bzw. Potentialänderung (Honold, 1991). Die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Referenzelektrode ist also ein Maß für die Ionenaktivität.

Da die Konzentration für die Praxis eine wichtigere Rolle spielt, ist es möglich durch Anwendung des dimensionslosen Aktivitätskoeffizienten ( $f_i$ ) eine Umrechnung nach folgender Gleichung durchzuführen (Honold, 1991):

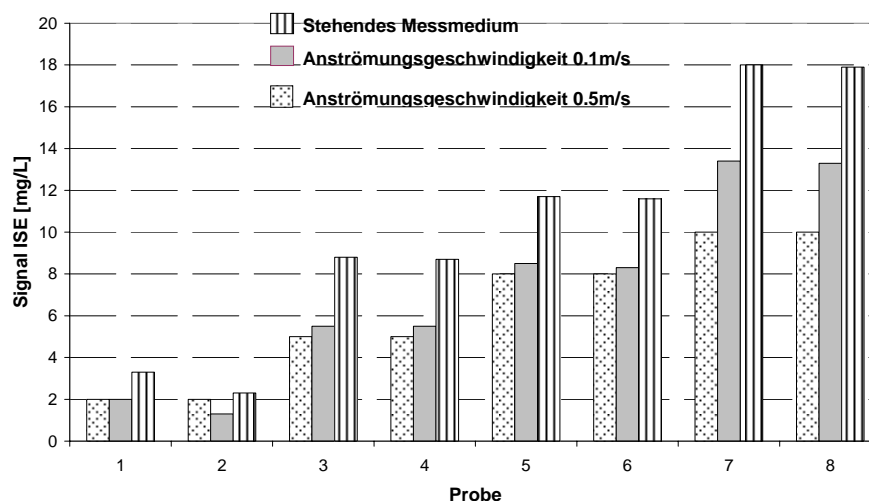
$$c_i = \frac{a_i}{f_i} \quad (16)$$

Das Messprinzip bedingt eine Querempfindlichkeit durch Störionen, die sich wie das Mession an die Messelektrode binden. Querempfindlichkeiten und Störungen werden in der Praxis v. a. durch Cl<sup>-</sup>-Ionen verursacht.

Mit einer ionensensitiven Elektrode (ISE) wird die Aktivität von Sulfid [S<sup>2-</sup>] bestimmt. Um den Gesamt-Sulfid-Gehalt zu ermitteln muss zusätzlich der pH-Wert gemessen werden und die Sulfid-Konzentration mittels Gleichung 3 auf eine Gesamt-Sulfid-Konzentration umgerechnet werden. Ein Nachteil ist die lange Einstellzeit des Potentials beim Sprung von hohen zu niedrigen Konzentrationen. Die ionensensitive Messung ist eine Möglichkeit, Sulfid in situ ohne Probenahme zu bestimmen.

Durch irreversible Bindungen von Ionen an die Messmembran wird diese „verbraucht“, wodurch eine Drift des Messsignals verursacht wird, die durch regelmäßige Kalibrationen korrigiert werden muss. Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen der ionensensitiven Messung findet sich in Cammann (1973).

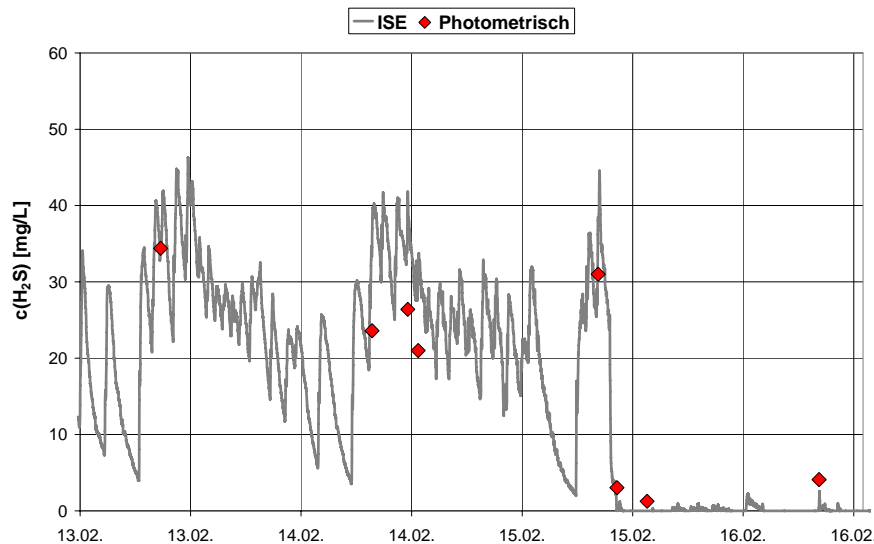
Abhängig vom Messmedium (z.B. Rohabwasser, Grundwasser) betragen die Wartungsabstände von einem Tag bis zu einem Monat. Zu den Wartungsarbeiten gehören das regelmäßige Wechseln des Elektrolyts, die Reinigung der Membrane und die Kalibrierung. Da die S<sup>2-</sup>-Konzentration sehr pH-abhängig ist, sollte eine Zweipunkt-Kalibrierung mit Einstellung des pH-Wertes durchgeführt werden. Diese Kalibrierung ist ein wichtiger und komplizierter Schritt, der nur von Fachpersonal durchgeführt werden soll, so dass für Routinemessungen eine Einpunkt-Kalibrierung zu empfehlen ist.



**Abbildung 10:** Messwerte einer ionensensitiven Elektrode bei unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit



Praktische Anwendungen zeigen, dass die Schwefelwasserstoffmessung mit ionensensitiven Elektroden wartungsintensiv und begrenzt genau ist. Es ist schwierig über längere Zeit reproduzierbare Werte zu erhalten. Nur mit genauen pH-Wertmessungen, regelmäßiger Wartung (1-2 mal pro Woche) und definierter Fließgeschwindigkeit des Messmediums ist es möglich, eine Genauigkeit von  $\pm 15\%$  und eine untere Bestimmungsgrenze von ca. 0,2 mg/L zu erreichen (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Vergleich ISE mit photometrischer Schwefelwasserstoffmessung

Die ISE Messung ist zwar die einfachste Sulfid In-situ Messung, kann aber nur bei Akzeptanz einer begrenzten Genauigkeit eingesetzt werden. Wenn die Möglichkeit besteht, sollte bei der Gesamt-Sulfid-Messung die photometrische Methode der ionensensitiven Messmethode vorgezogen werden (Saracevic et al., 2005).

### 2.3.3.1.3. Direkte spektrometrische Sulfidmessung

Bei der UV-(VIS)-Spektrometrie wird die Eigenschaft bestimmter Substanzen genutzt, dass sie Licht absorbieren können. Die Absorption ist definiert als Abschwächung der Strahlungsleistung einer optischen Strahlung beim Durchgang durch ein Medium.

Diese Stoffeigenschaft hängt vom Molekülaufbau ab, es gibt spezielle Bindungen, die UV-(VIS)-Strahlung absorbieren können.

Das Lambert-Beer-Gesetz stellt den Zusammenhang zwischen dem gemessenen Absorptionsmaß  $A$  und der Konzentration  $c$  der Licht absorbierenden Substanz dar.

$$-\log\left(\frac{I_{TR}}{I_0}\right) = A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) * c * d \Rightarrow SAK = \varepsilon(\lambda) * c \quad (17)$$

wobei:

$I_0$  Intensität (Quelle)

$I_{TR}$  Intensität (Detektor)

$A$	Absorptionsmaß
$\varepsilon$	Molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge
$c$	Konzentration
$d$	Schichtdicke
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient

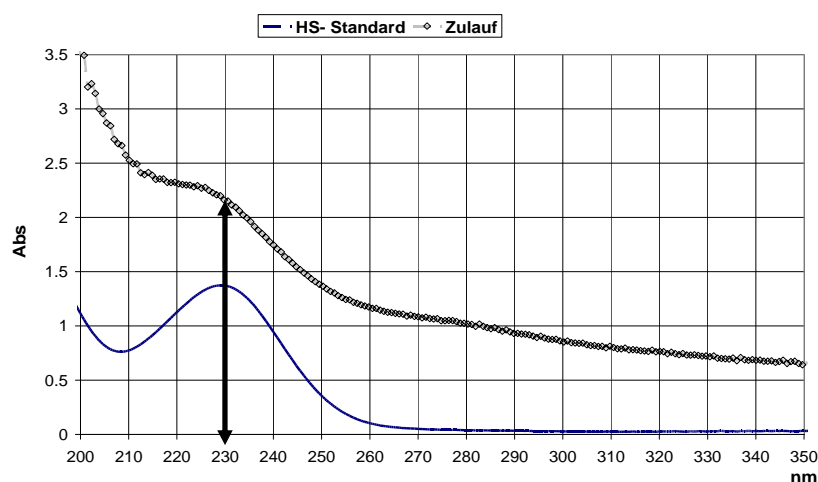
Der *molare dekadische Absorptionskoeffizient* ist ein Maß dafür, wie viel elektromagnetische Strahlung (Licht) eine spezielle Substanz in molarer Konzentration (= 1 mol/l) bei einer Schichtdicke von 1 cm bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert.

Die in-line Spektrometrie hat in verschiedenen Bereichen eine lange Tradition (Matsché et al., 2002). Für die Abwassertechnik relevant sind die UV-Absorption durch Nitrit, Nitrat, organische Substanzen (ausgedrückt als organische Summenparameter BSB<sub>5</sub>, CSB oder TOC) und Schwefelwasserstoff; auch die Schwebstoffe bzw. die Trockensubstanz kann mittels der Durchlichtmessung bestimmt werden (Matsché und Rudier, 1982).

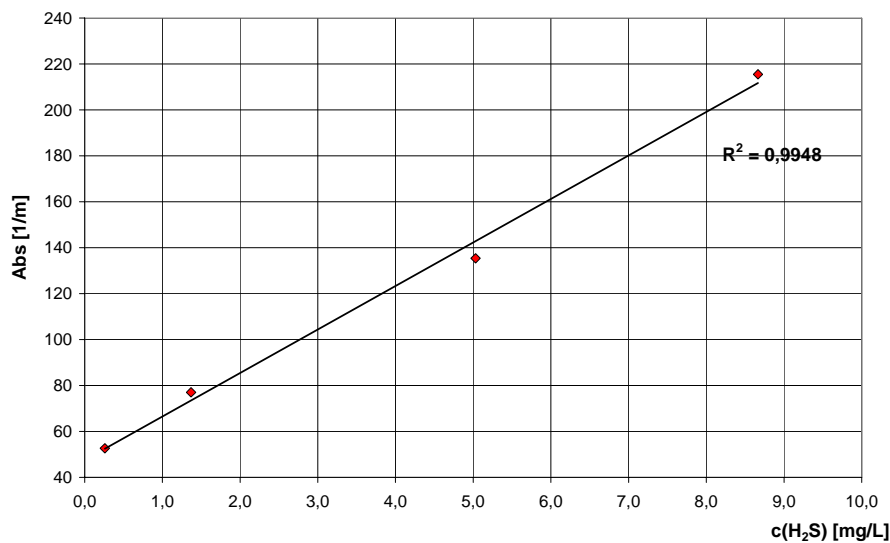
### 2.3.3.1.3.1. Methodik zur Entwicklung der Kalibrierfunktionen zur direkten spektrometrischen Schwefelwasserstoffmessung

Je nach Aggregatzustand und Dissoziationsstufe liegt Schwefelwasserstoff (Sulfid) in unterschiedlicher Form in der Lösung vor und wird mit verschiedenen Methoden gemessen. In der flüssigen Phase kann Sulfid als Gesamtsulfid  $c(\text{H}_2\text{S})$ , gelöstes  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{S}^{2-}$ -Ion bestimmt werden, die Messung erfolgt mittels ionensensitiver, amperometrischer oder photometrischer Methode.

Hydrosulfid ( $\text{HS}^-$ ) kann spektrometrisch detektiert werden, da es ein Absorptionsmaximum bei 230 nm zeigt. Dieses ist eindeutig in den Spektren der Sulfidstandardlösungen ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) sowie im Rohabwasser erkennbar (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Absorptionsspektrum von Hydrosulfid ( $\text{HS}^-$ ) in destilliertem Wasser und Beispiel eines Absorptionsspektrums von sulfidbelastetem Rohabwasser



**Abbildung 13:** Gegenüberstellung der Absorption gemessen mit Spektrometer und Sulfidkonzentration gemessen mit photometrischer Methode von Sulfidlösungen mit verschiedenen Konzentrationen

Es besteht die Möglichkeit Kalibrierfunktionen zu entwickeln, die möglichst gut an die spezifische Abwassermatrix angepasst sind. Da prinzipiell jene Wellenlängen frei ausgewählt werden kann, die möglichst empfindlich für die Absorption des Zielparameters ist und gleichzeitig möglichst wenig durch die Absorption anderer Substanzen beeinflusst wird.

Kalibrierfunktionen können verschieden komplex sein; ihre allgemeine Form lautet:

$$c_{EQ} = \sum_i Abs(\lambda_i) * w_i + K \quad (18)$$

wobei:

$c_{EQ}$  Konzentration des Zielparameters (z.B. Nitrat)

$i$  Anzahl der verwendeten Wellenlängen in der Kalibrierfunktion

$Abs(\lambda_i)$  Absorption bei der Wellenlänge

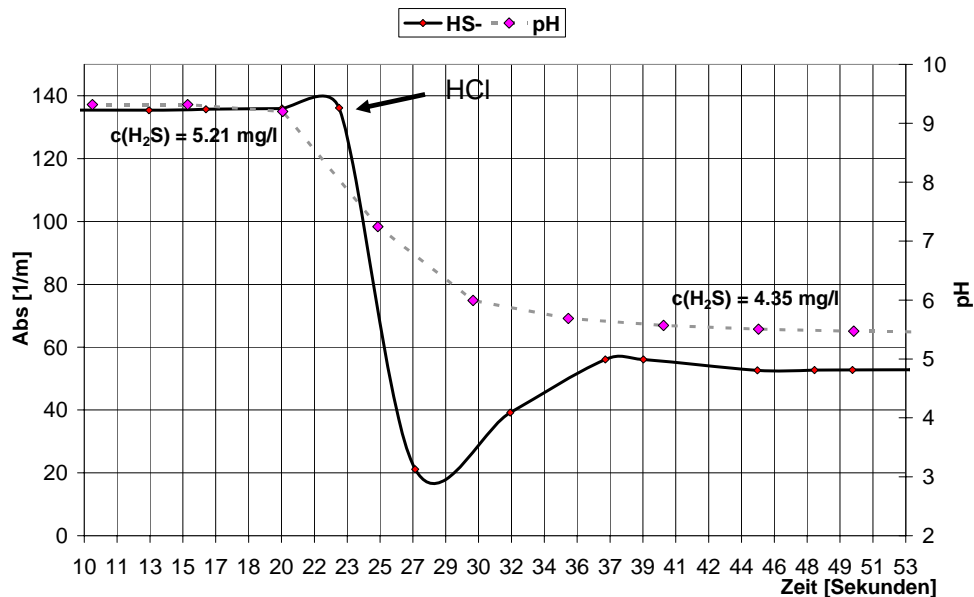
$w_i$  Gewichtung der Absorption der Wellenlänge im Kalibrierfunktionset

$K$  Konstante (Offset der Zielparameter)

Für die Entwicklung der Kalibrierfunktionen sind verschiedene, auch nichttriviale, mathematische Methoden bekannt (Torres und Bertrand-Krajewski, 2007). Bei den am Markt erhältlichen Spektrometern können unterschiedliche Konzepte angewendet werden.

Die aus dem Absorptionsspektrum berechnete Äquivalentkonzentration an Hydrogensulfid ( $\text{HS}^-_{\text{eq}}$ ) kann unter Berücksichtigung des pH-Wertes in Gesamtsulfid  $c(\text{H}_2\text{S})$  umgerechnet werden.

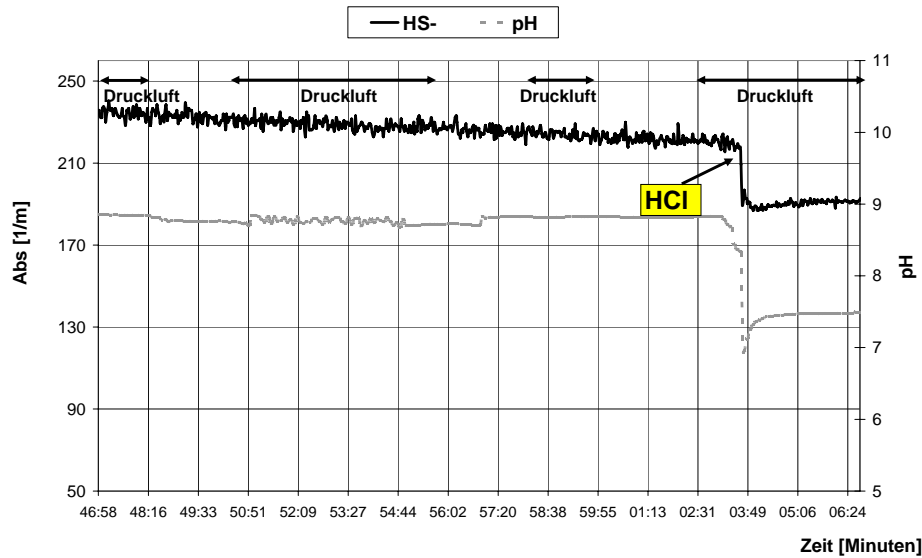
Eine Überprüfung der Gleichgewichtseinstellung in einer Sulfidlösung und die Veränderung der  $\text{HS}^-$  Absorption bei 230 nm nach Salzsäurezugabe zeigt die Abbildung 14. Die Messung wurde mit einem in-situ UV-Spektrometer Typ TRIOS ProPS WW durchgeführt. Es ist zu sehen dass die Sulfidkonzentration in der Lösung von 5,21 mg/L auf 4,35 mg/L und der pH-Wert von ca. 9,5 auf ca. 5,5 gleich nach einer Salzsäurezugabe sinken.



**Abbildung 14:** Absorption einer Sulfidlösung ( bei 230 nm) vor und nach der Säurezugabe

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt vermutlich sofort, aber die gezeigten Kurven ergeben sich nur durch die Trägheit der verwendeten Messsonden. Der kürzeste Meßintervall der  $\text{HS}^-$  Sonde (Spektrometer) war 2 Sekunden.

Durch die Belüftung einer sulfidhaltigen Lösung mit Luft kann Schwefelwasserstoff oxidiert oder ausgestrippt werden. Um festzustellen, wie stark die Veränderung der Sulfidkonzentration nach einer Belüftung mit Druckluft ist, wurden die Messungen mit einem Spektrometer in einer Sulfidlösung durchgeführt.



**Abbildung 15:** Kombination Druckluftbelüftung und Säurezugabe in einer Sulfidlösung

Die Belüftung der Probe bringt nur dann eine Verminderung wenn durch eine pH Veränderung eine Gleichgewichtsverschiebung entsteht (Abbildung 15). Durch die Belüftung einer Sulfid-Lösung bei pH ca. 7,8 stieg der pH Wert auf ca. 8,2 und das ausgetriebene  $\text{H}_2\text{S}$  in der Gasphase messbar. Eine nachfolgende HCl Zugabe (pH 7) verringerte auch die  $\text{HS}^-$  Konzentration.

Auf der kommunalen Kläranlage beim AWV Seewinkel (Beschreibung siehe 3.3.3) wurden Sulfidmessungen mit einem in-line Spektrometer durchgeführt (Saracevic und Winkler, 2008). Die Messstelle war in einem unbelüfteten Rundsandfang angeordnet, der sich im Rechenhaus befindet (Abbildung 16li.)– dies deshalb, weil im Rechenhaus wiederholt massive Geruchsprobleme durch Schwefelwasserstoff auftraten.

Es wurde ein in-situ UV-Spektrometer vom Typ TRIOS ProPS eingesetzt (Abbildung 16 re.), das einen verstellbaren optischen Pfad (1-50 mm) hat; es wurde die Pfadlänge 5 mm verwendet.



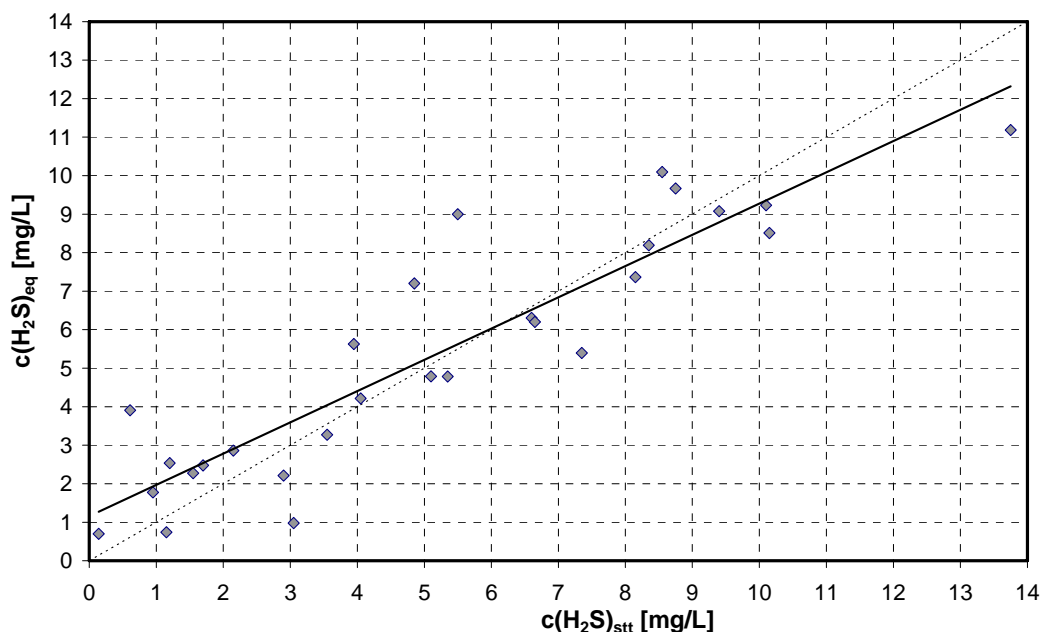
**Abbildung 16:** Messstelle Rundsandfang (links) und in-situ UV-Spektrometer (rechts) beim AWV Seewinkel

Die periodisch an der Messstelle entnommenen Schöpfproben wurden photometrisch nach 2.3.3.1.1 auf Sulfid analysiert. Zusätzlich wurde der Übernahmeschacht der Druckleitungen luftdicht abgedeckt (Abbildung 17 li.) und ein amperometrisches Gasmessgerät (OdaLog) zur Messung des ausgasenden Schwefelwasserstoffs ( $\text{H}_2\text{S}_g$ ) installiert (Abbildung 17 re.). Durch die Abdeckung wurde versucht während der Messung ein definiertes Luftvolumen im Zulaufschacht zu erfassen und definierte Strömungsverhältnisse am Messort des Gasmessgeräts sicherzustellen.



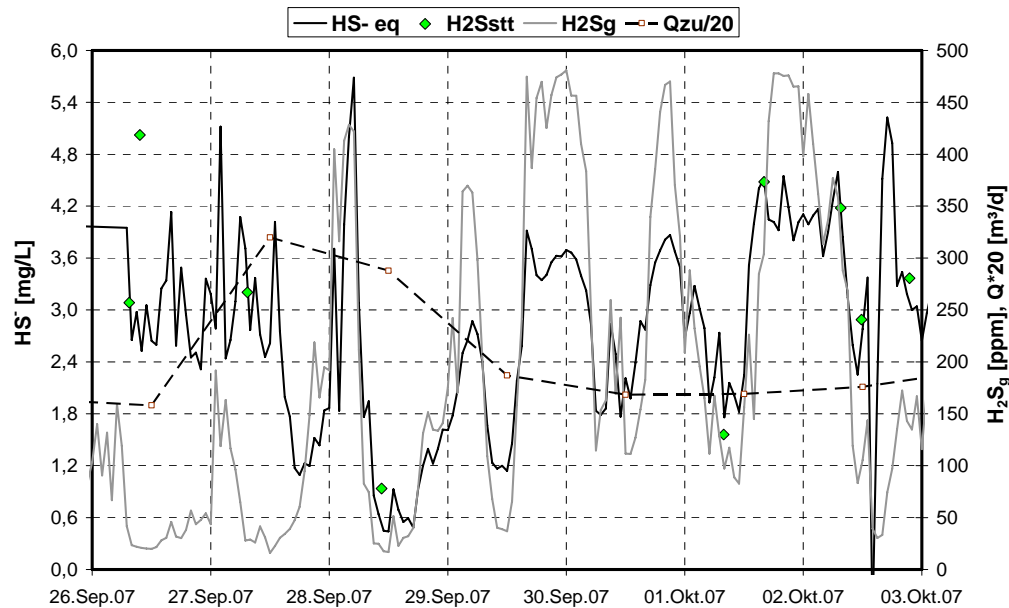
**Abbildung 17:** Abgedeckter Übernahmeschacht (links) und amperometrisches Sulfidgas-Messgerät (rechts)

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Sulfidmessungen mit Spektrometer ( $\text{HS}^-_{\text{eq}}$ ) und mit photometrischer Methode ( $\text{HS}^-_{\text{st}}$ ) zeigt die Abbildung 18.



**Abbildung 18:** Gegenüberstellung von Sulfidwerten gemessen mit Spektrometer ( $\text{HS}^-_{\text{eq}}$ ) und photometrischer Methode ( $\text{HS}^-_{\text{st}}$ )

Abbildung 19 zeigt eine gute Übereinstimmung der kontinuierlichen Messung (UV-Spektrometrie) mit den Werten der Analysen der Stichproben.



**Abbildung 19:** Sulfidkomponenten im Rohabwasser einer kommunalen Kläranlage, Messstelle: Rundsandfang (unbelüftet). HS<sup>-</sup>eq: Kontinuierliche Messung von Hydrogensulfid mittels UV-Spektrometrie; HS<sup>-</sup>stt: Stichprobenanalysewerte des Hydrogensulfids (photometrisch); H<sub>2</sub>Sg: Schwefelwasserstoff in der Gasphase,

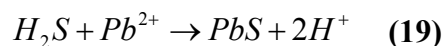
Eine ähnliche Dynamik zeigt die Schwefelwasserstoff-Gasmessung. Tagesspitzen ergeben sich aus den Pumpzyklen des Druckkanalsystems. Durch ein Regenereignis (z.B. 28.Sep.07) kam es zu einer Verdünnung und damit zu einem Absinken der Hydrogensulfid-Konzentration.

Ähnlich wie bei der ionensensitiven sind auch bei der direkten spektrometrischen Sulfidbestimmung eine Genauigkeit von  $\pm 15\%$  und eine untere Bestimmungsgrenze von ca. 0,5 mg/L zu erwarten.

### 2.3.3.2. Messung in der Gasphase

Die einfachste und kostengünstigste Methode zur Bestimmung von höheren Schwefelwasserstoffkonzentrationen in der Gasphase ist die Messung mit Gasmessröhrchen.

Sulfidhaltiges Gas wird durch das Prüfröhrchen gesaugt und dabei verfärbt sich die Bleihaltige Schicht im Röhren dunkelbraun.



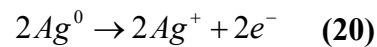
Eine Schwierigkeit besteht darin, dass es sich dabei um die Messung von Stichproben handelt und dass ein repräsentatives Gasvolumen erfasst werden muss. Durch die Probenahme (z.B. beim Öffnen einer Schachtabdeckung) kann es bereits zu einer Verfälschung der Probe kommen.

Stand der Technik bei der kontinuierlichen Schwefelwasserstoffdetektion in Gasphasen sind elektrochemische, vor allem amperometrische oder potentiometrische Messungen.

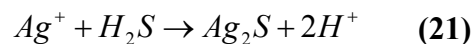
Amperometrische Gassensoren bestehen aus Messzellen die mit einer hydrophoben Diffusionsmembran bedeckt und mit Elektrolyt gefüllt sind, in denen sich die Arbeits-, Referenz- und Gegenelektroden befinden.

Das Gas diffundiert über die Membrane in den Elektrolyt des Sensors und wird dort an der Messelektrode elektrochemisch umgesetzt. Der zwischen Messelektrode und Gegenelektrode gemessene Stromfluss ist proportional zur Gaskonzentration.

Verschiedene Hersteller bieten unterschiedliche Elektrodentypen an. Bei einem Typ ist im Elektrolyt ein hochdispersiver Silberkatalysator enthalten. Zwischen Referenz- und Messelektrode wird in der Messzelle eine konstante Spannung (Arbeitspotential) angelegt, wodurch an der Messelektrode eine geringe, für den Messvorgang jedoch ausreichende  $Ag^+$  Konzentration eingestellt wird.



Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff wird Silbersulfid gebildet:



Die Silberionen werden an der Messelektrode nachgeliefert, wobei pro Silberion eine Elektronenladung auf der Elektrode verbleibt.

Der Stromfluss ist ein Maß für die Konzentration von AgS bzw. Schwefelwasserstoff.

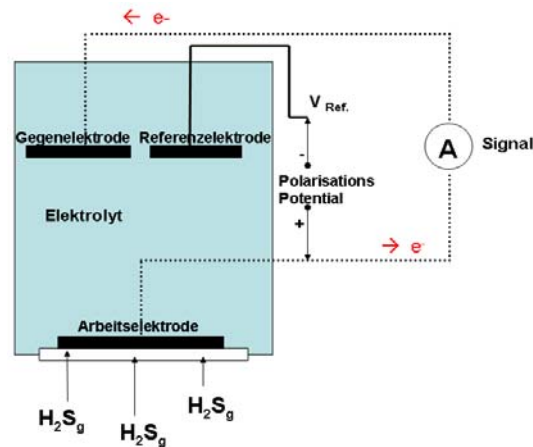
Bei einer anderen Art ist die Messzelle mit einer Salzlösung als Elektrolyt gefüllt und das Potential der Messelektrode ist so gewählt, dass der Schwefelwasserstoff gemäß der Reaktionsgleichung



zu Schwefelsäure oxidiert wird. Der verbrauchte Strom für die Gleichgewichtsherstellung ist proportional zur Schwefelwasserstoffkonzentration. Das Messprinzip ist nicht selektiv, da andere Begleitgase wie  $H_2$ ,  $SO_2$  oder  $CO_2$  ebenfalls ein Signal erzeugen. Daher wird dieser Sensor nur dann sinnvoll eingesetzt, wenn störende Begleitgase in vernachlässigbarer Konzentration auftreten.

Vorteile von amperometrischen Sensoren sind eine hohe Selektivität und die Möglichkeit viele Parameter (Typ der Diffusionsmembran, des Katalysators, Modifikation des Elektrolyten und Variation des Potentials) zu variieren und so die Selektivität des Sensors zu beeinflussen.



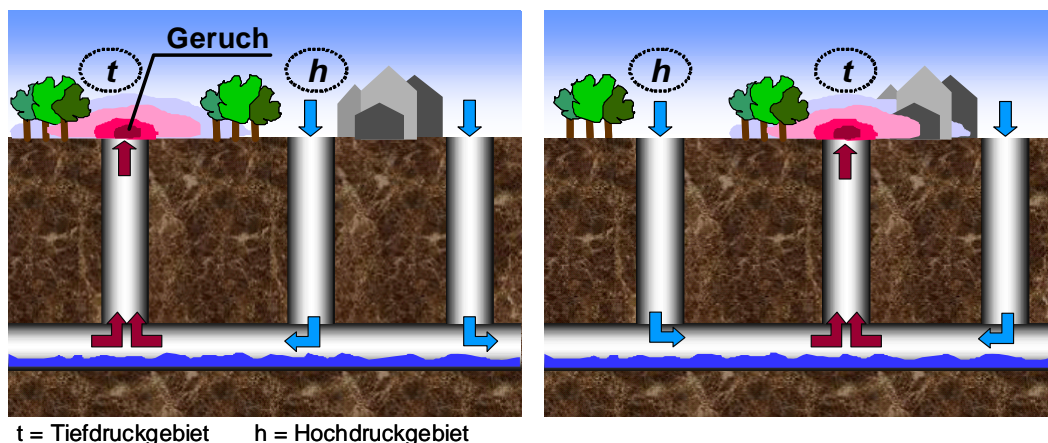


**Abbildung 20:** Querschnitt durch eine elektrochemische Zelle zum Nachweis von  $H_2S_g$

Die Messbereiche liegen in der Regel im Bereich von 0-150, 0-500 oder 0-1000 ppm. Der Unterschied liegt meist nicht in der Elektrode selbst sondern nur im oberen Grenzwert des Ausgabegerätes (Saracevic et al., 2005).

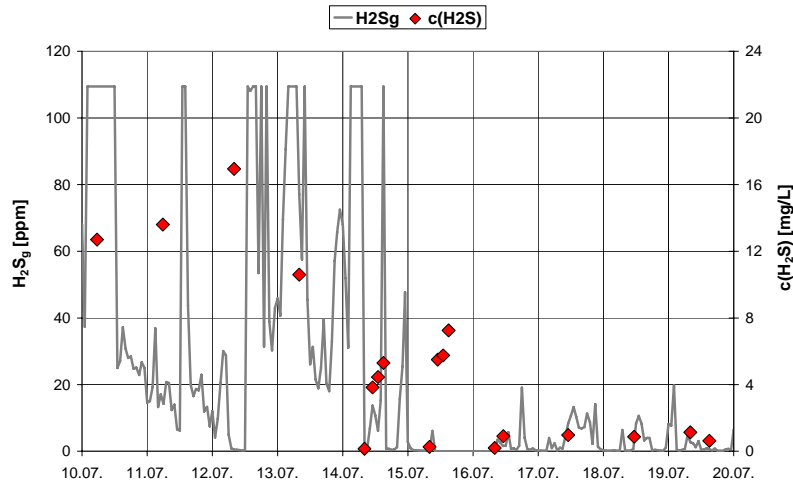
Die Nachteile der Sensoren für Schwefelwasserstoff bestehen darin, dass sie oft für die Raumluftüberwachung mit niedrigen Konzentrationen in trockener Atmosphäre konstruiert sind. Wegen der großen Ungenauigkeit dienen meist als Warngeräte und sind für analytische Messungen ungeeignet. Elektrolyt und Elektrode werden während kontinuierlichen Messungen bei höheren Schwefelwasserstoffkonzentrationen schneller verbraucht und diese Verschleisserscheinungen haben erhebliche Auswirkungen auf die Messgenauigkeit. Schwefelwasserstoff besitzt eine höhere Dichte als Luft und dadurch verändert sich dessen Konzentration in der Atmosphäre mit unterschiedlicher Höhe, z.B. kann die Konzentration in einem Schacht innerhalb von nur einem Meter um 50% schwanken.

Um auswertbare Ergebnisse zu erhalten, muss der Sensor exakt positioniert sein und ein konstantes Luft-Volumen soll während der Messkampagne eingehalten werden. Ansonst können Probleme mit Sulfid Emissionen entstehen. Abbildung 21 zeigt ein Beispiel wie durch natürliche Entlüftung aufgrund wetterbedingter Druckunterschiede Geruch ( $H_2S$ ) aus verschiedenen Stellen austreten kann.



**Abbildung 21:** Geruchsemissionen aus Kanal durch wetterbedingter Druckunterschiede (Frechen, 2004)

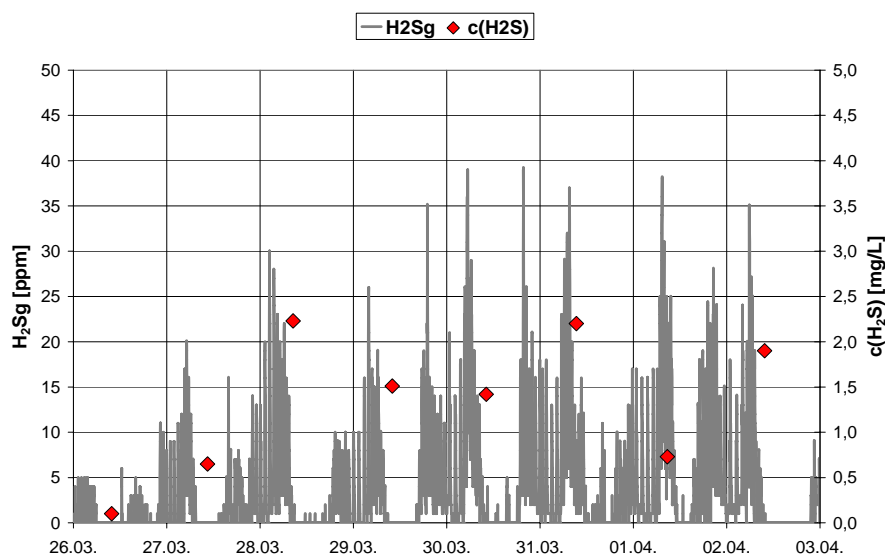
Die Messung von  $H_2S_g$  ist eine wichtige Maßnahme zum gesundheitlichen Schutz der Menschen. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentrationen bei der Messung in der Gasphase bei fast Null liegen können, obwohl in der Lösung erhebliche Schwefelwasserstoffkonzentration vorliegen



**Abbildung 22:** Vergleich  $H_2S_g$  mit Gesamt-Sulfid  $c(H_2S)$  Messungen

(Abbildung 22 zeigt den Vergleich der diskontinuierlichen photometrischen Sulfidmessung mit der kontinuierlichen Messung in der Gasphase). Das Vermögen zur  $H_2S$ -Ausgasung ist demnach vorhanden (z. B. bis zu 7 mg/L  $H_2S$ ) und kann an einer anderen Stelle zum Tragen kommen.

Weil nicht ständig ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration des Schwefelwasserstoffs in der Flüssig- bzw. Gasphase vorliegt, besteht in der Regel kein direkter Zusammenhang zwischen dem  $H_2S$ -Gehalt der Abluft (bzw. den Werten der elektrochemischen Messung in der Luft) und dem Sulfid/ $c(H_2S)$ -Gehalt im Abwasser (Messung mit photometrischer Methode) (Abbildung 23).

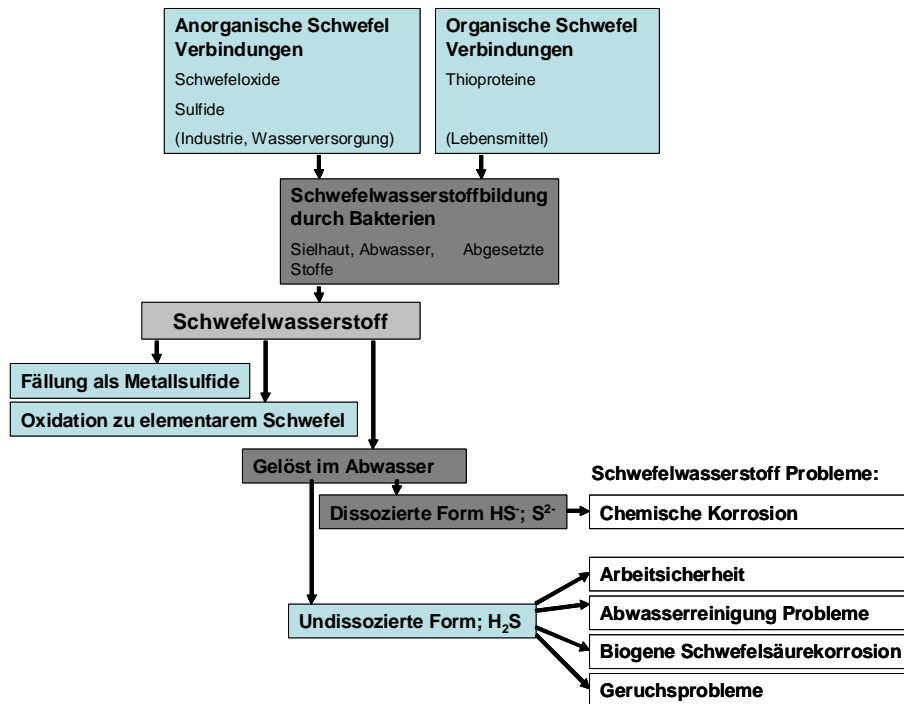


**Abbildung 23:** Vergleich der Sulfid Konzentrationen im Abwasser ( $c(H_2S)$ ) und im Luftraum über dem Abwasser ( $H_2S_g$ ) (Matsché und Saracevic, 2007 a)

## 2.4. Wirkungen von Schwefelwasserstoff

Durch die Schwefelwasserstoffentwicklung können unterschiedliche Probleme entstehen:

- Gefahr für die Mitarbeiter von Abwasseranlagen ( $\text{H}_2\text{S}$  ist toxisch)
- Geruchsbelästigung
- Korrosion von Bau- und Werkstoffen
- Schwierigkeiten bei der Abwasserreinigung (Blähschlamm)



**Abbildung 24:** Schwefelverbindungen und ihre Auswirkungen im Abwasser

### 2.4.1. Toxische Wirkung

#### 2.4.1.1. Aufnahme und Wirkungsweise

Schwefelwasserstoff kann über die Atemwege, geringfügig auch durch Hautresorption und über den Magen-Darm-Trakt aufgenommen werden. Die Ausscheidung erfolgt über die Nieren und die Lunge. Bei Aufnahme großer Mengen wird Schwefelwasserstoff zum Teil wieder direkt durch die Lungen abgeatmet. Die Entgiftung im Organismus geschieht durch Oxidation zu Sulfaten oder Thiosulfaten, allerdings ist die Entgiftungskapazität sehr begrenzt (Merkblatt zur BK Nr.19).

Die toxischen Wirkungen von Schwefelwasserstoff lassen sich durch seine chemischen Eigenschaften erklären. Als Säure hat Schwefelwasserstoff eine starke Reizwirkung. Bei Kontakt mit Schleimhäuten und Gewebeflüssigkeit bilden sich Alkalisulfide, wodurch es zu starken Reizwirkungen, insbesondere der Augen und der Schleimhäute der Nase und des Rachens, kommt.

Durch die Bildung schwerlösliche Verbindungen inaktiviert Schwefelwasserstoff schwermetallhaltige Enzyme, so dass über die Lungen in größeren Mengen resorbierter Schwefelwasserstoff, wahrscheinlich ähnlich dem Cyanid, eine Lähmung der intrazellulären Atmung bewirkt. Auf diese Weise kommt es zu einem Verlust der zellulären Energiereserven, der vor allem die empfindlichen Organe wie Gehirn und Herz trifft. Schließlich resultiert Schwefelwasserstoff in zu hohen Konzentrationen in einer Lähmung des Atemzentrums (Merkblatt zur BK Nr.19).

#### 2.4.1.2. *Symptome*

Sowohl die Konzentration wie die Aufnahmezeit bestimmen die Wirkungen der Vergiftung. Mögliche Auswirkungen kurzfristiger H<sub>2</sub>S-Expositionen auf den Menschen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 5:** Überblick möglicher Auswirkungen von Schwefelwasserstoff auf den Menschen

Konzentration [ppm]	Mögliche Auswirkungen
0,001-0,15	Geruchsschwelle
3-5	Deutliche Geruchsbelästigung
10	MAK – Wert
10-20	Sehstörungen wie Reizung der Binde- und Hornhaut
>45	Ernsthafte Augenschäden
50-100	Reizung der Atemwege, vor allem Schleimhaut
>150	Lähmung des Geruchssinns
200-500	Kopfschmerzen, Müdigkeit, Schwindel, Beklemmung, Übelkeit, Verwirrung
>500	Zentralnervensystem betroffen, Atemlähmung, Bewusstlosigkeit, Krämpfe, Atemstillstand, Tod
>900	Tod in wenigen Sekunden

Manche Effekte sind reversibel und eine Erholung ist möglich. Dennoch wurden Folgekrankheiten wie langfristiges Koma, Krämpfe, sowie Kopfschmerzen, Übelkeit, Schwäche und Gewichtverlust noch Monaten nach der Vergiftung beobachtet.

Die Effekte langer Expositionen niedriger Konzentrationen auf den Menschen müssen noch genauer untersucht werden. Bisher wurden Müdigkeit, Schläfrigkeit, Kopfschmerzen, Reizbarkeit, schwaches Gedächtnis, Beklemmung, Schwindel, Augenreizung und Verlust der Konzentrationsfähigkeit ermittelt.

Laut der wenigen Studien, die sich mit dem Thema beschäftigt haben, wirkt H<sub>2</sub>S nicht krebserregend (Merkblatt zur BK Nr.19).

## 2.4.2. Geruch

Geruch ist keine Eigenschaft der Substanzen, sondern eine Reaktion des Menschen, und deswegen ist es fast unmöglich eine Geruchshypothese auf chemischer Grundlage aufzubauen (Summer, 1971).

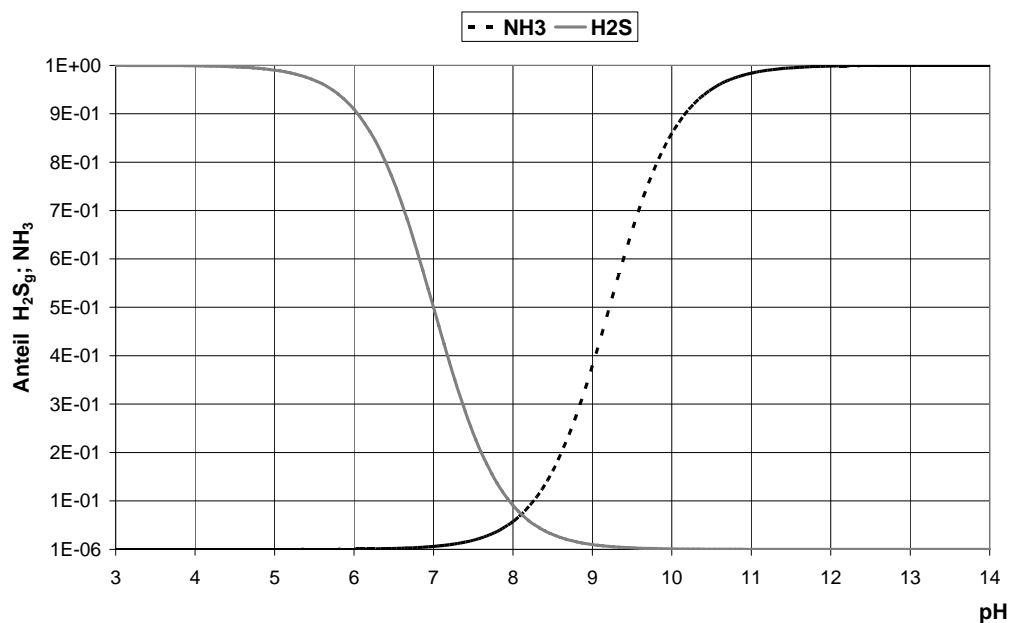
Geruch ist ein sehr subjektiver Sinneseindruck, der von jedem Menschen in unterschiedlicher Stärke und Form wahrgenommen wird.

Im Abwasser sind Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Mercaptane, Buttersäure ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ), Trimethylamin ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ ) und Skatol ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ ) die Hauptverantwortlichen für Geruchsprobleme. Da die Schwefelverbindungen zu den geruchsintensivsten Stoffen gehören, wird  $\text{H}_2\text{S}$  häufig als Leitparameter verwendet. Dieses Gas kann gemessen werden und ist maßgeblich für den unangenehmen Abwassergeruch verantwortlich.

Der üble und charakteristische Geruch des  $\text{H}_2\text{S}$  nach faulen Eiern ist schon ab sehr niedrigen Konzentrationen wahrnehmbar (Geruchsschwelle liegt zwischen 0,001 und 0,15 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  in Luft). Trotzdem ist diese Warnwirkung nicht zuverlässig, denn Schwefelwasserstoff stumpft den Geruchsinn ab und die Empfindung verschwindet nach kurzer Zeit. In Konzentrationen über 150 ppm wird der Geruchsinn gelähmt, wodurch die Gefahr gar nicht mehr wahrgenommen werden kann (Reihenvergiftungen) (Rüffer, 1977). Andererseits kann Schwefelwasserstoff in Kombination mit anderen Geruchstoffen nicht unterschieden werden.

Verschiedene Faktoren üben einen Einfluss darauf aus, ob und wie sehr Geruchsstoffe aus einer Flüssigkeit emittiert werden. Dazu zählen u. a. die physikalischen und chemischen Randbedingungen und vor allem Art und Konzentration der Geruchsstoffe.

Abbildung 25 zeigt, wie stark die Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{S}_g$  und  $\text{NH}_3$  im Abwasser vom pH-Wert abhängig sind.



**Abbildung 25:** Schwefelwasserstoff und Ammoniakanteil in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von pH Wert (20°C)

In der Praxis ist es schwer festzustellen, woher die Geruchsprobleme kommen, sodass oft falsche Quellen als Ursache des Geruchsproblems identifiziert werden.

Geruchsprobleme sind weitverbreitet und lokal wird ihnen durch Maßnahmen wie Erfassung und Reinigung der Abluft entgegengewirkt, dabei kann man alle Verfahren einteilen im (Summer, 1971):

- Verfahren zur Geruchsverminderung
- Verfahren zur Geruchsvernichtung

Geruchsverminderung wird durch natürliche oder künstliche Entlüftung, Verbrennung oder Maskierung und mittels Mikroorganismen (Biofilter) durchgeführt. Es sind auch Verfahren mit Anwendung von verschiedenen adsorbierenden Stoffen (z.B. Aktivkohle, Zeolith, Gewebe und Metallfilter) entwickelt worden.

Geruchsvernichtung wird hauptsächlich durch Anwendung chemischer Mittel (Säuren, Laugen, starke Oxidationsmittel wie z.B. Peroxid, Ozon) durchgeführt.

Da der Erfolg von Maßnahmen zur Bekämpfung von Schwefelwasserstoff und anderen geruchsintensiven Stoffen begrenzt ist, ist es wirkungsvoller die Bildung dieser Substanzen zu vermindern und dadurch die Geruchsproblematik in den Griff zu bekommen.

### 2.4.3. Korrosionswirkung von Schwefelwasserstoff

Laut der DIN EN ISO 8044, ist Korrosion die physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann. Diese Wechselwirkung ist oft elektrochemischer Natur.

Obwohl Korrosion meist mit der Korrosion metallischer Werkstoffe in Verbindung gebracht wird, gilt der Begriff auch für organische und nichtmetallische Werkstoffe.

Es ist auch wichtig, Korrosion von Verschleiß zu unterscheiden. Während Korrosion Veränderungen am Werkstoff durch chemische, elektrochemische oder metallphysikalische Reaktionen bewirkt, löst Verschleiß Veränderungen an der Werkstoffoberfläche ausschließlich durch mechanische Einwirkung aus. Dies wird durch die Ergebnisse von Korrosion und Verschleiß deutlich: Zur Bildung von Korrosionsprodukten sind chemische Umsetzungen notwendig, durch Verschleiß abgetragene Werkstoffteilchen bleiben in ihrer chemischen Zusammensetzung unverändert (Linhardt, 2007).

Die Vorgänge bei der Korrosion (Elektrodenreaktionen) finden an der Phasengrenze zwischen dem Werkstoff Metall (Elektrode) und dem Medium (Elektrolytlösung) statt. Bei der anodischen Teilreaktion gehen Metall-Atome als positiv geladene Metall-Ionen in die Elektrolytlösung über und lassen negativ geladene Elektronen im Metall (Elektronenleiter) zurück (Oxidation der Metall-Atome). Zugleich findet die kathodische Reaktion statt, in der gelöste Metall-Ionen an der Phasengrenze Elektronen aufnehmen und sich als Metall-Atome an der Elektrodenoberfläche abscheiden (Reduktion der Metall-Ionen) (Linhardt, 2007).

anodische Reaktion: Metall-Atom  $\rightarrow$  Metall-Ion + Elektronen

kathodische Reaktion: Metall-Ion + Elektronen  $\rightarrow$  Metall-Atom

Ein unedles Metall hat ein starkes Bestreben, sich in einem Elektrolyten aufzulösen. Daher ist der anodische Teilstrom größer als der kathodische, es bleiben Elektronen in der Elektrode zurück und laden diese negativ auf. In der Elektrolytlösung bildet sich ein Überschuss an gelösten positiv geladenen Metall-Ionen, die sich nahe der negativ geladenen Elektrode anreichern. Es stellt sich ein Gleichgewicht an der Phasengrenze ein mit einer Spannungsdifferenz, dem Elektrodenpotenzial.

Bei einem edlen Metall ist das Bestreben größer, vom gelösten in den metallischen Zustand überzugehen. Daher ist der kathodische Teilstrom größer als der anodische Teilstrom. Das Elektrodenpotenzial eines edlen Metalls verhält sich positiv gegenüber dem Elektrodenpotenzial eines unedlen Metalls.

In der Abwassertechnik werden folgende metallische Baustoffe verwendet (Lhose, 1986):

- Stahl für: Rohrleitungen, Absperrorgane Spannbewehrung in Betonbaukörpern, Geländer
- Gusseisen für Abflussrohre
- Verzinkung als Korrosionsschutz für Stahlteile
- Nickel und Chrom in Legierungen rostfreier Stähle
- Kupfer für elektrische Bauteile

Korrosionserscheinungen in Abwasserreinigungsanlagen werden meistens durch saure Abwässer verursacht, die durch Reinigungsprozesse oder Arbeitsprozesse entstehen (chemischen Industrie, Brauereien, Molkereien, usw.).

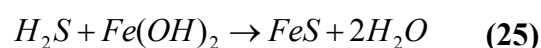
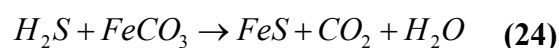
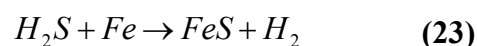
Dabei können folgende Korrosionsprozesse auftreten:

- Chemische Sulfidkorrosion
- Anaerobe Biokorrosion
- Aerobe biogene Schwefelsäure Korrosion (BSK)

#### 2.4.3.1. Chemische Korrosion von Schwefelwasserstoff

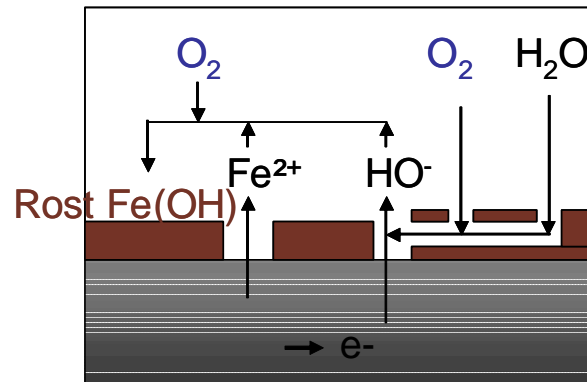
Schwefelwasserstoff wirkt, obwohl er in Wasser nur eine schwache Säure darstellt, bei Anwesenheit von Luft stark korrodierend. Der Grund dafür sind anodische (oxidative) Prozesse, die durch die Bildung von Schwermetallsulfiden gefördert werden.

Eisenkorrosion durch Schwefelwasserstoff kann mit folgenden Gleichungen beschrieben werden (Munger, 1977):



Chemische Korrosion infolge direkter Einwirkung aggressiver Abwässer betrifft nur den benetzten Kanalbereich.

### Rosten (rein chemisch)



**Abbildung 26:** Chemische Korrosion

Durch Bildung von  $FeS$  entstehen im Metall Aufblähungen und Risse (Schwefelspannungsrisse), die das Material soweit schädigen können, dass es zu Brüchen kommt (Linhardt, 2007). Ähnliche Prozesse verlaufen bei Korrosion von Kupfer oder Zink.



**Abbildung 27:** Korrosionsbeschädigungen Druckleitung Rusterberg (Matsche und Saracevic, 2007 b)

#### 2.4.3.2. Anaerobe Biokorrosion

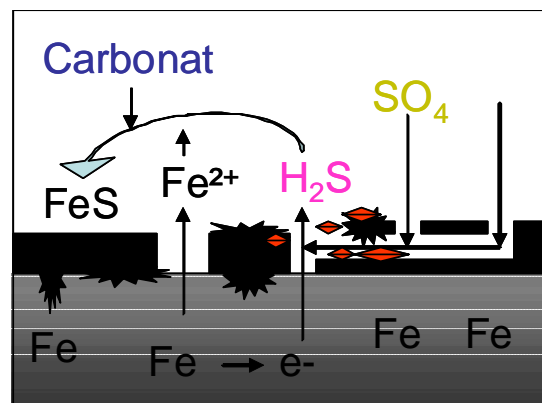
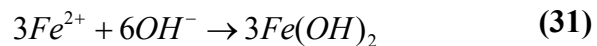
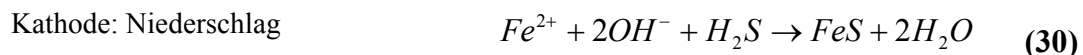
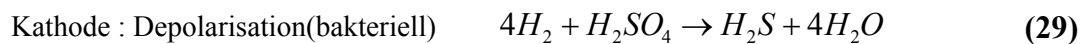
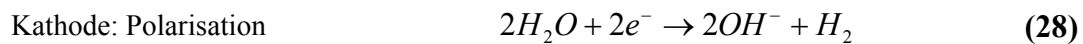
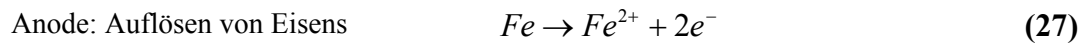
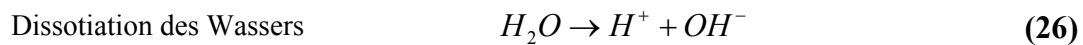
In der Abwasserkanalisation herrschen anoxische und anaerobe Bedingungen und dabei werden die im Wasser vorhandenen Protonen ( $H^+$ ) bis zu molekulare Wasserstoffgas reduziert. Normalerweise schützt der Wasserstofffilm Eisen vor weitere Korrosion (Schlegel, 1981).

Durch die Aktivität der Desulfurikanten wird bei der Reduktion des Sulfats mit Hilfe von Wasserstoff Schwefelwasserstoff gebildet und dadurch der Korrosionsprozess beschleunigt.

Neben der Eisensulfid Bildung tritt in Abhängigkeit des pH Wertes auch eine Eisenhydroxid Bildung auf und es bilden sich an den Korrosionsstellen voluminöse Niederschläge die leicht abblättern



Die einzelnen Reaktionsschritte können durch folgende Gleichungen beschrieben werden (Schlegel, 1981):



**Abbildung 28:** Anaerobe Biokorrosion

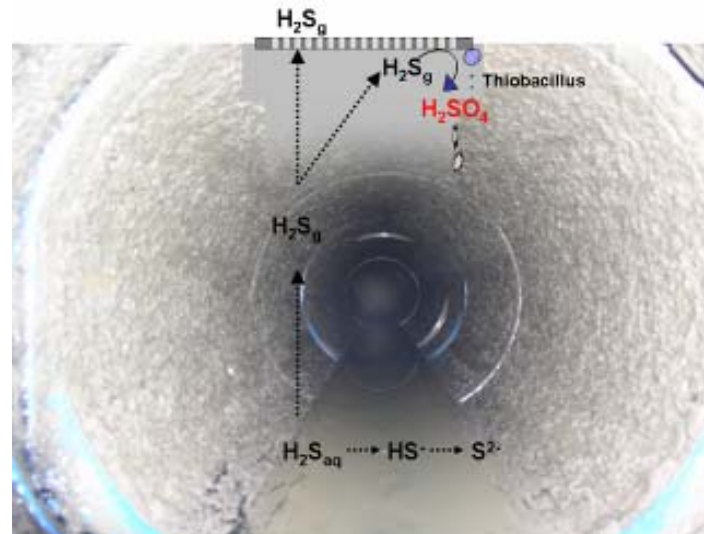
Die anaerobe Biokorrosion verläuft erheblich schneller als chemische Korrosion und kann durch die Zunahme des Eisengehaltes im Abwasser erkannt werden (Horvath, 1959).

#### 2.4.3.3. Aerobe Biogene Schwefelsäurekorrosion (BSK)

Biogene Schwefelsäurekorrosion (BSK) in Abwasserbauwerken findet hauptsächlich im Gasraum oberhalb der Wasserlinie statt. Der im Abwasser vorhandene Schwefelwasserstoff entweicht in den Gasraum über und löst sich im Kondenswasser an diversen Oberflächen der Kanallbauwerke (Matsché, 2003).

Durch die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure durch sulfidoxidierende Bakterien (z.B. *Thiobacillus*), auch als „Sulfurikation“ bezeichnet, entsteht im ungepufferten Kondenswasser ein äußerst korrodierendes Medium, das Metalle und vor allem Beton angreift (Abbildung 29).

Im Fall von BSK wirkt Schwefelwasserstoff nicht direkt korrosiv, die aggressive Wirkung zeigt sich erst, wenn die Umwandlung in Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) erfolgt. Betroffene Betonflächen sind charakteristisch gelb-weiß gefärbt, porös, sehen aus wie Waschbeton und der pH-Wert kann auf unter pH 2 absinken.



**Abbildung 29:** Biogene Schwefelsäurekorrosion (BSK)

Die für diese Prozesse verantwortlichen Bakterien werden Sulfurikanten genannt. Sie sind gram-negativ, aerob und chemolithotroph, verwenden  $CO_2$  als Kohlenstoffquelle (autotroph) und Schwefel- und Eisen-II-Verbindungen als Energiequelle (Schlegel, 1981). Die unterschiedlichen Reaktionen können durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Die Biokorrosion von Abwasserrohren der Kanalisation und von Abwasserreinigungsanlagen wird also durch das Zusammenwirken von anaerober Sulfatreduktion und aerober Sulfidoxidation verursacht (Bitton, 1999). Bei dem komplexen Prozess, entsteht Schwefelsäure, was zu einer starken Senkung des pH-Wertes führt, an die diese Bakterien sehr gut angepasst sind.

Der pH-Wert von frischem Beton liegt bei pH 12 und es wurde berichtet, dass Sulfurikanten unter diesen Bedingungen nicht wachsen können. An der Luft wird jedoch der pH-Wert der Oberfläche durch  $CO_2$  und den sauren Effekt von  $H_2S$  neutralisiert, was die anschließende Besiedelung mit Sulfurikanten ermöglicht.

Unkorrodierter Beton hat eine niedrige Durchlässigkeit und nur ein sehr kleiner Anteil der Poren ist so groß, dass sich darin Bakterien ansiedeln können. Verbundene Hohlräume ermöglichen jedoch die Diffusion von gelösten Substanzen in den Beton, die Neutralisation der Alkalinität des Betons und das Lösen von Calciumhydroxid. Dadurch steigt die Durchlässigkeit und es kommt zu einer langsamen inneren Kolonisation der Mikroorganismen (Lens, 2000).



**Abbildung 30:** Korrosionsschäden beim Leitungshochpunkt des Druckleitung Rusterberg (Matsché und Saracevic, 2007 b)

Durch die produzierte Schwefelsäure (BSK) entsteht im Beton Calciumsulfat (Gips) dessen Volumen wesentlich größer als das des Ausgangsstoffes ist. Dieser Vorgang wird als Ettringittreiben oder Sulfattreiben bezeichnet (Abbildung 30).

## 2.5. Bekämpfung von Schwefelwasserstoff

Grundsätzlich bestehen drei Möglichkeiten Schwefelwasserstoff in der Kanalisation zu bekämpfen:

- Entfernung bzw. Bekämpfung der Sielhaut - Minimierung der Biomasse (Molchen, Kalkdosierung)
- Unterbinden der  $H_2S$ -produktion durch Chemikalieneinsatz -Verhinderung anaerober Verhältnisse (Redoxpotential oder pH anheben)
- Bekämpfung des produzierten  $H_2S$  (Fällung, Oxidation)

Im Verlauf der Untersuchungen wurden alle drei Möglichkeiten an bestehenden Druckleitungen zum Einsatz gebracht und die Ergebnisse miteinander hinsichtlich ihrer Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit verglichen.

### 2.5.1. Sielhautentfernung durch Mechanische Reinigung von Druckleitungen

In den Druckrohrleitungen kommt es neben Ablagerungen von Feststoffe auch zur Bildung von Biofilmen (Sielhaut) an der Rohrwandung, die für die anaeroben Umsetzungen von Sulfat zu Sulfid verantwortlich sind.

Eine Entfernung des Biofilms und der Feststoffen aus der Druckrohrleitung kann mittels folgender Maßnahmen erreicht werden:

- direkte mechanische Einwirkung von Festkörpern (Molchen)
- Erhöhung der Fließgeschwindigkeit (z. B. Spülwasser oder Druckluftspülung)
- Signifikante Erhöhung des pH-Wertes (Kalk)

Bei diesen Verfahren ist es wichtig, dass die Fließgeschwindigkeit in der Druckleitung während der Behandlung stets oberhalb einer kritischen Geschwindigkeit liegt.

Die für die Entfernung von Feststoffen aus der Druckleitung minimale Fließgeschwindigkeit ist hauptsächlich abhängig von:

- der Art der Feststoffe
- der Profil von Druckleitung

Hinweise darüber sind in Arbeitsblatt ATV-M 168 (1998) angegeben, wobei für ablagerungsfreien Betrieb eine Mindestfließgeschwindigkeit von 0,5 m/s bzw. Wandschubspannung von mindestens  $3,8 \text{ N/m}^2$  erreicht werden sollte.

Ähnlich Grundsätze gelten auch für die Sielhaut an der Rohrwand.

An der Oberfläche von Biofilmen, die mit Wasser überströmt werden, entsteht eine Wandschubspannung, deren Größe von den Strömungsbedingungen in der Druckrohrleitung bestimmt wird. Die dadurch erzeugten Scherkräfte führen dazu, dass Mikroorganismen aus dem Biofilm herausgerissen und mit dem Abwasser abtransportiert werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als Erosion. Die Scherkräfte steigen, wenn durch das Biofilmwachstum der durchströmte Querschnitt eingeengt und die Strömungsgeschwindigkeit dadurch angehoben wird. Durch die Zunahme der Erosionsrate wird die Dicke von Biofilmen begrenzt. Zusätzlich wird die Tiefenausdehnung des Biofilms durch Bewuchsablösungen begrenzt. Ganze Teile des Biofilms lösen sich ab, wenn der Biofilm durch zunehmende Dicke zu schwer wird, bzw. wenn in den tieferen Schichten des Biofilms mikrobielle Umsetzungen mit der Bildung von Gasen (z. B. durch Denitrifikation, Methanbildung) entstehen und dadurch der Zusammenhalt von Biofilmteilen verloren geht.

Als erstes Verfahren wurde die mechanische Entfernung der Sielhaut (Molchung) und damit des Verursachers der Desulfurikation aus der Druckleitung untersucht.

Neben der klassischen Molchung wurden vor allem Großversuche unter Einsatz von Leca als Molchersatz für die mechanische Reinigung durchgeführt.

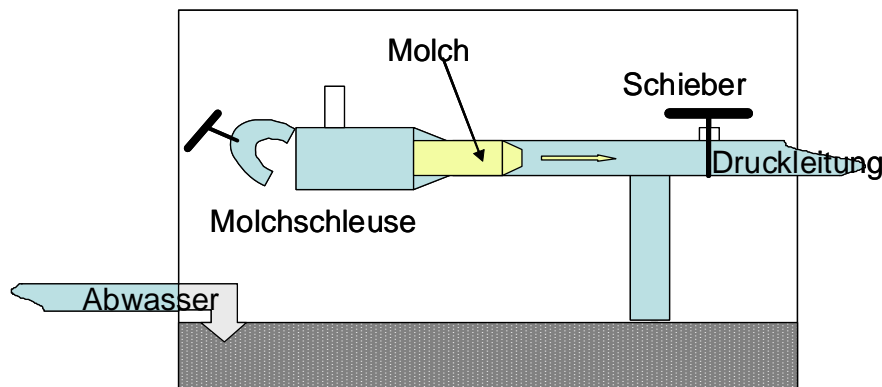
### 2.5.1.1. Klassische Molchung

Eine Möglichkeit für die Entfernung von Biofilmen und Ablagerungen ist das mechanische Reinigung von Druckleitungen.

Diese klassische Reinigungstechnologie von Druckrohrleitungen ist unter dem Begriff „Molchen“ („pigging“) bekannt. Dabei werden Kunststoffkörper verschiedener Konsistenz und Form durch die Rohrleitung gepresst, wobei sie die anhaftenden Biofilme abrasiv entfernen. Durch geeignete Auswahl einer Serie solcher Molchprozesse beginnend mit einem sehr weichen bis zu relativ harten Molchen kann ein sehr guter Reinigungseffekt erzielt werden. Um Verstopfungen in der Druckleitung zu vermeiden, werden am Anfang weiche Molche (komprimierbarer Schaumstoff) mit kleinerem Durchmesser als der Rohrleitung verwendet. Während der nächsten Phasen werden Molche mit steigendem Durchmesser und Härte (Kombination Schaumstoff-Kunststoff) verwendet.

Die Molche werden mit Hilfe einer Schleuse (Abbildung 31) in die Druckleitung eingebracht und mittels Abwasserpumpen mit dem Abwasser entlang der Druckleitung mit einer Geschwindigkeit bewegt, die ausreichende Reibungskräfte zwischen Molch und Rohr gewährleistet, so dass der Großteil der Ablagerungen und des Biofilms aus den Druckleitungen beseitigt werden.

Der Betriebsdruck ist abhängig vom Leitungsdurchmesser und den Ablagerungen in der Leitung und darf den maximal zulässigen Wert der jeweiligen Druckleitung nicht übersteigen.



**Abbildung 31:** Pumpenschacht mit installierter Schleuse für Molch

Wegen der Gefahr, dass der Molch bei Umlenkungen und Engstellen in der Leitung hängen bleibt und es damit zu Verstopfungen kommen kann, ist es notwendig, schon bei der Planung der Rohrleitung entsprechende Maßnahmen wie z.B. auf eine möglichst geradlinige Trassierung oder einheitliche Rohrdurchmesser zu achten.

### 2.5.1.2. Leca Molchung

Als Alternative zur kostspieligen klassischen Molchung wurde ein neues Molchverfahren mit dem Einsatz von Blähton (Leca) entwickelt. Leca (Blähton, Lecaton<sup>®</sup>) ist ein aufgeblähter, kugelförmiger Ton, der in speziellen Brennöfen unter Einsatz von Ton mit unterschiedlichen organischen Zuschlagstoffen hergestellt wird.

**Tabelle 6:** Leca Arten

Korngruppe	Produkt Name	Trockenschütt- dichte	Kornroh- dichte	Preis (50 Liter/1000 Liter
mm		kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	€
Normal Ware (NW)				
Leca 0-1		660-760		
<b>Leca 8-12</b>	<b>Leca T 8/12</b>	<b>260-360</b>	<b>530</b>	<b>10/109,2</b>
Leca 12-20		250-350		
Mitteldruckfeste (MD) Leca 1-8		470-570		
<b>Leca Hydro 8-12</b>	<b>Leca Hydro 8-12</b>	<b>450</b>	<b>850</b>	<b>10,8/126,9</b>
Hochdruckfeste (HD)				
Leca 1-8		630-730		
Leca 4-8		600-700		
<b>Leca 8-12</b>	<b>Leca HD 8-12</b>	<b>500-600</b>	<b>1000</b>	<b>7,8/155,2</b>

Der Name Leca leitet sich aus der englischen Kennzeichnung „Light expanded clay aggregate“ ab. Leca wird in verschiedenen Korngruppen produziert. Die Korngruppe gründet sich auf die Kornverteilungskurve. Die Kornrohichte und Schüttdichte sind nach EN 1097-3 und EN 1097-6 deklariert.

Mit Hilfe von Kanalwägen wurde Leca in die Rohrleitung eingespült und bildete dort gewissermaßen einen mobilen Pfropfen, der in ähnlicher Weise wie ein kompakter Molch mit Hilfe des Abwassers durch die Leitung gedrückt wurde.

Diese Verfahrensweise bietet mehrere Vorteile gegenüber dem klassischen Molchverfahren. Der Leca-Pfropfen ist in sich beweglich und wirkt zufolge der relativen Härte der Leca-Kugeln äußerst günstig für den Abrieb auch sehr fest haftender Biofilme. Darüber hinaus ist eine allfällige Verstopfungsgefahr, die mit konventionellen Molchen besonders bei Umlenkungen der Druckleitung mit geringem Radius, wie zum Beispiel bei Dükern, bei Molchung mit Leca sehr gering.

## 2.5.2. Vermeidung der Schwefelwasserstoffproduktion

### 2.5.2.1. *Denitrifikation*

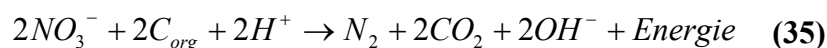
Definitionsgemäß, enthält Abwasser im anoxischen Zustand keinen gelösten Sauerstoff und die Mikroorganismen sind auf die Nutzung anderer Verbindungen als Elektronenakzeptor angewiesen.

Unter anoxischer Atmung wird in der Praxis die Verwendung von Nitrat an Stelle von gelöstem Sauerstoff verstanden. Prinzipiell kann die Umsetzung von Nitrat in zweifacher Weise erfolgen (Schlegel, 1981):

-*Assimilatorische* Nitratreduktion: Nitrat wird bis zu Ammonium reduziert und dient als Stickstoffquelle für den Aufbau von Biomasse.

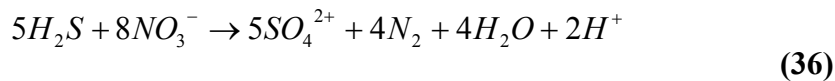
-*Dissimilatorische* Nitratreduktion (Denitrifikation): Nitrat dient als Sauerstoffquelle bzw. Elektronenakzeptor; Reaktionsprodukte ( $N_2$ , NO,  $N_2O$ ) werden in die Umgebung abgegeben.

Vereinfacht wird die Denitrifikation durch folgende Gleichungen beschrieben:

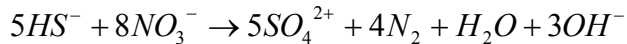


Neben Kohlenstoffverbindungen können Mikroorganismen auch andere Verbindungen (z.B. Schwefelwasserstoff) als Elektronendonator für die Denitrifikation verwenden. Eine direkte chemische Oxidation von Schwefelwasserstoff durch das Nitrat funktioniert zwar nicht, aber eine direkte biochemische Umwandlung von Schwefelwasserstoff zu Sulfat oder elementarem Schwefel ist es möglich.

Die biologische Schwefelwasserstoffoxidation mit Nitrat bis zum Sulfat wird durch folgende Gleichung beschrieben (Lens und Kuenen, 2001):

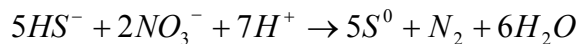
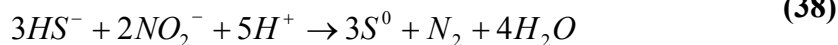
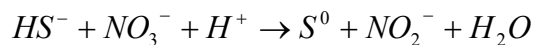
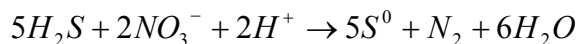
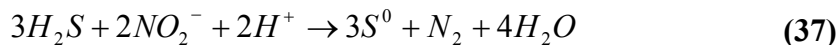
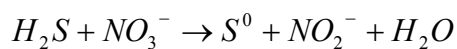


$$\Delta G^\circ = -3571 \text{ kJ/mol}$$



Dabei wird für die Oxidation von 1 mg  $S^{2-}$  3,1 mg  $NO_3^-$  (0,67 mg  $NO_3\text{-N}$ ) verbraucht.

Die Laboruntersuchungen von Yang (2005) haben gezeigt dass die Oxidation von Schwefelwasserstoff bis zum elementarem Schwefel bei pH 8,2 schneller verläuft als bei pH 7. Das ist ein Hinweis, dass in diesem Fall die Oxidation von  $HS^-$  gegenüber der Oxidation von  $H_2S$  bevorzugt ist.



In diesem Fall wird für die Oxidation von 1 mg  $S^{2-}$  0,775 mg  $NO_3^-$  (0,175 mg  $NO_3\text{-N}$ ) verbraucht.

Welche Oxidation bei der Dosierung von Nitrat in Druckleitungen unter realen Bedingungen abläuft ist schwer zu abzuschätzen.

Sind keine Denitrifikanten vorhanden, die Schwefelwasserstoff als Substrat verwenden, muss man mit einer gewissen Adaptionszeit rechnen, in der sich die notwendige Biozönose bildet. Die Länge dieser Adaptionszeit hängt insbesondere von der Abwasserzusammensetzung und der Abwassertemperatur ab.

Folgende Faktoren haben Einfluss auf die Denitrifikation (Bitton, 1999):

- Nitratkonzentration
- anoxische Bedingungen; die biologische Oxidation mit Sauerstoff ist der energiereichere Prozess, weshalb die Denitrifikation nur in Abwesenheit von gelösten Sauerstoff von den Mikroorganismen bevorzugt wird.
- optimaler pH-Wert zwischen 7-8,5
- leicht abbaubare Kohlenstoffverbindungen (Elektronendonator)
- Temperaturen  $>10^\circ\text{C}$ ; bei niedrigen Temperaturen ( $<5^\circ\text{C}$ ) sind Denitrifikanten weniger aktiv

Desulfurikanten sind fähig Elektronen auf Sulfat zu übertragen, wobei als Produkt Schwefelwasserstoff entsteht.

Da die Desulfurikation unter strikt anaeroben Bedingungen (Redoxpotenzial  $< -200$  mV) abläuft ist es möglich durch den Zusatz von Nitraten also einer Anhebung des Redoxpotenzials, Schwefelwasserstoffbildung zu unterbinden.

So lange anoxische Bedingungen vorherrschen, kann es zu keiner Bildung von Schwefelwasserstoff kommen, sofern die Schichtdicke des Biofilms an der Rohrwandung nicht so stark ansteigt, dass das Nitrat nicht mehr den gesamten Biofilm durchdringt. In Gegenwart von Nitrat kommt es jedoch auch zu einem gewissen BSB-Abbau in Druckrohrleitungen, der je nach Länge der Leitung und den vorherrschenden Bedingungen bis zu 10% betragen kann. Dieser BSB Abbau führt nicht nur zu einer Verringerung der organischen Fracht im Zulauf zur Kläranlage mit einer allfälligen Verringerung der Denitrifikationskapazität, sondern auch zu einem Bakterienwachstum in der Druckleitung, was sich in einer Verdickung des Biofilms bemerkbar macht. Wird der Biofilm so dick, dass ihn das Nitrat nicht mehr vollständig durchdringt, so tritt eine Gasbildung in den anaeroben Bereichen des Biofilms auf, die zu einer Ablösung und einem Austrag des Biofilms führen. Die Verdickung des Biofilms durch Nitrat könnte auch zu einer Verschiebung der Sulfidbildung in einen niedrigeren Temperaturbereich führen, bei dem ohne vorherige Anwendung von Nitrat keine Geruchsbelästigungen mehr bemerkbar wäre.

In besonders gelagerten Fällen kann die Gasbildung durch Denitrifikation auch zu Betriebsschwierigkeiten im Bereich der Druckleitung führen, wenn keine ausreichenden Entlüftungsmöglichkeiten bei Hochpunkten vorhanden sind.

#### 2.5.2.2. Kalkdosierung

Einen ähnlichen Effekt wie die Molchung hat die Zugabe von Kalkmilch. Die dabei auftretende pH-Verschiebung auf pH-Werte zwischen 11 und 12 bedingt bei entsprechender Einwirkungsdauer eine weitgehende Verminderung der Aktivität der Desulfurikanten in der Sielhaut. Eine langfristige Abtötung konnte jedoch nicht erreicht werden, da vermutlich nur die unmittelbar dem pH-Einfluss ausgesetzten Bakterien an der Oberfläche des Films abgetötet wurden. Die tiefer liegenden Bakterien konnten bei neuerlichem Abwasserzufluss sehr rasch ihre Aktivität wieder aufnehmen und ähnlich wie beim Molchen, wo eine vollständige Entfernung der Bakterien ebenfalls nicht erreicht werden konnte, traten auch nach der Kalkanwendung nach 2 bis 3 Tagen wieder Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Ablauf der Druckleitung auf.



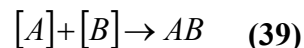
### 2.5.3. Schwefelwasserstoff Entfernung

#### 2.5.3.1. Fällung mit Metallsalzen

Fällung ist ein Prozess, bei dem zwei oder mehrere gelöste Komponenten in ein ungelöstes Produkt umgesetzt und dadurch aus einer Mischung mit Hilfe mechanischer Verfahren (Filtration, Sedimentation) abgetrennt werden können. Bei dieser Reaktion handelt sich in der Regel um eine Umsetzung von Ionen. Die Effizienz von Fällungen hängt von der Löslichkeit der gebildeten Produkte ab. Einflussfaktoren für die Löslichkeit sind (Hahn, 1987):

- Bindungsenergie zwischen Ionen
- dielektrische Eigenschaften des Lösungsmediums
- Konzentration der vorhandenen Ionen
- Reaktionsbedingungen (pH, Temperatur)

Die Löslichkeit der gebildeten Niederschläge wird durch das Löslichkeitsprodukt  $L_p$  bestimmt und mit folgenden Gleichungen beschrieben (z.B. für zwei Stoffe A und B):



Das bedeutet, dass das Produkt der Stoffkonzentrationen von A und B das Löslichkeitsprodukt  $L_p$  überschreiten muss, damit die feste Phase ausgefällt wird.

Löslichkeitsprodukt ist entscheidend für die Abschätzung von Ausfällung und Auflösung von Niederschlägen und kann aus chemischen Handbüchern entnommen werden.

In der Abwasserreinigung werden für verschiedene Prozesse (z.B. Phosphatfällung) Eisensalze eingesetzt. Auf Grund der chemischen Eigenschaften von Eisenionen kommen diese auch für die Sulfidfällung in Frage.

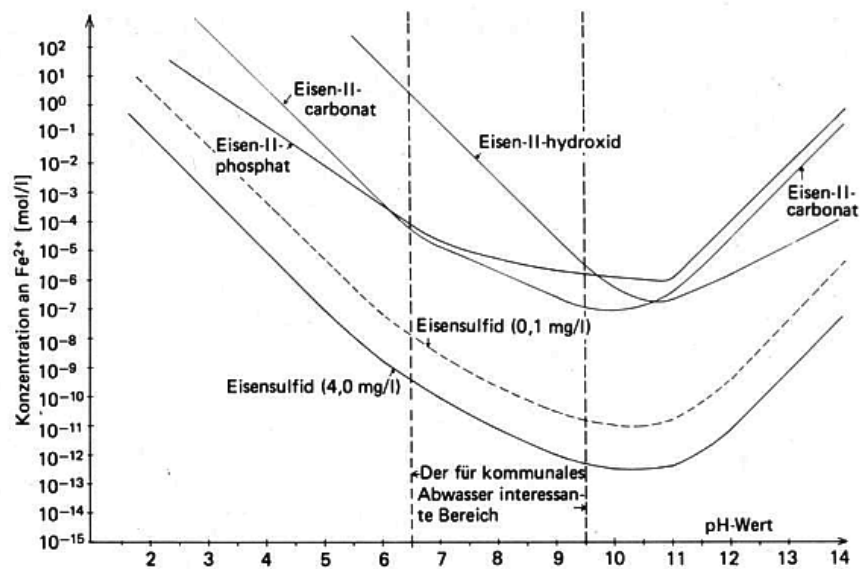
**Tabelle 7:** Löslichkeitsprodukte verschiedene Eisen Verbindungen

		<b>Löslichkeitsprodukt (<math>L_p</math>) [mol/L]</b>	
FeS	Pyrit	$FeS = [Fe^{2+}][S^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-19}$	<b>(41)</b>
Fe(PO <sub>4</sub> )	Strengit	$Fe(PO_4) = [Fe^{3+}][PO_4^{3-}] = 10^{-26}$	<b>(42)</b>
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Vivianit	$Fe_3(PO_4)_2 = [Fe^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 1,3 \cdot 10^{-30}$	<b>(43)</b>
Fe(CO <sub>3</sub> )	Siderit	$Fe(CO_3) = [Fe^{2+}][CO_3^{2-}] = 2,1 \cdot 10^{-11}$	<b>(44)</b>

Da durch den pH-Wert die Dissoziationsgleichgewichte beeinflusst werden besteht auch ein starker Einfluss des pH-Wertes auf bestimmte Fällungsreaktionen.

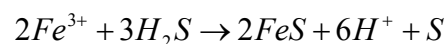
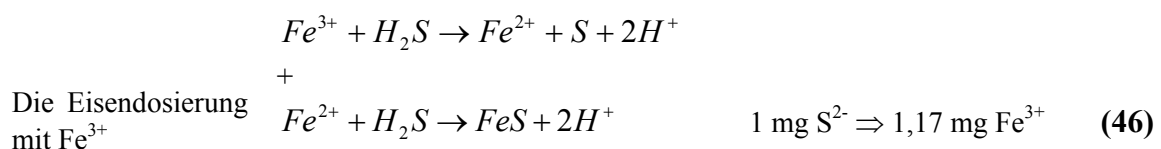
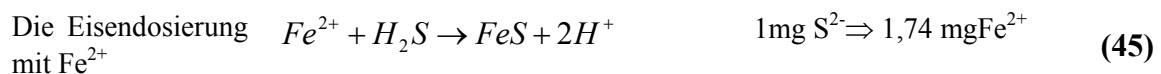
Im pH Bereich von kommunalen Abwasser (pH 6-8) könnten Fe(II)-Ionen mit Karbonat-, Phosphat und Sulfidionen unlösliche Verbindungen (Niederschlag) bilden. Auf Grund des Löslichkeitsproduktes wird jedoch in Anwesenheit von Sulfidionen vorzugsweise Eisensulfid (FeS) gebildet (Zietz, 1979).

Die tatsächlichen Löslichkeitsverhältnisse werden jedoch von pH-abhängigen Gleichgewichten noch maßgeblich überlagert, wodurch die aus den Löslichkeitsprodukten abgeleiteten Gleichgewichtskonzentrationen korrigiert werden müssen.



**Abbildung 32:** Die Ausfällung von Eisen-(II)-verbindung aus einem Abwasser mit folgenden Anionenkonzentration: Sulfid=4,0 mg/L, Carbonat=162 mg/L, und Phosphat=32 mg/L (Zietz, 1979)

Während der Sulfidfällung mit Eisen entsteht unlösliches schwer absetzbares Eisensulfid, das als Schwebstoff im Abwasser transportiert wird. In dieser gebundenen Form findet kein Ausstrippen von  $H_2S$  statt, welches eine Geruchsbelästigung auslösen kann.

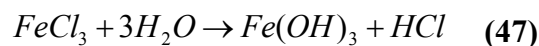


Bei praktischen Versuchen zeigte sich, dass der Verbrauch mit  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  ähnlich war, da nach der Dosierung von  $Fe^{3+}$  sehr rasch durch die Abwasserinhaltsstoffe eine Reduktion von  $Fe^{3+}$  zu  $Fe^{2+}$  stattfindet und damit hinsichtlich der Sulfidfällung kein Unterschied mehr besteht.

In der Praxis werden verschiedene Eisenprodukte angeboten:

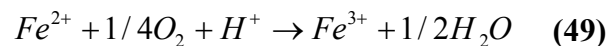
- Eisen-II-Sulfat, Eisen-II-Chlorid-Lösung,
- Eisen-III-Chlorid-Lösung, Eisen-III-Chloridsulfat-Lösung, Eisen-III-Nitrat-Lösung
- Eisenhydroxid (z.B. Eisenhydroxidsuspension, Wasserwerkschlamm)

Eisensalze führen durch Hydrolyse zu einer Säurebildung, die bei geringer Pufferkapazität des Abwassers eine pH Absenkung bewirken kann (siehe Kapitel 3.3.2.2.).



Beim Einsatz von Eisennitrat wird Sulfid nicht nur ausgefällt sondern zusätzlich, wegen der anoxischen Bedingungen, durch Nitrat vermindert (siehe Kapitel 2.5.2).

Unter anaeroben Bedingungen ausgefallenes Eisensulfid wird unter aeroben Bedingungen im Belebungsbecken zu  $Fe^{3+}$  oxidiert (Jereb, 2007). Die Oxidation durch die Bakterien kann vereinfacht mit folgender Reaktion beschrieben werden (Fritsche, 1990):



Das gebildete  $Fe^{3+}$  steht dann, z.B. im Belebungsbecken, für eine Phosphorfällung zur Verfügung.

Mit dieser mehrfachen Verwendung des Eisenfällmittels in der Abwasserreinigung ist es möglich gewisse Einsparungen zu erreichen (Jereb, 2007).

Folgende Nachteile können beim Einsatz von Eisensalzen erwartet werden:

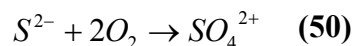
- Andere Schwefelverbindungen und (potenzielle) Geruchsstoffe im Abwasser werden nicht mit Eisen gebunden.
- Manche Eisensalze sind als gefährliche Chemikalien (ätzend und korrodierend) eingestuft und erfordern die Einhaltung gesetzlicher Vorgaben zu Transport, Lagerung und Anwendung. Eisenablagerungen auf der Kläranlage (z.B. im Rechenbereich) sind möglich.
- Obwohl diese Bedingungen in den Abwasserleitungen selten vorkommen, sei zu erwähnen, dass die Anwendung von Eisen bei pH-Werten unter 6 nicht wirksam ist.

### 2.5.3.2. Chemische- und Mikrobiologische Sulfidoxidation mit Sauerstoff

Eine Möglichkeit für die Bakterien Energie zu gewinnen ist die Sulfidoxidation mit Sauerstoff oder Nitrat. In der Abwasserreinigung wird dieser Prozess als Möglichkeit Sulfid zu entfernen angewendet. Bei der Sulfidoxidation wird unterschieden zwischen:

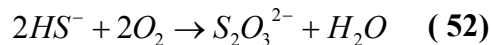
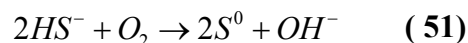
- Chemischer Sulfidoxidation
- Mikrobiologischer Sulfidoxidation

Im Abwasser wird Sulfid chemisch hauptsächlich bis zu Sulfat oxidiert:



Die mikrobiologische Oxidation von Sulfid kann, abhängig von den Umweltbedingungen, pH im Abwasser und den anwesenden Mikroorganismen unterschiedliche Wege nehmen.

Je nach pH-Wert (Dissoziation) und Temperatur (Löslichkeit) sind die Konzentrationen der verschiedenen Sulfidspezies ( $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ) unterschiedlich. Daher erzeugen Mikroorganismen durch Oxidation auch unterschiedliche Produkte (Nielsen, 2003):



Die chemische und mikrobiologische Oxidation sind so eng verbunden, dass es schwer zu sagen ist mit welchem Prozess Sulfid tatsächlich aus dem Abwasser entfernt wird.

In der Literatur sind unterschiedliche Angaben über Möglichkeiten der chemischen und mikrobiologischen Sulfidoxidation zu finden (Nielsen, 2005).

Eine wichtige Möglichkeit zur Verminderung der Sulfidbildung ist die Einhaltung von aeroben Bedingungen in der Druckleitung durch Belüftung. Die Luftdosierung sollte so erfolgen dass am Ende der Druckleitung noch Sauerstoff vorhanden ist. Eine Ermittlung der erforderlichen Sauerstoffdosierung damit am Ende der Druckleitung noch 1 mg/L  $O_2$  vorhanden ist, kann mit folgender Gleichung erfolgen (Lhose, 1986):

$$OV = 0,24 * [\pi * D * L(OV_{Sh} + D * \frac{OV_{Abw}}{4}) - Q_{24}(cO_2 - 1)] \quad (55)$$

wobei:

OV	tägliche Sauerstoffbedarf für Druckleitung
$\pi$	3,14
D	Rohrinnendurchmesser [m]
L	Druckleitungslänge [m]
$OV_{Sh}$	Sauerstoffverbrauch der Sielhaut [ $g/m^2 \cdot h$ ] Durch Zehrungsmessung ermittelbar; bei 20°C liegt zwischen 0,5 und 1,0
$OV_{Abw}$	Sauerstoffverbrauch des Abwassers [ $g/m^2 \cdot h$ ] Durch Zehrungsmessung ermittelbar; bei 20°C - für 2 h altes Abwasser 7 $g/m^2 \cdot h$ - für 10 h altes Abwasser 15 $g/m^2 \cdot h$ - für 20 h altes Abwasser 17 $g/m^2 \cdot h$
$Q_{24}$	Förderstrom, über 24 Stunden gemittelt [ $m^3/h$ ]
$c_{O_2}$	Sauerstoffgehalt im Abwasser am Druckleitungsbeginn [mg/L]
l	verbleibende Sauerstoffkonzentration am Ende der Druckleitung (1 mg/L)

Eine Anhebung des Sauerstoffgehaltes in der Druckleitung ist möglich durch Dosierung von:

- Druckluft
- Technischem Sauerstoff
- Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ )

Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Abwasser hängt hauptsächlich von der Temperatur und dem Druck in Druckleitung ab.

### 3. Praktische Untersuchungen zur Bekämpfung von Schwefelwasserstoff in Abwasserdruckleitungen

#### 3.1. Beschreibung der untersuchten Anlagen

##### Der Reinhaltungsverband Region Neusiedler See

Der Reinhaltungsverband Region Neusiedler See - Westufer (RHV NSW) wurde im Oktober 1996 gegründet und umfasst mittlerweile neun Mitgliedsgemeinden. Das Tätigkeitsfeld umfasst neben der Reinigung unter anderem auch die Sammlung und der Transport der Abwässer zur Verbandskläranlage. Die Sammlung der Abwässer erfolgt in den Ortskanalisationen der Mitgliedsgemeinden. In weiterer Folge wird das Abwasser in den Übernahmepumpwerken gesammelt und über Druckleitungen zur Verbandskläranlage transportiert. Die Verbandskläranlage des RHV Region Neusiedler See - Westufer befindet sich in Schützen. Ihr Vorfluter ist die Wulka. Die Systemkonzeption für die Abwasserreinigung ist eine konventionelle Anlage zur Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorelimination mit simultaner aerober Stabilisierung.

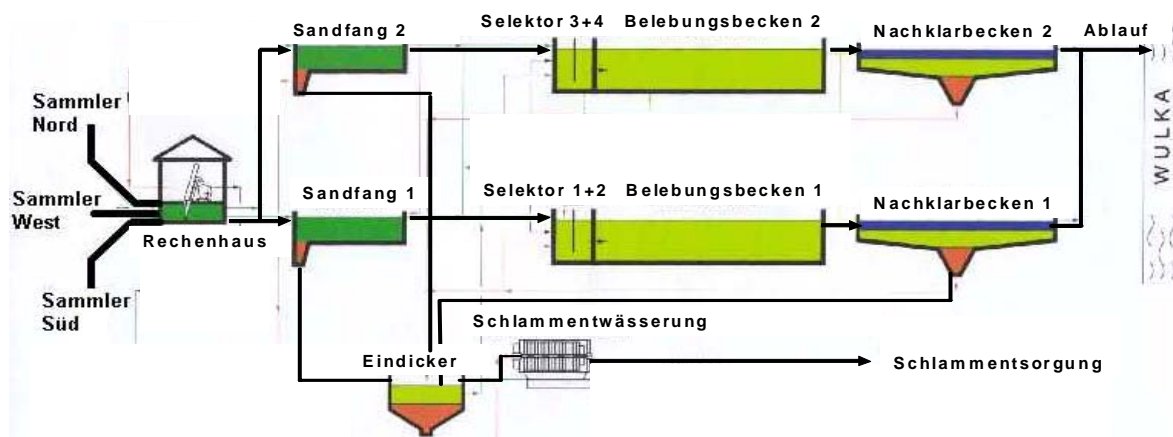


Abbildung 33: Übersichtsschema RHV NSW

**Tabelle 8:** Technische Daten der ARA Schützen

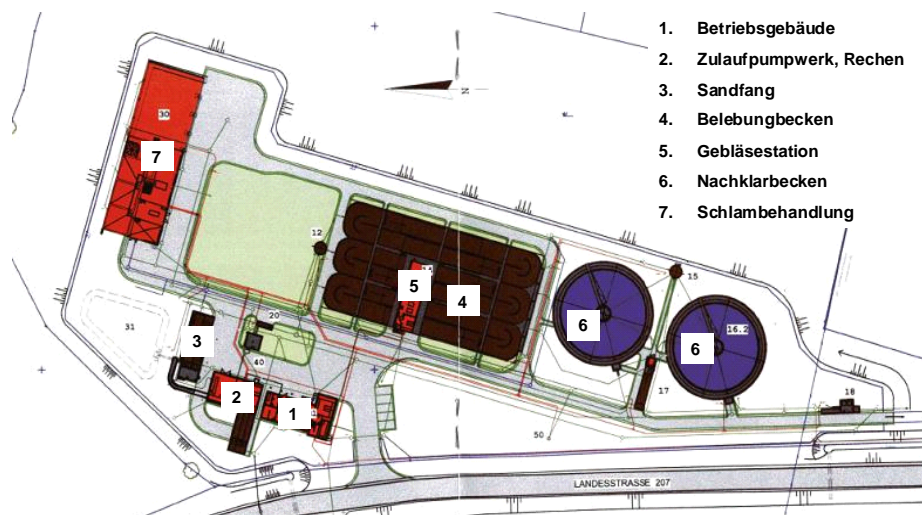
Ausbaugröße	Einwohnergleichwert: 66500
	Tagesschmutzwassermenge: 11667 m <sup>3</sup> /d
	Max. Zufluss im Regenwetterfall: 1650 m <sup>3</sup> /h
	Max. Zufluss im Trockenwetterfall: 833 m <sup>3</sup> /h
Anlageteile	Rechenanlage: Feinrechen Spaltweite 6 mm
	Sandfang: 2 Stk. Belüfteter Langsandfang
	Belebungsbecken: 4 Stk. Umlaufbecken V= 16200 m <sup>3</sup>
	Belüftungssystem: Feinblasige Belüftung
	Nachklärbecken: 2 Rundbecken; V= 6800 m <sup>3</sup>
	Schlammstabilisierung: Eindicker und Vorlagebehälter V= 600 m <sup>3</sup>
	Schlamm entwässerung: Hochdruck Membranfilterpresse
Druckleitungen	Phosphatfällung: Bio-P und Simultanfällung mit FeCl <sub>2</sub>
	Sammler Nord: 16000 m; DN 150-450
	Sammler West: 3500 m; DN 200-250
	Sammler Süd: 15500 m; DN 250-400

## ARA Fürstenfeld

Die Verbandskläranlage Fürstenfeld reinigt die Abwässer der drei Mitgliedsgemeinden Altenmarkt, Bad Blumau (Therme Rogner Bad Blumau) und Fürstenfeld sowie der beiden Vertragsgemeinden Übersbach und Söchau. Das komplette Entsorgungsgebiet wird, mit Ausnahme der Innenstädte von Fürstenfeld, Söchau und Großwilfersdorf, vorwiegend im Trennsystem entwässert. Die im September 1997 in Betrieb genommene Ausbaustufe wurde für eine Belastung von 24500 EW errichtet.

**Tabelle 9:** Technische Daten ARA Fürstenfeld

Ausbaugröße	Einwohnergleichwerte: 24.500 EW
	Tagesschmutzwassermenge: 3047 m <sup>3</sup>
	Max. Zufluss im Regenwetterfall: 240 L/s
Anlageteile	Rechenanlage: Stufenrechen (6 mm)
	Sandfang: belüfteter Sand- und Fettfang
	Belebungsbecken: 3 Stk. Ges. Vol. 8490 m <sup>3</sup>
	Belüftungssystem: Feinblasige Belüftung (Schlauchbelüfter), 2 Kompressoren je Becken (2x30 kW)
	Nachklärbecken: 2 Rundbecken (28 m Durchmesser, ca. 3,50 m Tief) Ges. Vol. 4300 m <sup>3</sup>
	Schlamm entwässerung: Hochdruckmembranfilterpresse
	Phosphatfällung: FeCl <sub>3</sub>
Druckleitungen bei denen Versuche durchgeführt wurden:	DL Söchau-Übersbach-Fürstenfeld: 7686 m; DN150-200
	DL Hühnerbach: 650 m; DN 250



**Abbildung 34:** Schema der Kläranlage des AWW Raum Fürstenfeld (Depisch ZT GmbH)



## ABA Guntramsdorf

Alle Ortsteile von Guntramsdorf, die BP Autobahnraststätte Guntramsdorf und Teile von Traiskirchen (Ortsteil Möllersdorf) sind an die zentrale Abwasserreinigungsanlage angeschlossen. Das Entwässerungsnetz setzt sich aus Misch- und Trennverfahren zusammen. In den alten Siedlungsgebieten ist hauptsächlich das Mischsystem zu finden während die neueren Siedlungsgebiete in der Regel nach dem Trennsystem entwässert werden.

Die Abwasserbeseitigungsanlage Guntramsdorf arbeitet als Belebungsanlage mit getrennter Schlammstabilisierung.

**Tabelle 10:** Technische Daten der ABA Guntramsdorf

Ausbaugröße	Einwohnergleichwert: 27000
	Tagesschmutzwassermenge: 3500 m <sup>3</sup> /d
	Max. Zufluss im Regenwetterfall: 210 L/s
Anlagenteile	Rechenanlage: Feinrechen mit Stabweite 4 mm
	Sandfang: 2 Stk
	Belebungsbecken: 2 Stk. V= 7500 m <sup>3</sup>
	Belüftungssystem: Feinblasige Belüftung
	Umlaufbecken: Bio-P mit 750 m <sup>3</sup>
	Nachklärbecken: 2 Rundbecken; Ø = 26 m; T=3,7–4,7 mit zentral angetriebenem
	Schildräumer und Schwimmschlammräumung mittels schwimmender Schnecke
	Schlammstabilisierung: Aerobe Schlammstabilisierung in zwei Becken á 250 m <sup>3</sup>
	Schlammwässerung: Zentrifuge
	Phosphatfällung: Eisen-III-Sulfat-Lösung
Druckleitungen	Raststation - ABA: 1800 m; DN 90
	Hauptpumpwerk (Ort Guntramsdorf)-ABA: 2370 m; DN 400

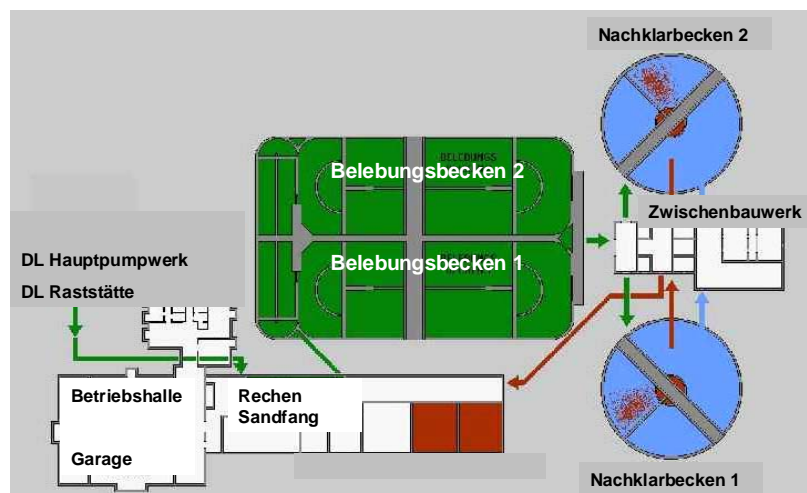


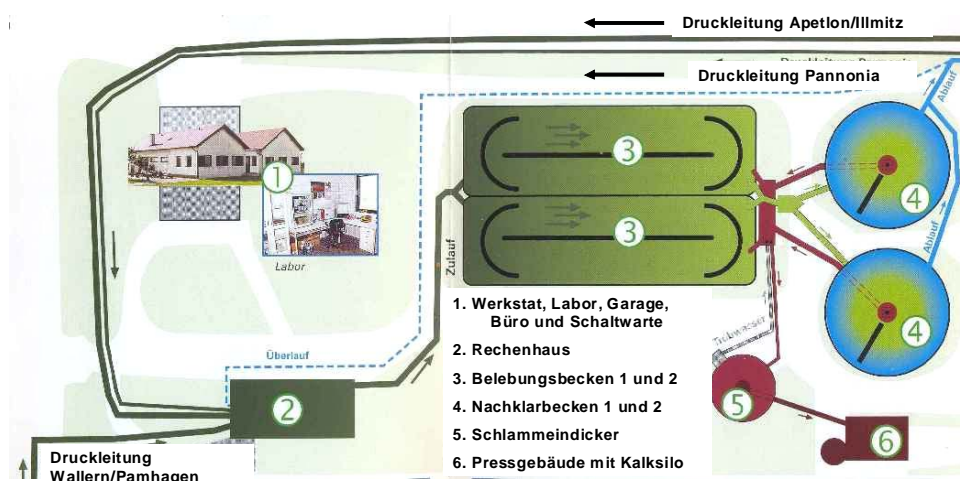
Abbildung 35: Schema ABA Guntramsdorf

## Der Abwasserverband Seewinkel

Der Abwasserverband Seewinkel wurde im Dezember 1976 gegründet und umfasst die Mitgliedsgemeinden: Illmitz, Apetlon, Pamhagen mit Feriendorf Pannonia und Wallern. Das Tätigkeitsfeld umfasst neben der Reinigung unter anderem auch die Sammlung und den Transport der Abwässer zur Verbandskläranlage. Die Verbandskläranlage des AWV Seewinkel befindet sich in Pamhagen und hat als Vorfluter den Einserkanal. Die Sammlung der Abwässer erfolgt in den Ortskanalisationen der Mitgliedsgemeinden. In weiterer Folge wird das Abwasser in den Übernahmepumpwerken gesammelt und über Druckleitungen zur Verbandskläranlage transportiert.

**Tabelle 11:** Technische Daten der ZKA Pamhagen

Ausbaugröße	Einwohnergleichwert: 26.300
	Tagesschmutzwassermenge: 6180 m <sup>3</sup> /d
	Max. Zufluss im Regenwetterfall: 833 m <sup>3</sup> /h; $Q_{RW} = 2 \times Q_{TW}$
Anlagenteile	Rechenanlage: Rotomat; Spaltweite 7 mm; d=1000 mm
	Sandfang: 2 Stk. Rundsandfang V= 52 m <sup>3</sup>
	Belebungsbecken: 2 Stk. Vol= 2x 3156 m <sup>3</sup> Ges. Vol.= 6312 m <sup>3</sup>
	Belüftungssystem: je BB 2 Stk. Mammutrotoren 37 kW; Länge 7,5 m d=1000 mm
	Nachklärbecken: 2 Rundbecken, Ges. Vol.= 2805 m <sup>3</sup>
	Schlammwässerung: Kammerfilterpresse 50 m <sup>3</sup> /d
	Phosphatfällung: mit FeCl <sub>3</sub> ; (137 L/d)
Druckleitungen	Pannonia-ZKA: 3220 m; DN 150 (16 Kontroll-Entleerungsschächte.)
	Illmitz-Apetlon-ZKA: 7530 m; DN 250 und DN 300 (35 Kontroll-Entleerungsschächte)
	Wallern-Pamhagen-ZKA: 8100 m; DN 250 und DN 300 (35 Kontrollschächte)

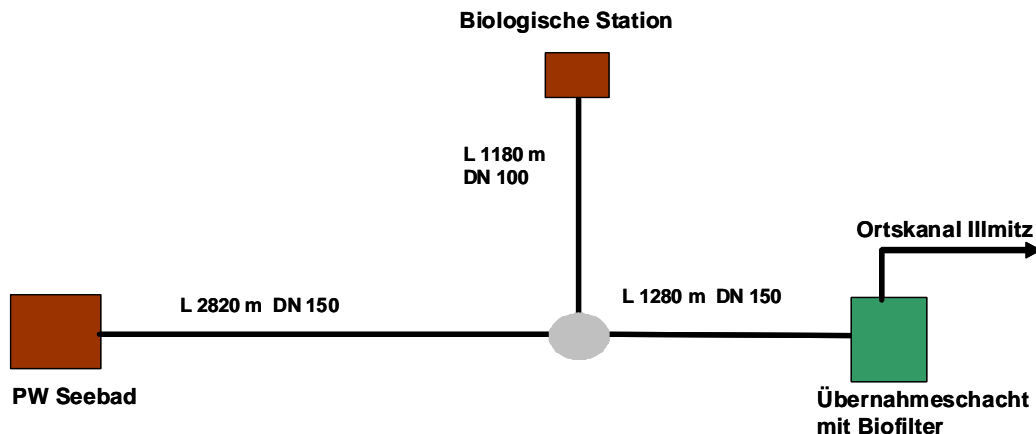


**Abbildung 36:** Schema ZKA Pamhagen

## 3.2. Unterbindung der Schwefelwasserstoffproduktion

### 3.2.1. Klassische Molchung

Da es an Umlenkungen und Engstellen in den Druckleitungen zum Hängenbleiben der Molche und damit zu Verstopfungen kommen kann, wurde für den praktischen Einsatz eine möglichst geradlinige Druckleitung vom Seebad Illmitz bzw. von der Biologischen Station Neusiedler See nach Illmitz (AWV Seewinkel) ausgewählt (siehe Kapitel 3.3.3).



**Abbildung 37:** Schema Druckleitung Seebad Illmitz – Ortskanal Illmitz, AWV Seewinkel

Das Pumpwerk Seebad besteht aus einem Rundschacht mit einem Durchmesser von 2 m und ist mit zwei Abwasserpumpen mit einer Gesamtleistung von ca. 20 L/s ausgerüstet. Der Abwasseranfall (und damit auch die Aufenthaltszeit in der Druckleitung) im Seebad schwankt und ist stark von der Jahreszeit (Fremdenverkehr) abhängig.

Der Abwasseranfall im Pumpwerk der Biologischen Station ist sehr unterschiedlich, und da die Dimensionierung des Schachtes, der Pumpe und der Druckleitung nicht der Abwassermenge angepasst sind, beträgt die Aufenthaltszeit auch für die maximale Abwassermenge mehrere Tage. Durch diese spezifische Situation kommt es zu folgenden Erscheinungen:

- anaerobe Bedingungen in der Druckleitung (DL)
- Sielhautbildung,
- Bildung von Schwefelwasserstoff,
- Ablagerung anorganischen Materials (Sand)

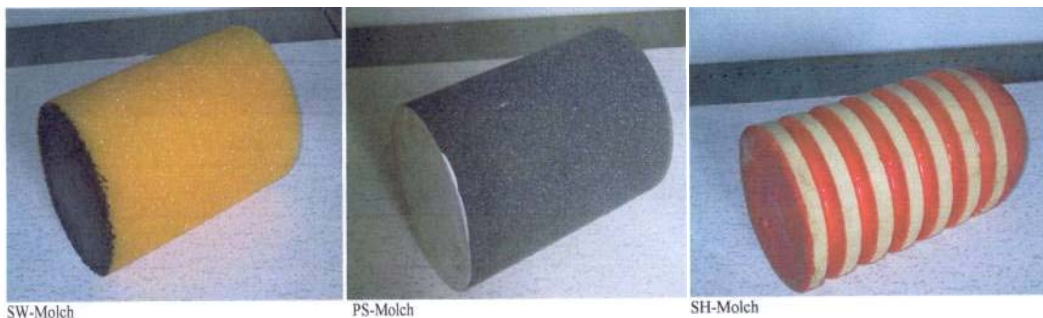
Die Druckleitung vom Seebad mündet in einen Übernahmeschacht in dem es zu einer Ausgasung von Schwefelwasserstoff kommt. Mit Schwefelwasserstoff belastete Luft wird aus dem Schacht abgesaugt und durch den Biofilter geleitet, wobei Schwefelwasserstoff sofort zu Sulfat oxidiert wird. Der Überlauf des Schachtes fließt in den Freispiegelkanal des Ortsnetzes von Illmitz (Abbildung 37). Die klassische Molchung wird zur Entfernung der Sielhaut von der Rohrwand angewendet.

Die Versuche mit klassischer Molchung beim AWV Seewinkel wurden an zwei aufeinander folgenden Tagen vorgenommen:

**Versuch 1:** von der Biologischen Station zum Übernahmeschacht beim Biofilter (DN 100+150)

**Versuch 2:** vom Seebad bis zum Übernahmeschacht beim Biofilter (DN150)

In der ersten Phase des Versuches 1 wurden zwei weiche Molche (100 und 150 mm Durchmesser) durch die Druckleitung mit einer Pumpe (Garvens 7,5 kW; 45 m<sup>3</sup>/h) gedrückt. Anschließend wurden nacheinander vier härtere Molche (100 mm) durch die Leitung gepresst (Abbildung 38). Da der Abwasseranfall der Biologischen Station zu gering ist, wurde bei diesem Versuch anstelle von Abwasser Seewasser für den Transport der Molche entlang der Druckleitungen verwendet.

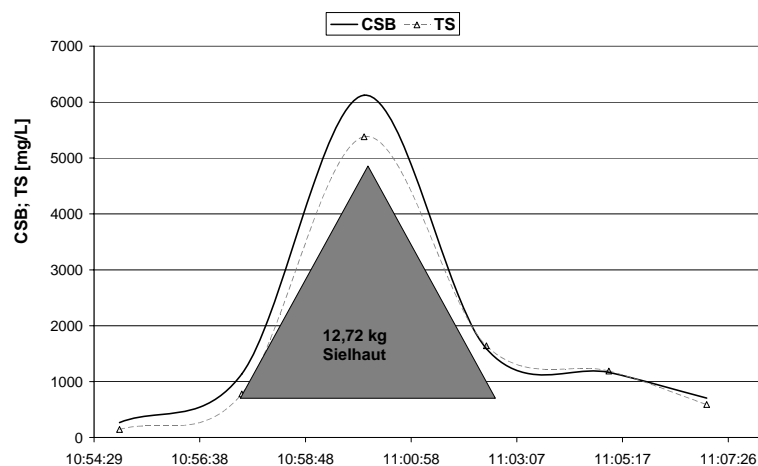


**Abbildung 38:** Eingesetzte Molche für die Molchung bei AWV Seewinkel

Die Sielhaut löste sich stoßweise und wurde im Übernahmeschacht beprobt. Der gute Reinigungseffekt und die erfolgreiche Ablösung der Sielhaut waren deutlich zu sehen.

Während der Molchung wurde eine intensive Probenahme durchgeführt, wobei während des stärksten Schwebstoffanfalls alle 30 Sekunden eine Probe entnommen wurde. Der Schwebstoffgehalt wurde während des Versuches mit einer Trübungssonde (Streulicht – Tauchsonde LANGE) kontinuierlich erfasst. Die einzelnen Proben wurden später im Labor durch die Analyse der abfiltrierbaren Stoffe (DIN 38409-H2) erfasst.

Mit Hilfe dieser quantitativen Erfassung des abgetragenen Biofilms konnte im gegebenen Fall ein entsprechender Molchvorgang eingehend studiert werden.



**Abbildung 39:** Verlauf der TS- und CSB-Konzentrationen am Ende Druckleitung Seebad Illmitz, AWV Seewinkel nach der Klassische Molchung

Mit Hilfe der gesammelten Proben konnte ein Zusammenhang zwischen den Schwebstoffen und der Dicke der Sielhaut hergestellt werden.

Die angefallene Sielhautmenge ( $SH_m$ ) kann man folgendermaßen berechnen. Dabei müssen Pumpeneigenschaften, gepumpte Abwassermenge und abfiltrierbare Stoffe der einzelnen Proben bekannt sein.

$$SH_m = \sum (TS * P_l * t_p) \quad (56)$$

wobei:

$SH_m$	Die angefallene Sielhautmenge [kg]
$P_l$	Pumpenleistung [ $m^3/h$ ]
$t_p$	Laufzeit der Pumpe [h]
TS	Schwebstoffkonzentrationen der einzelnen Proben [ $kg/m^3$ ]

Im ersten Molchdurchgang wurden ca. 12,72 kg (TS) Sielhaut gewonnen (Tabelle 12).

**Tabelle 12:** Berechnung Sielhautmenge bei Versuch 1

Proben Bezeichnung	TS g/L	Pumpe Leistung $P_l$ L/h	Pumpe Leistung $P_l$ L/min	Pumpen Zeit $t_p$ min	Wasser menge L	Sielhaut Menge kg
Klassische Molchung Phase 1 Probe 0	0,144					
1	0,78	35000	580	2,5	1450	0,92
2	5,38	35000	580	2,5	1450	7,59
3	1,64	35000	580	2,5	1450	2,17
4	1,19	35000	580	2,5	1450	1,52
5	0,59	35000	580	2	1160	0,52
Summe						12,72

Bei einer zweiten Molchung mit einem härteren Molch fielen 10,03 kg (TS) Sielhaut an.

Während dieser zwei Phasen fielen daher insgesamt 22,75 kg TS Sielhaut an. Unter der Annahme, dass die Sielhaut ca. 3 % TS enthält und eine Dichte von  $1 kg/m^3$  hat, ergeben sich 758 kg bzw. 758 l Sielhautvolumen ( $TS_v$ ). Die gesamte gemolchte Fläche ( $A_M$ ) betrug ca. 970  $m^2$  (1180 m DN100 und 1280 m DN150), woraus sich eine mittlere Dicke der Sielhautschicht ( $SH_d$ ) von ca. 0,81 mm nach folgender Gleichung errechnet:

$$SH_d = \frac{TS_v}{A_M} \quad (57)$$

wobei:

$SH_d$	mittlere Dicke der Sielhautschicht (m)
$TS_v$	Sielhautvolumen ( $m^3$ )
$A_M$	Die gesamte gemolchte Fläche ( $m^2$ )

Als zweiter Versuch war die Molchung der Leitung vom Seebad nach Illmitz geplant.

Wegen der zu großen Sandablagerungen in der Leitung blieb der Molch jedoch in der Leitung stecken und konnte erst nach mehreren Versuchen mittels Druckluft aus der Leitung entfernt werden.

Wegen der aufgetretenen Probleme während des zweiten Versuchs erhöhte sich der Aufwand erheblich.

Für die beiden durchgeführten Versuche während der klassischen Molchung (DN 100; 1180 m und DN 150; 4100 m) wurden insgesamt 7 einzelne Molchungen gemacht, wobei folgende Kosten angefallen sind:

Anordnung der Molchanlage	2900,--€
Zeitaufwand des Molchbetrieb 16 Std. (à 211,--€/Std.)	3376,--€
Gesamt netto	<b>6276,--€</b>
Zusätzliche Hilfestellung durch Projektmitarbeiter:	
Systemkundiger Mitarbeiter des AWV Seewinkel	16 Std. (20€/Stunde)
Kompressor 1,0 m <sup>3</sup> /min	16 Std.
Kanalsaugwagen	16 Std. (89 €/Stunde)

Die durchgeführten Versuche zur Molchung zeigten auf, dass die Reinigungswirkung gut, die Technik jedoch relativ aufwendig und kostenintensiv ist.

Es gestaltete sich schwierig, eine Aussage über die Dauerhaftigkeit der Sielhautentfernung bzw. die Verminderung des Geruchsbildungspotentials durch Molchung zu treffen. Bereits eine Woche nach Durchführung der Molchung kam es wieder zu Beschwerden wegen Geruchsbelästigungen. Auch die Untersuchung von Abwasserproben, die nach der Molchung aus der Druckrohrleitung entnommen wurden, bestätigte die erneute Produktion von H<sub>2</sub>S auf dem Niveau vor dem Versuch.

Abgesehen von den enorm hohen Kosten für dieses Reinigungsverfahren wurde von weiteren Rohrleitungsmolchungen wegen der kurzen Wirksamkeit dieser Maßnahme abgegangen. Im gegenständlichen Fall trat eine neuerliche Geruchsbelastung durch Schwefelwasserstoff in dem der Druckleitung nachgeschalteten Freispiegelkanal bereits nach ca. fünf Tagen auf. Deswegen wurde dieser Reinigungsprozess hinsichtlich der hohen Kosten als unzulänglich betrachtet.

Eine deutliche Verminderung der enorm hohen Kosten bei Durchführung der Molchung durch Fremdfirmen, kann durch den Einbau einer Schleuse zur Einbringung von Molchen zur Rohrreinigung erreicht werden.

Nach einer entsprechenden Einschulung kann dann die Molchung vom eigenen Betriebspersonal vorgenommen werden, wodurch sich die Kosten stark reduzieren

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass bei jeder Molchung ein beträchtliches Restrisiko hinsichtlich der Verstopfung der Leitung durch den Molch besteht, was im Falle einer Firmenmolchung im Verantwortungsbereich der ausführenden Firma liegt. Aus diesem Grund kommt die eigenständige Molchung nur dann in Frage, wenn in der Leitung keine starken Umlenkungen wie z. B. in Dükern vorhanden sind.

### 3.2.2. Leca-Molchung und Einsatz von Tensiden

Für die Versuche mit Leca-Molchung wurde Leca mit Korngrößen von 8-12 mm aus folgenden Gründen gewählt:

1. nach dem Durchmesser der DL, so dass die Leca Dosierung ohne Rückstau verlief
2. entsprechend der Spaltweite des Rechens, um eine gute Entfernung des dosierten Leca mit dem Rechengut zu gewährleisten.

Auf Grund der Kornrohichte ist es möglich festzustellen, ob Leca schwerer oder leichter als Abwasser ist. Es wurden anhand mehrerer Versuche drei unterschiedliche Arten Leca ausgewählt (Tabelle 6):

1. **T (NW)** -sehr leicht, schwimmt im Abwasser
2. **Hydro** -schwebt im Abwasser
3. **HD** -schwerer als Wasser, sinkt zu Boden.

Damit wurde der ganze Querschnitt der Druckleitung mit Leca gefüllt und die maximale Reibungskraft zwischen Leca und der Oberfläche der Druckleitung und damit die maximale Biofilmentfernung erreicht.

Anfangs wurden vergleichsweise einfache Geräte (Güllefass, etc.) verwendet, um das Leca in die Druckleitung einzubringen. Bei späteren Versuchen wurde mit einer verbesserten Einbringungstechnik eine höhere Reinigungswirkung erzielt.

Leca Material ist hydrophob und nicht komprimierbar. Aus diesen Gründen wurde Leca vor der Dosierung in Wasser eingeweicht und als eine Mischung Wasser-Leca in die Druckleitung eingebracht. Mittels Kanalsaugwagen wurden ca. 2 m<sup>3</sup> wassergesättigtes Leca mit ca. 3 m<sup>3</sup> Wasser eingesaugt und mit einem Schlauch von ca. 15 cm Durchmesser in die Druckleitung eingepresst, wobei immer wieder eine gewisse Menge an Wasser nachgefüllt werden musste, um das Leca in Bewegung zu halten (Abbildung 40). Daraus kann bei einem Durchmesser der DL von 0,4m eine Propfenlänge von ca. 10-20 m erreicht werden.

Ein kompakter Pfropfen, und damit ein guter Reinigungsgrad, wird nur dann erreicht, wenn Leca kontinuierlich, ohne längere Pausen, in die Druckleitung eingebracht wird.



**Abbildung 40:** Leca Dosierung mit Kanalwagen in Sammler West RHV NSW

Um den Reinigungseffekt zu verstärken, wurde zusätzlich während der Lecadosierung eine geringe Menge an Tensiden in Form von Geschirrspülmittel in die DL eingebracht. Auf den Einsatz von Waschmittelenzymen wurde nach Rücksprache mit Waschmittelfachleuten verzichtet, da durch die Enzyme keine erhöhte Wirkung hinsichtlich der Ablösung der Sielhaut zu erwarten war. Durch den Einsatz von Tensiden sollte Folgendes erreicht werden:

1. Verminderung der Oberflächenspannung, wodurch die Entfernung des Biofilms aus der Druckleitung erleichtert wird.
2. Bildung eines Schaumpolsters, der dann wie ein Molch entlang der Druckleitung wirkt

Die Versuche mit der Lecamolchung wurden in Druckleitungen verschiedener Durchmesser und Länge durchgeführt (Tabelle 13).

**Tabelle 13:** Technische Daten und Überblick der Leca-Versuche

Verband	Name der DL	Länge[m]/DN[mm]	Zahl Leca Versuche	Anmerkung
RHV Neusiedler See Westufer	Nord	1500/443	3 (Leca 1,2,3)	Optimierung
	West	2535/177+1346/248	3 (Leca 4,5,6)	Reinigung
AWV Raum Fürstenfeld	Hühnerbach	650/250	1 (Leca 7)	Wintersielhaut
AWV Seewinkel	Pannonia	3220/150	1 (Leca 8)	
ABA Guntramsdorf	HPW	2370/400	1 (Leca 9)	Dosierung mit Abwasserpumpen, niedrige Leca Konzentration

Während der Versuche 1-3 beim RHV NSW wurden Optimierungen durchgeführt und die Erfahrungen bei den restlichen Versuchen angewendet.

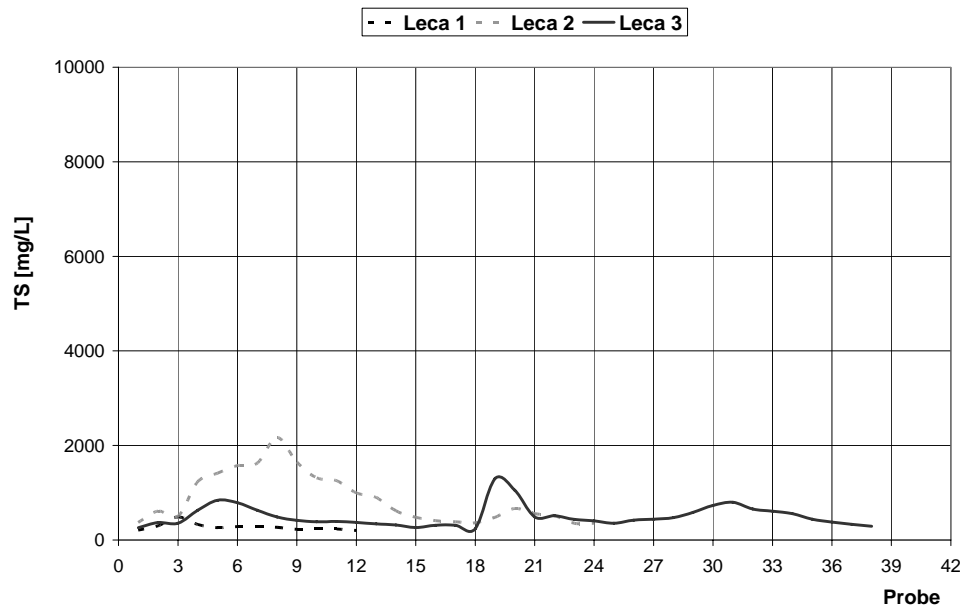
Es wurden verschiedene Lecaarten mit unterschiedlicher Geschirrspülmittel- und Wasserzugabe zum Einsatz gebracht.

**Tabelle 14:** Versuche mit Einsatz von Leca zur Molchung von Druckleitungen

Versuch	Lecaart	Leca Menge	Geschirrspülmittel Menge
		m <sup>3</sup>	Liter
Leca 1	T	0,5	-
Leca 2	T	1,5	-
Leca 3	T, HD	2	-
Leca 4	T, Hydro, HD	3	5
Leca 5	T, Hydro, HD	2	5
Leca 6	T, Hydro, HD	1,5	5
Leca 7	T, Hydro, HD	1,5	3
Leca 8	T, Hydro, HD	2	3
Leca 9	T, Hydro, HD	3	6

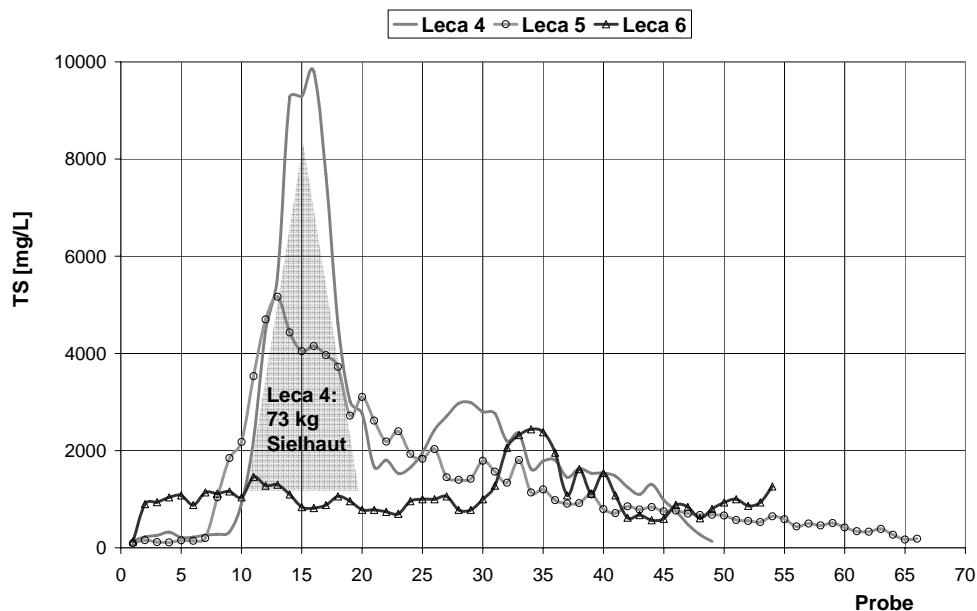


Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen Ergebnisse der Lecamolchung beim RHV Region NSW. Auch die Lecaversuche ergaben hinsichtlich der entfernten Sielhautdicke ähnliche Resultate wie die klassische Molchung.



**Abbildung 41:** Optimierung Lecamolchung bei Sammler West RHV NSW

Die Versuche Leca 4-6 sind durch die zusätzliche Verwendung von Geschirrspülmittel gekennzeichnet und brachten eine wesentliche Verbesserung des Reinigungsverlaufes. Wie die beiden Diagramme zeigen konnte die Feststoffkonzentration der abgelösten Sielhaut bis zu 5-fachen Wert gesteigert werden



**Abbildung 42:** Lecamolchung Sammler West RHV NSW

Beim Versuch Leca 4 wurde ca. 73 kg TS Sielhaut gesammelt ( 56).

Unter der Annahme, dass die Sielhaut ca. 3 % TS enthält, ergeben sich 2435 kg bzw. 2435 Liter Sielhaut. Die gesamte gemolchte Fläche betrug ca. 2490 m<sup>2</sup> (Länge 2535, DN177 + Länge1346, DN 248), woraus sich eine mittlere Dicke der Sielhautschicht von ca. 0,98 mm errechnet ( 57). Die gute Reinigungswirkung mit Leca konnte auch auf Grund der gesammelten Sielhautmenge und der Messungen von Schwefelwasserstoff im Abwasser nachgewiesen werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Wirkung der Lecamolchung ca. eine Woche anhielt.

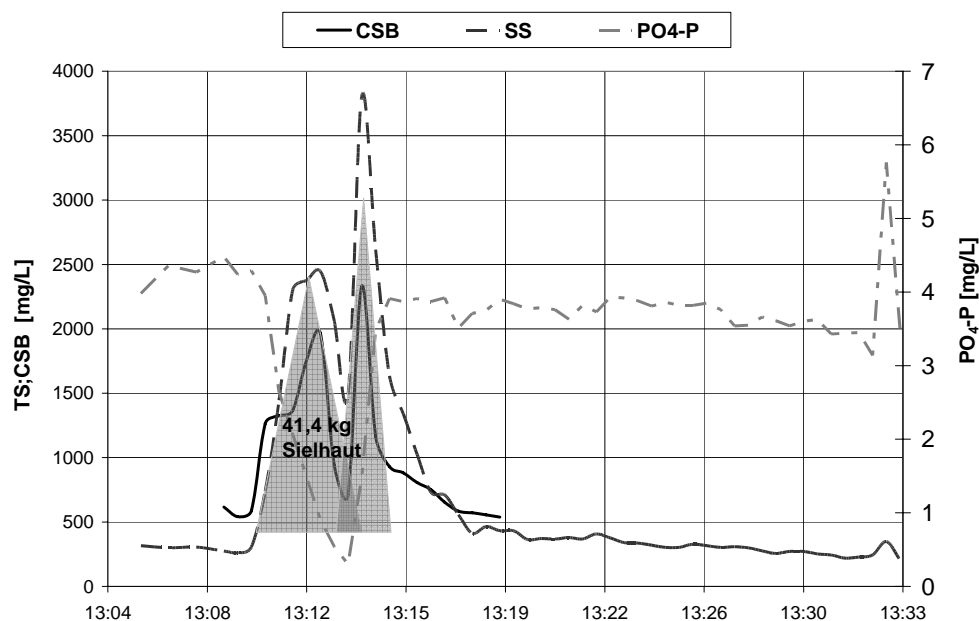
Aufgrund der Erfahrungen mit der mechanischen Reinigung mittels Leca-Material im RHV-NSW wurde in Fürstenfeld ein Versuch in der Druckleitung Hühnerbach mit einem Durchmesser von 250 mm und einer Länge von 650 m durchgeführt.

Es wurden wieder drei unterschiedliche Leca-Arten (T, HD, HYDRO) jeweils 0,5 m<sup>3</sup>, insgesamt 1,5 m<sup>3</sup> in die Leitung eingebracht. Nach der Hälfte der dosierten Leca Menge wurden drei Liter Tensid (Geschirrspülmittel) dosiert und die restliche Menge Leca eingebracht, so dass das gesamte dosierte Volumen der Mischung aus Wasser, Leca und Tensid ca. 7 m<sup>3</sup> betrug. Beim nächsten Schacht, dem Übergang von Druckleitung in die Freispiegel-Leitung wurden die Proben genommen.

Da die Leca Versuche beim AWW Raum Fürstenfeld im Frühjahr bei niedriger Abwassertemperatur (13,6°C), durchgeführt wurden, stagnierte die Schwefelwasserproduktion.

Wie Abbildung 43 zeigt, auf Grund der Menge der abgetragenen Sielhaut, war die Reinigung sehr erfolgreich. In einigen Proben betrug der Schwebstoffgehalt über 3,5 g/L.

Die Bestätigung für den Mechanismus der Sielhautentfernung durch die Kombination Leca mit Spülwasser konnte durch Verwendung von Phosphat als Tracer nachgewiesen werden. Als Spülwasser wurde während der Leca Einbringung Brunnenwasser ohne Phosphat verwendet. Für den Transport von Leca durch die Leitung wurde jedoch das anfallende Abwasser mit ca. 4 mg/L PO<sub>4</sub>-P eingesetzt. Aus der Grafik ist es deutlich ersichtlich, dass die Zunahme der Trockensubstanz (TS) mit einer Abnahme PO<sub>4</sub>-P Konzentration korreliert.



**Abbildung 43:** Lecamolchung in der Druckleitung Hühnerbach AWW Raum Fürstenfeld

Die erfolgreiche Abwicklung der Leca-Molchung hat die positiven Erfolge mit dieser Reinigungstechnik beim den ersten Versuchen beim RHV NSW bestätigt.

Bei dieser Lecamolchung wurden ca. 41 kg TS Sielhaut gesammelt. Unter der Annahme, dass die Sielhaut ca. 3 % TS enthält, ergeben sich 1367 kg bzw. 1367 Liter Sielhaut. Die gesamte gemolchte Fläche betrug ca. 510 m<sup>2</sup>, woraus sich eine mittlere Dicke der Sielhautschicht von ca. 2,7 mm errechnete.

Bei allen Versuchen wurde das Lecamaterial im Rechen weitgehend zurückgehalten und so aus dem Abwasser entfernt. Folgende Kosten fielen bei der Lecamolchung an:

Leca Material ca. 1,5 m <sup>3</sup>	ca.200,--€
Kanalwagen 2 Std	ca.100,--€
Spülmittel 3 Liter	ca. 10,--€
<b>Gesamt netto</b>	<b>ca. 310,--€</b>

Zusätzliche Hilfestellung durch Projektmitarbeiter:

systemkundiger Mitarbeiter des AWV ca. 4 Std (22,5 €/h)

Der Abwasserstrom mit den Leca-Kugeln wird am Ende der Druckrohrleitung zunächst dem Rechen zugeleitet und bei geeigneter Wahl der Größe der Leca-Kugeln können diese nahezu quantitativ mit dem Rechengut abgeschieden werden. Mit Hilfe dieser Technik, die im Verlaufe der Untersuchungen bis zu einer technischen Reife entwickelt wurde, konnten mehrere Druckleitungen mit gutem Reinigungserfolg behandelt werden. Die Verfahrenstechnik wurde so entwickelt, dass mit einer Mischung von Leca-Material unterschiedlicher Dichte und mit einem Zusatz von Tensid zur Erhöhung der Wirksamkeit gearbeitet wurde.

Durch Einsatz von Leca unterschiedliche Dichte wurde der ganz Querschnitt der Druckleitung mit Kugeln gefüllt, wodurch eine Abtragung des Biofilms auf der ganzen Rohroberfläche erreicht wurde.

Es wurde auch versucht Lecamaterial in den Pumpensumpf von Druckleitung zu dosieren und das Leca mit den Abwasserpumpen in die Druckleitung einzubringen. Dadurch wurde nur eine vergleichsweise niedrige Leca Konzentration in der Druckleitung erreicht, wodurch es nicht zur Bildung eines Lecapropfs kam. Während der Dosierung verteilte sich Leca entlang der Druckleitung. Wegen des niedrigen Reibungseffekts war der Versuch nicht erfolgreich.

Darüber hinaus wurde Leca Material durch die Abwasserpumpen zerkleinert, so dass ein Teil des Lecamaterials durch den Rechen floss und Probleme bei verschiedenen Pumpen auf der Kläranlage verursachte.

Bei anderen Versuchen, in denen Leca mit Hilfe eines Kanalwagens dosiert wurde, traten derartige Probleme nicht auf, so dass das gesamte Lecamaterial mit dem Rechengut entfernt werden konnte.

Diese Molchtechnik mit Leca brachte zum Teil eine bessere Reinigungswirkung als die klassische Molchung, wies jedoch auch nicht den erwünschten Langzeiteffekt auf und kommt nach den bisherigen Erfahrungen nur als Zusatzmaßnahme mit einem der nachfolgend zu beschreibenden Verfahren in Frage.

### 3.2.3. Kalkdosierung

Unter der Annahme, dass die Sulfidproduktion nach einer Kalkdosierung durch die pH Erhöhung weitgehend zu unterbinden ist, wurden Versuche beim AWW Seewinkel durchgeführt. Mit der Kalkhydrat-Dosierung sollte die Sielhaut in der Druckleitung zum so weit entfernt werden, dass eine neuerliche Sulfidproduktion nicht mehr möglich ist. Die Entfernung der Sielhaut sollte nicht nur durch den höheren pH-Wert sondern auch durch die mechnische Reinigung ähnlich wie bei der Molchung erfolgen.

Beim AWW Seewinkel wurden zwei Silos mit jeweils 10 t Kalkhydrat, einer beim Hauptpumpwerk Illmitz (HPW) und der zweite beim Hauptpumpwerk Wallern aufgestellt (Abbildung 44 li.).

Anfangs wurde pulverförmiges Kalkhydrat direkt in den Pumpensumpf dosiert, wodurch es mit dem Abwasser in die Druckleitung gelangte. Wegen der starken Staubentwicklung wurde in der Folge jedoch auf diese Art der Dosierung verzichtet.



**Abbildung 44:** Kalksilo (links) und Steueranlage für die Kalkmilchvorbereitung (rechts) beim HPW, Illmitz

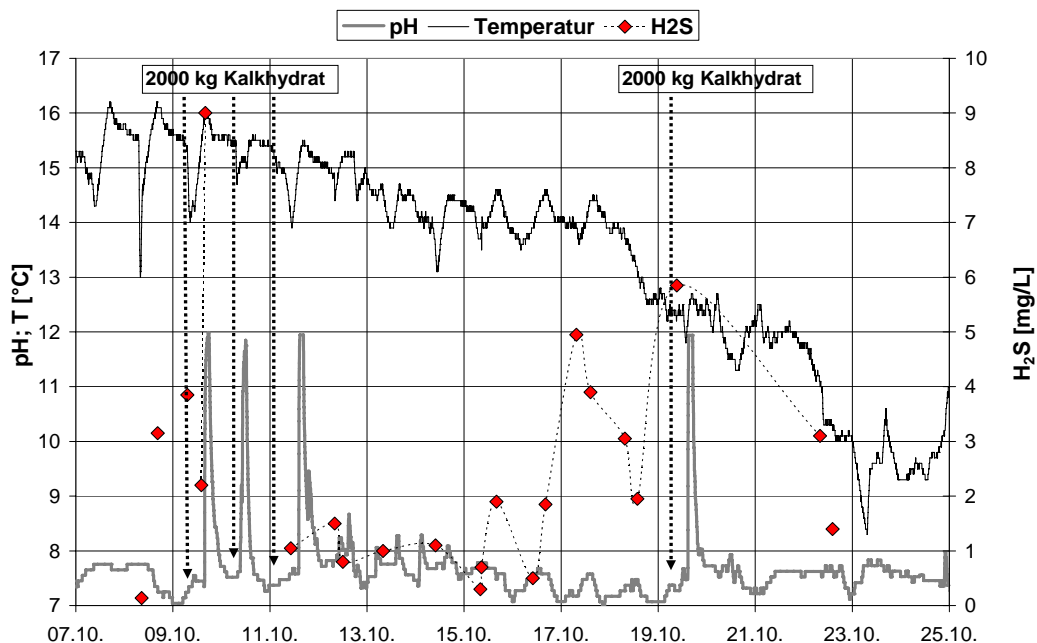
Deshalb wurde jeder Kalksilo mit einem Mischer für die Herstellung der Kalkmilch ausgestattet (Abbildung 44 re.). Die angemachte Kalkmilch wurde in einem Schacht vor dem Pumpensumpf eingebracht. Das kalkhaltige Abwasser wurde mit den vorhandenen Abwasserpumpen in die Druckleitung gepumpt, wo es über eine gewisse Strecke mit einem erhöhten pH-Wert verweilte.



**Abbildung 45:** Verstopfung der Kalkmilch Dosiereinheit beim AWV Seewinkel

Da die Stabilität der Kalkmilch nur begrenzt ist und Probleme mit Verstopfung der Dosiereinheiten entstehen können (Abbildung 45), kommt eine Dauerdosierung von Kalkmilch bei einfachen Installationen nicht in Frage.

Um beurteilen zu können, wie effektiv die Sulfidbehandlung mit Kalk im Abwasser ist, wurden im Sandfang auf der Kläranlage des AWV Seewinkel Stichproben hinsichtlich gelöstem Sulfid untersucht. Zusätzlich wurden der pH-Wert und die Temperatur kontinuierlich gemessen.



**Abbildung 46:** Abwassertemperatur, pH-Wert und Sulfidkonzentration im Zulauf AWV Seewinkel während der Kalkdosierung in der DL Illmitz-Apetlon-ZKA

Abbildung 46 zeigt, dass die Schwefelwasserstoffkonzentration nach jeder Kalkdosierung in Folge des erhöhten pH-Wertes (pH 12) bzw. der geringeren Aktivität der Desulfurikanten im Abwasser abnahm. Eine langfristige Abtötung konnte jedoch nicht erreicht werden, da vermutlich nur die unmittelbar dem pH-Einfluss ausgesetzten Bakterien an der Oberfläche der Sielhaut abgetötet wurden.

Die tiefer liegenden Bakterien nahmen bei neuerlichem Abwasserzufluss ihre Aktivität sehr rasch wieder auf. Die Produktion von Schwefelwasserstoff war nach jeder Dosierung für 3-4 Tage gehemmt und erreichte danach wieder ihren Ausgangswert.

Während des Versuchs wurde festgestellt, dass die erwarteten Ergebnisse (mindestens 10 Tage Sulfidfreie Betrieb nach Kalkhydratdosierung) nicht erreicht wurden. Um eine längere Aufenthaltszeit zu erreichen, wäre eine Veränderung des Betriebs von Abwasserpumpen während des Versuchs möglich. Aus der Sicht der Betreiber ist diese Maßnahme jedoch weniger sinnvoll, weil dies im normalen Betrieb nicht realisierbar ist.

Nachdem das kalkhaltige Abwasser aus der Druckleitung strömte, wurde auf der Kläranlage im Zulauf ein höherer pH-Wert gemessen, dies ist in Abbildung 46 dargestellt. Diese Veränderungen traten nur kurzfristig (1-2 Stunden) auf, und es wurden keine signifikanten Probleme in der biologischen Abwasserreinigung (wie z. B. Veränderung der Eigenschaften des Belebtschlammes oder des pH-Wertes im Ablauf) festgestellt.

Durch eine dauerhafte Anhebung des pH-Wertes aufgrund der Kalkmilchdosierung könnte es überdies zu einem Austreiben von gasförmigem Ammoniak mit anschließenden Geruchsproblemen kommen.

Die Kalkdosierung ist eine einfache Methode zur Bekämpfung von Schwefelwasserstoff, deren Wirkung jedoch nur sehr kurz anhält und daher nur für Sondereinsätze in Frage kommt.

### **3.3. Aktive Schwefelwasserstoff Bekämpfung durch Zugabe von Chemikalien**

#### **3.3.1. Nitratzugabe**

Die Anwendung von Nitrat im Bereich von Druckleitungen und in Kanalsystemen mit Geruchsemissionen ist weit verbreitet.

Durch die dabei stattfindende Denitrifikation wird der pH-Wert geringfügig erhöht und somit der Effekt der Geruchsbekämpfung zusätzlich verstärkt.

Manche Geruchsstoffe (z.B. Sulfid) liegen bei höherem pH-Wert in dissozierter Form vor, so dass sie nicht in die Atmosphäre austreten können.

Durch das Nitrat sollten anoxische Bedingungen in der Druckleitung erreicht werden um die Bildung von Schwefelwasserstoff weitgehend zu vermeiden oder gebildeten Schwefelwasserstoff zu oxidieren (siehe Kapitel 2.5.2.1).

Beim Einsatz von Eisennitrat sollte die Ausfällung von Eisensulfid den Effekt des Nitrats zusätzlich verstärken. Kalziumnitrat wird in Form von Handelsprodukten (Nutriox, Dolomin) häufig eingesetzt.

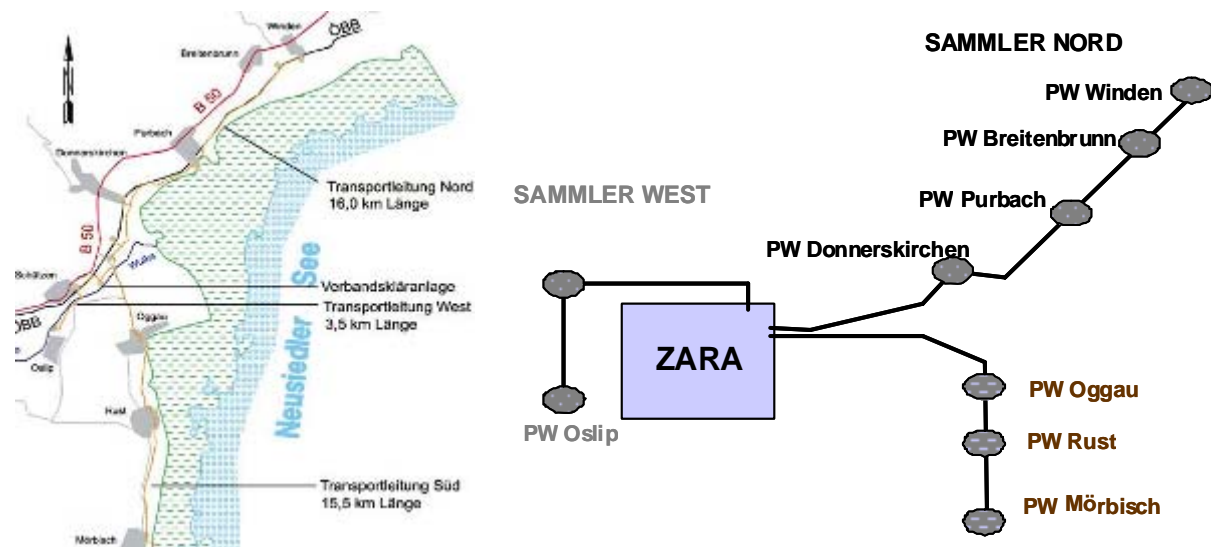
Nutriox hat z.B. folgende Eigenschaften:

1. Dichte	1,425 kg/L
2. Nitrat-Stickstoff	7,65 %
3. Wasserlösliches Kalzium	10,9%
4. pH	6,5
5. Gefrierpunkt	-20°C

Im Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG sind die Angaben über Nutriox zu finden. Das Produkt ist als „reizend“ (☠) gekennzeichnet. Ebenso wird darauf hingewiesen, dass es einen gewissen Einfluss auf das Algenwachstum hat.

Auf Grund der Kosten und Forschungsziele der gegenständlichen Untersuchung wurde eine Variante der Nutrioxdosierung ausgewählt, bei der die Dosiercontainer mit Nutriox bei der letzten Pumpstation entlang der Druckleitung installiert und regelmäßig vom Betriebspersonal befüllt werden. Die Dosierung erfolgte mit einer Membranpumpe mit Druckhalteventil, das mit einem Controller und einer Software der Firma YARA gesteuert wurde.

Für die Versuche wurden die drei bestehenden Druckleitungen im RHV NSW ausgewählt (Abbildung 47).



**Abbildung 47:** RHV Region Neusiedler See - Westufer (RHV NSW), System der Druckleitungen

Für den Sammler Nord wurde die Dosierung bei der Pumpstation Donnerskirchen, für den Sammler West bei der Pumpstation Schützen und für den Sammler Süd bei der Pumpstation Oggau vorgenommen.

**Tabelle 15:** Abschnitte der DL beim RHV NSW mit Nutriox Dosierung

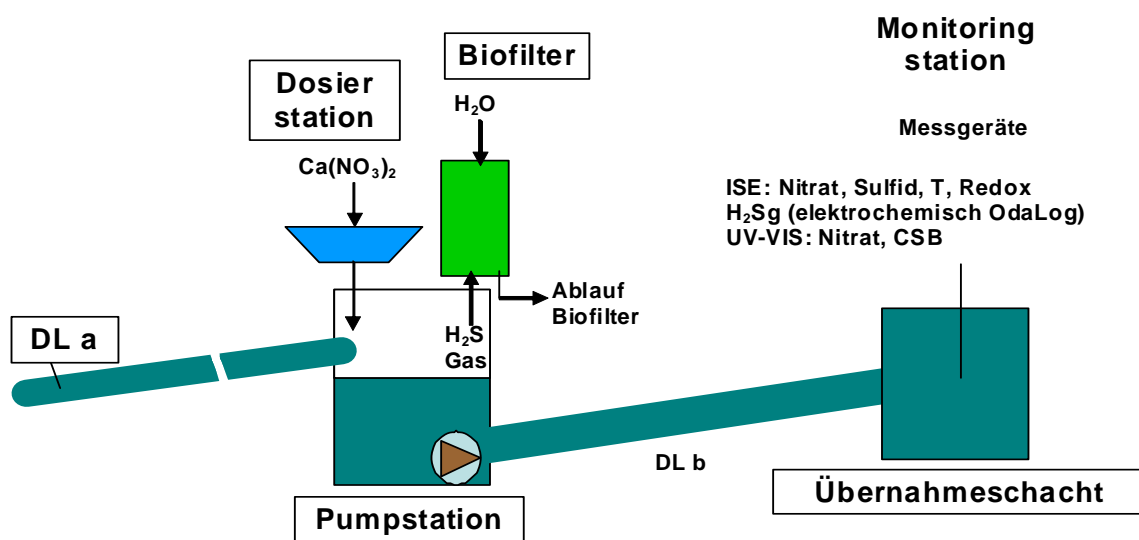
DL-Abschnitt	Länge	Durchmesser	Querschnitt	Volumen DL	Mittlere Abwassermenge	Pumpe	Abwasser Verweilzeit(*)
	m	mm	m <sup>2</sup>	m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /d	m <sup>3</sup> /h	h
<b>PW Donnerskirchen (Sammler Nord)</b>	4560	443	0,154	702	3443 (2513)	450	4,9
<b>PW Schützen (Sammler West)</b>	1346	248	0,048	65	921 (588)	150	1,7
<b>PW Oggau (Sammler Süd)</b>	5034	399	0,125	629	2391 (1953)	400	6,3

(\*) Verweilzeit bei mittlerem Abwasseranfall; PW- Pumpwerk

Für die Einstellung der erforderlichen Dosiermengen wurden Messungen der Schwefelwasserstoffkonzentration am Endpunkt der Leitung auf der Kläranlage Schützen vorgenommen. Um diese Messung durchführen zu können, wurde das Übernahmehauwerk so adaptiert, dass an den Endpunkten der Leitungen Schwefelwasserstoff auch in der Gasphase einigermaßen zuverlässig gemessen werden konnte. Durch diesen Umbau sollte eine Korrelation zwischen dem Schwefelwasserstoffgehalt im Abwasser und in der darüber befindlichen Atmosphäre ermöglicht werden, sodass die Messungen im Gasraum, die kontinuierlich ablaufen, als Grundlage für die Dosierung herangezogen werden konnten. Leider konnten die Bedingungen für die Gleichgewichtseinstellung zwischen Abwasser- und Gasraum nicht immer eingehalten werden, da Parameter wie Temperatur, Turbulenz und vor allem pH-Wert diese Einstellung und damit den Messwert in der Gasphase beeinflussten.

Es wurde auch versucht, eine kontinuierliche Messung des Sulfidgehaltes im Abwasser mit Hilfe einer ionensensitiven Sulfid-Sonde zu realisieren. Es zeigte sich jedoch, dass auch diese Messung zu keinen verlässlichen Ergebnissen führte, da einerseits die Messmethodik noch nicht voll ausgereift war und andererseits die oben erwähnten Parameter auch einen nicht kontrollierbaren Einfluss auf die Messergebnisse hatten. Wegen dieser Schwierigkeiten bei der kontinuierlichen Messung wurde die Einstellung der Dosiermengen auf Grund der photometrischen Messungen des Sulfidgehaltes im Abwasser vorgenommen, wobei bis zu drei photometrische Bestimmungen pro Leitung am Tag durchgeführt wurden.

Der Übernahmeschacht auf der KA wurde entsprechend adaptiert und das Monitoring so angepasst, dass die notwendigen Parameter gemessen und gleichzeitig gespeichert wurden (Abbildung 48).



**Abbildung 48:** Schema Dosierstation für  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und Übernahmehauwerk mit Messgeräten

Zur Bestimmung der Konzentrationen an  $\text{c}(\text{H}_2\text{S})$  und Nitrat, des pH-Wertes, des Redoxpotentials sowie der Temperatur wurden Online Messgeräte der Fa. Nadler mit ISE Elektroden verwendet. Zur Messung des  $\text{H}_2\text{Sg}$  kam ein amperometrisches Messgerät zum Einsatz (Abbildung 49 re.). Der Messbereich dieses Gerätes war von 0 bis 120 ppm.





**Abbildung 49:** Adaptierte Übernahmebauwerk bei RHV NSW (li) mit installiertem Sensor für  $\text{H}_2\text{S}_g$  Messung (re.)

Zusätzlich wurden Nitrat und Schwefelwasserstoff im Abwasser vor Ort photometrisch bestimmt. Messdaten wie Abwassermenge und Temperatur wurden aus den Aufzeichnungen des Prozessleitsystems erhalten.

Für die kontrollierte und bedarfsgerechte Dosierung werden der Abwasseranfall, die Aufenthaltszeit und die Temperatur des Abwassers gemessen und die Dosierung angepasst.

Durch diese Messungen ist eine Einsparung von Chemikalien möglich. So kann z.B. durch ein Regenereignis das Abwasser verdünnt werden und somit die Schwefelwasserstoff Produktion bzw. Konzentration niedriger sein. Bei alleiniger mengenproportionaler Dosierung von Nitrat kann nicht zwischen Mischwasser und erhöhtem Abwasseranfall unterschieden werden.

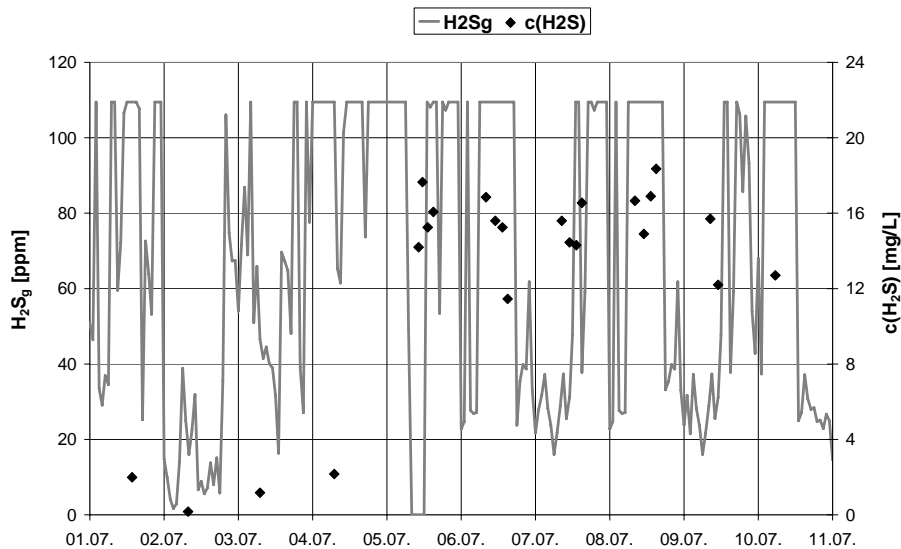
Da die Dosierung von Chemikalien oft einfach mittels Schlauch durchgeführt wird, besteht die Gefahr einer schlechten Einmischung ins Abwasser. Daher wurden die Dosierpumpen für die Chemikalien auch mit den Abwasserpumpen für die Druckleitung gekoppelt und so die Turbulenz beim Betrieb der Abwasserpumpen für die Durchmischung der Chemikalien ausgenützt.

In Fällen, in denen sich im Pumpensumpf Fett ansammelte und eine dicke Schicht bildete, werden die Chemikalien lediglich auf die Fettschicht dosiert und es kommt nur zu einem unregelmäßigen Kontakt mit dem Abwasser. Das kann zu einer ineffizienten Schwefelwasserstoff Entfernung führen.

Neben der Bekämpfung der Sulfatreduktion kommt es in Druckrohrleitungen auch zu Nebenwirkungen der Nitratdosierung. Zuzufolge der Denitrifikation erfolgt eine Produktion von einem Mol Bikarbonat pro Mol denitrifiziertem Nitrat, was einen Einfluss auf die Pufferkapazität des Abwassers bzw. bei schwach gepufferten Wässern auf den pH-Wert hat. Durch die Dosierung von Nitrat sinkt auch das Redoxpotential nicht so stark ab, wie es bei der Sulfatreduktion der Fall ist. Bei dem höheren Redoxpotential werden auch andere anaerobe mikrobielle Prozesse wie z. B. die Produktion geruchsintensiver organischer Säuren (Buttersäure) hintan gehalten.

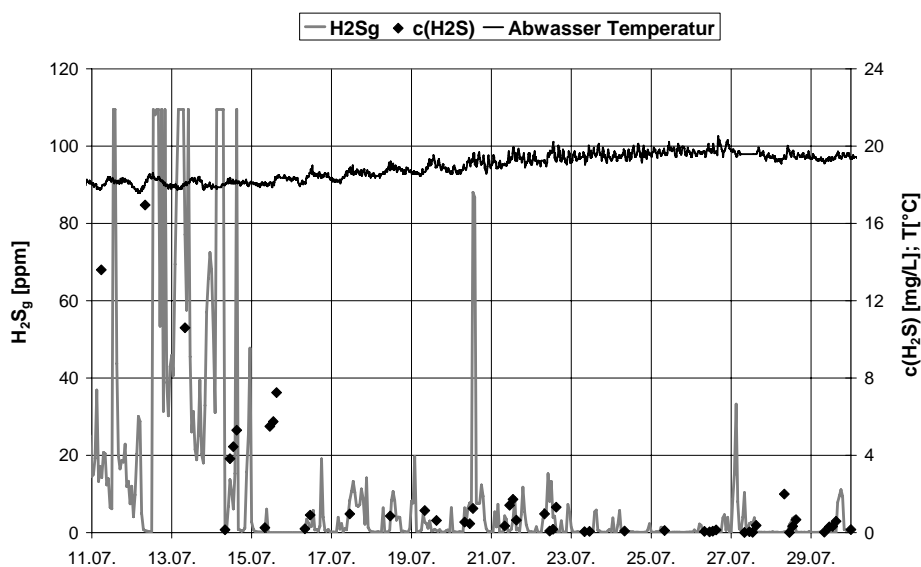
### 3.3.1.1. Ergebnisse der Dosierung von Kalziumnitrat

Der Sammler Nord besteht aus vier Pumpstationen: PW Winden, PW Breitenbrunn, PW Purbach sowie PW Donnerskirchen. Die meisten Probleme mit der Schwefelwasserstoffproduktion auf der KA kommen vom Sammler Nord, da er der längste und größte ist. Die Nutriox Dosierung wurde bei der letzten Pumpstation in Donnerskirchen vorgenommen.



**Abbildung 50:** Schwefelwasserstoffkonzentration vor Beginn der Nitrat Dosierung beim Sammler Nord

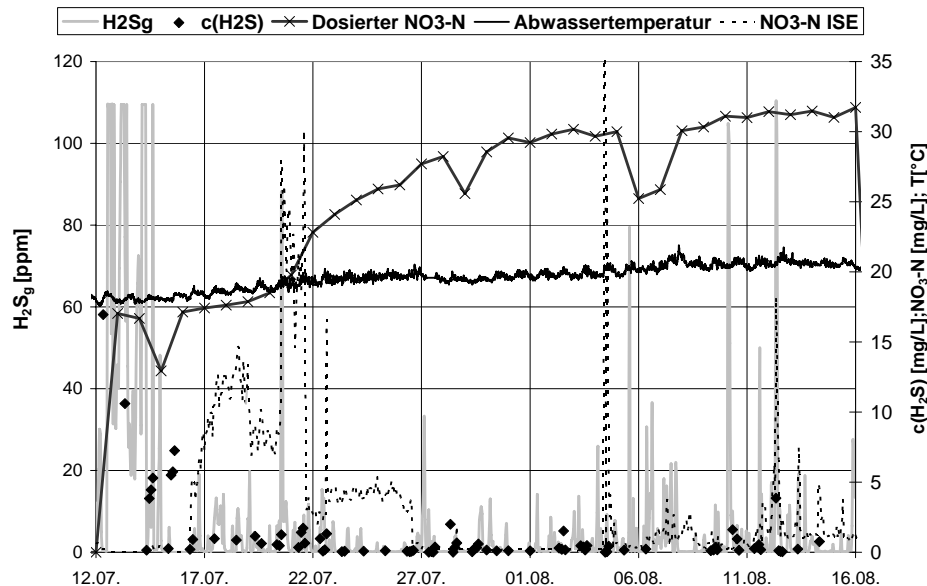
Abbildung 50 zeigt, dass die Sulfidproduktion in der Druckleitung, Sammler Nord, vor der  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Dosierung ein gewisses Niveau erreicht hat, das durch die Schwefelwasserstoff-Messungen in der Luft ( $\text{H}_2\text{S}_g$ ) und im Abwasser ( $c(\text{H}_2\text{S})$ ) am Ende der Leitung nachgewiesen wurde.



**Abbildung 51:** Verlauf Schwefelwasserstoffkonzentration und Temperatur während der Nitrat-Dosierung im Sammler Nord beim RHV NSW

Am 12.07. wurde mit der Dosierung von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  begonnen und nach 2-3 Tagen war kaum noch  $\text{H}_2\text{S}_g$  in der Luft nachweisbar. Die Messungen im Abwasser zeigten bereits deutlich niedrigere  $c(\text{H}_2\text{S})$ -Konzentrationen, waren aber noch immer hoch (Abbildung 51).

Daraus folgt, dass eine Messung in der Luft alleine nicht ausreicht, um die Bildung von Schwefelwasserstoff und damit das Geruchsemissionspotential zu beurteilen. Es ist notwendig, zusätzliche Sulfidmessungen im Abwasser durchzuführen.



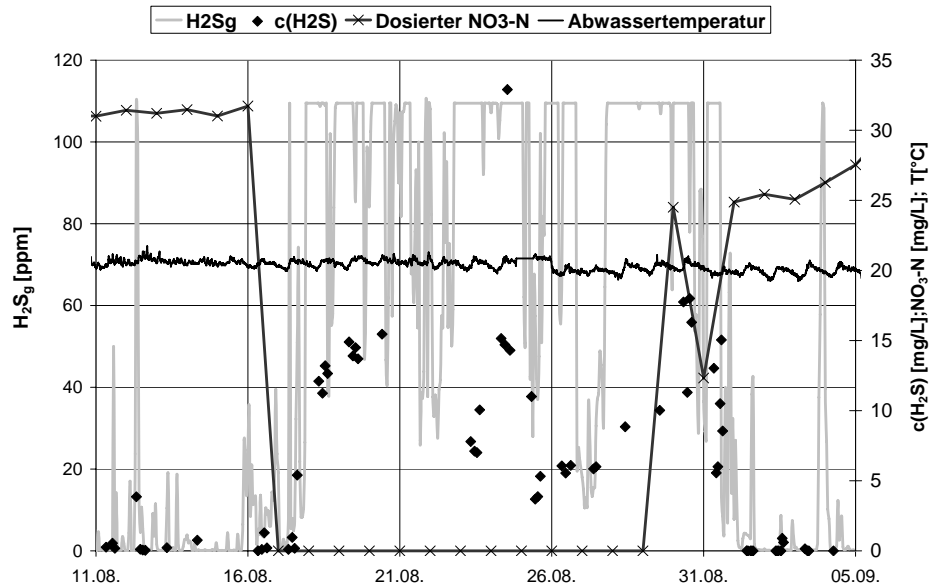
**Abbildung 52:** Ganglinie von  $\text{H}_2\text{S}$  in der Luft und Abwasser, dosierte  $\text{NO}_3\text{-N}$  bzw.  $\text{NO}_3\text{-N}$  im Zulauf Kläranlage ( $\text{NO}_3\text{-N}$  ISE) während der Optimierung der Nitrat-Dosierung im Sammler Nord

Durch mehrmalige Optimierungen wurde versucht im Abwasser eine konstante Nitratkonzentration und gleichzeitig eine maximale Schwefelwasserstoffentfernung am Ende der Druckleitung zu erreichen. Drei Wochen nach Beginn der Dosierung wurde dieses Ziel annähernd erreicht und in den nächsten zwei Wochen wurde unter diesen Bedingungen weiter gearbeitet (Abbildung 52).

Um die Prozesse besser zu verstehen und die Kinetik am Anfang und während der Dosierung zu untersuchen, wurde die Dosierung von Nutriox am 17.08. unterbrochen und nach zwei Wochen (30.08.) wieder aufgenommen.

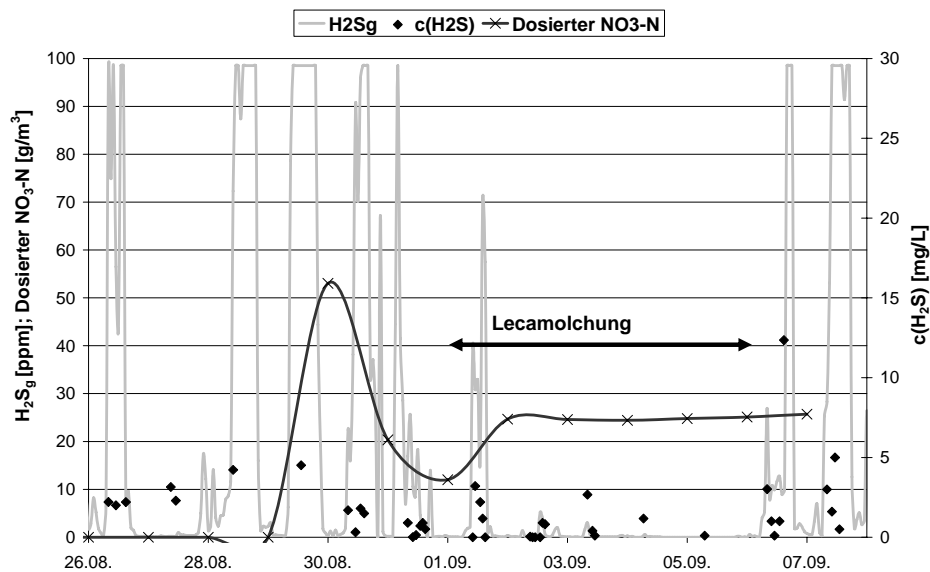
Abbildung 53 zeigt, dass die Schwefelwasserstoffproduktion gleich nach dem Abstellen der Nitratdosierung (16.07.) wieder stark zunahm, was darauf hindeutet, dass die Desulfurikanten unter anoxischen Bedingungen überleben können und unter anaeroben Bedingungen wieder aktiv sind.

Nach dem neuerlichen Einsetzen der Dosierung (30.08.) sank die Schwefelwasserstoffkonzentration relativ rasch, sowohl in der Luft als auch im Abwasser. Daraus lässt sich schließen, dass  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  erfolgreich zur Korrosions- und Geruchsbekämpfung in den Druckleitungen angewendet wurde.



**Abbildung 53:** Schwefelwasserstoffproduktion nach dem Abstellen der Nitratdosierung im Sammler Nord beim RHV NSW

Während der Untersuchungen wurde auch die Auswirkung einer mechanischen Reinigung auf die Möglichkeit zur Einsparung von Nutriox überprüft.



**Abbildung 54:** Leca-Molchung in Kombination mit verringerter Nitrat Dosierung beim Sammler West, RHV NSW

Es wurde eine Leca-Molchung durchgeführt und danach eine reduzierte (halbe) Dosiermenge von  $Ca(NO_3)_2$  eingestellt. Mit der Anwendung dieser kombinierten Methode war es möglich ungefähr fünf Tage lang den gleichen Effekt wie mit voller  $Ca(NO_3)_2$ -Dosierung zu erreichen, (kein Sulfid im Abwasser (Abbildung 54)).

Während der Dosierung von Nutriox in allen drei Druckleitungen wurde die Geruchsbelästigung minimiert, doch sofort nach Unterbrechung der Dosierung traten die Geruchsprobleme wieder auf.

**Tabelle 16:** Gesamte Behandlungsdaten der Nitratdosierung beim RNH NSW

Ort	Produkt	Dauer	Abwassermenge	Chemikalien Dosierung	Tage
			m <sup>3</sup>	Liter	
<b>Nord (Donnerskirchen)</b>	<b>Nutriox</b>	13.07-16.08/30.08-06.09.04	102402	23136	43
<b>Süd (Oggau)</b>	<b>Nutriox</b>	27.07-16.08/30.08-06.09.04	54819	14441	29
<b>West (Schützen)</b>	<b>Nutriox</b>	04-16.08/30.08-07.09.04	12618	1300	22

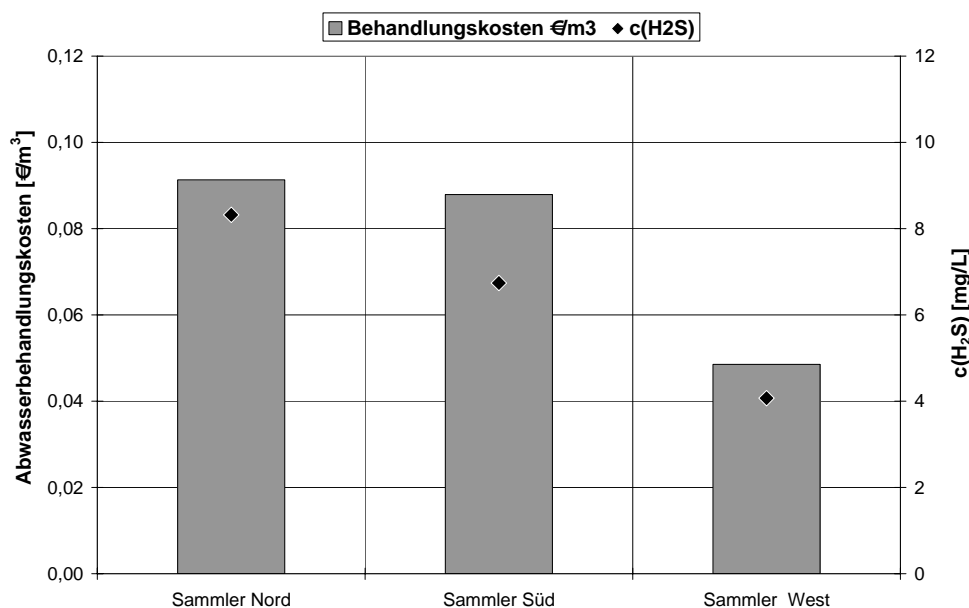
**Tabelle 17:** Zeitraum mit optimierten Prozessbedingungen für die Nitrat Dosierung beim RHV NSW

Ort Dosierung	Datum	Abwassermenge	Chemikalien Dosierung	Sulfid Mittelwerte	Verbrauch	Preis
		m <sup>3</sup> /Woche	Liter	mg/L	Liter Mittel/ m <sup>3</sup> Abw.	€/m <sup>3</sup> Abw.
<b>Nord (Donnerskirchen)</b>	31.07-03.08.04	16126	4280	8,32	0,267	0,091
<b>Süd (Oggau)</b>	04-10.08.04	15834	3862	6,74	0,257	0,088
<b>West (Schützen)</b>	09-15.08.04	3468	492	4,07	0,142	0,049

Mit Hilfe der Chemikaliendosierung in die Druckleitungen der Kläranlage des RHV NSW gelang es, die Geruchsprobleme im Bereich des Kläranlagenzulaufes und im nachfolgenden Rechengebäude und beim belüfteten Sandfang soweit in den Griff zu bekommen, dass kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr auftrat.

Im Gegensatz zu der nahezu unmittelbaren Wirkung beim Zusatz von Eisen, ist die Verminderung des Schwefelwasserstoffs durch Nitrat ein längerfristiger Prozess. Es muss 3 bis 5 Tage gewartet werden, bis eine volle Geruchsentfernung eintritt. Bei Unterbrechung der Dosierung kommt es sehr rasch zur erneuten Bildung von Schwefelwasserstoff was bestätigt, dass die sulfatreduzierenden Bakterien durch Nitrat nicht eliminiert werden, sondern nur in ihrem Stoffwechsel behindert werden und bei Ausfall der Nitratdosierung sofort wieder ihre Aktivität aufnehmen. In Abhängigkeit von der Dauer der Pause tritt nach Wiederaufnahme der Dosierung eine rasche oder längerfristige Verminderung der Schwefelwasserstoffbildung auf. Beträgt die Dosierpause z.B. nur einen Tag, kommt es praktisch unmittelbar zu einer Elimination des Schwefelwasserstoffs, bei einer Unterbrechung von mehr als einer Woche muss wieder mit einem Einarbeitungszeitraum von mehreren Tagen gerechnet werden.

Abbildung 55 zeigt, dass sich die niedrigsten Behandlungskosten mit Nutriox pro m<sup>3</sup> Abwasser beim Sammler West ergaben, gefolgt vom Sammler Süd. Die höchsten Behandlungskosten ergaben sich für den Sammler Nord. Eine Interpretation dieser Ergebnisse erfolgt im Kapitel 4.2.1.



**Abbildung 55:** Abhängigkeit der Behandlungskosten mit Nitrat von Sulfidbelastungen in den Druckleitungen bei RHV NSW

### 3.3.2. Zugabe von Eisensalzen

Beim Einsatz von Eisen-III-Salzen kommt es in Folge des niedrigen Redoxpotentials in der Druckleitung zu einer raschen Reduktion von Eisen-III zu Eisen-II, welches unmittelbar mit dem gebildeten Sulfid zu unlöslichem schwarzen Eisensulfid reagiert, sofern der pH-Wert nicht unter 6 absinkt. Das aus der Druckleitung austretende Abwasser ist bei ausreichender Eisendosierung schwefelwasserstofffrei und grau bis schwarz gefärbt. Wegen der geringen Korngröße des gebildeten Eisensulfids setzt sich dieses vermutlich in einer Vorklärung nur in sehr geringem Ausmaß ab (alle Kläranlagen, bei denen es im Projekt zur Anwendung von Eisensalzen kam, hatten keine Vorklärung). In der nachfolgenden Belebung kann das gebildete Eisensulfid bei erhöhtem Redoxpotential in den aeroben Zonen in mehreren Teilschritten bis zum löslichen Eisen-III-Sulfat oxidiert werden, wodurch das für die Sulfidentfernung eingesetzte Eisen für einen weiteren Einsatz bei der Phosphorfällung verfügbar wird und damit die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens gesteigert werden kann.

**Tabelle 18:** Überblick von verschiedenen Versuchen mit Eisensalz

Produkt	Wirkstoffe	g Fe / kg Mittel	Dichte (kg/L)	Preis (€/t)	Preis (€/t Fe)
Bellair green	Fe <sup>2+</sup> (FeCl <sub>2</sub> )	140	1,400	345	2464
Bellair green plus	Fe <sup>3+</sup> (FeCl <sub>3</sub> )	138	1,420	427	3094
Donau klar classic	Fe <sup>3+</sup> (FeCl <sub>3</sub> )	138	1,416	245	1775
Anaerite 263 Hi	Fe <sup>3+</sup> (Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	73,8	1,450	790	10690

Von Eisennitrat wird eine zusätzliche Wirkung erwartet, da auch Nitrat die Bedingungen, unter denen Sulfidbildung in Kanal erfolgt, beeinflusst (siehe Kapitel 3.3.3).

### 3.3.2.1. Dosierung von Eisenchlorid

In der Gemeinde Fürstenfeld wurden in der bestehenden Druckleitung von Übersbach (Trennsystem mit einer Länge von 4150 m, einem Durchmesser von 200 mm und einer durchschnittlichen Abwasser Tagesmenge von 355 m<sup>3</sup>) drei unterschiedliche Fällmittel getestet: Bellair green, Bellair green plus und Donau klar classic. Jedes Fällmittel wurde in unterschiedlichen Konzentrationen mittels einer zeitgesteuerten Pumpe, ohne Berücksichtigung von Temperatur, Abwassermenge oder CSB in die Druckleitung dosiert. Zwischen den Dosierungsintervallen erfolgte eine einwöchige Pause, um mögliche überlappende Wirkungen zu vermeiden.

**Tabelle 19:** Zusammenfassung der Versuche in der DL Übersbach (AWV Fürstenfeld)

Produkt	Dauer der Dosierung	Abwassermenge	Mittel	Tage
		m <sup>3</sup>	Liter	
Bellair green (FeCl <sub>2</sub> )	08.07-12.08 /01-10.10.2004	16574	2555	46
Bellair green plus (FeCl <sub>3</sub> )	19.08-30.09 /11-23.10.2004	19552	2654	24
Donau klar classic (FeCl <sub>3</sub> )	04.11-06.12.2004	11390	1804	33

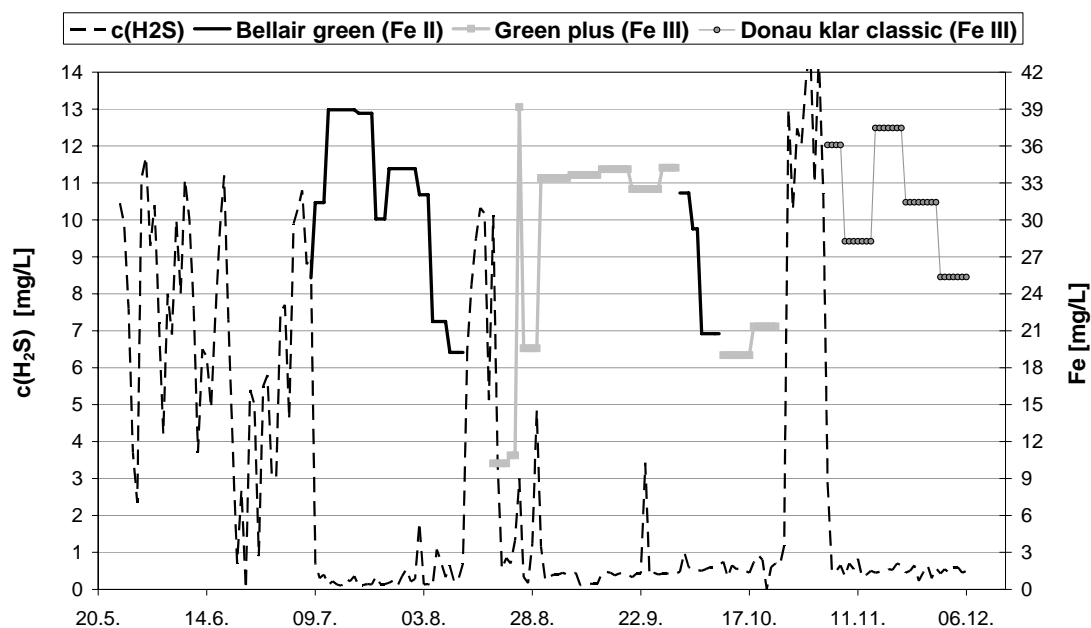
Beim Einsatz von Eisenverbindungen in der DL Übersbach wurde über einen längeren Zeitraum ein sehr günstiges Ergebnis erzielt. Die Betriebskontrolle wurde durch H<sub>2</sub>S Messungen im Gasraum und in der Lösung überprüft. Es kamen verschiedene Eisenprodukte zum Einsatz (Bellair green, Bellair green plus und Donau klar classic), wobei mit dem konventionellen Fällmittel Donauklar classic die Wirkung bei den niedrigsten Produktkosten festgestellt wurde.

Das Ziel war, die Dosierung zu optimieren, so dass eine maximale H<sub>2</sub>S Entfernung mit einer möglichst kleinen Menge Chemikalien erreicht werden konnte. Dies erfolgte durch Erhöhung oder Reduzierung der Dosiermenge und der Überwachung der Sulfidkonzentration im Abwasser am Ende der Druckleitung. Eine kurze Einschulung für das Betriebspersonal über die Messmethode für die erforderlichen täglichen Messungen war für ein erfolgreiches Versuche notwendig.

Wie die Abbildung 56 zeigt, konnte bei den ersten (39 mg/L) und zweiten (34 mg/L) Dosierungsversuchen von Fe(II) Sulfid bis zu unter 1 mg/L vermindert werden. Eine Verringerung der Dosierung desselben Produktes (22 mg/L) bei ähnlichen Versuchsbedingungen (Abwasseranfall, Abwassertemperatur) reichte nicht aus, um die Sulfidkonzentrationen am Ende der Leitung unter 1 mg/L zu stabilisieren. Anhand der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass bei 38 mg/L Fe(II) überdosiert wurde und die optimale Dosierung bei ungefähr 34 mg Fe(II) pro Liter Abwasser liegen sollte

Beim Versuch mit Bellair green plus (Fe<sup>3+</sup>) wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. In diesem Fall konnten die Sulfidkonzentrationen mit einer Dosierung von 33 mg Fe(II) pro Liter Abwasser unter 1 mg/L gehalten werden. Die Dosierungen von 9 und 20 mg Fe(II) pro Liter Abwasser reichten nicht aus, um die H<sub>2</sub>S-Werte auf das notwendige Maß (<1mg/L Sulfid im Abwasser)

zu senken. Auch bei Verwendung von Bellair green plus (Fe<sup>3+</sup>) wurde bei dem gegebenen gleichbleibenden Abwasseranfall die optimale Dosierung mit ca. 33 mg Fe(III) pro Liter Abwasser ermittelt.



**Abbildung 56:** Ergebnisse der Eisenchlorid Zugabe in der DL Übersbach beim AWW Fürstenfeld

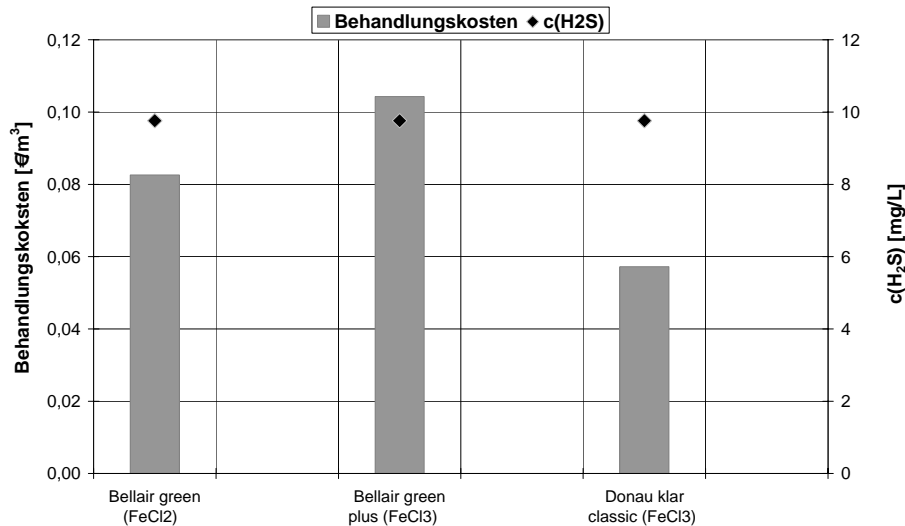
Da auf der Kläranlage des AWW Fürstenfeld Donau klar classic (FeCl<sub>3</sub>) als Fällungsmittel eingesetzt wird, wurde es auch für die Sulfidentfernung getestet. Es wurden Dosierversuche mit 36 mg und 46 mg Fe (III) pro Liter Abwasser durchgeführt und auch in diesem Fall reichte die Menge aus, um Sulfidkonzentrationen unter 1 mg/L zu erreichen. Die Bilanzen über eine Woche optimaler Versuchsbedingungen mit der Dosierung der einzelnen Fällmittel sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

**Tabelle 20:** Wochenbilanzen der optimalen Dosierungen unterschiedlicher Eisenfällmittel in die DL Übersbach (AWW Fürstenfeld)

Produkt	Datum	Abwasser- menge	Dosierung	Dichte	Preis	Verbrauch	Preis
		m <sup>3</sup>	Liter	kg/l	€/T	Liter Mittel/ m <sup>3</sup> Abwasser	€/m <sup>3</sup> Abwasser
Bellair green (FeCl <sub>2</sub> )	25-31.07.05	2292,74	392	1,400	345	0,171	0,083
Bellair green plus (FeCl <sub>3</sub> )	05-11.09.05	2326,43	399	1,420	427	0,172	0,104
Donau klar classic (FeCl <sub>3</sub> )	21-27.11.05	2423,57	399	1,416	245	0,165	0,057
Donau klar classic (FeCl <sub>3</sub> )	30.11- 06.12.05	2480,66	322	1,416	245	0,130	0,045



Es kann gefolgert werden, dass bei konstanter Sulfidproduktion in der Leitung die optimale Dosierung für die drei Eisenfällmittel bei ca. 57 L/d liegt. Die durchschnittlich Abwassermenge beträgt ca. 330 m<sup>3</sup>/d, was einen Verbrauch von 0,17 L/m<sup>3</sup> Abwasser bedeutet. Aufgrund der unterschiedlichen Preise der Mittel variieren die Kosten zwischen 5 und 10 Cent pro m<sup>3</sup> Abwasser.



**Abbildung 57:** Vergleich der Behandlungskosten mit Eisensalzen bei der DL Übersbach (AWV Fürstenfeld)

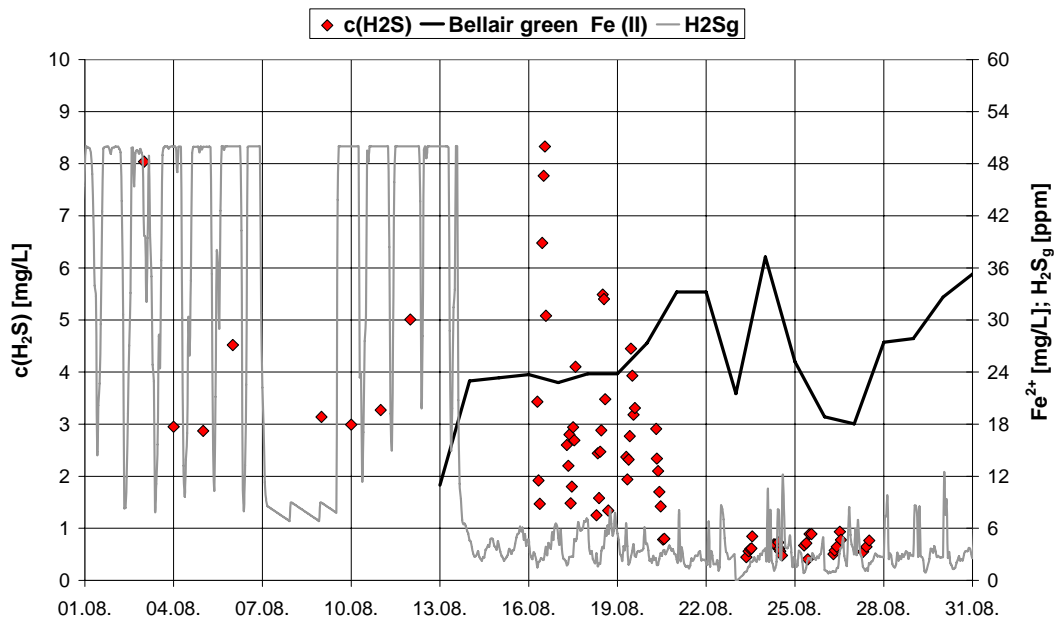
### 3.3.2.2. Versuche auf ABA Guntramsdorf– Dosierung von Eisensalzen

Der Ort Guntramsdorf ist mit einem Hauptpumpwerk und einer Druckleitung (Länge 2370 m, Durchmesser 400 mm und durchschnittliche tägliche Abwassermenge 2775 m<sup>3</sup>) an die ABA Guntramsdorf angeschlossen. Die Abwässer von der BP Autobahnraststätte Guntramsdorf werden in einer separaten Druckleitung DN 80 direkt zur Kläranlage gefördert und in den Zulaufschacht vor dem Rechen eingeleitet. Auf der ABA Guntramsdorf wurde Eisen-II-Chlorid (Bellair green) zur Sulfidbekämpfung dosiert. Mit Hilfe einer zeitgesteuerten Pumpe wurde das Fällmittel in die Freispiegelleitung beim Hauptpumpwerk im Ort Guntramsdorf (Mischwassersystem) dosiert (Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Dosierstelle Freispiegelleitung Guntramsdorf

Ähnlich wie beim Versuch in Fürstenfeld trat kurz nach Anfang der Eisensalz-Dosierung eine rasche Schwefelwasserstoffverminderung auf. Trotzdem war es notwendig, die Dosierung zu erhöhen, um  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentrationen im Wasser unter 1 mg/L halten zu können (Abbildung 59).



**Abbildung 59:** Sulfidbekämpfung durch Eisen(II)salz Zugabe beim ABA Guntramsdorf

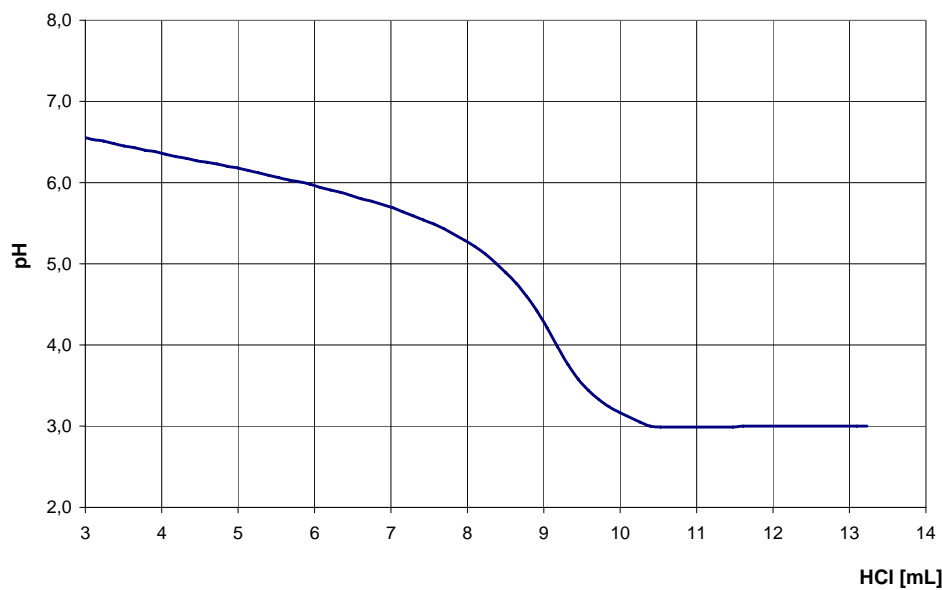
Nach dieser Optimierung wurde sowohl eine Verminderung des Geruchs bei der Übernahmeschacht der Druckleitung in der Rechenhalle als auch eine schwarze Verfärbung des Abwassers (Eisensulfid) festgestellt.

Nach eineinhalb Monaten Versuchsdauer wurden  $107290 \text{ m}^3$  Abwasser mit 13138 Liter Mittel behandelt. Während der optimierten Dosierung wurden  $16410,04 \text{ m}^3$  Abwasser mit 1890 Liter Mittel behandelt, was einem durchschnittlichen Verbrauch von ca. 0,123 Liter Mittel pro  $\text{m}^3$  Abwasser entspricht. Die Kosten betragen ca. 5,9 Cent pro  $\text{m}^3$  Abwasser.

### 3.3.2.3. Berechnung der erforderlichen Dosierung von Eisensalzen zur Sulfidbekämpfung

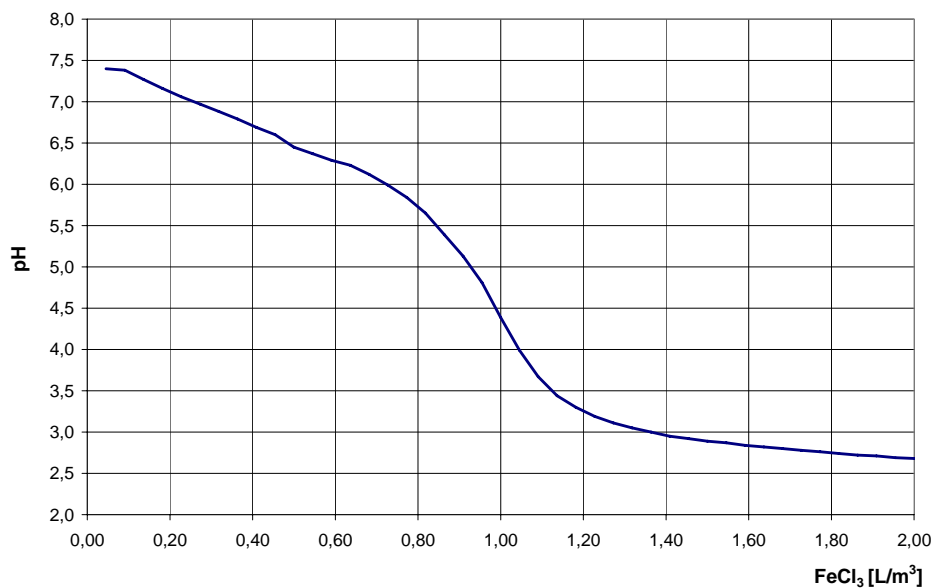
Ein Beispiel der Berechnung für die erforderliche Dosierung von Eisensalzen zur Bekämpfung von Sulfid in Druckleitung wird nachfolgend beschrieben.

Da durch den Einsatz von Eisensalzen im Abwasser Pufferkapazität verbraucht wird, ist es notwendig im Abwasser die Säurerekapazität zu bestimmen.



**Abbildung 60:** Beispiel für eine Titrationskurve von Abwasser RHV NSW mit 0,1 M HCl

Eine ähnliche Titrationskurve wird bei der Titration des Abwassers mit Eisensalz Lösung ( $\text{FeCl}_3$ ;  $\rho=1,416\text{kg/L}$ ,  $0,138\text{ g Fe}^{3+}/\text{kg FeCl}_3$ ) erhalten, woraus man feststellen kann, wie viel Fällmittel pro  $\text{m}^3$  Abwasser maximal dosiert werden kann.



**Abbildung 61:** Titrationskurve des Abwassers beim RHV NSW mit Eisensalz ( $\text{FeCl}_3$ )

Die Abbildung 61 zeigt, dass beim RHV NSW maximal eine Dosierung von 0,4 Liter Fällmittel pro  $\text{m}^3$  Abwasser möglich sind um eine pH Absenkung  $< \text{pH } 6,5$  zu vermeiden.

In der Tabelle 21 sind die Eigenschaften einzelnen Druckleitungen der Sammler Nord beim RHV NSW dargestellt. Die Daten beziehen sich auf die Abschnitte der Druckleitungen zwischen den einzelnen Pumpwerken. So bedeutet z.B. die Bezeichnung Winden den Abschnitt zwischen dem Pumpwerk Winden und Breitenbrunn. Die Abwassermenge wurde für den Trockenwetterfall angenommen.

**Tabelle 21** Abschnitte der DL beim Sammler Nord des RHV NSW

Pumpwerk	Durchmesser DL	Länge DL	Volumen DL	Fließzeit	CSB	Abwassermenge Einzeln	Abwassermenge Gesamt
	D	l	V <sub>Aw</sub>	t			
	m	m	m <sup>3</sup>	h	mg/L	m <sup>3</sup> /d	m <sup>3</sup> /d
Winden	0,142	940	14,88	1,63	400	219	219
Breitenbrunn	0,279	5930	362,35	10,68	400	595	814
Purbach	0,443	4238	652,89	10,16	400	728	1542
Donnerskirchen	0,443	4560	702,49	9,03	400	326	1868

Da die Modelle für die Abschätzung des Sulfidbildungspotentials ( $\Delta S$ ) nach Boon und Lister (1975) bzw. Hadjinaghelou (1984) am besten mit den praktisch gemessenen Werten korrelierten (siehe Kapitel 4.2.1.1) wurden diese für die Berechnung der erforderlichen Dosiermenge verwendet.

Das Modell nach Boon und Lister (1975) lautet:

$$\Delta S = 0,228 \cdot 10^{-3} \cdot CSB \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot t \cdot r \cdot (1 + 0,37 \cdot D) \quad (58)$$

Der Hydraulische Radius( $r$ ) für Kreisprofil wird nach folgender Beziehung gerechnet:

$$r = \frac{A}{U} = \frac{D}{4} \quad (59)$$

Daraus ergibt sich:

$$\Delta S = 0,228 \cdot 10^{-3} \cdot CSB \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot t \cdot 4 \frac{1 + 0,37D}{D} \quad (60)$$

Für die Berechnung nach Hadjinaghelou gilt folgende Beziehung:

$$\Delta S = \frac{0,67 \cdot t^{1,07}}{D} \cdot 1,07^{(T-20)} \quad (61)$$

wobei:

- A    Querschnittsfläche [m<sup>2</sup>]
- U    Umfang [m]
- $\Delta S$     Sulfid Konzentration [mg/L]
- T    Abwassertemperatur [°C]
- t    Mittlere Aufenthaltszeit in der Druckleitung [h]
- D    Druckleitungsdurchmesser [m]

Für die Berechnung des Sulfidbildungs-Potenzials wurden eine mittlere CSB-Konzentration von 400 mg/L und eine für die Sommermonate typische Abwasser-Temperatur im Sammler Nord von 22°C verwendet.

Die Ergebnisse der Berechnung des Sulfidbildungspotentials in der Tabelle 22 zeigen, dass schon im ersten Druckleitungsabschnitt zwischen Pumpwerk Winden und Breitenbrunn eine gewisse Sulfidproduktion stattfindet. Da in diesem Abschnitt das Abwasser noch frisch ist, ist die Sulfidproduktion jedoch niedrig, was im praktischen Betrieb auch bestätigt wurde. Es ist jedoch anzumerken, dass die nach den Modellen berechneten Sulfid Werte im Allgemeinen und insbesondere nach Hadjinaghelou höher als die praktisch gemessenen Werte sind. Deswegen kann man die Ergebnisse in Tabelle 22 nur also obere Grenze für die zu erwartende Sulfidproduktion ( $\Delta S$ ) betrachten.

**Tabelle 22:** Ergebnisse der Berechnung des Sulfidbildungspotenzials und der erforderlichen Fällmitteldosierung

	$\Delta S$	Sulfid Fracht	Quotient ( $\Omega$ ) Fe Bedarf	Dosierung Bedarf $FeCl_3$ ; ( $\rho=1,416\text{kg/L}$ , $0,138\text{ g Fe}^{3+}/\text{kg FeCl}_3$ )			
				kg Fe/ kg $H_2S$	kg Fe/d	Kg Mittel/d	$m^3$ Mittel/d
	mg/L	kg /d					
<b>Boon und Lister (1975)</b>							
Winden	5,05	1,11	3,5	3,87	28,04	0,020	0,091
Breitenbrunn	17,64	10,50	3,5	36,74	266,26	0,188	0,316
Purbach	11,15	8,12	3,5	28,41	205,88	0,145	0,199
Donnerskirchen	9,90	3,23	3,5	11,30	81,89	0,058	0,178
<b>Sammler Nord</b>						<b>0,411</b>	<b>0,220</b>
<b>Hadjianghelou (1984)</b>							
Winden	9,12	2,00	3,5	6,99	50,63	0,036	
Breitenbrunn	34,67	20,63	3,5	72,20	523,21	0,369	
Purbach	20,70	15,07	3,5	52,73	382,13	0,270	
Donnerskirchen	18,23	5,94	3,5	20,80	150,73	0,106	
<b>Sammler Nord</b>						<b>0,781</b>	<b>0,418</b>

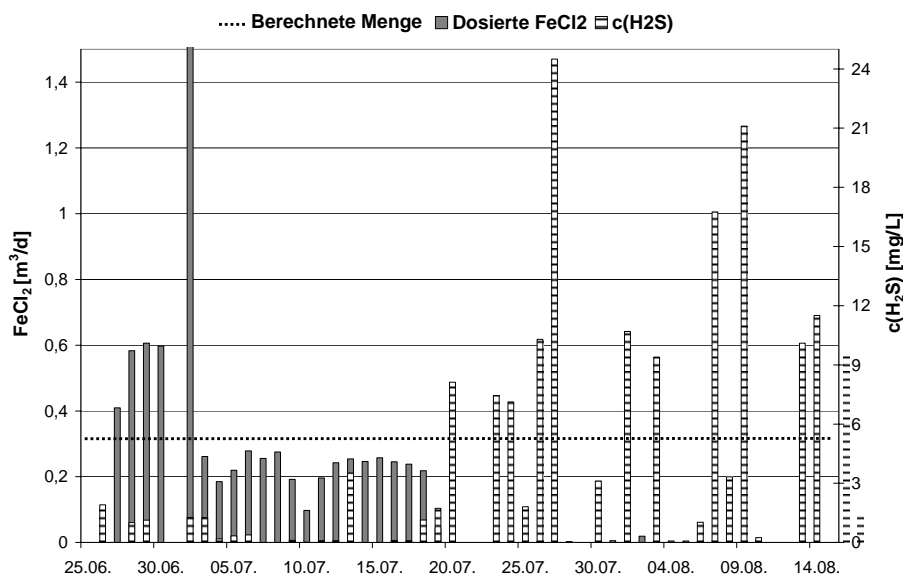
Der Quotient ( $\Omega$ ) zur Umrechnung des Eisenbedarfes wurde auf Grund von Erfahrungswerten der Messungen in Fürstenfeld und Guntramsdorf angenommen (siehe Kapitel 4.2). Der Wert 3,5 wurde während der Versuche, die mehrere Monate gelaufen sind ermittelt. Dieser Faktor ist ca. doppelt so hoch wie der stöchiometrisch gerechnete Wert, da ein Teil der Eisensalze für andere Reaktionen, wie z.B. die Phosphorfällung verbraucht wird.

Die berechnete Fällmittelmenge ( $\text{FeCl}_3$ ; mit eine Dichte 1,416 kg/L und 0,138 kg Fe pro kg Eisensalz) zur Sulfidbekämpfung für den ganzen Sammler Nord beträgt nach Boon und Lister 0,22 L/m<sup>3</sup> und nach Hadjianghelou 0,418 L/m<sup>3</sup> Abwasser (Tabelle 22). Diese Menge an Eisensalz verursacht nur eine geringe pH Veränderung im Abwasser und sollte kein Problem für die Abwasserreinigung darstellen (Abbildung 61).

Auf Grund der Geruchsprobleme und der Erhaltung der Pufferkapazität des Abwassers wäre es optimal, bei allen Pumpwerken Eisensalze zu dosieren. Andererseits müssen die Kosten für die Dosierstationen mit komplizierte Steuerung- und Regelungstechnik minimiert werden.

Daher wurde beim Sammler Nord (RHV NSW) empfohlen, die Dosierung von Eisensalzen nur mit einer Dosierstation beim Pumpwerk Purbach durchzuführen. Dieses „Ein-Dosierstation“ Szenario ist möglich, da der Abwasseranfall in diesem Teil des Sammlers Nord so groß ist (728 m<sup>3</sup>/d), dass die Dosierung der erforderlichen Fällmittelmenge für den ganzen Sammler (411 Liter Mittel pro Tag; 0,565 Liter Mittel/m<sup>3</sup> Abwasser) in diesem Abschnitt keine große pH Veränderung bewirkt. Damit bleibt die Pufferkapazität des Abwassers weitgehend erhalten (Abbildung 61) und die Geruchs- und Korrosionsprobleme beim Pumpwerk Donnerskirchen und auf der Kläranlage des RHV NSW sind unter Kontrolle. Weiters wurde empfohlen, im Falle von Geruchs- und Korrosionsproblemen bei anderen Pumpwerken, eine kleine mobile Dosierstation mit einfacher Dosierpumpe mit Zeitschaltuhr vorzusehen.

Auf Grund dieser Berechnungen wurden die Anlagen für die Eisensalz Dosierung dimensioniert. Der Vorratstank für die Eisensalze wurde so gewählt, dass die Füllung bei vollem Betrieb für mehrere Wochen ausreicht. Es wurden Pumpen mit verstellbarer Dosiermenge ausgewählt, wobei ein Teil der notwendigen Eisensalzzugabe (50%) in den Pumpensumpf und der andere Teil direkt in der Druckleitung dosiert werden soll. Die Dosierung in den Pumpensumpf soll die Phosphorfällung abdecken und die durchflussabhängige Dosierung in die Druckleitung soll hauptsächlich für die Sulfidbekämpfung dienen.



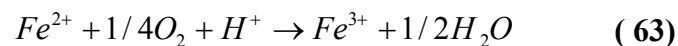
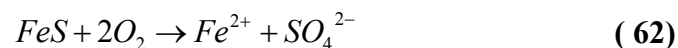
**Abbildung 62:** Verlauf der Sulfidkonzentration am Endpunkt des Sammlers Nord RHV NSW mit und ohne Dosierung von Fällmittel beim Pumpwerk Purbach

Die Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse für die Dosierung von Eisen(II)Chlorid im Sammler Nord. Man erkennt, dass am Anfang eine Optimierung der Dosierung erforderlich war. Im weiteren Verlauf war bei niedrigen Sulfid-Konzentrationen am Endpunkt der Druckleitung auf der Kläranlage die praktische Dosierung etwas geringer als der berechnete Wert. Nach Unterbrechung der Dosierung stiegen die Sulfidkonzentrationen sofort auf hohe Werte.

#### 3.3.2.4. Nebenwirkung der Dosierung von Eisenmittel für Sulfidbehandlung auf die Phosphorfällung

Wie bereits beschreiben, wird ein Teil der Eisenzugabe in die Druckleitung zur Fällung von Phosphat verbraucht (Zugabe Quotient  $\Omega=2$ ; **Tabelle 22**).

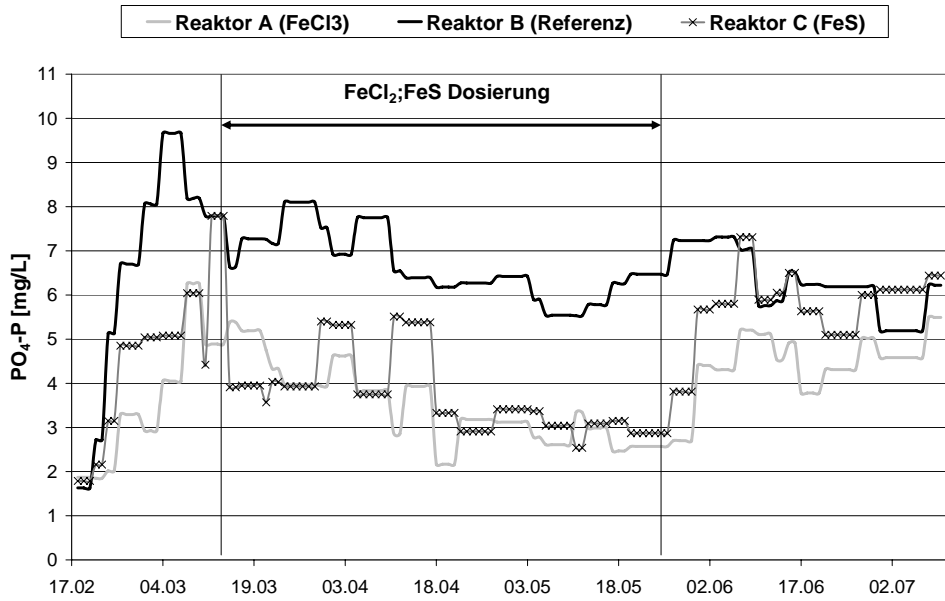
Im normalen Betrieb wird in der Kläranlage eine Phosphorfällung mit Eisensalzen durchgeführt. Es kann angenommen werden, dass das in die Druckleitung zugegebene Eisen zur Sulfidfällung im Belebungsbecken bei der Oxidation von Sulfid zu Sulfat wieder frei wird und somit für die Phosphorfällung zur Verfügung steht (Gleichung 62 bis 64).



Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden Laborversuche durchgeführt.

Es wurden drei Versuchsanlagen mit Belebtschlamm betrieben und mit synthetischem Abwasser beschickt. Am Anfang wurden alle drei Anlagen unter ähnliche Bedingungen betrieben, mit TS 3g/l und 5 mg/L  $PO_4$ -P (im Zulauf) bis Herstellung des Gleichgewichtes. Danach wurde eine Versuchsanlage (Reaktor B) als Referenz verwendet und daher wurde in dieser kein Fällungsmittel eingesetzt. In den zweiten (Reaktor A) wurde Eisen-III-Chlorid (Donau klar classic) dosiert, um eine normale Fällung auf der Kläranlage zu simulieren. Zuletzt wurde eine dritte Versuchsanlage (Reaktor C) mit äquivalenter Eisensulfidfracht betrieben. Regelmäßig wurden Zulauf- und Ablaufproben genommen und  $PO_4$ -P gemessen.

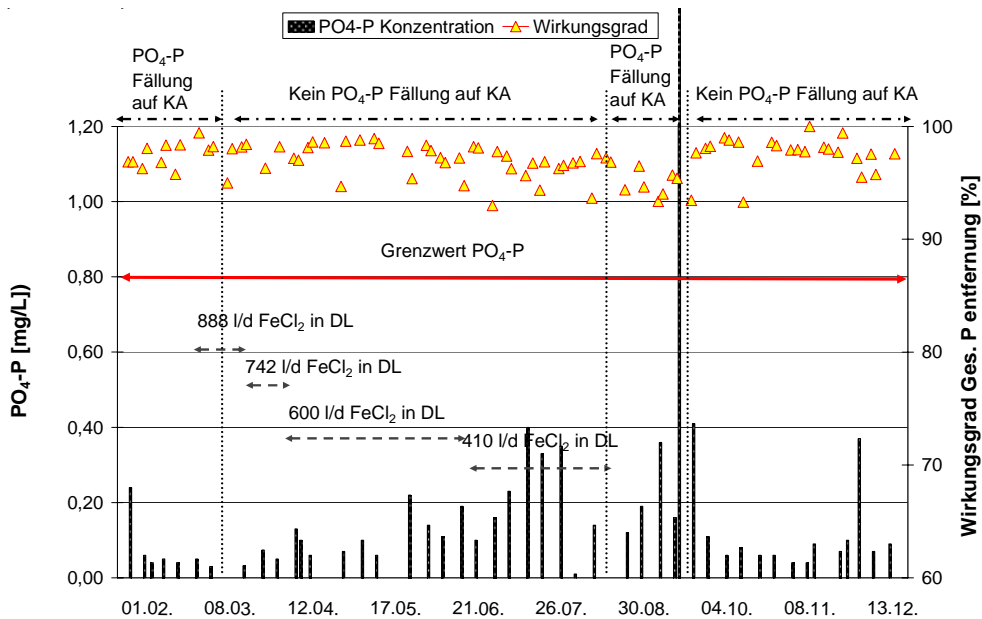
Abbildung 63 zeigt, dass nach Einstellung des Gleichgewichtes nach ca. drei Wochen im Reaktor A und C die Konzentrationen von  $PO_4$ -P langsam sinken. Die Konzentration im Referenz Reaktor ist hoch geblieben. Nach Abstellen der Eisendosierung im Reaktoren A und C findet keine Phosphorfällung mehr statt und die Konzentration ist nach kurzer Zeit ähnlich wie im Referenzreaktor. Nach der Bilanzierung kann man sagen, dass nahezu das gesamte für die Bekämpfung von Sulfid in Druckleitungen eingesetzte Eisen auch für die Phosphorfällung auf der Kläranlage zur Verfügung steht. Der im Laborversuch mehrfach nachgewiesene zusätzliche Fällereffekt für Phosphat mit Eisensulfid konnte nicht bei allen untersuchten Großanlagen eindeutig quantifiziert werden.



**Abbildung 63:** Ganglinie der PO<sub>4</sub>-P-Konzentration im Ablauf der Versuchsreaktoren

In Fürstenfeld macht das Abwasser mit Sulfid-fällung nur einen geringen Teilstrom des Gesamtabwassers der Kläranlage Fürstenfeld aus (ca. 10 % siehe Kapitel 3.3.2.1.), wodurch die Verminderung des Eisenbedarfes für die Phosphatfällung innerhalb der Schwankungsbreite des Fällmittelbedarfes liegt.

Bei den Versuchen auf der ABA Guntramsdorf konnte der Phosphatfällereffekt nicht nachgewiesen werden, da auf dieser Anlage die Phosphorelimination überwiegend auf biologischem Wege erfolgt. Auch bei Belebungsanlagen mit Vorklärung könnte dieser Effekt durch Sedimentation des ausgefallenen Eisensulfids mit dem Primärschlamm vermindert werden.



**Abbildung 64:** Ganglinie von PO<sub>4</sub>-P im Ablauf und Wirkungsgrad gesamt P Entfernung bei der KA des AWW Seewinkel Simultane



Beim AWW Seewinkel wurde die Geruchsbekämpfung mit Eisensalzen weitgehend bei allen Druckleitungen eingesetzt und damit über 90% des an der Kläranlage anfallenden Abwassers mit Eisen (II) Chlorid behandelt. Auf der Kläranlage wurde Eisen (III) Chlorid zu Phosphatfällung zugegeben.

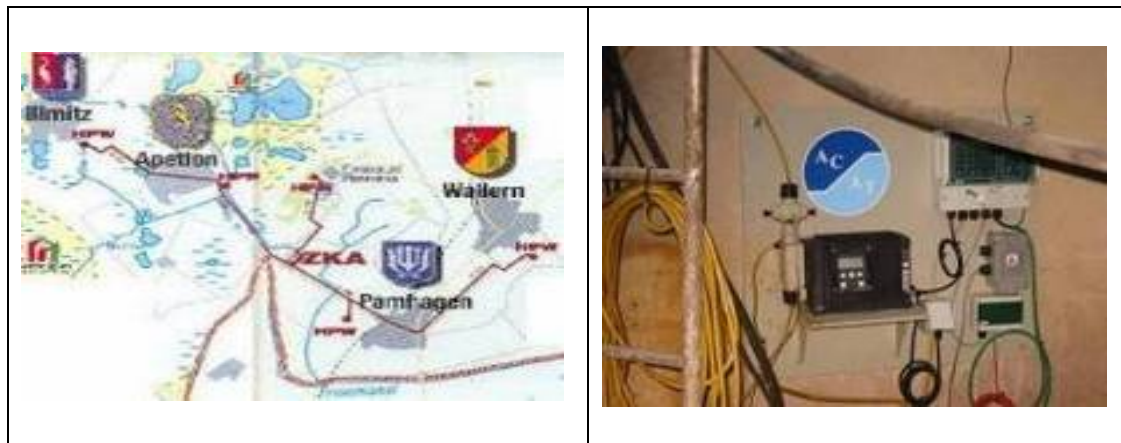
Wie die Abbildung 64 zeigt, liegt der Wirkungsgrad bei der P-Elimination bei 95%.

Die Sulfidbehandlung mit Eisen (II) wurde am 10.04. gestartet und unmittelbar danach am 17.04., wurde die Dosierung der Fällmittel für die Phosphatfällung auf der Kläranlage unterbrochen. Wie in Abbildung 64 ersichtlich ist, bleibt der Wirkungsgrad der Phosphatfällung unverändert hoch und die  $PO_4$ -P-Konzentration im Ablauf in der gleichen Größenordnung wie bei normalem Fällbetrieb.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch beim RHV NSW erreicht, wo ebenfalls die für die Sulfid - Bekämpfung eingesetzte Menge an Eisensalzen für die Phosphorfällung ausreichte. Das heißt, dass die gesamte Dosierung der Eisensalze für die Phosphorfällung über die Zugabe in die Druckleitung erfolgte.

### 3.3.3. Eisenitrat

Bei den Untersuchungen beim AWW Seewinkel wurde Eisennitrat zur Sulfidbekämpfung in der Druckleitung Pannonia eingesetzt. Die Feriensiedlung Pannonia ist über eine Druckleitung (Länge 3220 m, Durchmesser 150 mm, durchschnittliche Tagesmenge  $147 \text{ m}^3$ ) an die Kläranlage des AWW Seewinkel angeschlossen. In der Feriensiedlung Pannonia besteht ein Trennsystem für die Abwasserableitung. Es handelt sich dabei um einen Freizeit- und Erholungsbetrieb mit gehobener Gastronomie mit vergleichsweise konzentriertem Abwasseranfall (CSB Konzentration bis  $1200 \text{ mg/L}$ ) und entsprechend hohem Sulfidbildungspotential.



**Abbildung 65:** Skizze Druckleitungen des AWW Seewinkel (links) und Dosiereinheit für Anaerite (rechts)

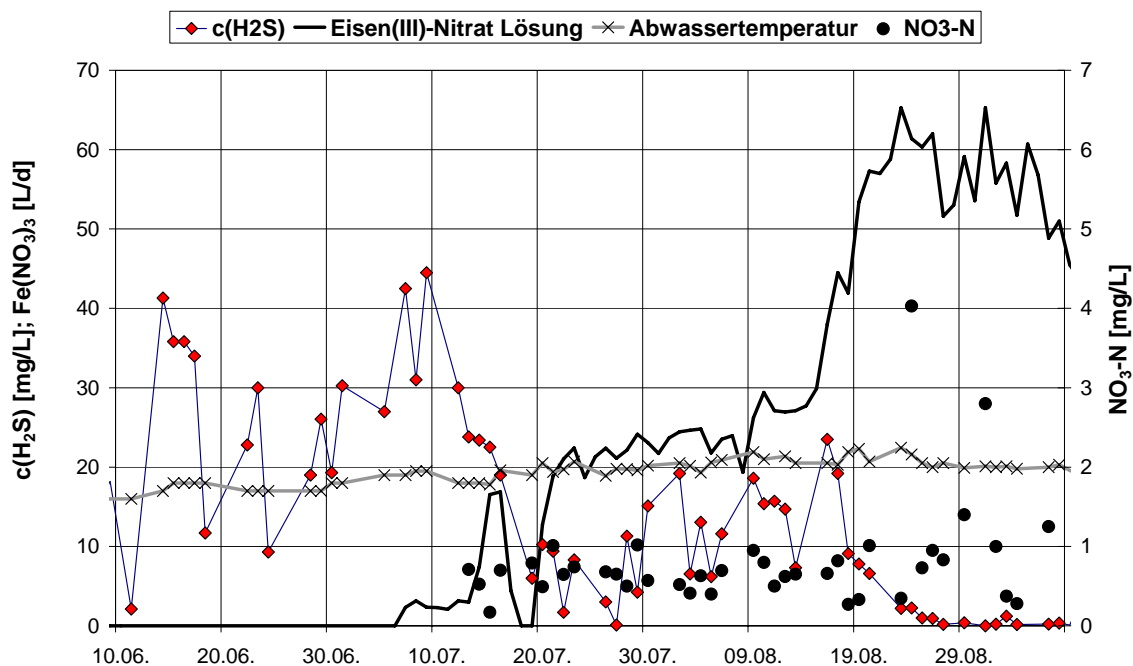
In diese Druckleitung wurde Eisen(III)-Nitrat dosiert, um seine Wirksamkeit für die Schwefelwasserstoffbekämpfung zu testen. Aufgrund der Theorie und der Laborversuche wurde eine doppelte Wirkung von diesem Produkt erwartet: das Eisen sollte das im Abwasser vorhandene Sulfid in Form von unlöslichem Eisensulfid binden, während das Nitrat die optimalen anaeroben

Verhältnisse für die  $\text{H}_2\text{S}$ -Produktion vermeiden sollte. Das eingesetzte Produkt namens Anaerite 263 Hi hatte einen Anteil an Eisen(III)-Nitrat von 32% und eine Dichte von 1,45 kg/L.

Die Dosiermenge wurde mit Hilfe einer Software eingestellt, wobei die Parameter Abwassermenge (Tagesgang), CSB, sowie Druckleitungslänge und -durchmesser berücksichtigt wurden. Die Dosierung erfolgte mittels einer Membranpumpe, deren Förderung mit der Abwasserpumpe gekoppelt war (Abbildung 65 re.). Die Grunddosierung wurde unabhängig von den Abwasserpumpen kontinuierlich durchgeführt und mit einer zusätzlichen Dosierung, die abhängig war von der Abwassermenge und der CSB-Konzentration, ergänzt.

Der Versuch dauerte etwa zwei Monate, in denen die Dosiermenge nach den Sulfid- und Nitratmessungen am Ende der Druckleitung optimiert wurde. Wie in Abbildung 66 zu sehen ist, wurde zu Beginn der Versuche unterdosiert. In der nächsten Phase wurde die Dosierung erhöht wodurch die Sulfid-Konzentration im Vergleich zu den Werten ohne Dosierung halbiert werden konnte. Zuletzt wurde die Dosierung ab Mitte August mehr als verdoppelt, was zu einer weiteren Senkung des Sulfidgehaltes im Abwasser am Ende der Leitung führte.

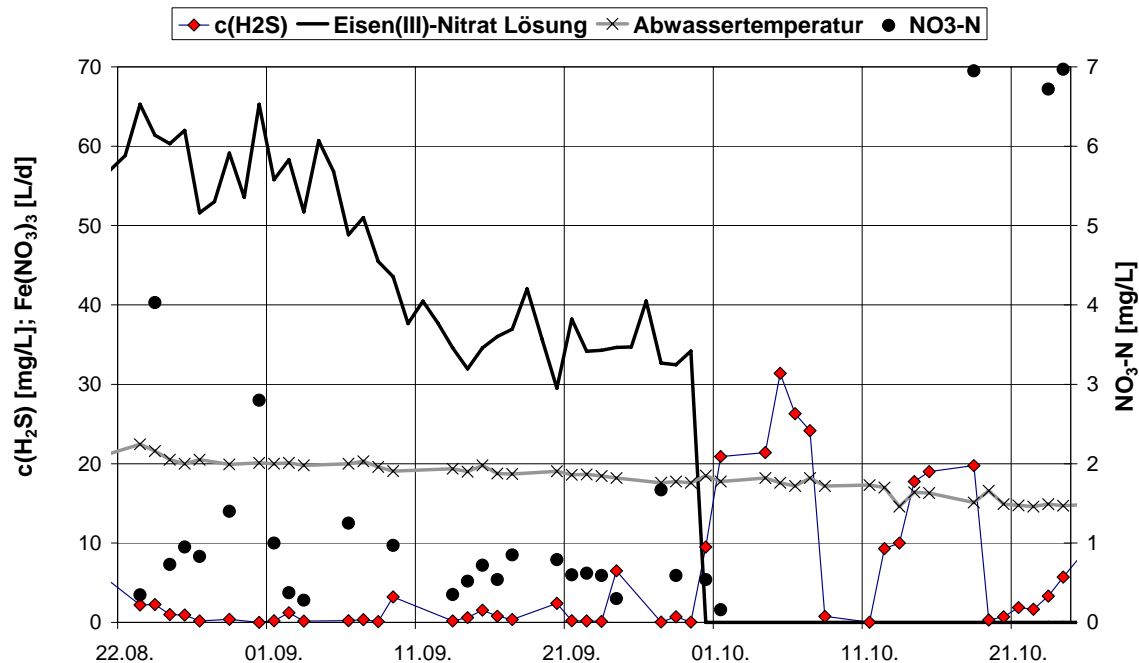
Der Zulauf von Pannonia entspricht weniger als 3% des gesamten Zulaufs der Kläranlage, wodurch eine Verminderung der Geruchsbelästigung auf der Kläranlage nicht zu erwarten war.



**Abbildung 66:** Ganglinie von Schwefelwasserstoff während Anaerite Dosierung in Druckleitung Pannonia, AWV Seewinkel

Am 10. September wurde eine Leca-Molchung durchgeführt, mit der ein wesentlicher Teil der Sielhaut entfernt wurde. Es war zu erwarten, dass die Sulfidproduktion unterdrückt und deswegen der Chemikalienverbrauch nach der Molchung sinken würde.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Dosierung nach der Molchung auf etwa die Hälfte reduziert und es wurde festgestellt, dass die kombinierte Methode (Molchung-Chemikalien) für mehr als zwei Wochen dieselbe Wirkung wie die alleinige optimierte Dosierung von Chemikalien hatte (Abbildung 67). Somit zeigt diese Alternative, dass eine Einsparung von Chemikalien und daher von Kosten möglich ist.



**Abbildung 67:** Ganglinie von Sulfid und Nitrat während Eisennitrat Dosierung und Leca-Molchung (Druckleitung Pannonia, AWV Seewinkel)

Die mögliche doppelte Wirkung von Eisen in der Druckleitung zuerst als Mittel für die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bekämpfung und danach als Phosphorfällungsmittel könnte Einsparungen an Fällungsmitteln für die Kläranlage ermöglichen (siehe Kapitel 3.3.2.1.). In diesem Fall entspricht das Abwasser der Pannonia-Druckleitung nur einem kleinen Anteil des gesamten Zulaufs der Kläranlage, wodurch dieser Effekt nicht merkbar ist. Insgesamt wurden in dem Versuch 11492  $\text{m}^3$  Abwasser mit 4005 kg Produkt behandelt. Für den optimierten Zeitraum, in dem, bei einer täglichen Abwassermenge von ca. 144  $\text{m}^3$ , Schwefelwasserstoff weitgehend entfernt werden konnte, wurden 0,40 l Produkt pro  $\text{m}^3$  Abwasser verbraucht.

Nach einigen Untersuchungen werden die sulfatreduzierenden Bakterien durch den Einsatz von Eisennitrat gehemmt und damit die Bildung von Sulfid verringert, was zu einem geringeren Einsatz von Eisennitrat führen soll. Bei den durchgeführten Versuchen konnte dieser Effekt nicht direkt nachgewiesen werden; eine Einsparung von Eisennitrat wurde jedoch nach der Molchung mit Leca evident, da durch diese Verminderung des Biofilms das Sulfidbildungspotential in der Leitung nach der Molchung zumindest zeitweise deutlich reduziert war und die erforderliche Eisendosierung auf ca. die Hälfte vermindert werden konnte.

### 3.4. Versuche mit Druckluft

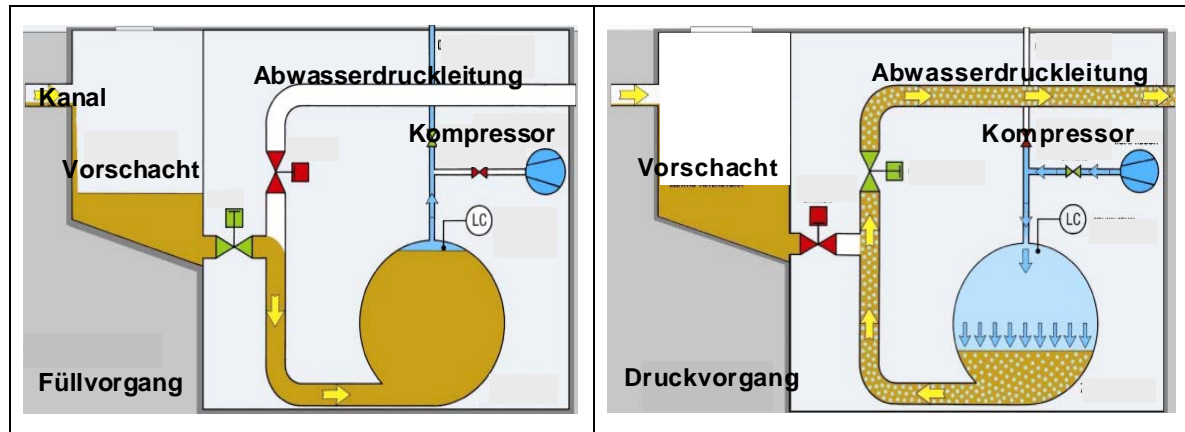
Zur Vermeidung von Geruchsemissionen ist es notwendig, anoxische oder aerobe Bedingungen im Kanalsystem aufrecht zu erhalten. Am einfachsten ist es, über eine Druckbelüftung ausreichend Sauerstoff in die Druckleitung zu bringen. Unter Normalbedingungen ist die Sauerstofflöslichkeit gering, aber durch Anreicherung des Volumenanteils an Sauerstoff oder Dosierung unter erhöhtem Druck ist es möglich, diesen Zustand zu verändern.

Konventioneller Abwassertransport mittels Abwasserpumpen kann nicht genügend Sauerstoff in die Druckleitung einbringen. Pneumatisch Abwasserförderung und Druckluftbelüftung sind zwei Methoden, die in der Praxis angewendet, werden um das Abwasser in der Druckleitung bei erhöhtem Druck mit Sauerstoff zu versorgen.

#### 3.4.1. Pneumatischer Abwassertransport

Der pneumatische Abwassertransport ist ein Verfahren, bei dem Abwasser mit Hilfe von Druckluft durch die Druckleitung transportiert und gleichzeitig mit ausreichendem Sauerstoff versorgt wird. Mit diesem System liegen die längsten Erfahrungen vor, da es bereits im zweiten Weltkrieg zur Entwässerung von Luftschutzkellern eingebaut wurde (mündliche Mitteilung von Fa. Hölscher). Umfangreichere Untersuchungen dazu liegen jedoch nicht vor.

Beim pneumatischen Abwassertransport fließt das Abwasser in einen Druckkessel bis ein gewisses Niveau erreicht wird. Danach wird der Zulauf unterbrochen und das gesammelte Abwasser unter einem Druck von ca. 5-8 bar in die Druckleitung befördert (Abbildung 68).



**Abbildung 68:** Füll- und Druckvorgang beim pneumatischen Abwassertransport (Fa. Hölscher)

Der hohe Ausgangsdruck bewirkt, dass das im Druckgefäß gesammelte Abwasser mit hoher Geschwindigkeit in die Druckleitung eingebracht wird und dabei die Ausbildung einer Sielhaut als Quelle der Sulfidbildung unterbunden wird. Darüber hinaus wird das Abwasser bei hohem Betriebsdruck mit Sauerstoff angereichert.

Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, dass die Löslichkeit von Sauerstoff proportional dem angewandten Druck ist, d. h., dass bei einem Druck von z. B. 5 bar, die Löslichkeit von Sauerstoff ca.  $5 \cdot 10 = 50$  mg/L wäre.



**Abbildung 69:** Anlage für pneumatischen Abwassertransport

Maßgebend für die Verminderung der Sulfidbildung ist dass die Rohrleitung zu Zeiten reduzierten Abwasseranfalls (z. B. in der Nacht) mit Hilfe von Druckluft komplett entleert wird, wodurch die Kontaktzeit zwischen Bakterien und Abwasser stark verkürzt wird. Da die Desulfurikanten nach der Einwirkung von Sauerstoff, der für anaerobe Bakterien ein Gift darstellt, nur langsam, nach der Einstellung von anaeroben Bedingungen aktiv werden, kann in dieser Maßnahme ein weiterer Vorteil für die Verminderung der Sulfidbildung gesehen werden. Durch die Druckluftdosierung ist keine abrasive Wirkung auf das Material der Druckleitungen zu erwarten. Diese Geschwindigkeit von ca. 1m/s, in der Druckleitung beseitigt jedoch Ablagerungen und Biofilme an den Wandungen.

**Tabelle 23:** Technische Daten und Energiekosten Sammler Ringelsdorf-Niederabsdorf

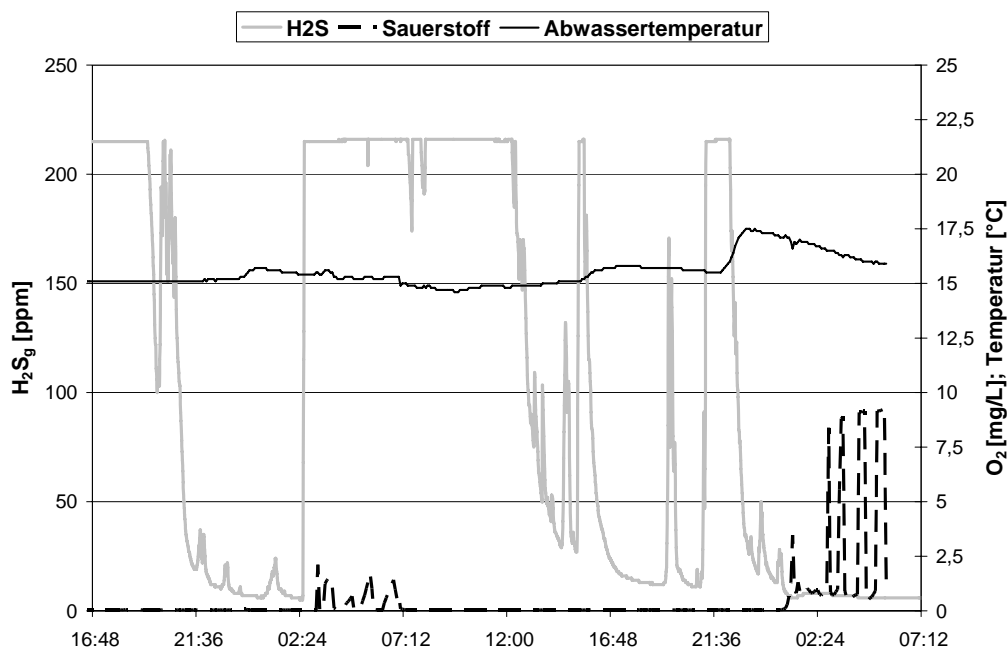
Abwasserhebeanlage	Einheit	Ringelsdorf	Niederabsdorf	Sammler Ringelsdorf- Niederabsdorf
Druckleitungslänge	m	1787	3580	
Druckleitungsdurchmesser	m	110	176	
Kompressor Anschlusswert (Betriebswert)	kW	2x11	3x11	55
Leistungsaufnahme im Betrieb	kW	7,3	7,3	14,6
Kompressoren Laufzeit- gesamt	h/Jahr	1605	4396	6001
Stromverbrauch-gesamt	kWh/Jahr	11716,5	32090,8	43807,3
Menge Abwasser	m <sup>3</sup> /Jahr	34275	95941	130216
Leistung (Strom /Abwasser)	kWh/m <sup>3</sup>	0,342	0,335	0,336
<b>Stromkosten</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,045</b>	<b>0,044</b>	<b>0,044</b>
				<b>(0,13 €/kWh )</b>

Die Daten von bestehenden Systemen mit pneumatischen Hebeanlagen sind nicht ausreichend genug, um eine Aussage über die Wirkung auf die Schwefelwasserstoffproduktion zu treffen.

Da in Österreich nur wenige Anlagen im Betrieb sind, wurden die Messungen mit beschränkter Möglichkeit, verschiedene Parameter und Betriebseinstellungen zu überprüfen, im Weinviertel (GAV Unteres Zayatal; Sammler Ringelsdorf-Niederabsdorf) durchgeführt und zum Vergleich mit den zuvor behandelten Chemikaliendosierverfahren herangezogen. Da die Anlage erst seit einem Jahr in Betrieb war, sind keine Korrosionsschäden und keine Informationen über Geruchsbeschwerden der Bevölkerung bekannt.

Zur Analyse von Schwefelwasserstoff wurden Stichproben entnommen, wobei immer mehr als 5 mg/L Schwefelwasserstoff im Abwasser gemessen wurden (Abbildung 70).

Wie in Abbildung 70 zu sehen ist, steigt die Sauerstoffkonzentration nur in den Nachtstunden während die Druckleitung gespült und vollkommen entleert wird. Sonst liegt kein gelöster Sauerstoff in der Druckleitung vor. Schwefelwasserstoff in der Gasphase ist permanent hoch und es kann nicht gesagt werden, dass keine Korrosionsgefahr besteht.



**Abbildung 70:** Ganglinie von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Temperatur in Sammler Ringelsdorf-Niederabsdorf

Die Messungen auf der KA Paltendorf deuten darauf hin, dass die Luftmenge nicht ausreichend ist, um Abwasser mit Sauerstoff so weit anzureichern, dass am Ende der Druckleitung noch aerobe Bedingungen herrschen. Nach nunmehr ca. einem Betriebsjahr konnte sowohl im Abwasser als auch in der Kanalluft Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Dies bedeutet, dass die oben genannten Mechanismen zur Vermeidung der Schwefelwasserstoffbildung nicht voll wirksam waren. Ein Grund dafür könnte in einer unzureichenden Luftmenge gesehen werden. Eine Verbesserung könnte z.B. erzielt werden, indem der Befüllungsgrad der Druckgefäße vermindert wird, dadurch der Druckluftpolster oberhalb des Wasserspiegels entsprechend vergrößert wird, und damit ein größeres Druckluftvolumen für den Transport dieses im Druckgefäß vorhandenen Abwassers zur Verfügung steht.

Eine andere Methode die Luftmenge zu erhöhen besteht in einer geänderten Betriebsweise beim Ausblasen des Abwassers aus dem Druckgefäß. Während des gegenständlichen Betriebes wurde nach Entleerung des Druckbehälters der Kompressor noch 15 Sekunden im Betrieb gehalten, um eine gewisse Druckluftmenge in die Druckleitung einzubringen. Diese Luftmenge war offensichtlich nicht ausreichend, um unter Sommerbedingungen die Bildung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden. Die Effizienz einer Verlängerung der Nachblaseperiode von 10 Sekunden auf z. B. 60 Sekunden wäre noch zu untersuchen. Das bedeutet jedoch auch höhere Betriebskosten aufgrund des erhöhten Stromverbrauchs.

Ein theoretischer Kostenvergleich zwischen Chemikaliendosierung und pneumatischem Abwassertransport ist schwierig. Es wurden die Chemikalienkosten bei den Verfahren mit Chemikaliendosierung den erhöhten Energiekosten bei der Druckluftförderung gegenübergestellt (siehe Kapitel 4.2.1.4).

### 3.4.2. Luftspülung

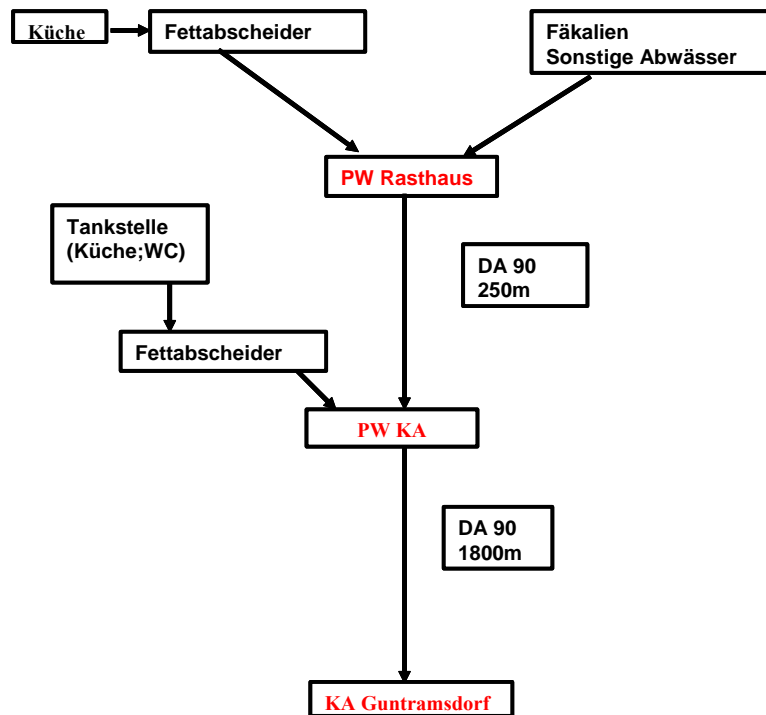
Eine weitere Möglichkeit der Schwefelwasserstoffbehandlung mit Druckluft ist die direkte Einbringung von Druckluft in die mit der Abwasserpumpe beschickte Druckleitung während der Pumpenpausen. Das kurzzeitige Einblasen von Druckluft aus einem Windkessel führt zu stoßförmigen Beschleunigungen des Abwassers in der Druckleitung und damit zu einem Abtrag der Sielhaut. Durch die turbulente Strömung wird neben dem Ablösen von Sielhaut auch die erneuerte Sielhautbildung verhindert.

Die zweite wichtige Wirkung dieses Systems ist die Anreicherung des verbleibenden Abwassers in der Druckleitung mit Sauerstoff und somit eine Vermeidung anaerober Bedingungen.

Der Versuch mit der Luftspülstation nach dem SYSTEM BÜHLER wurde bei der Druckleitung Autobahnraststätte Guntramsdorf (Abbildung 71) durchgeführt.

Die Druckleitung der Autobahnraststätte Guntramsdorf bis zur ABA Guntramsdorf hat sich auf Grund der konstanten Abwassertemperatur und Schwefelwasserstoffproduktion auch für die Winterversuche sehr gut bewährt.

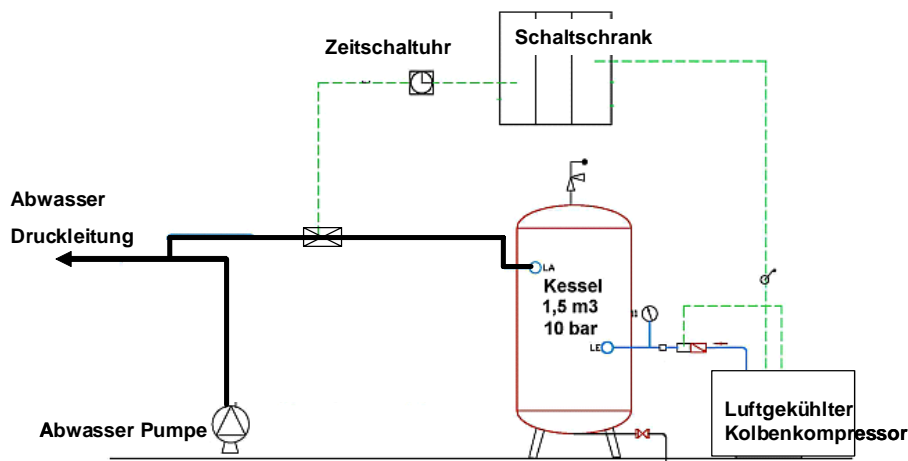
Das Abwasser der Autobahnraststätte Guntramsdorf kommt zum einen direkt von der Raststation (Küche und WC Anlage) und zum anderen von der Tankstelle (Buffet und WC Anlage).



**Abbildung 71:** Shema Abwasserfluss Autobahnraststätte Guntramsdorf

Wie Abbildung 71 zeigt, ist ein Pumpwerk unmittelbar am Restaurant und ca. 250 m entfernt neben der Tankanlage ein zweites Pumpwerk installiert. Im zweiten Pumpwerk sind zwei Tauchschneidradpumpen mit einer Leistung von ca. 3 L/s installiert. Von diesem Pumpensumpf wird das Abwasser durch die Druckleitung mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Länge von 1800 m zur Kläranlage gepumpt. Bei normalem Betrieb beträgt die Aufenthaltszeit des Abwassers in der Leitung ca. 8 Stunden.

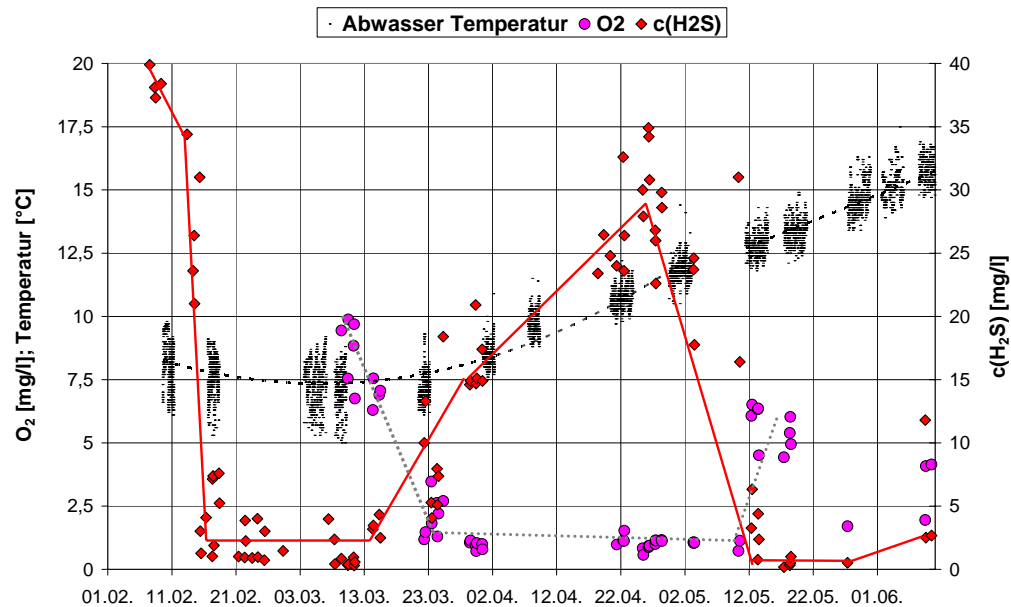
Die Erzeugung der Druckluft erfolgte mit einem Kolbenkompressor mit einer Leistung von ca. 1,5 kW, wobei die Luftmenge in einem Windkessel mit 1,5 m<sup>3</sup> und 10 bar Druck bevorratet wurde (Abbildung 72). Über ein mit einer Zeitschaltuhr gesteuertes Magnetventil wurde jede zweite Stunde für 5 Minuten Druckluft mit einem Druck von 4 bar in die Druckleitung abgegeben.



**Abbildung 72:** Luftspülstation für die Druckleitung Autobahnraststätte Guntramsdorf



Gleich nach der ersten Inbetriebnahme der Luftspülung wurde festgestellt, dass ein Grossteil der Sielhaut aus der Druckleitung ausgetragen wurde. Die Messungen zeigen, dass die innerhalb weniger Tagen Schwefelwasserstoffkonzentration im Abwasser von ca. 40 mg/L nach Anfang der Druckluft Dosierung (09.02.2005) unter 1 mg/L sank (Abbildung 73). Gleichzeitig wurden Sauerstoffkonzentrationen bis 8 mg/L gemessen.

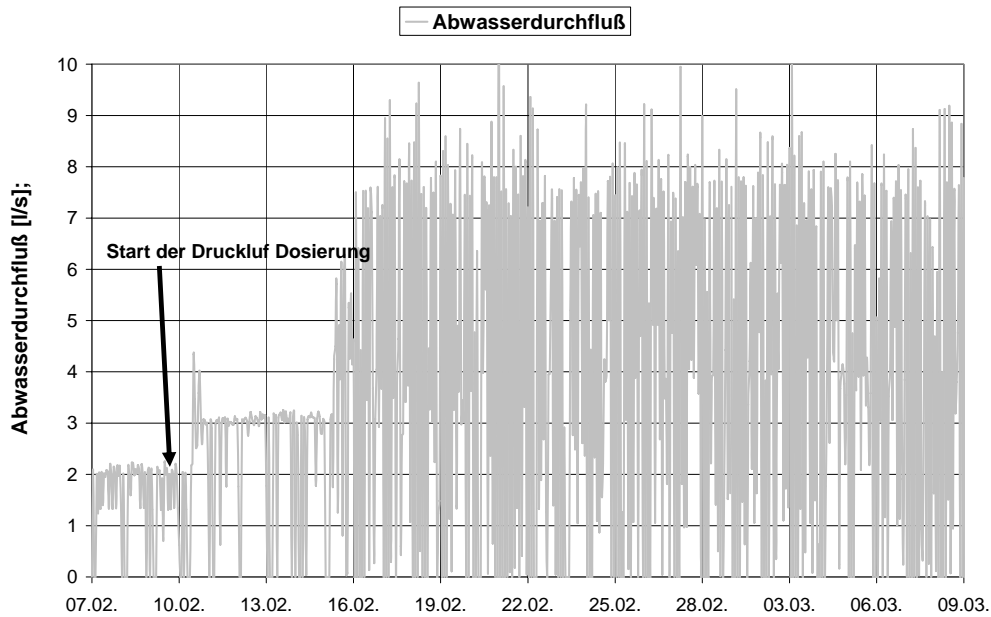


**Abbildung 73:** Ganglinie der Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Abwassertemperatur während der Versuche mit Druckluft bei DL Autobahnraststätte Guntramsdorf

Um zu sehen, ob dieses System auch bei höheren Abwassertemperaturen wirksam ist, wurde eine Unterbrechung der Luftdosierung zwischen 18.03.2005 und 11.05.2005 unternommen. Abbildung 73 zeigt, dass sich nach der Unterbrechung der Dosierung wieder anaerobe Bedingungen einstellen. Die Schwefelwasserstoffkonzentration stieg langsam an und die Sulfidbildung war nach ca. einem Monat wieder auf dem Niveau wie vor dem Versuch gewesen. Dieser langsame Anstieg beweist, dass die Sielhaut aus der Druckleitung entfernt werden war und für eine Neubildung eine gewisse Zeit notwendig war.

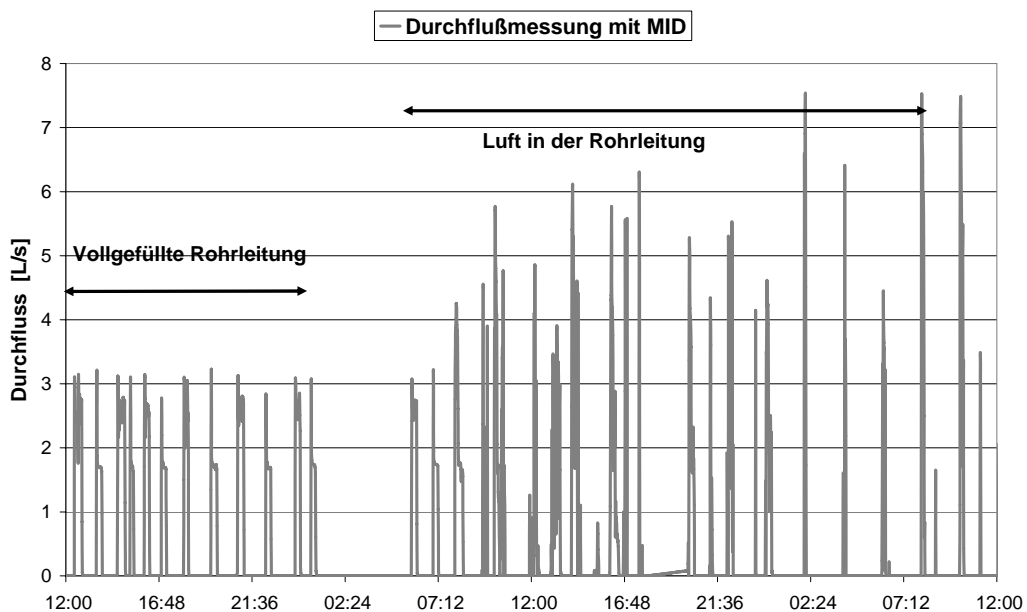
Nach einem Neustart am 11.05.2005 sank die Schwefelwasserstoffkonzentration nach ein paar Tagen unter wieder 1 mg/L, womit die Wirksamkeit in der Behandlung von Schwefelwasserstoff mit diesem System bewiesen wurde.

Durch die Reinigung der Druckleitung mit Druckluft und der Entfernung der Sielhaut wurde eine Vergrößerung des Innendurchmessers der Leitungen erreicht und damit ein kontinuierlicher Anstieg der Förderleistung der Abwasserpumpen erzielt (Abbildung 74). Es kann also gesagt werden, dass nach dem Einsatz der Druckluftspülung bei bestehenden mit Sielhaut und anderen Ablagerungen belasteten Druckleitungen eine Reduzierung des Strombedarfs der Abwasserpumpe möglich ist.



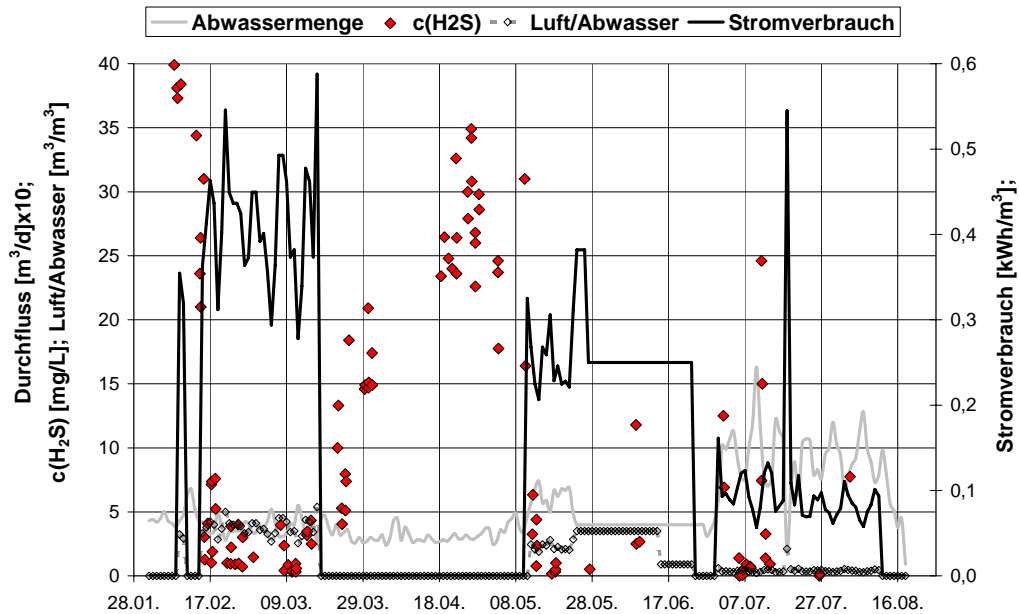
**Abbildung 74:** Anstieg der Förderleistung der Pumpen bei Pumpwerk Autobahnraststätte Guntramsdorf

Durch die eingeleitete Luft verändern sich die Fließbedingungen und die manometrischen Förderhöhen, so dass ein Leistungsnachweis der Pumpen für die veränderten Bedingungen notwendig ist (Abbildung 75).



**Abbildung 75:** Ganglinie der Durchflüsse (Durchflußmessung mit MID) in der DL Autobahnraststätte Guntramsdorf

System erfordert höhere Investitionskosten, die durch geringere Betriebskosten der Chemikaliendosierung ausgeglichen werden können.



**Abbildung 76:** Ganglinie von Abwasserdurchfluss, Schwefelwasserstoff und Stromverbrauch während der Luftdosierung in der Druckleitung Autobahnraststätte Guntramsdorf

Abbildung 76 zeigt, dass nach der durchgeführten Optimierung der Druckluftdosierung eine Schwefelwasserstoffkonzentration unter 1  $\text{mg/L}$  eingehalten wurde. Der spezifische Stromverbrauch für die Luftspülstation für die Behandlung von  $1 \text{ m}^3$  Abwasser lag bei ca. 0,25  $\text{kWh}$ .

Für einen ordnungsgemäßen Betrieb sind zusätzliche Erfordernisse für ein System mit Druckluft Dosierung in der Druckleitung notwendig:

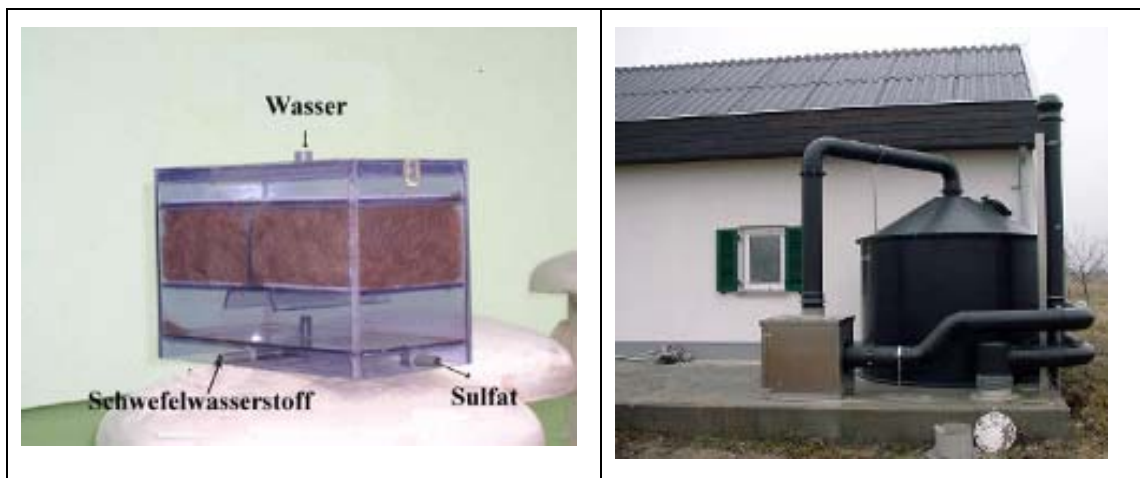
- Kompressor und Druckkessel, um die Luftspülung mit 4-7 bar zu realisieren
- Hochpunkte dürfen nicht entlüftet werden
- ggf. größere Abwasserpumpe mit Frequenzumrichter
- TÜV-Überprüfung und Abnahme alle 2 Jahre

### 3.5. Alternative Maßnahmen

#### 3.5.1. Geruchsvermeidung

##### 3.5.1.1. Einsatz von Biofilter zur Abluftbehandlung

Biofilteranlagen werden zur Abluftreinigung bzw. zur Vermeidung möglicher Geruchsbelästigungen installiert. Betroffene Anlagenteile werden gezielt abgedeckt und mit einer Absaugung an eine Biofilteranlage angeschlossen. Die Abluft wird in einen Reaktor eingblasen, wo sich auf mehreren mit Trägersubstrat (Kokosfasern, Rindenmulch, etc.) belegten Ebenen Bakterien ausbilden (Abbildung 77).



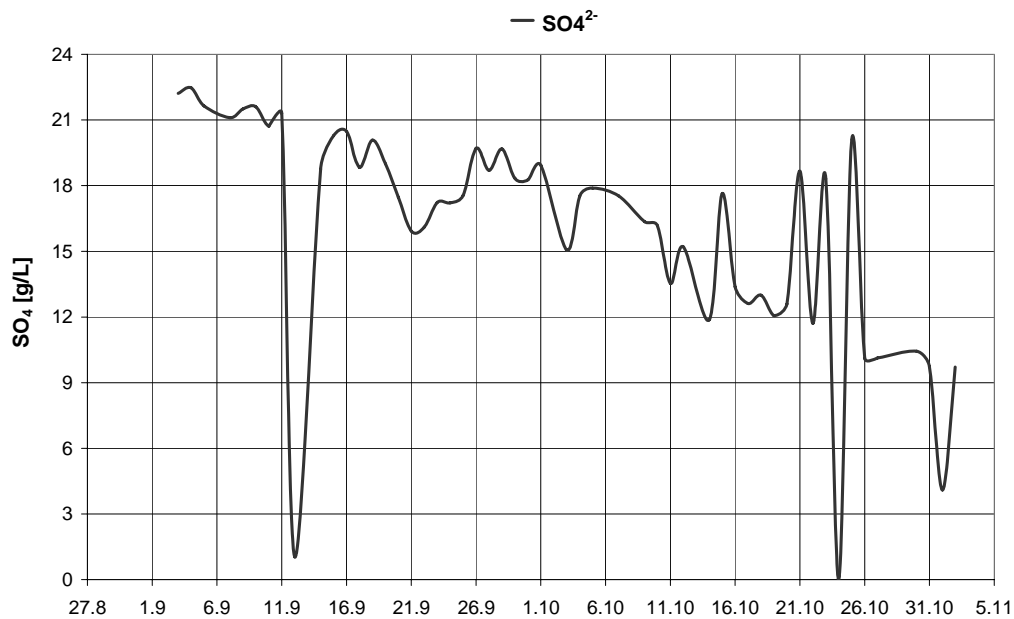
**Abbildung 77:** Modell Biofilteranlage (Fa. Höllscher) und Biofilteranlage Sammler Nord, RHV NSW (Giefing 2004)

Abluft ist mit unzähligen, teils bekannten ( $H_2S$ ), teils unbekanntem Stoffen angereichert. Adaptierte Mikroorganismen können diese Stoffe aufnehmen, für ihr eigenes Wachstum verbrauchen, Sulfat produzieren und dabei die Abluft reinigen.

Um Aussagen über die Intensität der Schwefelwasserstoffentwicklung tätigen zu können, wurde unter Einbeziehung der Biofilter, die bei jeder Pumpstation des RHV NSW vorhanden sind, eine neue Methode entwickelt. Die Biofilter entnehmen die Abluft aus den Pumpstationen. Damit der Biofilter funktioniert, muss er ständig befeuchtet werden. Im Biofilter selbst wird der in der Abluft vorhandene Schwefelwasserstoff durch Bakterien (*Thiobazillus* sp.) zu Schwefelsäure oxidiert. Mit der Kenntnis der Wassermenge und der Analyse des Filterablaufes kann die im Biofilter gebildete Schwefelsäure quantitativ erfasst und damit eine Aussage über die Menge des im Biofilter behandelten  $H_2S$  gemacht werden.

Aus der  $SO_4$ -Fracht im Ablauf der Biofilter kann direkt auf  $H_2S$ -Fracht im Abgas des Kanals geschlossen werden. Dies weist direkt auf das in der Druckleitung gebildete Sulfid (Abbildung 78).

Bei Messungen wurde festgestellt, dass im Ablauf des Biofilters pH-Werte zwischen 1 und 2 auftreten und es damit ersichtlich wird, weshalb Schwefelwasserstoff im Kanalsystem so stark korrodierend wirkt.



**Abbildung 78:** Ganglinie von Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) im Ablauf des Biofilters am Sammler Nord (PW Donnerskirchen) beim RHV NSW

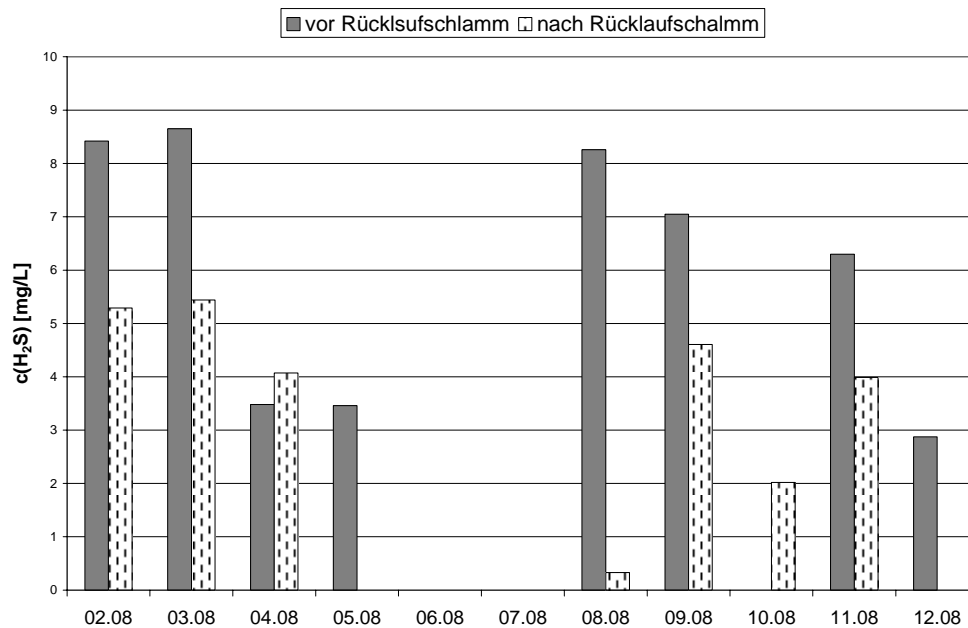
Beispielhaft sind einige Ergebnisse dieser Untersuchungsmethodik in der Abbildung 78 dargestellt. Man erkennt deutlich die Abnahme der Sulfidbildung im zeitlichen Verlauf von September bis November durch die Abnahme der Abwassertemperatur. Deutlich erkennbar sind überdies die beiden signifikanten Sulfatverminderungen bei Reinigungsarbeiten am Biofilter.

### 3.5.1.2. Dosierung von Rücklaufschlamm in belüfteten Sandfang

Bei der Behandlung von sulfidhaltigem Abwasser im belüfteten Sandfang kommt es zu einer Strippung von H<sub>2</sub>S und damit zu einer Geruchsbelastung. Durch die Zugabe von Belebtschlamm kann eine biologische Oxidation von Sulfid im belüfteten Sandfang erreicht werden. Der Zugabeort für die Einmischung des belebten Schlammes sollte unmittelbar am Endpunkt der Druckleitung erfolgen, wobei darauf geachtet werden sollte, dass zur Verminderung der Strippung von H<sub>2</sub>S die Ausmündung der Leitung unterhalb des Wasserspiegels sein sollte. Bei ausreichender Konzentration der Biomasse nach der Einmischung und genügender Luftzufuhr bzw. Nitratzufuhr bei nitrat-haltigem Rücklaufschlamm könnte der gesamte im Zulauf enthaltene Schwefelwasserstoff eliminiert werden.

Auf den Kläranlagen Guntramsdorf und Schützen, in denen eine Maskierung der Gerüche durch Zusatz von Geruchsverbesserungsmitteln mit unzureichendem Erfolg im Einsatz war, wurde die Dosierung eines Teilstromes des Rücklaufschlammes in den Zulauf vor dem Sandfang installiert und über mehrere Wochen verfolgt. In Guntramsdorf wurden bei dem eingehausten Sandfang Verbesserungen erzielt, die sich sowohl bei den Messungen in der Wasserphase als auch im Luftraum über dem Sandfang zeigten.

Zur Dokumentation dieser Versuche sind die Messergebnisse von Guntramsdorf in Abbildung 79 dargestellt. Sie zeigen, dass der Schwefelwasserstoffgehalt nach Zugabe des Rücklaufschlammes eine Verminderung aufweist, diese war auch subjektiv wahrnehmbar war.



**Abbildung 79:** Konzentration von  $c(\text{H}_2\text{S})$  im Stichproben aus Übernahmeschacht bei den Versuchen mit Rücklaufschlamm Dosierung bei der ABA Guntramsdorf

Eine gänzliche Eliminierung des  $\text{H}_2\text{S}$  wurde nicht erreicht, da die zur Verfügung stehende Reaktionszeit vor dem Eintritt in den Sandfang einerseits und die begrenzte Luftzufuhr im belüfteten Sandfang andererseits nicht ausreichend waren, um einen vollständigen Abbau des  $\text{H}_2\text{S}$  zu erhalten. Darüber hinaus muss damit gerechnet werden, dass die geänderte Rücklaufschlammführung zu einer Anreicherung von sulfidoxidierenden Bakterien führt und dieser Vorgang mit einer Adaptationszeit verbunden ist, die vermutlich bei den durchgeführten Untersuchungen in Schützen und Guntramsdorf noch nicht vollständig abgelaufen war.

Bei Untersuchungen in Schützen war die Reaktionszeit nach Zugabe des Rücklaufschlammes noch geringer und die zugegebene Rücklaufschlammmenge stellte nur einen kleinen Teilstrom dar, sodass die resultierende Belebtschlamm-TS-Konzentration im Mittel unter  $1\text{g/L}$  lag. Die Druckleitungen wurden intermittierend betrieben, beim Betrieb von 2 oder 3 Druckleitungen lagen die Konzentrationen deutlich unter  $1\text{g/L}$ .

### 3.5.2. Geruchsbeurteilung

#### Geruchsemissionspotential GEP

Schwefelwasserstoff ist ein guter Indikator für anaerobe Zustände in der Kanalisation. Die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff muss nicht unbedingt ausschließen, dass die Produktion andere Stoffe (niedere Fettsäuren) vorliegen und Gerüche verursachen können. Die Bestimmung von einzelnen Stoffen ist in der Regel sehr aufwendig und deswegen wird die Messung von Gerüchen als Summenparameter durchgeführt.

Die Messung von Gerüchen ist ein sensorisches Messverfahren dabei wird unterschieden zwischen:

- Emissionsmessungen und
- Immissionsmessungen

Bei der *Emissionsmessung* kann gemessen werden:

- Geruchsstoffkonzentration
- Geruchsintensität
- Hedonische Tönung
- Geruchsart

Das Messverfahren zur Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration stellt das älteste und mit Abstand wichtigste Messverfahren im Zusammenhang mit der Bestimmung von Geruchsemissionen dar (Frechen, 2007) und war bis 2003 in der VDI-Richtlinie 3881 festgeschrieben. Mittlerweile wurde diese ersetzt durch die europäische Norm DIN EN 13725:2003. Die Luftprobe, die es zu untersuchen gilt, muss zunächst in einem geeigneten Probenbeutel aufgefangen werden. Die Probenahme ist ein eigenes Thema und richtet sich nach den Gegebenheiten der emittierenden Bauteile. Im Falle von Kanälen kann beispielsweise Luft aus dem Kanal direkt abgesaugt werden. Eine nähere Betrachtung der Besonderheiten der Probenahme, insbesondere bei passiven Flächenquellen ist beim Frechen (2004) zu finden.

Verschiedene Faktoren üben einen Einfluss darauf aus, ob und wie sehr aus einer Flüssigkeit Geruchstoffe emittiert werden. Dazu zählen u. a. die physikalischen und chemischen Randbedingungen und vor allem der Inhalt an Geruchstoffe. In diesem Sinn spricht man von Geruchsstoff-Emissionspotential (GEP; englisch „odour emission capacity“ OEC) als der Gesamtgehalt der in einer Flüssigkeit enthaltenen Geruchstoffe. Zur Messung des GEP ist es erforderlich, die in der zu untersuchenden Flüssigkeit enthaltenen Geruchstoffe weitestgehend auszublasen und dabei zu quantifizieren

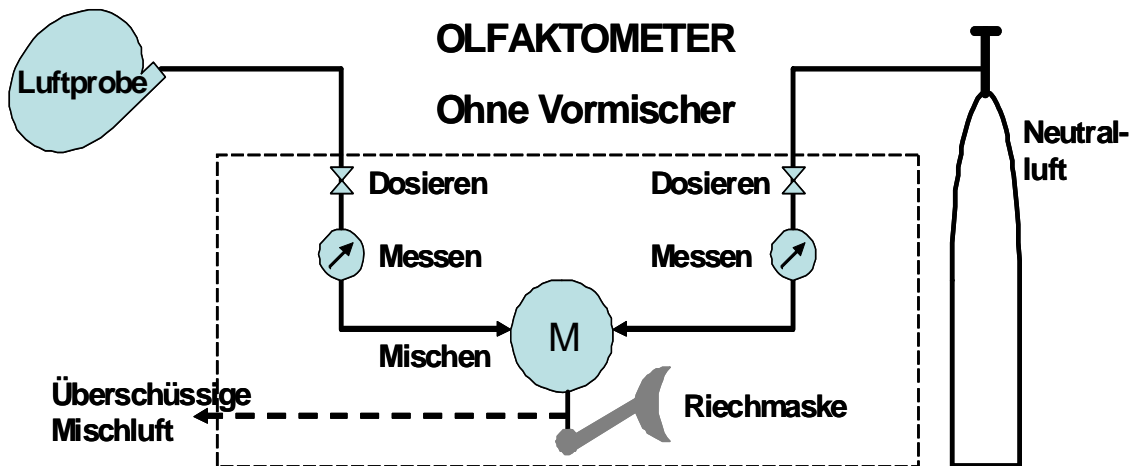
Da die Geruchstoffkonzentration bei der Emissionsmessung keine verwertbare Aussage ist sind unterschiedlich Verfahren zur Quantifizierung von Stoffen entwickelt Tabelle 24.

**Tabelle 24:** Methoden zur Bestimmung von Geruchspotentialen (GEP)

<b>Autor</b>	<b>Beschreibung</b>
Totalstripping nach ATV M 204 (1996)	Bestimmung der gelösten primären Osmogenkonzentration
Geruchspotential nach Hobson (1995)	Bestimmung der Geruchstoffkonzentration (Gleichgewicht Flüssig-Gas)
Geruchspotential nach Frechen (1998)	Bestimmung der unter aeroben Bedingungen erzielbaren Geruchstoffpotentials
Geruchsemissionspotential nach J. Dettmar (2000)	Bestimmung der unter aneroben Bedingungen aus Ablagerungen erzielbaren H <sub>2</sub> S-Konzentration

Derzeit ist in der Literatur am häufigsten das Geruchsemissionspotential (GEP) nach Frechen und Köster beschrieben. Bei dieser Methode werden in einer für diese Zwecke speziell entwickelte Apparatur (Abbildung 81) die Geruchsstoffe aus der Lösung gestrippt und mittels olfaktometrischer Messungen quantifiziert (Frechen, 2004).

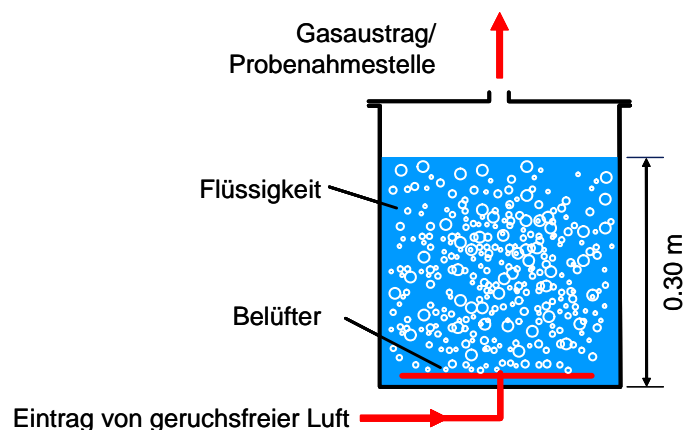
Das Geruchsemissionspotential GEP ist die Gesamtmenge an in einer Flüssigkeit enthaltenen Geruchsstoffen, die unter standardisierten Bedingungen aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden können. Es wird angegeben in  $GE_E/m^3$  Flüssigkeit (Frechen, 1998).



**Abbildung 80:** Prinzip des Olfaktometers (Frechen, 2004)

30 Liter der zu untersuchenden Flüssigkeit wird in einem Reaktor mit einem definierten Gasstrom (meist synthetischer Luft) belüftet.

Für die olfaktometrische Untersuchungen werden in geeigneten Zeitabständen Proben aus dem Gasstrom des Reaktors entnommen.



**Abbildung 81:** GEP-Messgeräte (Frechen, 2007)

Mit dieser Methode wird gelöster Schwefelwasserstoff abhängig vom pH, nur zum Teil aus der Lösung gestrippt.



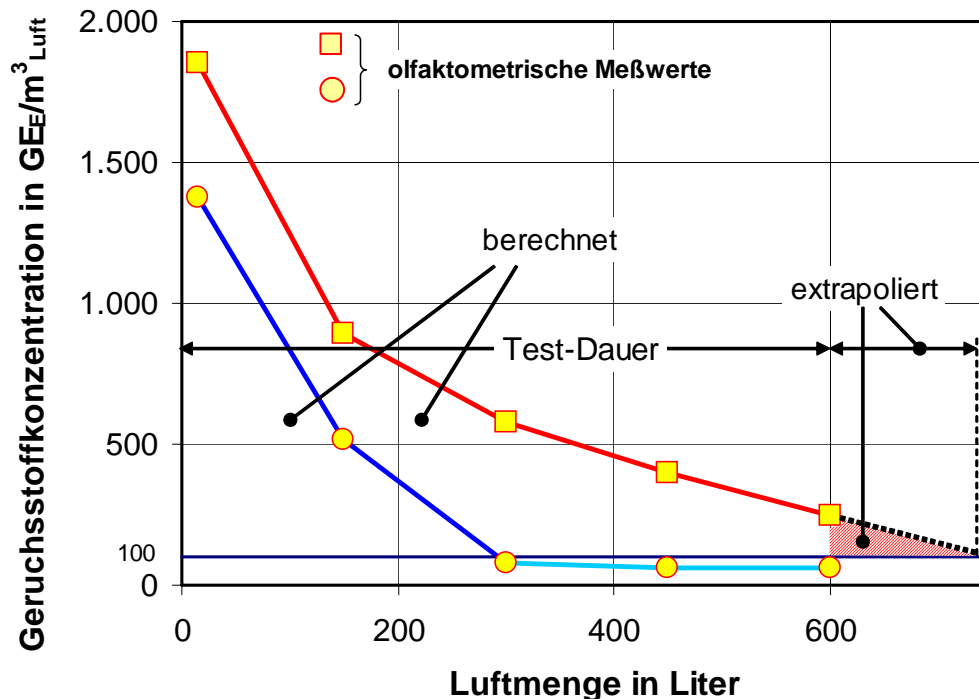


Abbildung 82 : Grafische Darstellung GEP Messung (Frechen, 2007)

Ein Beispiel für die GEP Bestimmung für zwei verschiedene Proben zeigt Abbildung 82, wobei das GEP der untersuchten Wässer durch das Integral der Fläche unterhalb der Messkurve und über der Grenze von 100 GE/m<sup>3</sup> wiedergegeben wird (Frechen, 1998).

Mit dieser Messung ist es möglich, das Geruchsemissionspotential verschiedener Flüssigkeiten zu bestimmen und zu vergleichen.

Da die sensorischen Messverfahren eine starke Streuung bei der Bestimmung zeigen, stellt sich immer wieder der Bedarf einer Weiterentwicklung und Schaffung eines technischen Messverfahrens.

Einer der größten Nachteile der sensorischen Geruchsmessung mit Hilfe der Olfaktometrie ist der hohe Zeitverzug zwischen Reiz und Messergebnis, der den Einsatz zu Online-Zwecken unmöglich macht. Derzeit wird ein Mess-Schrank als Prototyp realisiert, in dem parallel GEP und Sulfidgehalt der Flüssigkeit quasi-kontinuierlich gemessen werden und so für weitere nachgeordnete Dosierregelungen zur Verfügung steht. Mit einem solchen Mess-Schrank kann man die online-Dosierregelung anhand der quasi-kontinuierlichen Messung des Sulfid- und des GEP-Gehaltes (Frechen, 2007) erreichen.

Als eine mögliche Alternative auf dem Gebiet der Geruchsmessung stellt sich die sogenannte „Elektronische Nase“ dar, wobei man mit Hilfe mehrere Einzel-Sensoren, die sich im Gerät befinden, Informationen über qualitative Zusammensetzung des Gasgemisches bekommen kann (Frechen, 2007).

Die *Immissionsmessung* von Gerüchen verlangt auf Grund der niedrigeren Konzentration der Geruchsstoffe keine Verdünnung des Messgases; dabei werden folgende Parameter ermittelt:

Geruchszeitanteil (Rasterbegehung)

Reichweite(Fahnenbegehungen)

Belästigungserhebung

Diese letzte Methode wurde im Ort Illmitz beim AWW Seewinkel durchgeführt.

Längere Zeit, beklagten sich die Bewohner einer Straße des Dorfes wegen Geruch, der dem Kanal zugeschrieben wurde. Eine Befragung der Betroffenen ergab keine eindeutige Aussage über die Herkunft des Geruchs. Elektrochemische H<sub>2</sub>S-Messgeräte wurden zwar an drei Stellen installiert, aber lieferten keine gültigen Werte wegen der zu geringen Empfindlichkeit (Messbereich von 0 bis 200 ppm H<sub>2</sub>S<sub>g</sub>), wobei die Geruchsschwelle für H<sub>2</sub>S zwischen 0,001 und 0,02 ppm liegt. Nach weiteren Untersuchungen (z.B. Suche nach möglichen Undichtigkeiten in der Kanalisation), wurde festgestellt, dass der Geruch durch technische Mängel in den Hausinstallationen (ausgetrocknete Siphone) und nicht von der öffentlichen Kanalisation stammte.

### 3.5.2.1. Molekularbiologische Untersuchungen (Sielhaut)

Aufgrund der verschiedenen Jahreszeiten war die Schwefelwasserstoffproduktion unterschiedlich intensiv und daher war jedes Mal eine andere mikrobiologische Zusammensetzung zu erwarten. Um diese Hypothese zu überprüfen wurden im Winter, im Frühjahr und im Sommer Proben der Sielhaut genommen und molekularbiologisch untersucht.



**Abbildung 83:** Sielhautentnahme für molekularbiologische Untersuchungen

Probenmaterial für molekularbiologische Untersuchungen wurde in sterile Gefäße gefüllt, anschließend bei 4°C aufbewahrt, ins Labor transportiert und dort bei -20°C konserviert.

Aus allen Proben konnte erfolgreich DNA isoliert werden. Ergebnisse wurden auf einem 1%-igen Agarose Gel verifiziert.

#### Polymerase Chain Reaction (PCR) Analysen für SRP-Phylochip:

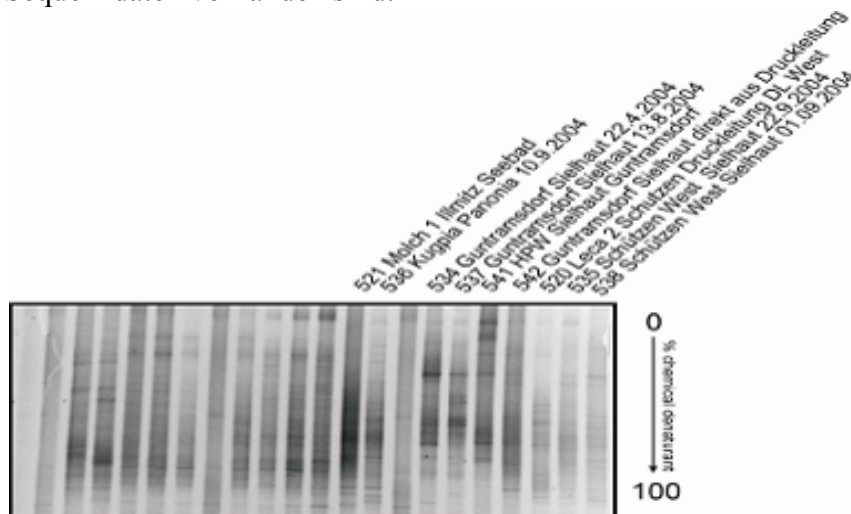
Drei Proben (534, 538 und 537) gaben für beide Primerkombinationen (616V und 630r bzw. 616V und 1492r) ein positives Produkt in ausreichender Konzentration (>700 ng). Die Ergebnisse wurden mittels Agarose Gelelektrophorese verifiziert.

**Tabelle 25:** Sielhautprobe für die molekularbiologische Analyse

Nr.	Sielhaut Probe	Datum
520	Sammler West RHV-NSW (Leca 2)	11.08.2003
521	Illmitz Seebad AWW Seewinkel (Molch 1)	14.07.2003
534	HPW Guntramsdorf	22.04.2004
535	Sammler West RHV-NSW	22.09.2004
536	DL Pannonia AWW Seewinkel	10.09.2004
537	HPW Guntramsdorf	13.08.2004
538	Sammler West RHV-NSW	01.09.2004
542	HPW Guntramsdorf	10.02.2005

Für die Microarray Analyse mit Sulfate Reducing Prokaryots (SRP) Phylochip wurden folgende Proben verwendet: 534, 538 und 537. In allen 3 Proben konnten jedoch mittels SRP-Phylochip (Alex Loy) **keine** SRP detektiert werden.

Interessanterweise war die bakterielle Gemeinschaft von Schützen West (Proben 535 und 538) zu zwei unterschiedlichen Probennahmen identisch. Das Bandenmuster zwischen 534 und 537 ist ähnlich, aber die Intensitäten der Banden variieren. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man sagen, dass entweder die Konzentration an SRP in allen drei Proben (534, 538 und 537) unter der Detektionsgrenze ist oder es befinden sich in diesen 3 Proben unbekannte SRPs für welche bis dato keine Sequenzdaten vorhanden sind.



**Abbildung 84:** Ergebnisse der Denaturing Gradient Gel Electrophoresis Analysen (DGGE) mit Sielhaut von unterschiedlichen Druckleitungen

Um dieses Ergebnis exemplarisch zu verifizieren wurden Primer, welche spezifisch für Synthrophobacter sind, verwendet. Kein Produkt wurde erhalten. Dies bestätigt wiederum die negativen Ergebnisse welche mittels CHIP Analyse erhalten wurden.

## 4. Diskussion und Schlussfolgerungen

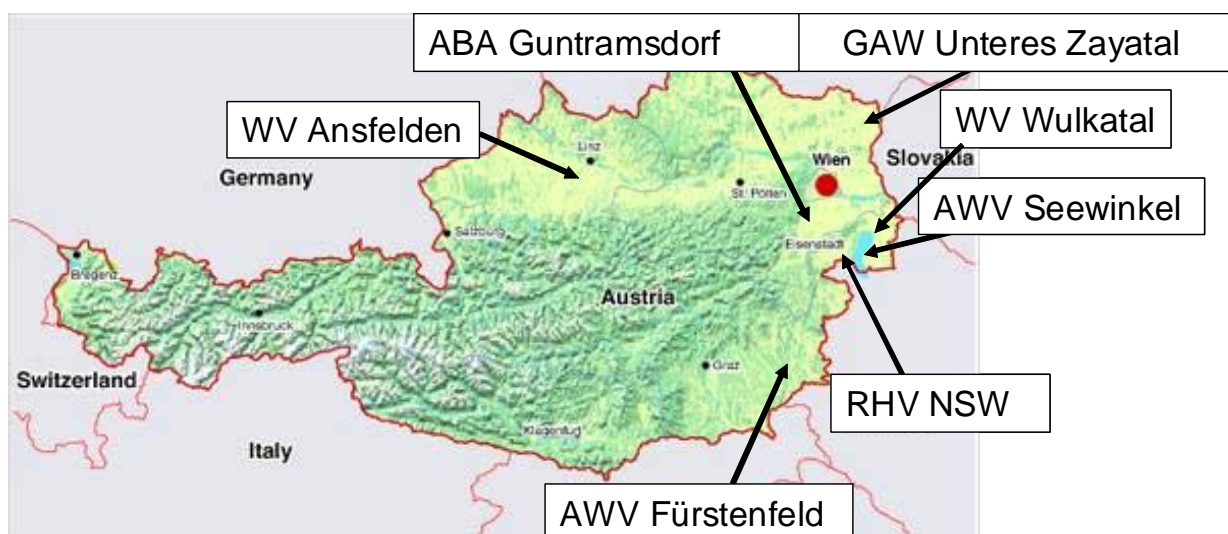
### 4.1. Allgemeines

Unter längeren sauerstofffreien Bedingungen haben alle organisch belasteten Abwässer die Tendenz, anzufaulen und Schwefelwasserstoff zu bilden. Dieser Anfaulvorgang ist umso intensiver, je konzentrierter das Abwasser und je höher die Temperatur des Abwassers ist. Beim Austritt dieses angefaulten Abwassers entweicht der gebildete Schwefelwasserstoff in die Atmosphäre, wodurch es zu intensiver Geruchsbelästigung kommen kann.

Die Geruchsbelästigung kann weitgehend durch Absaugung der Luft und deren Behandlung behoben werden. Der austretende Schwefelwasserstoff löst sich jedoch auch im Kondenswasser, welches an den Schacht- und Kanalwandungen und Kanalabdeckungen haftet. In diesem ungepufferten Wasser kommt es zu einem mikrobiologischen Umsetzungsprozess - der bakteriellen Oxidation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure, die eine extrem starke Korrosionswirkung auf Betonoberflächen ausübt. Diese beschriebenen Umsetzungen finden sowohl in der Kanalisation als auch auf Kläranlagen statt und sind die Ursache für die beobachteten Betonkorrosionen.

Da in Österreich vorwiegend Freispiegelkanäle gebaut wurden und erst in letzter Zeit in zentralen Abwasserreinigungssystemen vermehrt auch Druckleitungen für den Abwassertransport eingesetzt werden, bestehen hinsichtlich der beschriebenen Korrosionsprobleme nur wenig Erfahrungen. Um über dieses wichtige Phänomen und seine Vermeidung mehr Wissen anzusammeln, wurden die gegenständliche Untersuchungen über die Ursachen und Bekämpfung der Bildung von Schwefelwasserstoff in Druckrohrleitungen durchgeführt und wissenschaftlich behandelt.

Die Sulfidbekämpfung wurde anhand einer Literaturrecherche, anhand von Laborversuchen und direkt in österreichischen Kanalanlagen untersucht



**Abbildung 85:** Lage der behandelten Druckleitungen

Die gewonnenen Informationen sind vor allem für die östlichen Bundesländer Österreichs aufgrund der flachen Einzugsgebiete und dem vermehrten Einsatz von Druckleitungen, aber auch generell für diese Art von Abwasserableitungssysteme in Österreich und im weiteren Sinne auch für Europa von großer Wichtigkeit. Abbildung 85 zeigt die regionale Lage der untersuchten Druckleitungen.

Da die Ausbildung einer Sielhaut einen entscheidenden Einfluss auf die beschriebenen biologischen Umsetzungen hat, sind Kenntnisse der Vermeidung einer Sielhautbildung bzw. Methoden zu deren Minimierung äußerst wichtig. Mit Ausnahme des Einsatzes von Chlor, das zur Vermeidung von Schwefelwasserstoff in den USA eingesetzt wird, aber in Europa wegen der AOX - Bildung (Bildung krebserregender organischer Chlorverbindungen) nicht erlaubt ist, liegen nur unzureichende Erfahrungen mit anderen Bekämpfungsmaßnahmen vor. Aus diesem Grund ist eine Forschung auf diesem Gebiet äußerst bedeutsam und war Gegenstand dieser Untersuchungen.

Bei bestehenden Abwasserdruckleitungen konnte der Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit des Abwassers in der Druckleitung nur qualitativ untersucht werden, da unter realen Verhältnissen nur sehr begrenzte Möglichkeiten zur Veränderung dieser Bedingungen gegeben sind. Eine bestehende Druckrohrleitung hat ein gegebenes Volumen. Die Aufenthaltszeit in der Leitung hängt daher vom Abwasseranfall im Einzugsgebiet ab. Weiters muss mit den Temperaturverhältnissen des anfallenden Abwassers gearbeitet werden, da diese nicht verändert werden kann. Sie spielt vor allem bei der Bildung von Schwefelwasserstoff eine entscheidende Rolle.

Mit Ausnahme einer einzigen Druckleitung war unter Winterbedingungen und niedrigen Abwassertemperaturen keine Schwefelwasserstoffbildung festzustellen. Auch war Schwefelwasserstoffbildung im besonders warmen Jahr 2003 deutlich höher als im Jahr 2004, in dem die meisten technischen Untersuchungen durchgeführt wurden. Diese Tatsache führte zu einer gewissen Verzögerung der Versuche, da Anfang 2004 aufgrund von ungünstigen Witterungsverhältnissen bis zur Jahresmitte so niedrige Abwassertemperaturen vorherrschten, dass die Schwefelwasserstoffbildung für eine Durchführung der technischen Versuche nicht ausreichend war. Eine Ausnahme bildete hier die Druckleitung der Autobahnraststation Guntramsdorf zur Kläranlage Guntramsdorf, da hier wegen der hohen Abwasserausgangstemperatur zusammen mit den relativ hohen Konzentrationen nahezu ganzjährig optimale Verhältnisse zur Sulfatreduktion in der Druckleitung gegeben waren und somit während der gesamten Untersuchungsdauer Versuche durchgeführt werden konnten.

Die Verweilzeiten in den untersuchten Druckleitungen schwankten in einem Bereich von 2 bis 16 Stunden. Darüber hinaus war das Schwefelwasserstoffbildungspotential auch noch von der „Vorgeschichte“ des Abwassers abhängig. Unter Vorgeschichte wird hierbei die Aufenthaltszeit in einer Ortskanalisation mit Freigefälle bzw. allfälliger vorgeschalteter Druckleitungen verstanden. Im konkreten Fall waren bei den Druckleitungen im Einzugsgebiet des RHV Region Neusiedler See - Westufer drei unterschiedliche Abwasserstränge mit unterschiedlichen Bedingungen zu betrachten. Der Abwasserstrang Nord beginnt in Winden und verläuft über Breitenbrunn, Purbach, Donnerskirchen bis zur Kläranlage. Zwischen den einzelnen Ortschaften sind jeweils Druckleitungen angeordnet, die in den einzelnen Orten in Pumpensümpfe ausmünden und dort mit dem Abwasseranfall aus der Ortskanalisation vereinigt

werden, um dann in einer weiteren Druckleitung bis zum Pumpensumpf der nächsten Ortschaft weiter gefördert zu werden. Im Fall des Sammlers Nord sind daher vier Druckleitungen hintereinander geschaltet. Dem zufolge ist das Schwefelwasserstoffbildungspotential durch die Beimpfung in den vorangehenden Druckleitungen höher als im Fall des Sammlers West, der von Oslip ausgehend über Schützen zur Kläranlage verläuft und bei dem nur zwei relativ kurze Druckleitungen hintereinander geschaltet sind. Der Sammler Süd enthält zwar nur drei Druckleitungen, ausgehend von Mörbisch über Rust nach Oggau zur Kläranlage, ist jedoch wegen der größeren Längen der einzelnen Druckleitungen und der etwas höheren Konzentration in seinem Schwefelwasserstoffbildungspotential ähnlich dem Sammler Nord.

## 4.2. Ergebnisse und Beurteilung der untersuchten Behandlungsverfahren

Zur Vermeidung der Sulfidproduktion und zu Bindung des gebildeten Sulfids wurde Chemikalien am Beginn von Abwasserdruckleitungen dosiert.

Eine Übersicht der Preise, Eigenschaften und spezifischen Wirkstoffkonzentrationen der eingesetzten chemischen Zusatzmittel zur Schwefelwasserstoffbehandlung in Druckrohrleitungen ist in Tabelle 26 zusammengestellt.

**Tabelle 26:** Preise, Eigenschaften und spezifische Wirkstoffkonzentrationen der eingesetzten Zusatzmittel

Zusatzmittel	Wirkstoff	Preis	Dichte	% an Wirkstoff	kg Wirkstoff/ L Z. Mittel	mol Wirkstoff/ kg Z. Mittel	Wirkstoff Preis
		€/T	kg/L	kg Wirkstoff/ 100 kg Mittel	kg/L	mol/kg	€/mol
<b>Bellair green (FeCl<sub>2</sub>)</b>	Fe <sup>2+</sup>	345	1,400	14	0,196	2,51	0,137
<b>Bellair green plus (FeCl<sub>3</sub>)</b>	Fe <sup>3+</sup>	427	1,420	13,8	0,196	2,47	0,173
<b>Donau klar classic (FeCl<sub>3</sub>)</b>	Fe <sup>3+</sup>	245	1,416	13,8	0,195	2,47	0,099
<b>Anaerite 263 Hi (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)</b>	Fe <sup>3+</sup>	790	1,45	7,39	0,107	1,32	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	790	1,45	24,61	0,357	3,97	
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	790	1,45	32,0	0,464	5,29	0,149
<b>Nutriox (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	240	1,425	33,88	0,483	5,46	0,044

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung der Sulfatreduktion in Druckleitungen ist die Dosierung von Luft und damit die Aufrechterhaltung aerober Bedingungen. Die Dosierung von Luft kann auf verschiedene Weise erfolgen. Im Verlaufe des gegenständlichen Projektes wurden zwei Verfahrensweisen untersucht: die Methode des **pneumatischen Abwassertransportes** (Firma Hoelschertechnik-gorator) und die Methode der **Luftspülung** (System Bühler).

Die Dosierung der Chemikalien von Calciumnitrat bis zu verschiedenen Eisenpräparaten erfolgte grundsätzlich aus einem Vorratstank mit Dosierpumpen, um eine reproduzierbare Menge in den Pumpensumpf der Druckrohrleitung zu leiten. Für eine optimale Einbringung der dosierten Chemikalien in das Abwasser ist eine Durchmischung des Pumpensumpfes empfehlenswert. Eine bessere Durchmischung könnte dann erhalten werden, wenn die Dosierung in einen Schacht des Freispiegelkanals vor dem Pumpensumpf durchgeführt würde. Die Dosierung von Kalk erfolgt in einmaligen Chargen. Um spätere Betriebsschwierigkeiten zu verhindern kann die Dosierung von Kalkhydratpulver nicht direkt in den Pumpensumpf für die Druckrohrleitung erfolgen, da unter Umständen ein Absetzen des zugesetzten Kalkhydrats auftreten könnte. Man benötigt daher für die Dosierung ein Mischaggregat welches das Kalkhydrat in Suspension hält.

#### 4.2.1. Aufwand und Kosten der untersuchten Behandlungsverfahren

##### 4.2.1.1. Allgemeine Betrachtungen unter Verwendung der bestehenden Modelle

Eine Zusammenstellung aller Behandlungsverfahren zeigt Tabelle 27. In dieser sind neben den spezifischen Kosten der Zusatzmittel die beeinflussenden Faktoren für die Investitionskosten und für die Betriebskosten sowie die zusätzlich erforderliche Infrastruktur für den Einsatz der jeweiligen Behandlungsverfahren zusammengestellt

**Tabelle 27:** Beeinflussende Faktoren der untersuchten Behandlungsverfahren

<b>Behandlungsverfahren</b>	<b>Zusatzmittel Preis (2004-2005)</b> Gitterbox/Tankzug	<b>Faktoren für Investitionskosten</b>	<b>Faktoren für Betriebskosten</b>	<b>Erforderliche Infrastruktur</b>
<b>Klassische Molchung</b>	-----	Molchschleuse, Molche	Molche Personal	-----
<b>Leca Molchung</b>	135 €/m <sup>3</sup>	Anschluss an der DL	Kanalwagen Personal	-----
<b>Kalk</b>	97 €/t	Anschluss an der DL	Mischanlage Personal	Stromanschluss
<b>Nutriox</b>	240 €/t	Dosieranlage (Container) unter Sicherheitsvorkehrungen	Containermiete Lieferungskosten	Einhausung/ Einfriedung Stromanschluss
<b>Anaerite 263 Hi</b>	790 €/t    400 €/t	Dosieranlage (Container) unter Sicherheitsvorkehrungen	Containermiete Lieferungskosten	Einhausung/ Einfriedung Stromanschluss
<b>Donau klar classic</b>	245 €/t    145 €/t	Dosieranlage (Container) unter Sicherheitsvorkehrungen	Containermiete Lieferungskosten	Einhausung/ Einfriedung Stromanschluss
<b>Bellaire green</b>	345 €/t    235 €/t			
<b>Bellaire green plus</b>	427 €/t    255 €/t			
<b>Luftpülung (System Bühler)</b>	-----	Kompressor, Windkessel Steuerung, Luftleitung	Strom TÜV	Einhausung Stromanschluss
<b>Pneumatischer Abwassertransport</b>	-----	Kompressor Abwasserdruckbehälter Steuerung	Strom TÜV	Einhausung Stromanschluss
<b>Biofilter</b>		Biofilteranlage	Filtermaterial	Strom- und Wasseranschluss
<b>Dosierung von Rücklaufschlamm</b>		Pumpe Rücklaufschlammleitung	Strom	

Ein wesentlicher Grund für die Durchführung der vorliegenden Untersuchungen war die Erarbeitung von objektiven Grundlagen für die Auswahl der am besten geeigneten Behandlungsverfahren zur Vermeidung der Sulfidbildung. Ein objektiver Vergleich unterschiedlicher Maßnahmen ist nur dann möglich, wenn Untersuchungen mit verschiedenen Chemikalien unter identischen Bedingungen - gleiche technische Anlage und vergleichbare Versuchsbedingungen wie Temperatur und Abwasserqualität vorliegen.

Da für die Beurteilung einer Versuchseinstellung mehrere Wochen benötigt werden, sind selbst bei der Anwendung verschiedener Verfahren in ein und derselben Druckleitung niemals die gleichen Versuchsbedingungen einzuhalten, weil sich auf Grund der verschiedenen Temperatur- und Niederschlagsverhältnisse kaum Perioden mit identischen Bedingungen finden lassen. Unter Berücksichtigung der oben genannten Überlegungen wurden daher unterschiedliche Behandlungsverfahren an verschiedenen Standorten untersucht werden, um eine möglichst breite Information über zu erwartende Betriebsumstände zu erhalten. Durch diese Vorgangsweise kamen die



unterschiedlichen Firmenprodukte bzw. Behandlungsmaßnahmen bei sehr unterschiedlichen Gegebenheiten zum Einsatz, die keinen unmittelbaren Vergleich auf Basis Kosten bzw. Chemikalienverbrauch zulassen. Um nun einen Vergleich der verschiedenen Verfahren zu ermöglichen, wurden folgende Überlegungen angestellt: sowohl die Geruchsbildung als auch die Korrosionsgefahr wird von der Intensität der H<sub>2</sub>S Bildung bestimmt. Dieses Sulfidbildungspotential kann nun für die Beurteilung einer spezifischen Leitung als Maßstab für einen allgemeinen Vergleich herangezogen werden und ist aufgrund der Leitungscharakteristik und der Abwasserqualität und Temperatur theoretisch berechenbar (siehe Kapitel 2.2).

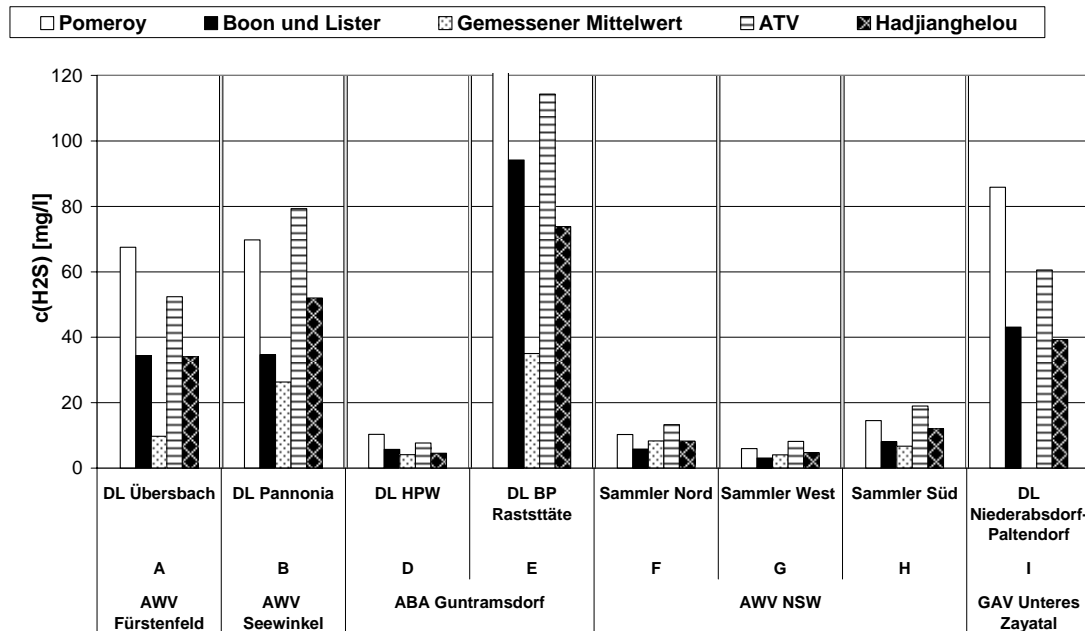
**Tabelle 28:** Zusammenstellung der untersuchten Behandlungsverfahren

Abwasser- verband	Druckleitung (DL)	Symbol	DL Länge	DL Durch- messer	Abwasser Menge	Rt	Behandlungs- verfahren
			m	m	m <sup>3</sup> /d	h	
AWV Fürstenfeld	DL Übersbach	A	4105	0,200	355	8,7	Eisensalze
AWV Seewinkel	DL Pannonia	B	3220	0,150	147	9,9	Eisennitrat, Eisensalz Molchung mit Leca, Kalk
	DL Seebad	C	4100	0,150	240	7,2	Klassische Molchung
ABA Guntramsdorf	DL HPW	D	2370	0,400	2775	2,2	Eisensalz
	DL BP Raststätte	E	1800	0,090	30	8	Druckluft Spülung
RHV NSW	Sammler Nord	F	4560	0,440	3443	4,9	Nitratsalz
	Sammler Süd	G	5034	0,400	2391	6,3	Nitratsalz
	Sammler West	H	1346	0,240	921	1,7	Nitratsalz
GAV Unteres Zayatal	DL Ringelsdorf- Paltendorf	I	3741	0,170	263	4,3	Pneumatische Abwassertransport

Die unterschiedlichen Berechnungsmodelle wurden bei den untersuchten Druckleitungen angesetzt und mit dem experimentellen Sulfidmittelwert bei den entsprechenden Betriebsbedingungen ermittelt. Die Sulfidmittelwerte wurden dabei über einen Zeitraum von mehreren Tagen vor Beginn der Behandlungen in den jeweiligen Druckleitungen bestimmt. Die so ermittelten Werte sind in Abbildung 86 dargestellt.

Die unterschiedlichen Leitungen zeigen deutliche Unterschiede der Sulfidbildungspotentiale auf. Bei Leitungen mit großem Durchmesser (G und H Leitung bei AWV NSW und D Leitung im Guntramsdorf) sind die nach dem Modell gerechneten Werte und die Mittelwerte der Messungen mehr oder weniger im gleichen Bereich. Bei den Druckleitungen mit kleinerem Durchmesser, wie A, B und E sind theoretisch berechneten Werte bis zu drei Mal höher als praktisch ermittelte Mittelwerte. Weiters ist zu bemerken, dass die Berechnungen nach den

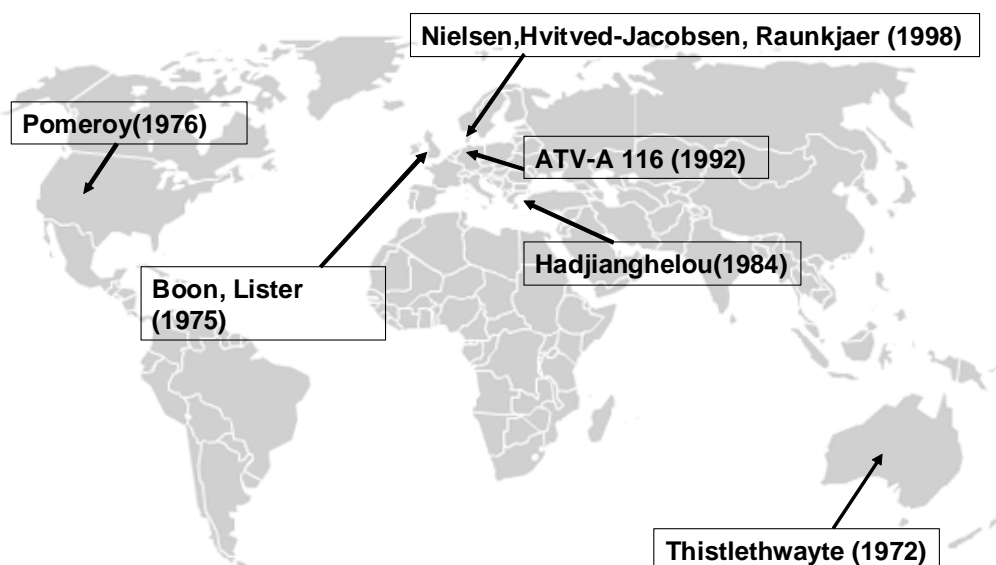
Modellen von Pomeroy und ATV in der Regel immer viel zu hohe Werte ergaben, wobei die experimentell ermittelten Werten den nach Boon und Lister bzw. nach Hadjianghelou berechneten Werten am nächsten kommen.



**Abbildung 86:** Berechnungsvarianten des Sulfidbildungspotentials im Vergleich zu den Mittelwert der gemessenen Sulfidkonzentrationen

Diese großen Abweichungen sind durch die unterschiedlichen Bedingungen unter denen die Modelle entwickelt wurden (Abbildung 87), zu erklären wobei die wichtigsten Bedingungsunterschiede sind:

- Regionale Unterschiede
- Klimatische Unterschiede



**Abbildung 87:** Modelle für Sulfidbildungspotential

#### 4.2.1.2. Entwicklung eines neuen Modellansatzes zur Abschätzung des Sulfidbildungspotentials in Druckleitungen

Bei existierenden Leitungen kann das Sulfidbildungspotential experimentell bestimmt werden; zusätzlich können die Ergebnisse analytischer Messungen mit den Ergebnissen verschiedener existierender Modellansätze zur Berechnung des Sulfidbildungspotentials verglichen werden. Bei neu zu errichtenden Druckleitungen kann das Sulfidbildungspotential nur unter Zuhilfenahme von Modellen abgeschätzt werden.

Auf Basis der von verschiedenen Druckleitungen in Österreich erhobenen Daten

(siehe Kapitel 3.1) wird nachfolgend ein Modell entwickelt, das eine Abschätzung des Sulfidbildungspotentials ermöglichen soll. Der dabei verwendete Modellansatz ist jedoch implizit mit dem zugrunde liegenden Datensatz verbunden; d.h. das Modell ist primär auf Druckleitungen anwendbar, für die vergleichbare Randbedingungen gelten, wie jene, die zur Modellerstellung verwendet wurden.

##### 4.2.1.2.1. *Vorgangsweise*

Von den ausgewählten Druckleitungen waren folgende Daten bekannt bzw. wurden im Zuge von Feldversuchen ermittelt:

D	Druckleitung Durchmesser
L	Druckleitung Länge
Q	Abwasser Menge
T	Abwasser Temperatur
t	Abwasser Fließzeit in der Druckleitung
CSB	CSB-Konzentration des Abwassers
$\Delta S$	Sulfidkonzentration am Ende der Druckleitung

**Tabelle 29:** Daten der Druckleitungen, die für der Modellentwicklung für Sulfidbildungspotential verwendet wurden

Druckleitung (DL)	DL Länge	DL Durchmesser	Abwasser Menge	CSB	Temperatur	Fließzeit	Sulfidkonz. $\Delta S$
	m	m	m <sup>3</sup> /d	mg/L	°C	h	mg/L
RHV NSW DL Donnerskirchen	4560	0,443	2306-11448	60-690	14,2-19,1	1,5-7,3	0,1-17,0
AWV Seewinkel DL Pannonia	3220	0,150	106-191	222-1090	16,0-19,5	7,1-12,7	9,3-44,5
AWV Seewinkel DL Illmitz	4380	0,275	142-205	71-101	15,0-18,0	6,6-9,5	0,1-3,5
ARA Fürstenfeld DL Übersbach	4150	0,200	297-394	410-917	12,2-16,8	7,8-10,3	0,7-11,7
ABA Guntramsdorf BP Raststätte	1800	0,090	29-33	890-1530	9,4-15,1	8,3-9,5	5,6-43,9

Alle genannten Größen stehen in einem kausalen Zusammenhang mit dem Sulfidbildungspotential. Der Durchmesser  $D$  und die Länge  $L$  definieren die aktive Oberfläche in der Druckleitung. Die Temperatur  $T$  und die CSB-Konzentration im Abwasser sind wichtige Randbedingungen für die Aktivität der Schwefelreduzierende Bakterien.

Die Fließzeit  $t$  bestimmt die Kontaktzeit der Sulfidbakterien mit dem Abwasser und ist gleichzeitig ein Maß für die pro Zeiteinheit transportierte Abwassermenge  $Q$  bei bekannten Dimensionen der Druckleitung ( $D, L$ ).

Zur Bestimmung des Einflusses der oben genannten Größen auf das Sulfidbildungspotential wurde eine Methode der multivariaten Statistik verwendet – PLS (Partial Least Square, Wold (1985)).

Das PLS-Regressionsverfahren gehört zur Familie der NILES-Algorithm (Nonlinear Iterative Least Squares); es ermöglicht die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung einer Zielgröße (hier:  $H_2S$ ) basierend auf Linearkombinationen der Messgrößen (hier:  $L, D, t$  etc.). Die Linearkombinationen der Messgrößen werden als „latente Variable“ bezeichnet. Der PLS-Algorithmus verwendet intern diese latente Variable statt der eigentlichen Messgrößen. Die latente Variablen sind nicht direkt messbar (z.B.  $a*L + b*D + c*CSB$ ).

Anders ausgedrückt ermöglicht das PLS-Verfahren die Identifizierung kausaler Zusammenhänge zwischen nicht direkt messbaren Größen und einer oder mehrerer Zielgrößen; dabei kann die Anzahl der Beobachtungen der Zielgröße auch deutlich kleiner sein als die Anzahl der Messgrößen.

Das Verfahren stellt eine Methode dar, um aus umfangreichen Datensätzen Ursachen-Wirkungsbeziehungen und die dafür maßgebenden Messgrößen zu gewinnen. Gleichzeitig ergibt sich eine Reduktion der Komplexität des Beschreibungsmodells, da nur ausgewählte (statt alle) Messgrößen in den latenten Variablen berücksichtigt werden.

Das Verfahren beinhaltet eine sogenannte Kreuzvalidierung; dabei wird der Trainingsdatensatz wiederholt unterteilt und jeweils für ein Subset („partial“) ein Modell ermittelt, das anhand der verbleibenden Trainingsdatensätze validiert wird. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt um das optimale Modell zu gewinnen.

Das PLS-Verfahren wurde ursprünglich in Fachgebieten (z.B. Sozialwissenschaften) verwendet, in denen die Beschreibung von Ursache-Wirkungsbeziehungen nicht auf naturwissenschaftliche Zusammenhänge aufgebaut werden kann, sondern das Erfordernis besteht, aus einem komplexen Satz verschiedenster Beobachtungen Kausalzusammenhänge abzuleiten bzw. aus dem Vergleich verschiedener Datensätze die maßgeblichen Faktoren für unterschiedliche Ursache-Wirkungsbeziehungen zu identifizieren. Als Beispiel hierfür kann eine Untersuchung angegeben werden, bei der Zusammenhänge zwischen statistischen Merkmalen der Bevölkerung (Geburtenrate, Lebenserwartung, Akademikeranteil etc.) von 25 europäischen Ländern analysiert wurden (Kavšek, 2002).

Bei der Anwendung des PLS-Verfahrens hier stand nicht die Reduktion des Datensatzes sondern die Ermittlung der Gewichte („loads“) der latenten Variablen im Vordergrund. Es werden jedoch verschiedene Modellansätze verglichen, die von einem unterschiedlichen

Kenntnisstand über das zu beschreibende System (Sulfidbildungspotential einer Druckleitung) ausgehen.

Mittels des PLS-Verfahrens konnte folgendes Modell für das Sulfidbildungspotential gewonnen werden:

$$\Delta S = 2,4 * T + 0,017 * CSB + 1,22 * t - 0,0038 * D - 28,72 \quad (65)$$

mit:

$\Delta S$  Sulfidkonzentration am Ende der Druckleitung [mg/L]

T Abwassertemperatur [°C]

CSB Chemischer Sauerstoffbedarf [mg/L]

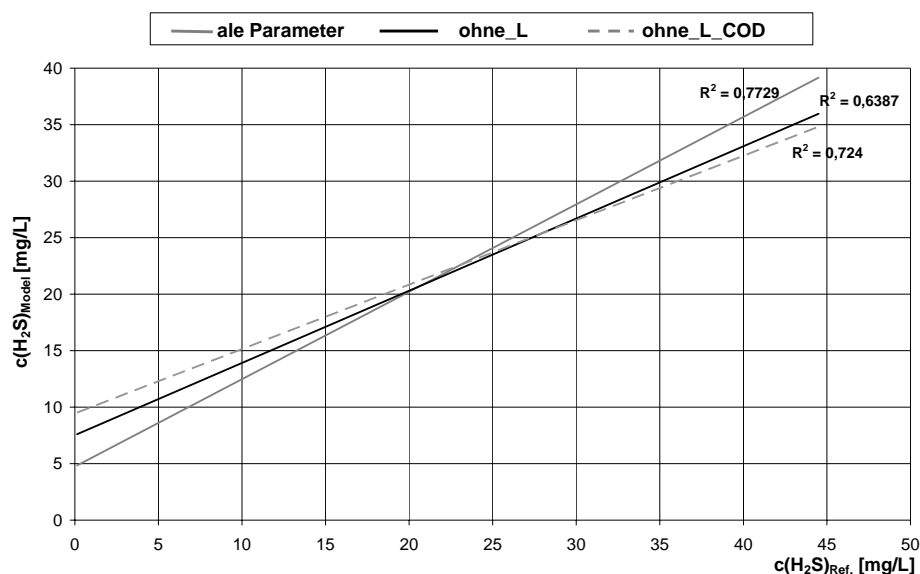
t Mittlere Aufenthaltszeit in der Druckleitung [h]

D Durchmesser der Druckleitung [mm]

#### 4.2.1.2.2. Ergebnisse

Abbildung 88 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen Sulfidbildungspotential nach erstellten Modell (65), wobei zu sehen ist dass die Genauigkeit von Parameterzahl die für der Berechnung berücksichtigt wurden abhängig ist.

In sind die Ergebnis verschiedener PLS-Modelle dargestellt, unter der Annahme, dass nicht immer alle Messgröße entsprechend Gleichung 65 vorhanden sind. Es zeigt sich, dass mit abnehmender Information über die zu errichtende Druckleitungen nur eine geringe Modellqualität erreichen könnte.

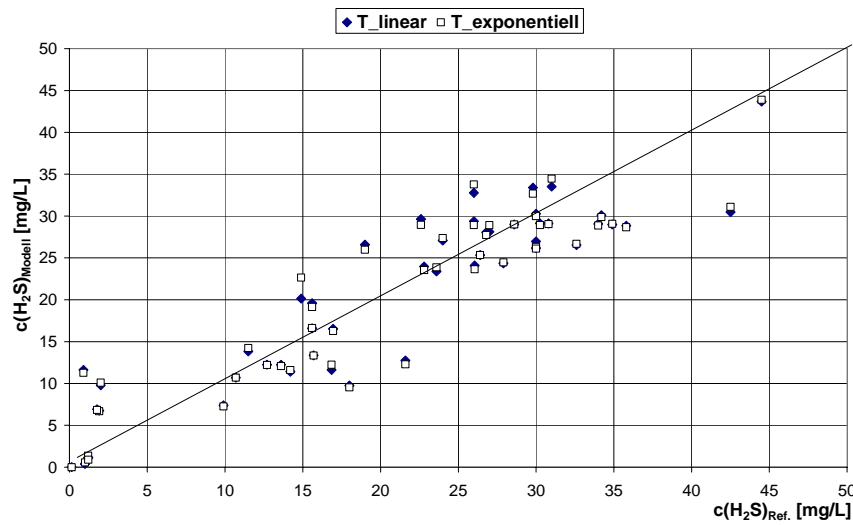


**Abbildung 88:** Einfluss verschiedene Parameter auf Sulfidbildungspotential in Druckleitungen

Bei Betrachtung eines einzelnen Prozesses durch eine Bakteriengruppe müsste die maximale Umsatzrate einen exponentiellen Temperatureinfluss aufweisen.

Die Sulfidproduktion ist jedoch das Ergebnis des Zusammenwirkens verschiedener Prozesse und Umgebungsfaktoren (Löslichkeit von Sauerstoff, Sauerstoff- und Nitratkonzentration im

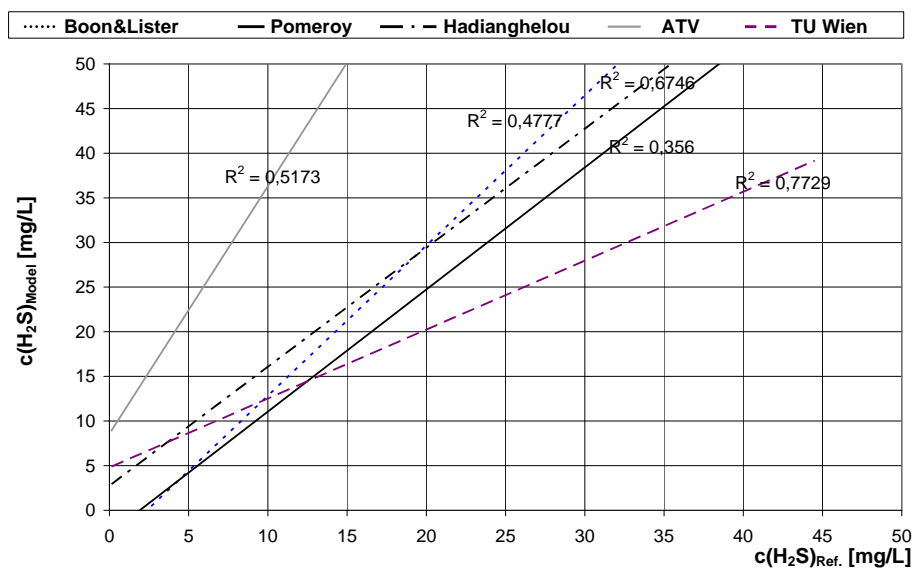
Abwasser, Konkurrenz verschiedener Mikroorganismen und die organischen Inhaltsstoffe, Diffusion der verschiedenen Stoffe in der Sielhaut, etc.).



**Abbildung 89:** Lineare und exponentielle Betrachtung des Temperatureinflusses auf die Sulfidbildung

Diese Prozesse verlaufen in einer Druckleitung räumlich und zeitlich variabel und weisen verschiedene Temperaturabhängigkeiten auf. Anhand der vorliegenden Daten wurde untersucht, inwieweit sich die die Form der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit (linear oder exponentiell) die Modellgüte beeinflusst. Diese Analyse ergibt einen geringen Unterschied zwischen einer linearen und einer exponentiellen Betrachtung des Temperatureinflusses (Abbildung 89).

Abbildung 90 zeigt den Vergleich der Ergebnisse des hier entwickelten Modells (TU Wien) mit den Ergebnissen der Anwendung von anderen, aus der Literatur bekannten, Modellen auf den gleichen Datensatz.



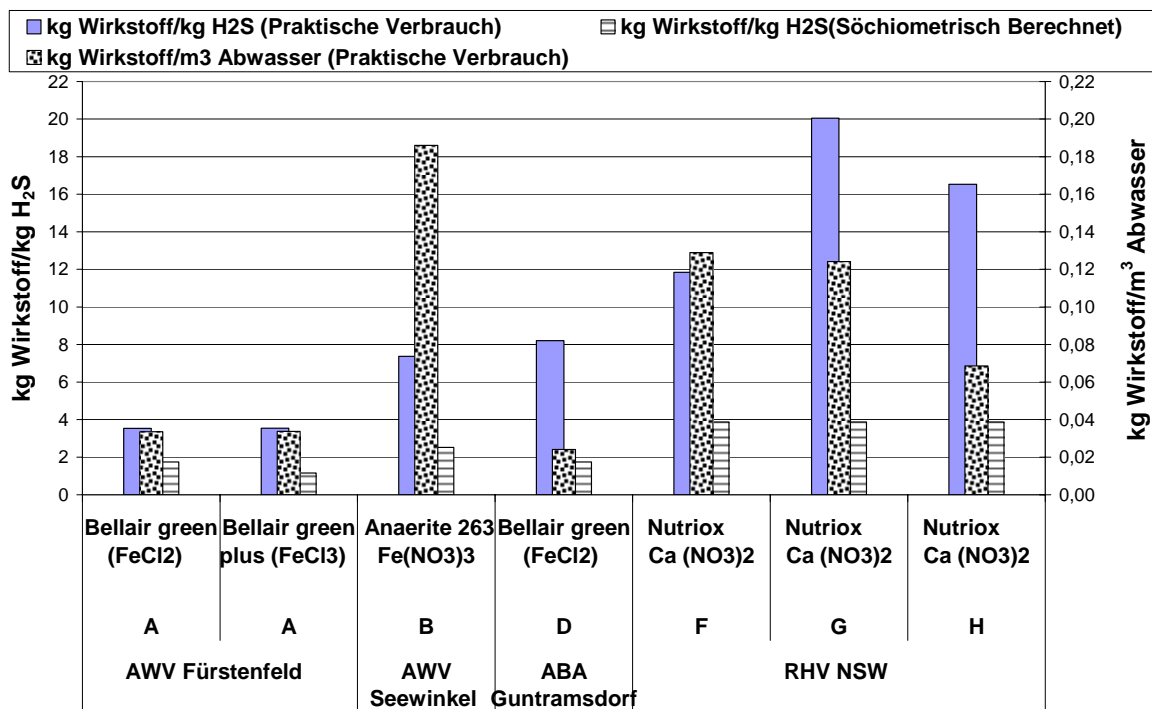
**Abbildung 90:** Vergleich der Ergebnisse verschiedener Modelle zur Berechnung des Sulfidbildungspotentials unter Verwendung des Datensatzes aus der Tabelle 29

Für das TU Wien-Modell ergibt sich der höchste Wert des Regressionskoeffizienten; im Bereich unterhalb von  $c(\text{H}_2\text{S}) = 10 \text{ mg/L}$  zeigen alle Modelle nennenswerte Abweichungen von den Referenzwerten.

Die ermittelte bzw. berechnete Sulfidmenge bietet die beste Basis für die Berechnung eines theoretischen Chemikalienverbrauches. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass je nach eingesetzten Chemikalien Nebenreaktionen ablaufen, die ebenfalls einen Chemikalienverbrauch verursachen. Beispielhaft dafür sind folgende Nebenreaktionen:

- die Bildung von Eisenphosphat beim Einsatz von Eisensalzen
- der anoxische Nitratverbrauch für den Abbau von leicht abbaubare Kohlenstoffverbindungen

In Abbildung 91 sind die aufgrund der stöchiometrischen Zusammenhänge ermittelten theoretischen Wirkstoffverbräuche den in der Praxis erfolgten spezifischen Zugabemengen (basierend auf Tagesfrachten) gegenübergestellt.



**Abbildung 91:** Theoretische Wirkstoffverbräuche und in der Praxis erfolgte spezifische Zugabemengen (basierend auf Tagesfrachten)

Der praktische Verbrauch liegt bei unterschiedlichen Leitungen und unterschiedlichen Chemikalien um den Faktor 2 bis 5 über den theoretischen Werten, was einerseits durch die erwähnten Nebenreaktionen und andererseits durch eine mögliche Überdosierung verursacht worden sein kann.

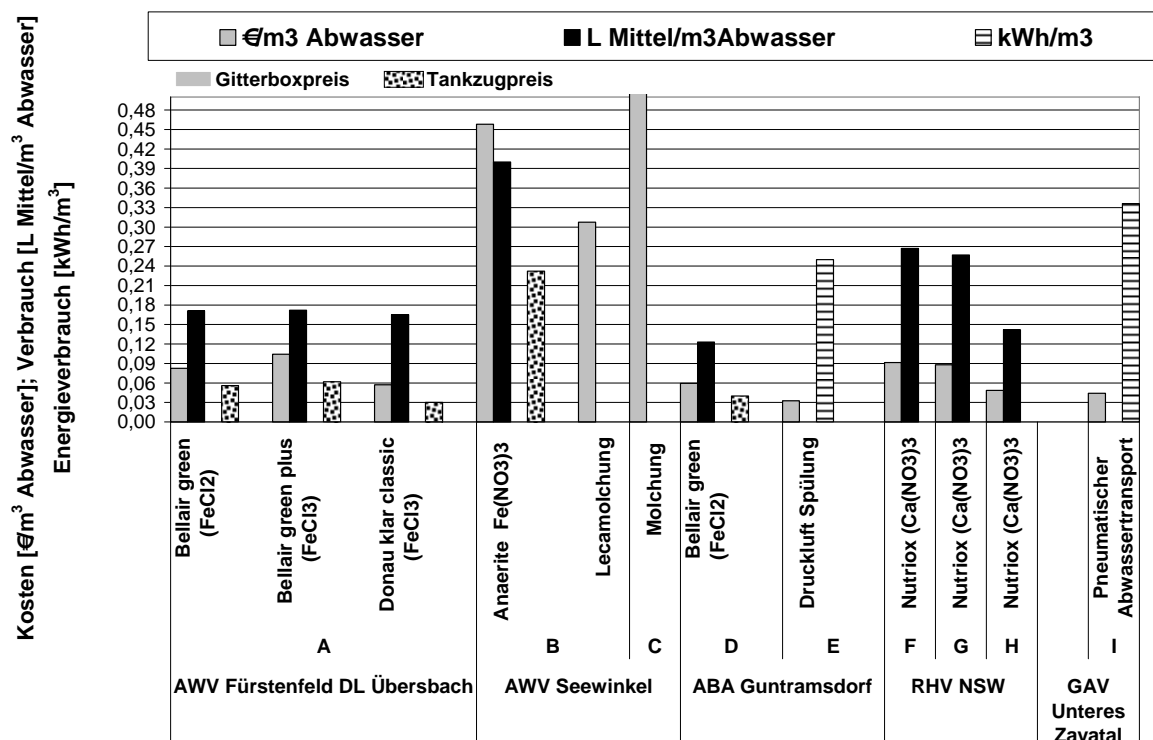
Welchen Einfluss die Nebenreaktionen auf Anwendung von Chemikalien haben, sieht man am besten am Beispiel von Druckleitungen bei der RHV NSW, wo Nitrat als Wirkstoff zum Einsatz kam. Es ist zu sehen, dass bei allen drei Sammlern, der praktische Verbrauch von Nitrat viel höher als der theoretisch berechnete Bedarf war. Weiters ist zu bemerken, dass das Verhältnis zwischen praktischem Verbrauch und theoretisch berechnetem Bedarf für die Sulfid

Bekämpfung viel höher im Sammler F als im Sammler H war. Der Leitungsdurchmesser beim Sammler F ist am größten und damit hat er die niedrigste spezifische Biofilm-Oberfläche was in niedrigen Nitrat Verbrauch resultiert. Im Gegensatz dazu hat die Leitung H den kleinsten Durchmesser und damit auch die höchste spezifische Oberfläche. Durch die Probleme die mit der Dosiereinrichtung aufgetreten sind ist es möglich den höchsten Verbrauch vom Nitrat beim Sammler G zu erklären.

#### 4.2.1.3. Kostenvergleich verschiedener Methoden zur Sulfid Bekämpfung

Ein für die Praxis relevanter Dosierwert ist die erforderliche Dosiermenge in Liter Chemikalien pro  $\text{m}^3$  Abwasser, die über die spezifischen Daten der Produkte in kg Wirkstoff pro  $\text{m}^3$  Abwasser umgerechnet werden können. In

Abbildung 92 ist der tatsächliche Verbrauch graphisch dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Leitung von der Feriensiedlung Pannonia mit dem höchsten Sulfidbildungspotential auch den höchsten spezifischen Chemikalienverbrauch aufweist. Andererseits sind die Verbrauchswerte beim RHV NSW der Leitungslänge direkt proportional. Der kurze Sammler West hat nur den halben spezifischen Wirkstoffverbrauch wie die beiden etwa gleich langen Sammler Süd und Nord. Dieses Diagramm zeigt deutlich, dass ein Vergleich unterschiedlicher Dosiermittel in verschiedenen Druckleitungssystemen zu falschen Aussagen führt, sofern nicht die für die Leitung spezifischen Parameter in die Betrachtung eingeschlossen wurden.



**Abbildung 92:** Kostenvergleich einzelner Verfahren (Projekt KUGPIA)

Basis für diese Überlegungen stellen die Kosten der Behandlungsmaßnahmen bzw. die Aufwendungen für die Chemikaliendosierung bezogen auf  $1 \text{ m}^3$  gefördertes Abwasser dar. Im Diagramm sind neben den Kosten für die flüssigen Chemikalien auch die erforderlichen



Dosiermengen bzw. der Energiebedarf pro m<sup>3</sup> Abwasser angegeben. Die Berechnung der Stromkosten basiert auf einem Strompreis von 0,13 €/kWh (GAV Unteres Zayatal).

Beginnend mit der Dosierung von Calciumnitrat (Nutriox) bei RHV NSW, erkennt man, dass die drei Sammler mit unterschiedlichen Längen auch einen unterschiedlichen Chemikalienbedarf und unterschiedliche Chemikalienkosten aufweisen. Für den vergleichsweise kurzen Sammler West waren die erforderliche spezifische Dosiermenge und damit auch die spezifische Dosierkosten am niedrigsten. Zwischen Sammler Süd und Nord bestehen wegen der geringeren Unterschiede in der Länge kaum Differenzen in Dosiermenge bzw. Kosten. Aus diesen Gründen können auch keine absoluten Kosten für die Abwasserbehandlung in Druckleitungen angegeben werden, da die individuelle Situation, die Länge und der Durchmesser der Druckleitung, die Temperatur und die Eigenschaften des Abwassers für den Chemikalienbedarf ausschlaggebend sind.

Die Dosierung von Eisenchlorid erfolgte beim AWW Fürstenfeld und in Guntramsdorf. Die für die H<sub>2</sub>S Bekämpfung speziell entwickelten Produkte Bellair green und Bellair green plus zeigten keine bessere Wirkung als das für die Phosphorfällung eingesetzte Produkt Donau klar classic, das wesentlich billiger war. Demzufolge sind die Kosten mit Donau klar classic die niedrigsten, während die Kosten für die Bellair Produkte in der gleichen Größenordnung wie für die Nutrioxdosierung liegen. Die Behandlungskosten mit Bellair green in Guntramsdorf liegen zwischen den Kosten für Donau klar classic und Bellair green in Fürstenfeld. Dies beruht auf der niedrigeren Temperatur, der kürzeren Aufenthaltszeit und der Förderung von Mischwasser statt Abwasser aus einem Trennsystem.

Beim AWW Seewinkel wurde Eisennitrat (Anaerite 263 Hi) eingesetzt. Die höheren Chemikalienkosten und das höhere Sulfidbildungspotential in der Druckleitung waren hauptsächlich für die erhöhten Behandlungskosten mit Anaerite gegenüber anderen Chemikalien verantwortlich. Anaerite enthält ca. 1,3 mol Eisen und ca. 4 mol Nitrat als wirksame Substanzen zur Verminderung der Sulfidbildung in einem Kilogramm Mittel. Vergleichsweise sind in einem Kilogramm Nutriox ca. 5,5 mol Nitrat pro Kilogramm Mittel bei spezifischen Kosten von weniger als einem Drittel enthalten. Darin ist der große Unterschied in den Behandlungskosten begründet. Als zusätzlicher Faktor kommt im Falle der Druckleitung von der Feriensiedlung Pannonia zur Kläranlage des AWW Seewinkel noch der geringe Leitungsdurchmesser zum Tragen.

Um die Kosten für die Molchung auf eine vergleichbare Basis zu bringen, wurde die ohne H<sub>2</sub>S-Bildung geförderte Abwassermenge (ca. 7 Tage) für die Berechnung der Kosten zu Grunde gelegt. Dabei ergaben sich besonders für die klassische Molchung sehr hohe Kosten von ca. 6,2 € pro m<sup>3</sup> Abwasser. Auch für die wesentlich billigere Lecamolchung sind die Kosten vergleichsweise noch beim Dreifachen der Behandlung mit Chemikalien und nur dann vertretbar, wenn nach einer Lecamolchung über einen längeren Zeitraum mit einem entsprechend geringeren Chemikalieneinsatz gearbeitet werden kann.

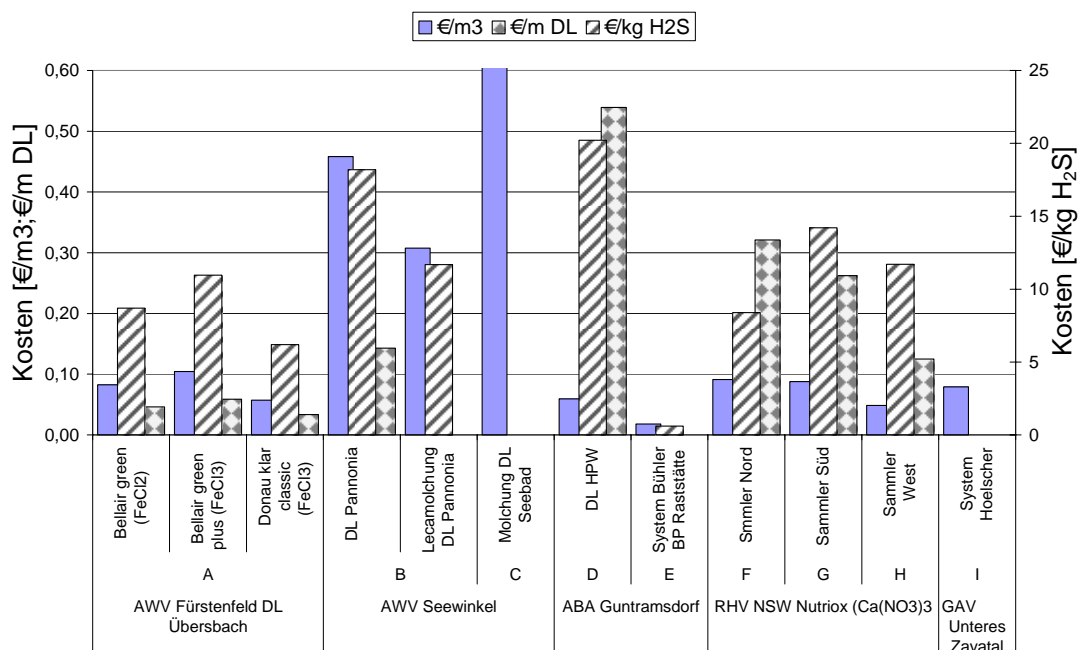
Für die Berechnung der Dosierkosten für Kalk können dieselben Überlegungen zur Kostenermittlung wie bei der Molchung angesetzt werden, da es sich auch hier um eine wiederholte Einzelmaßnahme handelt, die für ca. 4-5 Tage nachwirkt.

Für die Verfahren mit Lufteinsatz kommen hauptsächlich die Energiekosten für die Kostenermittlung zum Ansatz. Beim Sammler Ringelsdorf-Niederabsdorf bei dem die Druckluft sowohl für die Vermeidung der Sulfidbildung als auch für den Abwassertransport eingesetzt wird, liegen die Energiekosten in einem vergleichbaren Bereich mit dem der Chemikaliendosierungen (Nitrat und Eisen) und sind im Wesentlichen nur von den spezifischen Stromkosten beeinflusst. Es muss jedoch bedacht werden, dass im Falle dieser pneumatischen Förderung wesentlich höhere Investitionskosten für die Errichtung der Anlagen anfallen.

Beim System Bühler ist die Ausführung der Druckleitung und der Pumpe konventionell und nur die Druckluftanlage als Zusatzinvestition für die Luftspülung erforderlich. Hinsichtlich der Energiekosten fallen die Pumpkosten für die Förderung des Abwassers und zusätzlich die Energiekosten für die Herstellung der Druckluft an. Wie aus der

Abbildung 92 zu erkennen ist, sind die Kosten bei der Luftspülung deutlich niedriger als im Falle der Druckluftförderung. Es sind in dieser Darstellung jedoch die Energiekosten für die Abwasserpumpen nicht enthalten (durch den Einsatz der Spülluft werden die Energiekosten für die Abwasserpumpen verringert; dies ist ein zusätzlicher Effekt zu den weiter oben schon erwähnten Einsparungen durch die Entfernung der Sielhaut mit dem Luftspülverfahren).

Da in den Abwasserdruckleitungen in Abhängigkeit von Temperatur Abwasserzusammensetzung und Leitungsgeometrie ein unterschiedliches Sulfidbildungspotential vorherrscht, kommt es bei einem Kostenvergleich, der nur auf der Abwassermenge basiert zu fehlerhaften Beurteilungen. Nachdem alle Behandlungsverfahren darauf abgestellt sind Schwefelwasserstoff zu vermeiden, ist der richtige Basiswert für die Kostenbetrachtung das Sulfidbildungspotential. Dieses Sulfidbildungspotential hängt aufgrund der im Forschungsprojekt gemachten Erfahrungen hauptsächlich von der Abwasserkonzentration und der Temperatur des Abwassers ab.



**Abbildung 93:** Preise der Sulfidbehandlungen bezogen auf die Sulfidbildung bzw. Länge der Leitung (Projektpreise)

Die höchsten Sulfidkonzentrationen wurden in der Druckleitung Pannonia sowie in der Druckleitung BP Raststätte beobachtet. Die wesentlichen Faktoren in diesen Druckleitungen waren die hohen Abwasserkonzentrationen und Temperaturen. Dazu kommt noch der geringe Leitungsdurchmesser wegen des geringen Abwasseranfalls. Beide Leitungen waren mit 2 bis 3 km relativ kurz. Das heißt, ein Bezug Sulfidbildung zu **Leitungslänge** konnte nicht gefunden werden. Demzufolge erscheint auch ein auf die Leitungslänge bezogener Vergleichswert nicht sinnvoll. Als repräsentativer Bezugswert sollte viel mehr die auf die potenzielle Sulfidbildung bezogenen Behandlungskosten gewählt werden. In Abbildung 93 sind die Kostenrelationen dieser beiden Betrachtungsweisen dargestellt.

Insbesondere für die Druckleitung Pannonia erkennt man, dass die Kosten auf Basis  $\text{m}^3$  Abwasser im Vergleich zu RHV NSW oder Fürstenfeld stark überhöht sind (

Abbildung 92). Betrachtet man jedoch die Kosten auf Basis €/kg Sulfid, so tritt nahezu eine Umkehrung der Verhältnisse ein (Abbildung 93). Bei der Druckleitung Pannonia sind bei dieser Betrachtungsweise die Kosten nur um den Faktor 1,3 bis 2 höher als bei den anderen Behandlungsverfahren.

Bei existierenden Leitungen kann das Sulfidpotential experimentell ermittelt werden und sollte zur Absicherung mit den verschiedenen Modellansätzen nachgerechnet werden. Bei neu zu errichtenden Druckleitungen muss aufgrund der beeinflussenden Faktoren (Abwasserkonzentration etc.) das Sulfidbildungspotential berechnet werden und als Basis für die Entscheidung der entsprechenden Verfahrenswahl dienen.

Einen weiteren Faktor für die Kosten stellten die verwendeten Mengen dar. Werden die Chemikalien in kleinen Mengen ( $<5 \text{ m}^3/\text{a}$ ) benötigt, so empfiehlt sich die Anlieferung in der Gitterbox ohne Investitionskosten für die Lagerung. Bei höherem Verbrauch ( $15 \text{ m}^3/\text{a}$ ) sollte die Anlieferung jedenfalls mit Tankzug erfolgen, da hierbei die Chemikalienkosten um mindestens ein Drittel geringer sind. Im gegenständlichen Projekt wurden die Chemikalien in allen Fällen als Gitterboxen geliefert. Die Chemikalienkosten waren jedoch nicht einheitlich als Gitterboxpreis verrechnet (was sich aus dem Vergleich mit anderen Projekten gezeigt hat).

Eine Übersicht der an den einzelnen Versuchstandorten eingesetzten Zusatzmittel hinsichtlich Einsatzmenge und Behandlungskosten über den gesamten jeweiligen Behandlungsabschnitt ist in Tabelle 30 zusammengestellt.

Die in der Tabelle 30 angeführten spezifischen Behandlungskosten ( $\text{€/m}^3$  Abwasser) beinhalten auch Perioden in denen mit suboptimalen Konzentrationen der Zusatzmittel gearbeitet wurde und die Entfernung des Schwefelwasserstoffs teilweise nur unvollständig erfolgte.

In Tabelle 31 sind die Kosten aller erfolgreich eingesetzten Behandlungsverfahren unter optimierten Bedingungen mit weitgehender Entfernung von Schwefelwasserstoff dargestellt. Für die Kostenermittlung wurde dabei eine Woche unter diesen optimalen Betriebsbedingungen und die dabei maßgeblichen Chemikalien/Behandlungskosten herangezogen. Zusätzlich sind zum Vergleich die Kosten für die Molchungen und für die beiden Druckluftverfahren mit aufgenommen.

**Tabelle 30:** Übersicht der an der einzelnen Versuchstandorten in Hinblick auf die Sulfidproduktion und daraus resultierender Chemikalieneinsatz und dessen Kosten

Ort	Zusatzmittel	Abwassermenge (Mittelwert)	Mittelwert der gemessenen Sulfidkonz.	Fracht Sulfid Mittelwerte	Teoretisch stöchiometr. Verbrauch	Dosierung	Zusatzmittel Verbrauch	Praktischer Verbrauch	Preis der Behandlung
		m <sup>3</sup> /d	mg/L	kg/d	kg Wirkstoff/ kg H <sub>2</sub> S	L/d	L Mittel/ m <sup>3</sup> Abwasser	kg Wirkstoff / kg H <sub>2</sub> S	€/m <sup>3</sup> Abwasser
AWV Fürstenfeld DL Übersbach	Bellair green (FeCl <sub>2</sub> )	354	9,7	3,46	1,75	56	0,158	3,13 - 4,03	0,076
	Bellair green plus (FeCl <sub>3</sub> )	354	9,7	3,46	1,163	57	0,161	3,45 - 3,68	0,098
	Donau klar classic (FeCl <sub>3</sub> )	354	9,7	3,46	1,163	57	0,161	2,99 - 4,13	0,056
AWV Seewinkel DL Pannonia	Anaerite 263 Hi (Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	137	26,3	3,63	2,52	48,8 - 65,2	0,354 - 0,474	6,18 - 8,20	0,406 - 0,543
ABA Guntramsdorf HPW	Bellair green (FeCl <sub>2</sub> )	3224	4,1	13,22	1,75	378	0,117	8,11 - 9,37	0,057
RHV NSW									
Sammler Nord	Nutriox (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	3443	8,3	28,65	3,88	380 - 661	0,110-0,192	7,85 - 12,89	0,038 - 0,066
Sammler Süd	Nutriox (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	2391	6,7	16,12	3,88	366 - 680	0,153-0,284	11,33 - 33,80	0,052 - 0,097
Sammler West	Nutriox (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	921	4,0	3,75	3,88	66 - 94	0,072-0,102	6,67 - 20,48	0,024 - 0,035

**Tabelle 31:** Übersicht der an den einzelnen Versuchstandorten eingesetzten Zusatzmittel hinsichtlich Einsatzmenge und Behandlungskosten (Woche mit optimalem Betrieb)

Ort	Sammler	Produkt	Datum	Abwasser menge	Dosierung	Preis	Verbrauch	Verbrauch	Energie verbrauch	Behandlungs kosten
				m <sup>3</sup> /Woche	Liter/ Woche	€/t	L Mittel/m <sup>3</sup> Abwasser	kg Wirkstoff/m <sup>3</sup> Abwasser	kWh/m <sup>3</sup> Abwasser	€/m <sup>3</sup> Abwasser
Fürstenfeld	DL Übersbach	Bellair green (FeCl <sub>2</sub> )	25-31.07.04	2292,7	392	345	0,171	0,034		0,083
	DL Übersbach	Bellair green plus (FeCl <sub>3</sub> )	05-12.09.04	2326,4	399	427	0,172	0,034		0,104
	DL Übersbach	Donau klar classic (FeCl <sub>3</sub> )	21-27.11.04	2423,5	399	245	0,165	0,032		0,057
AWV Seewinkel	DL Pannonia	Anaerite 263 Hi Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	30.08-05.09.04	1008	402,14	790	0,400	0,186		0,458
	DL Seebad Illmitz	Klassische Molchung		300		6276*				20,92
	DL Pannonia	Lecamolchung		1008		310				0,308
Guntramsdorf	DL HPW	Bellair green (FeCl <sub>2</sub> )	23-27.08.04	16410	1890	345	0,123	0,024		0,059
	DL BP Raststätte	Luftspülung (Bühler System)							0,250	0,018
RHV NSW	Sammler Nord	Nutriox Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	31.07-03.08.04	16126	4280	240	0,267	0,129		0,091
	Sammler Süd	Nutriox Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	04-10.08.04	15834	3862	240	0,257	0,124		0,088
	Sammler West	Nutriox Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	09-15.08.04	3468	492	240	0,142	0,069	0,112	0,049
GAV Unteres Zayatal	Sammler Ringelsdorf- Niederabsdorf	Pneumatische Hebeanlage (Hoelscher System)							0,336	0,079

\* Gesamte Kosten für die Molchung mit 7 Durchgängen; DL: Druckleitung

#### 4.2.1.4. Kostenvergleichsrechnung: Pneumatischer Abwassertransport beim Hauptsammler Ringelsdorf-Niederabsdorf und Abwassertransport mit Abwasserpumpen und Behandlung mit Nutriox

Der Hauptsammler Ringelsdorf-Niederabsdorf entwässert im Mischsystem die Orte Ringelsdorf und Niederabsdorf und besteht aus zwei Pumpstationen die an der Stelle der ehemaligen Kläranlagen gebaut wurden.

Vom Ort Ringelsdorf wird das Abwasser mit einer pneumatischen Hebeanlage in einer Druckleitung PE-HD 125x7,4 PN10, Innendurchmesser 110,2 mm und Länge 1787 m nach Niederabsdorf in die Freispiegelleitung gepumpt. Die Druckleitung weist einen Hochpunkt unmittelbar vor der Übergabestelle auf.

Das gesammelte Abwasser in Niederabsdorf wird mit einer pneumatischen Hebeanlage, einer Druckleitung PE-HD 200x11,9; PN 10, Innendurchmesser 176,2 mm und Länge 3580 m bis zum Ausleitungsschacht knapp vor der Kläranlage Paltendorf gepumpt. Entlang der Druckleitung befinden sich zwei Hochpunkte.

Bei der Kostenvergleichsrechnung wurden zwei Varianten ausgewählt, bei Variante I ist der Abwassertransport mit Abwasserpumpen und die Schwefelwasserstoffbehandlung mit Zugabe von Nutriox im Betracht gezogen. In Variante II sind die Kosten für die Abwasserförderung und Schwefelwasserstoffbehandlung, die durch den pneumatischen Abwassertransport erfolgt, gerechnet. Bei der Kostenvergleichsrechnung können zwei wesentliche Möglichkeiten unterschieden werden:

- statische Verfahren: alle anfallende Kosten eines Betrachtungszeitraum werden ohne zeitliche Differenzierung zusammengefasst.
- dynamische Verfahren: die zu unterschiedlichen Zeitpunkten anfallenden Kosten werden auf einen Begrenzungspunkt bezogen, der zeitliche Anfall der Kosten wird durch Auf- und Abzinsung berücksichtigt.

Im vorliegenden Fall wird das dynamische Verfahren angewendet, wobei die finanzmathematische Aufbereitung der Kosten einen Vergleich mehrerer Alternativen ermöglicht, auch wenn die Kosten zu unterschiedlichen Zeitpunkten und unterschiedlicher Höhe anfielen.

Die Kosten in dieser Studie wurden nach den „Leitlinien zur Durchführung von Kostenvergleichsrechnungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA-1993) durchgeführt. In der Kostengegenüberstellung werden die aufbereiteten Kosten der einzelnen Varianten entweder als Jahreskosten oder als Projektkostenbarwerte miteinander verglichen. Im Kostenvergleich werden Förderungen nicht berücksichtigt. Für die Ermittlung der Kostenfunktionen wurden folgenden Hilfsmittel herangezogen:

- fertig abgerechnete Projekte
- Firmenausschreibungen
- Kostenfunktionen aus dem Projekt Kugpia
- Literaturangaben

Im Rahmen der Kostenvergleichsrechnung werden für die jeweiligen Varianten die Investitionskosten (Baukosten, Reinvestitionskosten) und laufende Kosten (Energie- und Behandlungskosten), die während des Untersuchungszeitraumes anfallen, errechnet und miteinander verglichen.

## Kostenermittlung

### Sammler Ringelsdorf-Niederabsdorf

#### Alternative I – Abwassertransport mit Abwasserpumpen und Behandlung mit Nutriox

##### Investitionskosten $IK_I$

Druckleitung 5367 m; DN 120-180	181.200 €
Bauarbeiten	73.000 €
Maschinelle Ausrüstung	35.000 €
<b>Investitionskosten <math>IK_I</math></b>	<b>289.200 €</b>
Laufende Kosten $LK_I$	5.250 €/a

#### Alternative II – Pneumatischer Abwassertransport

##### Investitionskosten $IK_{II}$

Druckleitung 5367 m; DN 120-180	181.200 €
Bauarbeiten	70.000 €
Maschinelle Ausrüstung (Pneumatische Hebeanlage inkl. Elektrische Ausrüstung)	111.000 €
<b>Investitionskosten <math>IK_{II}</math></b>	<b>362.200 €</b>
Laufende Kosten $LK_{II}$	5.000 €/a

## Finanzmathematische Aufbereitung

### - Kalkulationsparameter

Der Zinssatz wird mit real 3 % p. a. angesetzt, der Untersuchungszeitraum mit 50 Jahren. Bei der durchschnittlichen Nutzungsdauer der einzelnen Anlagenteile wird von folgenden Werten ausgegangen:

-Druckleitungen	50 Jahre
-Abwassertransportanlage, baulicher Teil	25 Jahre
-maschineller Teil	13 Jahre

## - Durchführung der Kostenumrechnung

### a) Projektkostenbarwert

Die laufenden Kosten werden mit dem Diskontierungsfaktor für gleichförmige Zahlungsreihen DFAKR (LAWA vgl. Anlage 2.5) in einen äquivalenten Barwert zum Bezugszeitpunkt umgerechnet und zu den Investitionskosten addiert.

Unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Nutzungsdauer müssen Ersatzinvestitionen bei den Abwasserpumpen und Pneumatischen Hebeanlagen vorgenommen werden. Diese Einzelzahlungen werden mit dem Faktor DFAKE (LAWA vgl. Anlage 2.2) in Barwerte zum Bezugszeitpunkt umgerechnet und ebenfalls zu den Investitionskosten addiert. Die Ergebnisse enthält Tabelle 32:

**Tabelle 32:** Berechnung der Projektkostenbarwert

		<b>Umrechnungs- faktor</b>	<b>Barwert in €</b>
<b>Alternative I</b>	Investitionskosten $IK_I$ (erstmalig)		289.200
	Ersatzinvestitionen der Pumpwerken Nach 13 Jahren Kosten maschineller Teil (35.000 €)	DFAKE (3;13) 0,6810	23.835
	Nach 25 Jahren Kosten baulicher und maschineller Teil (108.000 €)	DFAKE (3;25) 0,4776	51.580
	Nach 38 Jahren Kosten maschineller Teil (35.000 €)	DFAKE (3;38) 0,3252	11.382
	Laufende Kosten $LK_I$ Energiekosten (3000 €/a)	DFAKR (3;50) 25,730	77.190
	H <sub>2</sub> S Behandlungskosten 180 Tage (300 m <sup>3</sup> /d Abwasser; Nutriox: 0,05 €/m <sup>3</sup> ) (2700 €/a)	DFAKR (3;50) 25,730	69.471
	<b>Projektkostenbarwert <math>PKBW_I</math> (gerundet)</b>		<b>522.700</b>

		<b>Umrechnungs- faktor</b>	<b>Barwert in €</b>
<b>Alternative II</b>	Investitionskosten $IK_{II}$ (erstmalig)		362.000
	Ersatzinvestitionen der Pumpwerken Nach 13 Jahren Kosten maschineller Teil 111.000	DFAKE (3;13) 0,6810	75.591
	Nach 25 Jahren Kosten baulicher und maschineller Teil (181.000)	DFAKE (3;25) 0,4776	86.446
	Nach 38 Jahren Kosten maschineller Teil (111.000)	DFAKE (3;38) 0,3252	36.097
	Laufende Kosten $LK_{II}$ (5000€/a)	DFAKR (3;50) 25,730	128.650
	<b>Projektkostenbarwert <math>PKBW_{II}</math> (gerundet)</b>		<b>688.800</b>



## b) Jahreskosten

Die Investitionskosten werden mit dem der jeweiligen durchschnittlichen Nutzungsdauer bzw. dem Untersuchungszeitraum entsprechenden Kapitalwiedergewinnungsfaktor KFAKR (LAWA Anlage 2.3) in äquivalente Jahreskostenanteile umgerechnet und zu den laufenden Kosten addiert. Die Summe ergibt die zu vergleichenden Jahreskosten.

Die Rechenergebnisse enthält Tabelle 33:

**Tabelle 33:** Berechnung die Jahreskosten

		<b>Umrechnungs- faktor</b>	<b>Barwert in €</b>
<b>Alternative I</b>	Investitionskosten $IK_I$ (erstmalig-Druckleitung) (181.200 €)	KFAKR (3;50) 0,0389	7.050
	Ersatzinvestitionen der Pumpwerke Nach 13 Jahren Kosten maschineller Teil (35.000 €)	KFAKR (3;13) 0,0940	3.290
	Nach 25 Jahren Kosten baulicher Teil (78.000 €)	KFAKR (3;25) 0,0574	4.480
	Laufende Kosten $LK_I$ Energiekosten		3.000
	H <sub>2</sub> S Behandlungskosten 180 Tage (300 m <sup>3</sup> /d Abwasser; Nutriox:0,05 €/m <sup>3</sup> )		2.700
	<b>Jahreskosten <math>JK_I</math> (gerundet)</b>		<b>20.500</b>

		<b>Umrechnungs- faktor</b>	<b>Barwert in €</b>
<b>Alternative II</b>	Investitionskosten $IK_{II}$ (erstmalig-Druckleitung) (181.200 €)	KFAKR (3;50) 0,0389	7.050
	Ersatzinvestitionen der Pumpwerke Nach 13 Jahren Kosten maschineller Teil (111.000 €)	KFAKR(3;13) 0,0940	10.434
	Nach 25 Jahren Kosten baulicher Teil (70.000 €)	KFAKR (3;25) 0,0574	4.018
	Laufende Kosten $LK_{II}$ Energiekosten		5.000
	<b>Jahreskosten <math>JK_{II}</math> (gerundet)</b>		<b>26500</b>

### **-Kostengegenüberstellung**

Beim Vergleich der berechneten Projektkostenbarwerte ergibt sich ein entsprechender Kostenvorteil der Alternative I um

$$PKBW_{II} - PKBW_I = 688.800 - 522.700 = 166.100 \text{ Euro}$$

Der Vergleich der Jahreskosten ergibt einen entsprechenden Kostenvorteil der Alternative I von

$$JK_{II} - JK_I = 26.500 - 20.500 = 6.000 \text{ Euro/a}$$

#### *4.2.1.5. Anwendungskriterien für den Einsatz unterschiedlichen Behandlungsverfahren*

Aufgrund der während der technischen Versuche gewonnenen Erfahrungen wurde versucht, die Anwendungskriterien für den Einsatz der verschiedenen Behandlungsverfahren zur Schwefelwasserstoffbekämpfung zusammenzustellen (Tabelle 34). Dabei wurden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt: für die Druckleitungen wurde zwischen den Anwendungsmöglichkeiten in bestehenden Druckleitungen und dem Neubau solcher Leitungen sowie zwischen Rohrleitungen mit großem und kleinem Durchmesser ( $DN > 200 \text{ mm}$ ;  $DN < 150 \text{ mm}$ ) und dem Rohrmaterial (Stahl bzw. Kunststoff) unterschieden. Als betriebliche Kriterien wurden die Aufenthaltszeiten des Abwassers in der Druckleitung ( $t_R < 3 \text{ Stunden}$ ;  $t_R > 6 \text{ Stunden}$ ) sowie die Temperaturverhältnisse (nieder  $< 10 \text{ °C}$ ; hoch  $> 15 \text{ °C}$ ) in Betracht gezogen. Es wurde eine fünfstufige Bewertung ausgearbeitet:

- ++ sehr gut geeignet
- + gut geeignet
- + - bedingt geeignet
- + - - nicht geeignet oder nur unter sehr spezielle Bedingungen
- nicht geeignet
- / nicht relevant

Nach der Bewertung in der Tabelle 34 ist die Anwendung von Nitrat- und Eisensalze vor allem in bestehenden Druckleitungen zu empfehlen. Dabei ist es wichtig zu sagen dass bei Leitungen mit kleinerem Durchmesser als 150 mm bei Einsatz von Nitrat die Gefahr besteht, dass es zu einer stärkeren Biofilmbildung und damit zu einer Verringerung des Leitungsdurchmessers kommen kann. Bei solchen Leitungen ist die Anwendung vom Eisensalze zur Behandlung vom Sulfid zu empfehlen.

Die Sulfid Behandlungsmethoden mit Anwendung von Druckluftspülung und Pneumatischem Abwassertransport wurden am meisten mit den Noten sehr gut geeignet beurteilt. Dabei ist zu erwähnen, dass ähnlich wie beim Nitrat, beim Einsatz von Druckluft eine verringerte Denitrifikations Kapazität besteht. Die Verfahren mit Druckluft sind anwendbar für Druckleitungen bis ca. 500 mm Durchmesser und allerdings abhängig von dem

Leitungsverlauf, Topografie und Durchmesser bis zu einem maximalen hydraulischen Höhenunterschied von ca. 80m überwunden werden.

Sonstige Verfahren sind schlecht Benotet und sind nicht zu Empfehlen entweder wegen zu hohen Kosten, wie bei der klassischen Molchung, oder zu geringem Wirkungseffekt wie bei: Kalk oder Leca Molchung.

**Tabelle 34:** Anwendungskriterien für den Einsatz verschiedener Behandlungsverfahren zur Schwefelwasserstoffbekämpfung

Behandlungsverfahren	Druckleitung		DN		Material		Aufenthaltzeit		Zulauftemperatur		Andere Voraussetzungen
	Bestehend	Neubau	Groß >200mm	Klein <150mm	Stahl	Kunststoff	Kurz < 3 Std.	Lang > 6 Std.	Nieder <10°C	Hoch >15°C	
<b>Klassische Molchung</b>	+	+	+ -	+	+	+	/	/	/	/	Abwasserspeicher Kapazität
<b>Leca Molchung</b>	+	+	<300	>80	+	+	/	/	/	/	Abwasserspeicher Kapazität
<b>Kalk</b>	+	+	+	+	+	+	+ -	+	+	+	
<b>Nutriox</b>	++	+	+	+	+	+	+	+ -	+	+ -	Entlüftung am Hochpunkt
<b>Anaerite 263 Hi</b>	++	+	+	+	+ -	+	+	+	+	+	Entlüftung am Hochpunkt
<b>Donau klar classic Bellair green Bellair green plus</b>	++	+	+	++	+ -	+	+	+ -	+	+	
<b>Luftspülung (System Bühler)</b>	+	++	<500	++	+	+	+	++	+	++	Mengemessung anpassen
<b>Pneumatischer Abwassertransport (System Hoelscher)</b>	/	++	<400	++	+	+	+	++	+	++	

Ein zusätzliches Beurteilungskriterium für die Auswahl der Behandlungsverfahren stellen die zu erwartenden Behandlungskosten dar. In Tabelle 35 sind einzelnen Behandlungsverfahren in Hinblick auf die in den gegenständlichen Untersuchungen ermittelten Kosten qualitativ beurteilt. Dabei wurde folgende Bewertung eingesetzt:

- ++ sehr kostengünstig
- + kostengünstig
- + - weniger kostengünstig
- + - - Ungünstig
- sehr ungünstig

**Tabelle 35:** Qualitativer Kostenvergleich zwischen den verschiedenen Behandlungen

Behandlungs- verfahren	Druckleitung		DN		Aufenthaltszeit		Zulauf- temperatur	
	Beste- hend	Neubau	Groß >150mm	Klein <150mm	Kurz < 6 Std.	Lang > 6 Std.	Nieder <10°C	Hoch >15°C
Klassische Molchung	+ - -	+ -	+ - -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ - -
Leca Molchung	+ -	+ -	+ -	+	+ -	+ -	+ -	+ -
Kalk	+ -	+ -	+ - -	+ -	+ - -	+ -	+ -	+ - -
Nutriox	+	+	+	+ -	+	+ -	+	+ -
Anaerite 263 Hi	+ -	+ -	+ -	+ -	+	+ -	+	+ -
Donau klar classic	++	++	+	++	++	+	++	+
Bellair green Bellair green plus	+	+	+ -	+	+	+ -	+	+ -
Luftpülung (System Bühler)	++	++	<500 + -	++	+	+	++	+
Pneumatischer Abwasser- transport (System Hoelscher)	-	+ -	+ -	+ -	+ -	+	+	+

Zu Beginn der Untersuchungen wurde auf Grund der unterschiedlichen örtlichen Gegebenheiten versucht, die jeweils am besten geeigneten Behandlungsverfahren auszuwählen. Maßgeblich für diese Auswahl waren auch die technische Realisierbarkeit und die Verfügbarkeit der Verfahren. Nach Abschluss der Versuche wurde versucht, in technischer und ökonomischer Hinsicht Empfehlungen für die weitere Vorgangsweise bei der Bekämpfung der Schwefelwasserstoffbildung in den Druckrohrleitungen auszuarbeiten. Wie schon Tabelle 34 zeigt, können mehrere Verfahren gut und zum Teil sehr gut geeignet sein, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Den entscheidenden Einfluss für die Auswahl stellt jedoch meist der Kostenfaktor dar. In Tabelle 36 sind bei den Empfehlungen auch die Kosten ein wesentliches Kriterium gewesen.

Aus den gewonnenen Erfahrungen können Empfehlungen für den Einsatz verschiedener Verfahren in einzelnen Anwendungsfällen gegeben werden. Grundsätzlich muss jeder Anwendungsfall individuell behandelt werden, da die Charakteristik des Abwassers und die Eigenschaften der Leitung berücksichtigt werden müssen. Aus ökonomischen Gründen dürfte in vielen Fällen die Anwendung von Eisensalzen wegen der spezifisch niederen Chemikalienpreise und der Weiterverwendbarkeit des Eisensulfids für die Phosphorfällung in Frage kommen. Auch Calciumnitrat hat sich bei gleichmäßigem Abwasseranfall mit kalkulierbaren Aufenthaltszeiten des Abwassers in der Druckleitung gut bewährt, da die erforderliche Dosiermenge ziemlich genau den jeweils erforderlichen Verhältnissen angepasst werden kann. Die Chemikalienkosten können in Kombination mit einer Leca Molchung noch weiter gesenkt werden. Hierbei muss aber eine entsprechende Kostenanalyse bezüglich Chemikalieneinsparung einerseits und den Kosten der Leca Molchung unter Einschluss der Dauer der Wirksamkeit der Molchung andererseits, durchgeführt werden.

In Druckleitungen mit kleinerem Durchmesser und längeren Aufenthaltszeiten ist die Anwendung der Luftspülung auch eine betriebskostengünstige Variante.

Bei der Einrichtung neuer Druckleitungen muss der pneumatische Abwassertransport ebenfalls mit in Betracht gezogen werden. Ein nachträglicher Einbau dieses Verfahrens ist aus wirtschaftlichen Gründen nicht zu empfehlen. Die zusätzliche Behandlung mit Chemikalien wäre im Fall des pneumatischen Abwassertransportes noch möglich.

**Tabelle 36:** Durchgeführte Untersuchungen und Empfehlungen für die weitere Vorgangsweise

<b>Ort</b>	<b>Untersuchte Behandlung</b>	<b>Empfehlung</b>	<b>Aktuelle Behandlung</b>
<b>RHV NSW Sammler Nord,</b>	Calciumnitrat (Nutriox) Leca Molchung	Eisensalze (Leca Molchung)	-----
<b>RHV NSW Sammler West</b>	Calciumnitrat (Nutriox) Leca Molchung	Calciumnitrat; Lüftpülung (Bühler)	-----
<b>RHV NSW Sammler Süd</b>	Calciumnitrat (Nutriox)	Eisensalze; (Leca Molchung)	-----
<b>AWV Seewinkel DL Pannonia</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Anaerite 263 Hi) Leca Molchung	Lüftpülung (Bühler)	-----
<b>AWV Seewinkel DL Seebad-Biologische Station</b>	Klassische Molchung Wasserspülung	Lüftpülung (Bühler)	-----
<b>AWV Fürstenfeld DL Übersbach</b>	FeCl <sub>2</sub> (Bellair green) FeCl <sub>3</sub> (Bellair green plus) FeCl <sub>3</sub> (Donau klar classic)	Eisensalze	Donau klar classic
<b>AWV Fürstenfeld DL Hühnerbach</b>	Leca Molchung	Eisensalze	-----
<b>ABA Guntramsdorf DL HPW</b>	FeCl <sub>2</sub> (Bellair green)	Eisensalze	-----
<b>ABA Guntramsdorf, BP Raststätte</b>	Lüftpülung (Bühler)	Lüftpülung (Bühler)	Lüftpülung (Bühler)
<b>GAV Unteres Zayatal Sammler Ringelsdorf-Niederabsdorf</b>	Pneumatische Abwassertransport (System Hoelscher)	n. a.	Pneumatische Abwassertransport (System Hoelscher)
<b>AWV Großraum Ansfelden DL Weichstetten</b>	Lüftpülung	Lüftpülung	
<b>ZARA Wulkaprodersdorf DL St. Margarethen</b>	Eisensalze	Eisensalze	

Neben den Untersuchungen an den diversen Druckleitungen wurden auch zahlreiche Untersuchungen im Labor vorgenommen. Als Versuchsmaterial diente dabei das bei den verschiedenen Molchungen gewonnene biologische Material der Sielhaut, das bei Lagerung im Kühlschrank über mehrere Wochen seine Aktivität behielt. Zur Erfassung der Aktivität dieser Sielhaut wurde der Sauerstoffverbrauch, die Denitrifikationskapazität über die Verminderung der Nitratkonzentration unter anoxischen Bedingungen sowie die Desulfurifikationskapazität unter anaeroben Bedingungen untersucht und für die Interpretation der Vorgänge in den Druckleitungen herangezogen. Darüber hinaus wurde die Verfügbarkeit von gefällttem Eisensulfid, welches bei der Anwendung von Eisensalzen zur Sulfidelimination anfällt, hinsichtlich seiner Aktivität für die Phosphorfällung analysiert. Bei diesen Laborversuchen konnte einerseits die Aktivität der Sielhaut für die diversen biologischen Umsetzungen quantifiziert werden und der Nachweis für die zusätzliche Verwendung des Eisens zur Phosphorentfernung, geführt werden.

Im Zuge mikrobiologischer Grundlagenuntersuchungen mit molekularbiologischen Methoden wurden Sielhautproben auf Desulfurikanten mittels Gelelektrophorese untersucht. Aus dem Vergleich der sich ergebender Streifenmuster mit bekannten Desulfurikanten konnte geschlossen werden, dass es sich bei den Desulfurikanten aus den verschiedenen Sielhautproben der diversen Druckleitungen um neue noch nicht dokumentierte Arten handelt.



## 5. Zusammenfassung

Unter längeren sauerstofffreien Bedingungen haben alle organisch belasteten Abwässer die Tendenz anzufaulen und Schwefelwasserstoff zu bilden. Schwefelwasserstoff kann in die Atmosphäre austreten und mehrere Probleme wie Geruchsbelästigung, Gefährdung für das Betriebspersonal und Korrosion von elektrischen Anlagen und Bauwerken auslösen.

In den Druckleitungen herrschen optimale Bedingungen für die Schwefelwasserstoffbildung, die hauptsächlich von der Abwasserzusammensetzung, Temperatur des Abwassers, Aufenthaltszeit und Abwesenheit von Sauerstoff und Nitrat abhängt. Verantwortlich für diesen Prozess sind die sulfatreduzierenden Bakterien, die mit anderen Mikroorganismen an den Wandungen, in der sogenannten Sielhaut, eingebettet sind.

Aufgrund der geringen Erfahrungen in Österreich mit der Korrosionsproblematik wurden die Untersuchungen zu dem Zweck durchgeführt, die Ursachen und die Möglichkeiten für die Bekämpfung der Sulfidbildung wissenschaftlich zu erforschen. Es wurden sowohl mechanische als auch chemische Methoden für die Behandlung in Druckleitungen erprobt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass viele wirksame Methoden existieren.

Die Schlussfolgerungen der vorliegenden Arbeit können in folgenden Aussagen zusammengefasst werden:

- Für bestehende Druckleitungen empfiehlt sich die Dosierung von Chemikalien, die auch leicht nachrüstbar ist. Für die Auswahl der Chemikalien müssen die lokalen Verhältnisse, die für die Berechnung des Sulfidbildungspotenzials und damit für den erforderlichen Chemikalieneinsatz dienen, und die jeweiligen Chemikalienkosten herangezogen werden.
- Bei Einsatz von Eisensalzen zur Sulfid Bekämpfung ist der Verbrauch an Pufferkapazität zu berücksichtigen. In Abwasser mit niedrigerer Säurekapazität kann im Fall einer stärkeren Sulfid Produktion und damit hoher notwendiger Eisendosierung eine starke pH Absenkung erfolgen, die Probleme bei der Abwasserreinigung (speziell Nitrifikation) verursachen kann.
- Bei der Anwendung von Nitrat werden leicht abbaubare Kohlenstoff- Verbindungen im Abwasser verbraucht, wodurch die Dentrifikationleistung auf Kläranlage verringert werden kann.
- Bei Errichtung neuer Druckleitungen ist die Wirtschaftlichkeit des Einbaus einer Druckluftförderung (pneumatische Förderung) oder einer Luftspülung zu überprüfen. Besonders in Fällen, bei denen konzentriertes Abwasser mit einem hohen Sulfidbildungspotenzial in Leitungen mit geringem Durchmesser gefördert werden soll, ist die Anwendung von Druckluft beim Betrieb der Leitungen zu empfehlen. Ein nachträglicher Einbau kommt für die pneumatische Förderung nicht in Frage; bei dem Verfahren mit Luftspülung ist auch ein nachträglicher Einbau möglich.

- Für die Druckluftsysteme liegen nur begrenzte Erfahrungen vor und die bisherigen Untersuchungen beschränken sich nur auf wenige Anlagen, mit relativ geringer Kapazität.
- Die klassische Molchung ist wegen der kurzfristigen Wirkung und den hohen Kosten für die Durchführung nur bedingt einsetzbar.
- Mit Hilfe der preiswerteren Leca-Molchung können die Betriebskosten für die Chemikaliendosierung über gewisse Zeiträume wesentlich herabgesetzt werden, sodass sich trotz der Kosten für die Molchung kostengünstige Kombinationen ergeben können.
- Bei der Auswahl der zu untersuchenden Druckleitungen wurde Bedacht darauf genommen eine möglichst große Vielfalt von Problemfällen aufzugreifen, die von Direktleitungen mit geringem Durchmesser (z. B. Druckleitung BP Raststätte) bis zu Druckleitungssystemen mit der Hintereinanderschaltung mehrerer Druckleitungen zur Aufnahme neuer Ortskanalisationen reichte. Als Folge dieser unterschiedlichen Bedingungen schwankten die Behandlungskosten zwischen 0,03 und 0,30 €/m<sup>3</sup> Abwasser, bzw. zwischen 8 bis 20 €/kg entferntem Schwefelwasserstoff. Für mittlere Aufenthaltszeiten von 3 bis 6 Stunden und Druckleitungslänge von 3 bis 5 km muss mit zusätzlichen Kosten von ca. 0,05 €/m<sup>3</sup> Abwasser gerechnet werden.
- Den experimentell ermittelten Werten kommen die nach Boon und Lister (1975) bzw. nach Hadjianghelou (1984) berechneten Werte am nächsten und wurden daher für Voraussagen hinsichtlich der Sulfidbildung empfohlen.
- Die Daten der verschiedenen untersuchten Druckleitungssystemen wurden dazu verwendet, ein Model zu entwickeln das für österreichische Verhältnisse die besten Voraussagen hinsichtlich des Sulfidbildungspotentials in Abwasserdruckleitungen erbringt.

## 6. LITERATUR

- ATV ATV-A 116 (1992): Besondere Entwässerungsverfahren, Unterdruckentwässerung – Druckentwässerung. GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., D-53773 Henef.
- ATV DVWK-M 154 (2003): Geruchsemissionen aus Entwässerungssystemen -Vermeidung oder Verminderung-. GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., D-53773 Henef.
- ATV M 168 (1998): Korrosion von Abwasseranlagen – Abwasserableitung. GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., D-53773 Henef.
- ATV M 204 (1996): Stand und Anwendung der Emissionsminderungstechnik bei Kläranlagen- Gerüche und Aerosole. GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., D-53773 Henef.
- Barjenbruch M.; (2001). Vermeidung von Geruchsentwicklungen im Kanalnetz. WWT Wasserwirtschaft Wassertechnik, 4/2001, 35-38.
- Bitton G. (1999). Wastewater Microbiology. Wiley-Liss Publication.
- Boon A. G. and Lister A. R., (1975). Formation of sulphide in a rising main sewer and its prevention by injection of oxygen. Progress in Water Technology.7, pp. 289-300.
- Cammann K. (1973) Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- DIN 38 405-Teil 26 oder Teil 27 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-. Abwasser- und Schlammuntersuchungen DEV. Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids
- DIN 38409-H2 (1987) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-. Abwasser- und Schlammuntersuchungen DEV. Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (1987-03)
- DIN EN 1097-3,6 (1998) Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinkörnungen Teil 3- Bestimmung von Schüttdichte und Hohlraumgehalt, Teil 6- Bestimmung der Rohdichte und der Wasseraufnahme
- DIN EN ISO 8044 (1999) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-. Abwasser- und Schlammuntersuchungen DEV. Korrosion von Metallen und Legierungen- Grundbegriffe und Definitionen (ISO 8044:1999); Dreisprachige Fassung EN ISO 8044:1999
- DIN EN 13725 (2003) Luftbeschaffenheit-Bestimmung der Geruchsstoffkonzentrationen mit dynamischer Olfaktometrie

- Frechen F.-B., Köster, W. (1998): Odour Emission Capacity of Wastewaters- Standardization of Measurement Method and Application Water Science and Technology, Vol. 38, No. 3, pp. 61-69, 1998, IAWQ, Elsevier Science Ltd., Oxford, Great Britain.
- Frechen F.-B. (2004): Geruch: Grundlagen, Meßtechnik, rechtliche Aspekte ATV-Seminar „Geruchsemissionen aus Abwasseranlagen“, Kassel, 15.06.2004
- Frechen F.-B. (2007): Geruchsemissionen aus Abwasseranlagen: Grundlagen, Messtechnik, Geruchsemissionspotential Wiener Mitteilung Wasser-Abwasser- Gewässer, Band 205.
- Fritsche W. (1990) Mikrobiologie. Gustav Fischer Verlag Jena
- Giefing C. (2004) Forschungsprojekt Korrosions- und Geruchsprobleme in Abwasserdruckleitungen, Kanal- und Kläranlagen Nachbarschaften ÖWAV 2004, Wien 2004.
- Hadjianghelou H., Hadjianghelou A., Papachristou E. (1984). Über die Berechnung der zu erwartenden Sulfidbildung in Abwasserdruckleitungen. Vom Wasser, 62 pp. 267-278.
- Hahn H.H. (1987) Wassertechnologie Fällung-Flockung-Separation, ISBN 3-540-17967-4 Springer-Verlag.
- Hegelson C.H., (1967) Thermodynamics of Complex Dissotiation in Aqueous Solution at elevated temperatures. Phys. Chem. 71, pp. 3121-3136
- Honold F. und Honold B. (1991). Ionnenselektive Elektroden: Grundlagen und Anwendungen in Biologie und Medizin. Birkhauser Verlag, Basel.
- Horst N. (1976). Probleme beim Betrieb von Gruppenklärwerden und Gruppenkanalisationen- dargestellt aus der Sicht des Naturwissenschaftlers und unter besonderer Berücksichtigung der Themenkreise Geruch und Korrosion. Berichte der Abwassertechnischen Vereinigung E.V. (ATV) Nr. 30. Deutschland.
- Horvath J., Solti M. (1959) Beitrag zum Mechanismus der anaeroben mikrobiologischen Korrosion der Metalle im Boden. Werkstoffe und Korrosion, Nr.10 pp. 624-630
- Hobson J. (1995) The odour potential: a new tool for odour management. J.Chartered Inst.Water Evn. Man. 9, pp. 458-463
- Jereb A. (2007) Korrosions- und Geruchsprobleme in der Kanalisation. Wiener Mitteilung Wasser-Abwasser- Gewässer, Band 205.
- Kavsek B., (2002) Partial Least Squers (PLS) Regression and its Robustification Diplomarbeit ausgeführt am Institut für Statistik und Warscheinlichkeitsthorie der TU Wien
- Kühl M., Joergensen B. B. (1992) Microsensor Measuerment of Sulfate Reduction and Sulfide Oxidation in Compact Microbial Communities of Aerobic Biofilms Applied and Environmental Microbiology Apr. 1992, p. 1164-1174, American Socyety for Microbiology
- Kroiss H. (1985). Anaerobe Abwasserreinigung. „Habilitationarbeit, Technische Universität Wien (Austria), Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Wiener Mitteilungen 72

- Lens P.N.L., Hulschoff P: L. (2000). Environmental Technologies to treat sulfur pollution. Principles and engineering. IBSN 1900222094 IWA London.
- Lens P. N. L., Kuenen J. G. (2001). "The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology." *Wat. Sci. Tech.* Vol.44 (8), pp.57-66
- Linhardt P. (2007). Korrosion bei Abwasserableitung und –reinigung. Wiener Mitteilung Wasser-Abwasser- Gewässer, Band 205.
- Lohse M. (1986) Schwefelverbindungen in Abwasserleitungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung der biogenen Schwefelsäurekorrosion. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover. Heft 62
- Loy J. (2003). DNA microarray technology for biodiversity inventories of sulfat-reducing prokaryotes. Ph. D. Thesis, Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Germany.
- Matsché N., Ruider E. (1982): UV-Absorption, ein aussagekräftiger Parameter zur Erfassung der Restverschmutzung von biologisch gereinigtem Abwasser. Wiener Mitteilungen 49, pp. 239-260, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
- Matsché N., Winkler S., Saračević E., Stumwöhler K. (2002): History of the application of spectral absorption coefficient (SAC) measurement to the field of wastewater analysis, Proceedings of the 1<sup>st</sup> IWA-conference 'AutMoNet – Automation in water quality monitoring', Vienna, 21-22 May 2002, pp. 9-17
- Matsché N. (2003) Ursache und Lösungssätze für Geruchs- und Korrosionsprobleme. Wiener Mitteilung Wasser-Abwasser-Gewässer, Band 182.
- Matsché N., Saracevic E., Bertrán de Lis, F. (2005): Korrosions- und Geruchsprobleme in Abwasserdruckleitungen. Endbericht für Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.
- Matsché N, Saracevic E. (2007 a) Bericht über die Untersuchung Geruchsprobleme bei der Abwasserdruckleitung Weichstetten (Wasserverband Großraum Ansfelden), Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, TU Wien
- Matsché N, Saracevic E. (2007 b) Bericht über die Untersuchung der Korrosionsprobleme beim Transportkanal (TKL) Rusterberg (Abwasserdruckleitung St. Margarethen(Siegenderhof)-ZARA Wulkaprodersdorf), Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, TU Wien
- Merkblatt zu Berufskrankheiten Nr. 19 der Anl. 1 zur 7. BKVO: Erkrankungen durch Schwefelwasserstoff. Der Deutsche Bundesministerium für Arbeit und Soziales v. 24.2.1964, BArbBl. Fachteil Arbeitsschutz 1964, 32 f.
- Munger (1977) Sulfides- their Affect on Coatings and Substrates. National Association of Corrosion Engineers. Tagung imMärz 1977 in San Francisco. Paper Nr. 1, S.1/1-1/9
- Nielsen A. H., Raunkjer K., Hvitved-Jacobsen T (1998). Sulfide Production and Wastewater Quality in Pressure Mains. *Water Science and Technology*, Vol 37, No 1, pp 97-104.

- Nielsen A. H., Vollertsen J., and Hvitved-Jacobsen T. (2003): Determination of Kinetics and Stoichiometry of Chemical Sulfide Oxidation in Wastewater of Sewer Networks. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (17), pp 3853 -3858,.
- Nielsen A. H., Yongsiri C., Hvitved-Jacobsen T. and Vollertsen J. (2005). Simulation of sulphide buildup in wastewater and atmosphere of sewer networks. *Water Science and Technology*, Vol 52, No 3, pp 201-208.
- Parravicini V. (2005) Anaerobe Biologische Sulfatentfernung aus Industrieabwässern. Dissertation, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft TU Wien.
- Pomeroy D. R. (1959). Generation and Control of Sulphide in Filled Pipes. *Sewage and Industrial Wastes* 31, pp 1082-1095.
- Rüffer H. (1977) Korrosion von Abwasserleitungen durch Schwefelwasserstoff/Schwefelsäure und deren Verhinderung. *Vom Wasser*. Band 51.
- Saracevic E., Winkler E., Brooks L., Bertran De Lis F., Matsché N. (2005): A prototype system for monitoring of hydrogen sulfide production related processes in sewer networks.  
2nd international IWA conference on instrumentation, control and automation (ICA) 2005, Busan, Korea; Proceedings, Volume 1 pp 143 - 151.
- Saracevic E., Svardal K., Bertrán de Lis F. (2005) H<sub>2</sub>S-Analytik. *Wiener Mitteilung Wasser-Abwasser- Gewässer*, Band 192.
- Saracevic E., Winkler S. (2008) Messtechnik in der biologischen Abwasserreinigung. *Wiener Mitteilung Wasser-Abwasser- Gewässer*, Band 208.
- Schlegel H.G. (1981). *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Spatzierer G. (1985) Redox Gleichgewichte in der Wasserchemie. *Wiener Mitteilung Wasser-Abwasser-Gewässer*, Band 57.
- Summer W. Geruchlosmachung von Luft und Abwasser (1971) R. Oldenbourg München Und Wien.
- Svardal K. (1991) Anaerobe Abwasserreinigung – Ein Model zur Berechnung und Darstellung der maßgebenden chemischen Parameter. *Wiener Mitteilung Wasser-Abwasser- Gewässer*, Band 95.
- Stein Niederehe (1992) Instandhaltung von Wasserkanalisationen. 2. Auflage. Verlag Ernst und Sohn.
- Thistlethwayte D. K. B. (1972). *Control of Sulphides in Sewerage Systems*. Ann Arbor Science Publishers Ing.
- Thonhauser C. (1998) Grundlagen für Betrieb und Optimierung von on-line Ammonium- und Nitratmonitoren. *Wiener Mitteilungen* 147, pp. 199-247, ISBN 3-85234-038-1, Institut für Wassergüte, Technische Universität Wien

- Torres A., Bertrand-Krajewski J.-L. (2007). PLS local calibration of a UV-visible spectrometer used for in situ measurements of COD and TSS concentrations in urban drainage systems. Proceedings of the International Conference on Automation in Water Quality Monitoring "AutMoNet 2007", Ghent, Belgium, pp.8
- USEPA (1985). Design Manual, Odor and Corrosion in Sanitary Systems and Treatment Plants.
- Wold H. (1985): Partial Least Squares, in Kotz S. and Johnson N.: Encyclopedia of statistical sciences, Volume 6, pp. 581-591, Wiley, New York
- Wagner R.(1979) Messung der Schwefelwasserstoff-Bildung durch Bakterienschlämme. Vom Wasser Band 53.
- Wagner R. (1984). Stellungnahme zu dem Beitrag: Über die Berechnung der zu erwartenden Sulfidbildung in Abwasserdruckleitungen. Vom Wasser, 62 pp. 322-323.
- Yang W., Vollertsen J., Hvitved-Jacobsen T. (2005) Anoxic sulfide oxidation in wastewater of sewer networks. Water Science and Technologie Vol.52 No 3 pp. 191-199, IWA Publishing.
- Zietz U. (1979) Die Beseitigung von geruchsaktivem Schwefelwasserstoff aus dem Abwasser von Kläranlagen gwf-wasser/abwasser 120 Nr.6 Seite 259-268

## Lebenslauf

**Ernis Saračević** geboren am 26.3.1964 in Pula (HR),  
Adresse: A-1100 Wien, Graffgasse 10/2/2002  
Familienstand: seit 1990 verheiratet mit DI Zdravka Saračević (geb. Peran)  
Kinder: Ervin und Aldin geboren 1991

Nov.1992-Feb. 1994 Flüchtlingsstatus in Österreich  
Juli 1993 Nostrifikation der Diplome  
Seit 2000 Österreichische Staatsbürgerschaft

### Schulbesuch:

1971 bis 1978 Grundsschule Bosanska Gradiska  
1978 bis 1982 Gymnasium Bosanska Gradiska  
Juni 1982 Reifeprüfung

### Studium:

1983 bis 1989 Lebensmittel- und Biotechnologie Fakultät der Universität in Zagreb  
Diplomarbeit: Einfluss unterschiedlicher hydrophiler Substanzen auf thermophysikalische Eigenschaften von Zuckerlösungen  
27.01.1989 Diplomprüfung

### Berufstätigkeit:

1990 bis 1992 Entwicklungsleiter im Lebensmittelbetrieb Levita Bosanska Gradiska  
1994 bis 2000 Privatangestellter am Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien (Labor)  
seit 2000 Laborleiter am Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien