

TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

DIPLOMARBEIT

Master's Thesis

Entfernung von Kalzium aus Papierfabriksabwasser

Removing calcium from papermill sewage

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs unter
der Leitung von

Ass.Prof. Dipl.Ing. Dr. Karl Svardal

am

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Bauingenieurwesen

von

Werner Vogt

9826194

Haymogasse 87/1

A – 1230 Wien

Wien, im November 2008

.....
(Werner Vogt)

Vorwort

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Ass.Prof. Dipl.Ing. Dr. Karl Svardal, der die Entstehung dieser Diplomarbeit ermöglicht und begleitet hat, und mich mit Wissen und Rat bei der Lösung der anstehenden Probleme unterstützt hat, bedanken.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Laborversuche gilt mein Dank Frau Dipl.Ing. Zdravka Saracevic und Herrn Dipl.Ing. Dr. Ernis Saracevic, die stets bemüht waren, Probleme zu beseitigen und mit ihrer Erfahrung einen wertvollen Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben.

Nicht unerwähnt bleiben sollen natürlich auch meine Familie und meine Freunde, allen voran jene, die mit mir das Hobby des Musizierens teilen, die mich in einer Weise unterstützen und mein Leben bereichern, dass es sich nicht in Worte fassen lässt.

Kurzfassung

Abwasser aus Papierfabriken enthält durch den Einsatz von Altpapier hohe Konzentrationen an gelöstem Kalzium. Dieses fällt als Kalziumkarbonat aus und bildet Beläge in Rohrleitungen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird in Laborversuchen die Anwendbarkeit der aus der Wasseraufbereitung bekannten Verfahren auf Papierfabriksabwasser getestet.

Aufgrund der biologischen Aktivität in der Abwasserreinigungsanlage ist das Abwasser kohlendioxidübersättigt. Dieses CO_2 hält das Kalzium in Lösung. Die gezielte Ausfällung des Kalziums wurde mit zwei Methoden untersucht:

Durch Belüftung wird das überschüssige CO_2 entfernt (gestrippt). Durch die Entfernung der Kohlensäure steigt der pH-Wert an und Kalziumkarbonat wird ausgefällt.

Durch die Zugabe von Natronlauge kann der pH-Wert angehoben und Kalziumkarbonat ausgefällt werden.

Für beide Methoden wurden im Labormaßstab Versuche durchgeführt. Dabei wurde unter Variierung der Randbedingungen die Anwendbarkeit auf das Papierfabriksabwasser getestet.

Mit beiden Methoden können über 90% des gelösten Kalziums ausgefällt werden.

Abstract

Papermill sewage contains high concentrations of dissolved calcium if waste paper is used as raw material. The calcium may precipitate and coat in conduits.

In this master's thesis treatments known from water preparation are tested for papermill sewage.

Due to the biologic activity in the sewage treatment, the waste water is supersaturated with carbon dioxide which keeps the calcium in solution. The specific precipitation of calcium has been tested with two methods.

Aeration strips CO_2 out of the waste water. The removal of the CO_2 leads to a rising of the pH value and a precipitation of calcium.

Adding caustic soda leads to a rising of the pH value and a precipitation of calcium.

Both methods were tested in a laboratory scale. By varying the boundary conditions the applicability on papermill sewage was proved.

With both methods over 90% of the dissolved calcium may be precipitated.

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
Ca	Kalzium
ca.	circa
CO ₂	Kohlendioxid
d.h.	das heißt
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
et al.	und andere
GFF	Glasfaserfilter
h	Stunde
m	Meter
m ³	Kubikmeter
MF	Membranfilter
NKB	Nachklärbecken
Nr.	Nummer
O ₂	Sauerstoff
PM.	Papiermaschine
Stk.	Stück
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
SK	Säurekapazität
t	Tonne
TU	Technische Universität
u.	und
u.ä.	und ähnliches
usw.	und so weiter
v.	von
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzfassung	II
Abstract	III
Abkürzungsverzeichnis	IV
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Papierherstellung	2
1.3 Reinigung des Papierfabriksabwassers	4
1.4 Papierfabrik W. Hamburger in Pitten.....	8
2 Methoden der Kalziumentfernung	9
2.1 Grundlage: Das Kalk – Kohlensäure Gleichgewicht	9
2.2 Strippung.....	12
2.3 Fällung mit Lauge	12
3 Analytik	13
3.1 Atomabsorptionsspektroskopie - AAS.....	13
3.2 Titration	17
3.3 HPLC - high performance liquid chromatography	20
3.4 Vergleich	22
4 Versuche	24
4.1 Kalziumentfernung durch Strippen von CO ₂	24
4.2 Fällung mit Lauge	35
5 Berechnungsmodell Belüftungsversuche	39
5.1 Grundlegende Zusammenhänge	39
5.2 Berechnungsparameter	40
5.3 Erweiterung auf kontinuierlichen Betrieb.....	43
6 Ergebnisse	45
6.1 Strippung.....	45
6.2 Fällung mit Lauge	46
6.3 Anwendung auf die Papierfabrik in Pitten	47
7 Schlussfolgerungen	48
Quellenverzeichnis	49
Abbildungsverzeichnis	50
Tabellenverzeichnis	52
Anhang	53

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Der Hauptbestandteil von Papier sind miteinander vernetzte Zellulosefasern. Der Primärrohstoff der Zellulosefasern ist zu 95% Holz, der Rest stammt aus anderen Pflanzen wie Bambus oder aus Stroh. Im Holz sind neben Zellulose auch Hemizellulose und Lignin als Hauptbestandteile enthalten, welche bei der Zelluloseherstellung entfernt werden müssen. Durch den Einsatz von Altpapier bei der Papierproduktion kommt es zu einer Wiederverwendung der verarbeiteten Fasern.

Abwasser aus Papierfabriken enthält neben den organischen Inhaltsstoffen besonders bei Einsatz von Altpapier Konzentrationen an gelöstem Kalzium von über 700 mg/l. Bei der biologischen Reinigung werden organische Stoffe, die das Kalzium in Lösung halten, abgebaut. Als Folge davon fällt Kalziumkarbonat aus und führt zu starker Belagsbildung in Rohreitungen.

Ziel der Diplomarbeit ist, verschiedene Möglichkeiten zu untersuchen, wie Kalzium im Zuge des Reinigungsprozesses gezielt aus dem Abwasserstrom entfernt werden kann. Es sollen Verfahren aus der Wasseraufbereitung in Laborversuchen auf Abwasser adaptiert und getestet werden.

1.2 Papierherstellung

Die Papierproduktion benötigt grob betrachtet zwei Verfahrensschritte, die zumeist am selben Standort durchgeführt werden:

- Stoffaufbereitung
- Papierherstellung in der Papiermaschine

Die Stoffaufbereitung unterscheidet sich nach der Art des verwendeten Rohstoffes. Es können Holz (meist in Form von „Durchforstungsholz“, Sturmholz, oder Sägerestholz) Altpapier oder eine Mischung aus beiden als Ausgangsmaterial verwendet werden. Die Auswahl der Rohstoffe muss auf die Art des produzierten Papiers abgestimmt sein.

1.2.1 Holzverarbeitung

Bei der Verwendung von Holz zur Papierherstellung kann die Fasergewinnung über zwei verschiedene Zwischenprodukte erfolgen:

Zellstoff

Die Produktion von Zellstoff zielt auf die Gewinnung reiner Zellulosefasern ab. Die Herstellung erfordert den Einsatz von chemischen Aufschließungsmitteln zur Lösung der Hemizellulosen und des Lignins. Das entrindete Holz wird je nach Verfahrenart zusammen mit den Aufschlusschemikalien bei 125 – 180°C gekocht und die Zellulosefasern abgetrennt. Der Holzaufschluss erfolgt mit unterschiedlichen Chemikalien. Die heute weltweit am häufigsten angewendete Zellstoffgewinnung erfolgt nach dem Sulfatverfahren. Etwa 80 % der weltweiten Zellstoffproduktion erfolgen nach diesem Verfahren, etwa 10 % nach dem Sulfitverfahren.

Beim Sulfatverfahren erfolgt der Aufschluss mit Natronlauge und Natriumsulfid. In modernen Zellstofffabriken können mehr als 90% der eingesetzten Aufschlusschemikalien zurück gewonnen werden. Das Verfahren ist wenig empfindlich hinsichtlich der verwendeten Rohstoffe und liefert Zellstoff mit hoher Festigkeit („Kraftzellstoff“). Der entstehende Zellstoff ist allerdings schwerer bleichbar als beim Sulfitverfahren und die Produktion ist nur in größeren Einheiten wirtschaftlich.

Beim Sulfitverfahren erfolgt der Aufschluss der Holzfasern mit SO_2 -Lösung und der Zugabe bestimmter Laugen. Das Verfahren ist sehr gut auf den eingesetzten Rohstoff und die gewünschte Zellstoffqualität einstellbar. Eine Wiedergewinnung der eingesetzten Chemikalien ist nur bei Verwendung von Magnesium oder bedingt bei Natrium als Lauge möglich. Der entstehende Zellstoff zeigt eine hohen Weißgrad, weist allerdings nicht so hohe Festigkeiten auf. Es werden höhere Ansprüche an das verwendete Holz gestellt, weshalb die Entrindung besonders sorgfältig erfolgen muss und nur bestimmte Holzarten einsetzbar sind.

Holzstoff

Durch mechanische Zerfaserung von Holz entsteht Holzstoff. Dieser enthält neben der Zellulose auch die anderen Bestandteile des Holzes wie Hemizellulose und Lignin. Die Herstellung ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden und erfolgt entweder durch Holzschliff mit einem rotierenden Schleifstein oder durch Mahlen in Scheibenmühlen (Refinern).

1.2.2 Aufbereitung von Altpapier

Die Verwendung von Altpapier als Rohstoff in einer Papierfabrik macht ein Wiederverwenden bereits produzierter Zellulosefasern möglich. Die Aufbereitung des Altpapiers erfordert drei Arbeitsschritte:

- Suspendieren
- Reinigen
- Verbessern

Das Altpapier wird, üblicherweise unter Verwendung von Rückwasser der Papiermaschine, Wärmeeinwirkung und mechanischer Kraft, zerkleinert und zu einer Suspension verarbeitet. Die Zerfaserung sollte dabei schonend erfolgen, um einerseits die Fasern nicht zu zerstören und andererseits die enthaltenden Verunreinigungen nicht zu sehr zu zerkleinern. Diese Verunreinigungen (vor allem Druckerschwärze) werden durch De-inking aus der Suspension entfernt. Das Verfahren nützt die unterschiedliche Benetzung der hydrophilen Fasern der hydrophoben Druckfarbe. Durch Belüftung erfolgt eine Flotation (engl.: to float – schwimmen) der Druckfarbe, die sich im aufschwimmenden Schaum an der Oberfläche sammelt.

1.2.3 Papiermaschine

Die aufbereiteten Fasern werden weiter vermahlen, um die Fasern zu fibrilieren. Nach Zugabe von Zusatz- und Füllstoffen sowie Leim wird eine Suspension hergestellt, die der Papiermaschine über den Stoffauflauf zugeführt wird. Der Papierbrei wird über Langsiebpressen kontinuierlich entwässert, bis der Trockensubstanzgehalt auf 40 – 50% ansteigt. Danach erfolgt durch thermische Trocknung eine weitere Reduzierung des Wassergehaltes auf unter 10%. Das beim Pressvorgang anfallende Wasser wird zum größten Teil wieder der Stoffaufbereitung zugeführt. Der Rest wird als Abwasser der Reinigungsanlage zugeführt, wobei sich über einen Stofffänger noch Fasern zurückgewinnen lassen.

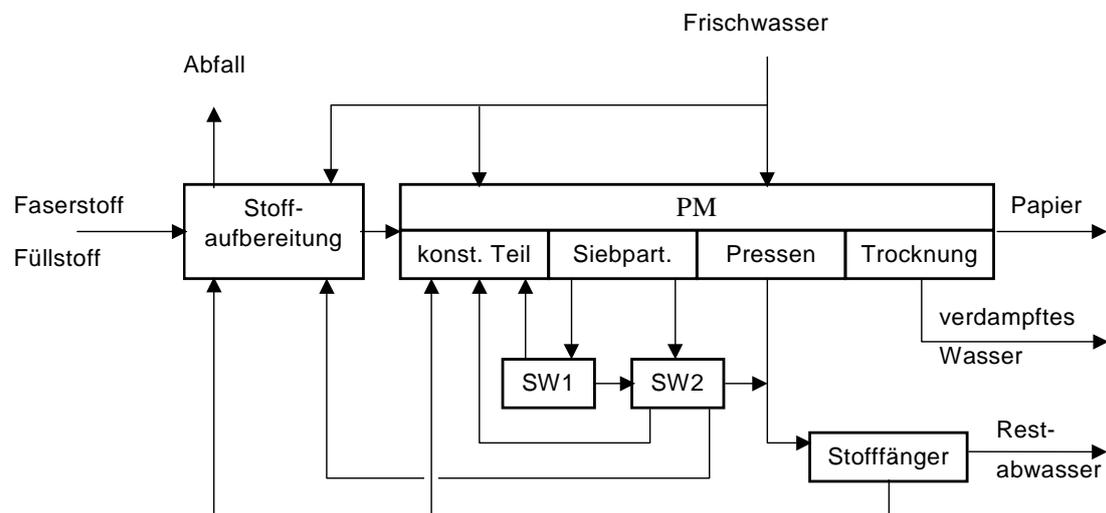


Abb. 1-1: Verfahrensschema einer Papierfabrik [1]

Die anfallende Abwassermenge bei der Papierproduktion ist stark verfahrensabhängig. Die Abwassermenge sinkt mit steigender Kreislaufführung in der Papierfabrik, gleichzeitig steigen jedoch die Konzentrationen, wobei die spezifische Schutzfracht pro Produktionseinheit sinkt. Die Möglichkeiten der Kreislaufschließung bei der Papierproduktion hängen vom hergestellten Papier und dessen Toleranz hinsichtlich der enthaltenen Schmutzstoffe ab, die sich durch die Kreislaufführung akkumulieren.

1.3 Reinigung des Papierfabriksabwassers

Das bei der Papierproduktion anfallende Abwasser muss einer Reinigungsanlage zugeführt werden. Die Reinigung des Abwassers erfolgt in mehreren Schritten:

1.3.1 Mechanische Reinigung

Durch den Stofffänger werden im innerbetrieblichen Wasserkreislauf die für den Produktionsprozess verwendbaren Fasern aus dem Abwasser abgeschieden und wieder verwendet. Füllstoffe und Faserreste sind allerdings im Abwasser enthalten. Um die biologische Reinigungsanlage nicht mit diesen nicht abbaubaren Feststoffen zu belasten werden sie zuvor abgeschieden. Dies erfolgt vorwiegend in Sedimentationsbecken. Um den Absetzvorgang nicht zu beeinträchtigen und eine gleichmäßige Beschickung der Sedimentationsanlage zu gewährleisten ist es bei schwankendem Abwasseranfall empfehlenswert einen Ausgleichsbehälter vorzusehen.

1.3.2 Biologische Abwasserreinigung

Abwässer aus der Papierproduktion sind in der Regel gut biologisch abbaubar. Bei Verwendung von Altpapier oder Holzschliff als Rohmaterial können die anfallenden Teilströme einer gemeinsamen Abwasserreinigung zugeführt werden. Bei Zelluloseherstellung und Refinerstoff müssen die Teilströme dieser Produktionsschritte oft getrennt behandelt werden.

Da Papierfabriksabwasser nur geringe Mengen an Nährstoffen (N,P) enthält, müssen diese für eine biologische Reinigung in Form von Harnstoff und Phosphorsäure zugesetzt werden.

Anaerobe Reinigung

Konzentriertes Industrieabwasser eignet sich oft für eine anaerobe Abwasserbehandlung. Der Vorteil anaerober Verfahren gegenüber der aeroben Reinigung ist, dass die biologisch abbaubaren Substanzen nicht durch Zufuhr von Sauerstoff veratmet werden, sondern zum Teil zu Methan umgesetzt werden, welches zur Energiegewinnung herangezogen werden kann. Durch die gegenüber dem aeroben Abbau geringere Energieausbeute der Bakterien ist die spezifische Umsatzrate höher bei gleichzeitig geringerem Anfall an Überschussschlamm. Diese geringe Biomasseproduktion erfordert eine besondere Beachtung des Feststoffrückhalts im System.

Bei der anaeroben Abwasserbehandlung muss gewissen Problemen eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Durch die Entstehung toxischer Zwischenprodukte bzw. Übersäuerung kann es zu einer Störung des Abbauprozesses kommen. Für einen stabilen anaeroben Abbau sollte der pH-Wert im neutralen Bereich zwischen 6,8 und 7,5 liegen. Die Einmischung von frischem Abwasser sowie die Trennung der entstehenden Gase von den Feststoffen müssen ebenfalls gut funktionieren.

Der anaerobe Abbau erreicht nur eine Teilreinigung des Abwassers. Es muss jedenfalls in einer zweiten Stufe eine Aerobanlage nachgeschaltet werden.

Aerobe Reinigung

Die aerobe Reinigung von Papierfabriksabwässern geschieht zumeist in einer Belebungsanlage. Es gibt aber auch Anlagen mit Tropfkörpern, Biofiltern oder der Anwendung von Wirbelbettverfahren.

Die Bemessungsgröße für Belebungsanlagen ist das Schlammalter. Dieses ist abhängig von den Wachstumsraten der am Abbau beteiligten Bakterien. Je spezialisierter Bakterien für den Abbau gewisser Substanzen sind, umso geringer sind ihre Wachstumsraten. Dies führt zu einem höheren Schlammalter. Da Papierfabriksabwasser schwer abbaubare Substanzen enthält, die nur von spezialisierten Bakterien verarbeitet werden können, muss das Schlammalter entsprechend hoch angesetzt werden. In der Praxis haben sich 6-10 d als Schlammalter bewährt. Außer dem Schlammalter sind für die Reinigungsleistung noch folgende Parameter zu beachten:

- Hohe Abwassertemperatur

Mit steigender mittlerer Temperatur steigt die Empfindlichkeit der vorhandenen Bakterien gegenüber Temperaturschwankungen. Vor allem thermophile Bakterien, die ihre optimalen Lebensbedingungen über 40°C vorfinden, sind gegenüber wechselnden Umgebungstemperaturen empfindlich. Höhere Abwassertemperaturen steigern auch die Sterberate der Bakterien, weshalb durch Erhöhung des Schlammalters nur begrenzt Reserven der Abbauleistung zur Abdeckung von Belastungsspitzen ermöglicht werden können.

- Nährstoffdosierung

Die Zugabe der erforderlichen Nährstoffe soll einerseits aus Kostengründen niedrig gehalten werden, andererseits müssen auch die Grenzwerte der Ablaufkonzentrationen eingehalten werden, weshalb auch aus diesem Grund ein Überdosieren zu vermeiden ist. Ein Mangel an

Nährstoffen sollte aber jedenfalls auch vermieden werden, da dieser die Bildung von Blähschlamm fördert.

Die richtige Dosierung der Nährstoffmenge ist noch aus anderen Gründen schwierig durchzuführen:

Kohlenstoffabbauende Bakterien sind in der Lage sowohl Phosphor als auch organisches Material (CSB) zu speichern. Die Einlagerung des Phosphors führt dazu, dass sich durch Messung der Konzentrationen im Ablauf sowohl Mangel als auch Überschuss nicht rechtzeitig erkennen lassen. Die Speicherung von CSB führt dazu, dass nach Auftreten einer Belastungsspitze der Abbau zeitlich verzögert erfolgt und der Abbau nicht mehr parallel zur Belastung verläuft.

Bei einem Rückgang der Belastung kommt es zu einem Abbau an Biomasse, was ein Freisetzen von Nährstoffen bewirkt. Da normalerweise kein überschüssiger Stickstoff vorhanden ist, gibt es im System keine Nitrifikanten, die das frei werdende Ammonium nitrifizieren könnten. Sind Nitrifikanten im System, dann aufgrund einer andauernden Überdosierung von Stickstoff, die sich jedoch durch die stattfindende Nitrifikation nicht in erhöhten Ammoniumkonzentrationen bemerkbar machen. Das Vorhandensein von Nitrifikanten kann durch Atmungstests nachgewiesen werden.

- Blähschlamm

Das Auftreten fadenförmiger Bakterien führt zur Bildung von Blähschlamm. Dieser lässt sich im Nachklärbecken nicht mehr ausreichend vom gereinigten Abwasser abscheiden, was ein Versagen des Belebungsverfahrens zur Folge hat.

Die Bildung von fadenförmigen Bakterien wird durch das Vorhandensein von leicht abbaubaren gelösten Stoffen und durch den Mangel an Nährstoffen bzw. Sauerstoff gefördert. Dieser kann auch durch ein zu langes Verweilen des Belebtschlammes im Nachklärbecken bei anaeroben Verhältnissen ausgelöst werden, was eine positive Rückkopplung bewirkt, da der steigende Schlammindex eine längere Verweildauer im Nachklärbecken bedingt.

1.4 Papierfabrik W. Hamburger in Pitten

Die Versuche wurden mit Abwasser der Papierfabrik W. Hamburger in Pitten durchgeführt.

Im Jahr 1853 von Wilhelm Hamburger als Betrieb für die Herstellung von Hadernhalbstoff gegründet produziert die Papierfabrik heute Decken- und Wellenpapiere für die Herstellung von Wellpappe. Mit zwei Papiermaschinen mit einer maximalen Arbeitsgeschwindigkeit von 1000 bzw. 1050 m/min werden pro Jahr 375.000 t produziert. Als Rohstoff für die Papierproduktion wird zu 100% Altpapier verwendet.

Im Jahr 1976 wurde eine mechanische Kläranlage für die Abwässer der Papierfabrik in Betrieb genommen, die seither zu einer mehrstufigen Reinigungsanlage um- und ausgebaut wurde. Heute besteht die Kläranlage aus einem Vorklärbecken, einem Pufferbehälter, einer anaeroben Reinigungsstufe bestehend aus 2 UASB-Reaktoren und einem Biobed-Reaktor, sowie einer nachgeschalteten Belebungsanlage. Der Ablauf wird in das öffentlich Kanalnetz eingeleitet.



Abb. 1-2: Luftbild der W.Hamburger Papierfabrik in Pitten, v.r.n.l.: Alpapierlager, Papierfabrik, Abwasserreinigungsanlage [9]

2 Methoden der Kalziumentfernung

2.1 Grundlage: Das Kalk – Kohlensäure Gleichgewicht

Das Gas CO_2 ist in Wasser löslich. Die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten wird durch das Gesetz von Henry – Dalton beschrieben:

$$[\text{CO}_2] = K_{\text{H,CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

mit:

$[\text{CO}_2]$... Konzentration des Gases in der Flüssigkeit

$K_{\text{H,CO}_2}$... Henrykoeffizient (für ideale Bedingungen)

p_{CO_2} ... Partialdruck von CO_2 in der Luft

$$\text{Es gilt: } p = \sum_i p_i$$

Das im Wasser gelöste Kohlendioxid liegt als schwache zweibasige Säure in unterschiedlichen Dissoziationsstufen vor, die vom pH-Wert abhängig sind. Die quantitative Beschreibung des Dissoziationsvorgangs erfolgt durch das Massenwirkungsgesetz. Die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure betragen bei Normalbedingungen

$$K_{\text{C1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4,9 \cdot 10^{-7}; \quad p_{\text{K}_{\text{C1}}} = 6,31$$

und

$$K_{\text{C2}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11}; \quad p_{\text{K}_{\text{C2}}} = 10,25$$

Es lassen sich für jeden pH-Wert die Anteile der Dissoziationsstufen in einem Diagramm darstellen:

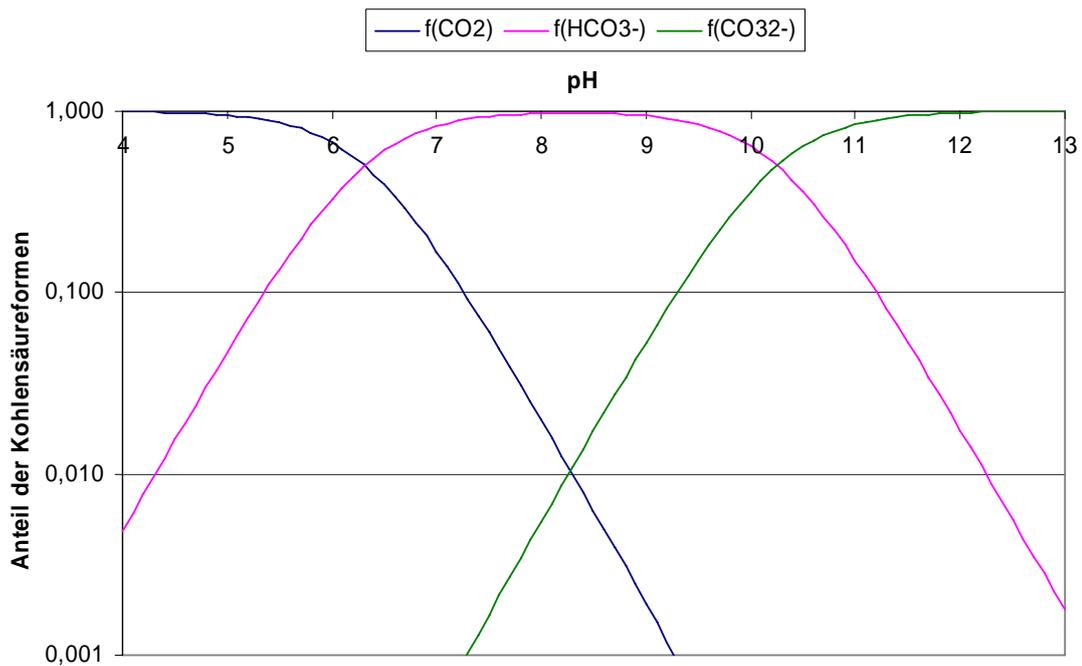


Abb. 2-1: Anteil der Kohlensäureformen in Abhängigkeit des pH-Wertes [6]

Das im Wasser gelöste CO_2 ist in der Lage Kalziumkarbonat zu lösen. Die lösend wirkende Kohlensäure und der gelöste Kalk streben einen Gleichgewichtszustand an. Ist ein Überschuss an freier Kohlensäure vorhanden, so wird (wenn vorhanden) Kalk gelöst. Dies ist der Vorgang, durch den Kalk ins Trinkwasser gelangt. Ist dagegen zu wenig Kohlensäure vorhanden um den Kalk in Lösung zu halten fällt er in Form von festem Kalziumkarbonat aus. Beschrieben werden diese Vorgänge durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht:



Kalk ist aber auch (wie jedes Salz) ohne die Anwesenheit von Kohlensäure in Wasser löslich, wenn auch in einem deutlich geringeren Ausmaß:



Das Löslichkeitsprodukt und der thermodynamische Wert lauten:

$$K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,01 \cdot 10^{-9} \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

Unter der Voraussetzung, dass Kohlensäure das einzige Puffersystem darstellt und der pH-Wert unter 8,5 liegt, entspricht die Hydrogenkarbonat-Konzentration näherungsweise der Säurekapazität [6]:

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{SK}$$

Durch Umformung kann eine dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht entsprechende Beziehung zwischen der Kalziumkonzentration und der CO_2 -Konzentration hergestellt werden [6]:

$$[\text{CO}_2] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \text{SK}^2 \cdot \frac{K_{\text{C}2}}{K_{\text{CaCO}_3} \cdot K_{\text{C}1}}$$

Damit lassen sich die Kurven der Gleichgewichtskonzentrationen in einem Diagramm darstellen. Ebenso eingetragen sind die Geraden der pH-Werte, da sich mit den oben angegebenen Dissoziationskonstanten für jede Konzentration von HCO_3^- über den pH-Wert eine zugehörige Konzentration an CO_2 errechnen lässt. Das Löslichkeitsprodukt für CaCO_3 weicht im Abwasser deutlich vom thermodynamischen Wert ab. Entsprechend [6] wurde mit $K_{\text{CaCO}_3} = 1,70 \cdot 10^{-8}$ gerechnet.

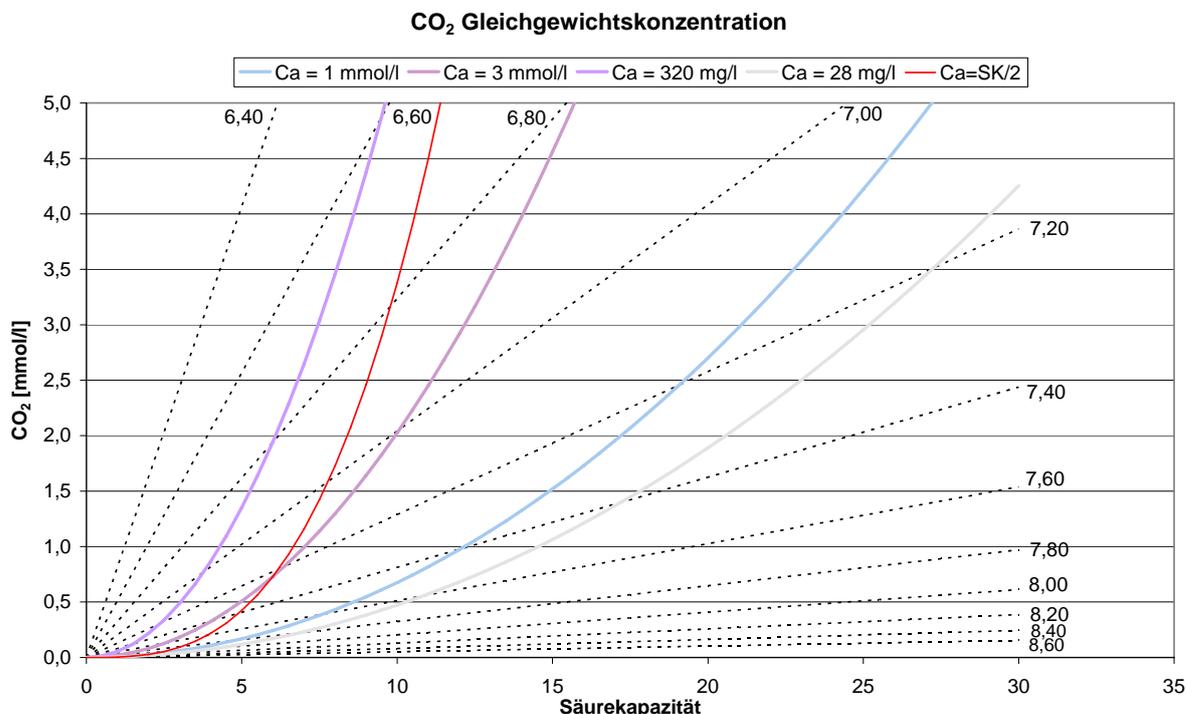


Abb. 2-2: Gleichgewichtskonzentration entsprechend dem Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht für verschiedene Kalziumkonzentrationen entsprechend [6]

Zur Entfernung des gelösten Kalziums aus dem Papierfabriksabwasser (Ablauf Nachklärbecken) werden zwei unterschiedliche Methoden angewendet:

2.2 Strippung

Durch den biologischen Abbau im Belebungsbecken und der damit verbundenen Produktion von CO_2 ist das Abwasser gegenüber der Gleichgewichtskonzentration stark übersättigt. Dieses gelöste CO_2 hält das Kalzium in Lösung. Durch Belüftung wird die CO_2 -Konzentration abgesenkt. Durch das Austreiben der Kohlensäure beginnt ab dem Erreichen der Gleichgewichtskonzentration das Ausfallen von Kalk. Das ausgefallene Kalziumkarbonat zeigt sich als Trübung im Abwasser.

Das Ausfallen des Kalks wird durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beschrieben. In Abb. 2-2 kann der Vorgang nachvollzogen werden. Geht man von einem beliebigen Punkt im Diagramm aus und verringert die Konzentration an CO_2 , so entspricht dies im Diagramm einem senkrechten Wandern nach unten. Dabei erkennt man, dass der pH-Wert ansteigt und gleichzeitig die Gleichgewichtskonzentration für gelöstes Kalzium sinkt.

2.3 Fällung mit Lauge

Durch Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert erhöht. Die Zugabe von Natronlauge bewirkt auch eine Erhöhung der Säurekapazität. Auch dieser Vorgang kann in Abb. 2-2 nachvollzogen werden. Geht man von einem beliebigen Punkt im Diagramm aus und vergrößert die Säurekapazität bei gleich bleibender Konzentration an CO_2 , so entspricht dies im Diagramm einem horizontalen Wandern nach rechts. Auch hier kommt man im Diagramm in einen Bereich mit einem höheren pH-Wert und einer geringeren Gleichgewichtskonzentration für gelöstes Kalzium.

3 Analytik

Für die genauere Untersuchung der Vorgänge der einzelnen Entfernungsmethoden wurden während der Durchführung der Versuche zahlreiche Proben entnommen. Die Kalziumkonzentrationen mussten durch Laboranalyse bestimmt werden. Die Anforderungen an die Bestimmungsmethode waren dabei:

Zuverlässigkeit/Genauigkeit

Die Ergebnisse sollen reproduzierbar sein.

Verfügbarkeit

Die Analysegeräte müssen nach Möglichkeit so zur Verfügung stehen, dass eine Auswertung am Tag der Versuchsdurchführung möglich ist.

Durchführbarkeit

Die Bestimmungsmethode soll mit einem vertretbaren zeitlichen Aufwand und - wenn möglich - auch ohne die Inanspruchnahme eines Labortechnikers durchgeführt werden können.

3.1 Atomabsorptionsspektroskopie - AAS

Durch Anhebung des Energieniveaus der Außenelektronen (Sprung in ein höheres Elektronenorbital) wird eine bestimmte Wellenlänge (Energie) absorbiert. Beim zurückfallen des Elektrons auf das niedrigere Energieniveau wird Licht emittiert. Je nachdem, zwischen welchen Orbitalen der Sprung stattfindet, wird eine unterschiedliche Energiemenge absorbiert bzw. abgegeben. Jedes Atom (Element) besitzt ein spezifisches Emissionsspektrum, welches sich aus den unterschiedlichen Sprungmöglichkeiten der vorhandenen Elektronen ergibt.

Weißes Licht kann durch ein Prisma in seine Spektralfarben zerlegt werden. Dies ergibt ein Lichtspektrum (Vergleich: Regenbogen)

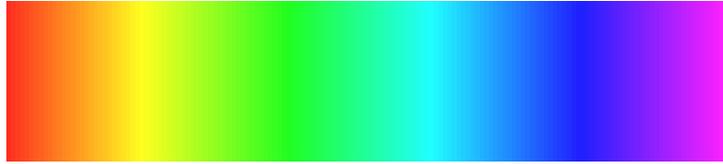


Abb. 3-1: Spektralfarben von weißem Licht

Werden die Elektronen eines bestimmten Elements durch eine Flamme (Energiezufuhr) angeregt und gleichzeitig ein Lichtstrahl hindurchgeschickt, so zeigen sich bei der Aufspaltung des Lichtstrahls in ein Spektrum schwarze Unterbrechungen. Dies sind die charakteristischen Linien des eingebrachten Elements, die schwarzen Linien zeigen die absorbierten Wellenlängen an.

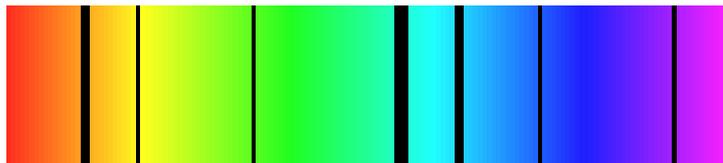


Abb. 3-2: Absorptionsspektrum (exemplarisch)

Bei der AAS macht man sich die Absorption bestimmter Wellenlängen durch die Elemente zu nutze, indem ein Lichtstrahl mit definierter Wellenlänge, die für das zu bestimmende Ion charakteristisch ist, verwendet wird.

Für die Analyse wird die zu untersuchende Probe einer Acetylenflamme zugeführt. Ein gebündelter Lichtstrahl mit der für das zu analysierende Element charakteristischen Wellenlänge wird durch die Flamme geleitet und von einem Detektor die Absorption gemessen. Nach dem Gesetz von Lambert-Beer ist die Abnahme der Strahlungsintensität (Extinktion) proportional zur Konzentration. Dies gilt allerdings nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich, weshalb die Linearität der Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion für den zu messenden Bereich überprüft werden muss. Um aufgrund der Extinktion die Konzentration bestimmen zu können, können folgende Verfahren angewendet werden:

3.1.1 Kalibrierungsgerade

Es werden durch Verdünnung einer Standardlösung Lösungen mit bekannten Konzentrationen, die den gesamten zu messenden Konzentrationsbereich abdecken müssen, hergestellt. Für diese wird jeweils die Absorptionsrate bestimmt und mittels einer Ausgleichsgeraden ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration ermittelt.

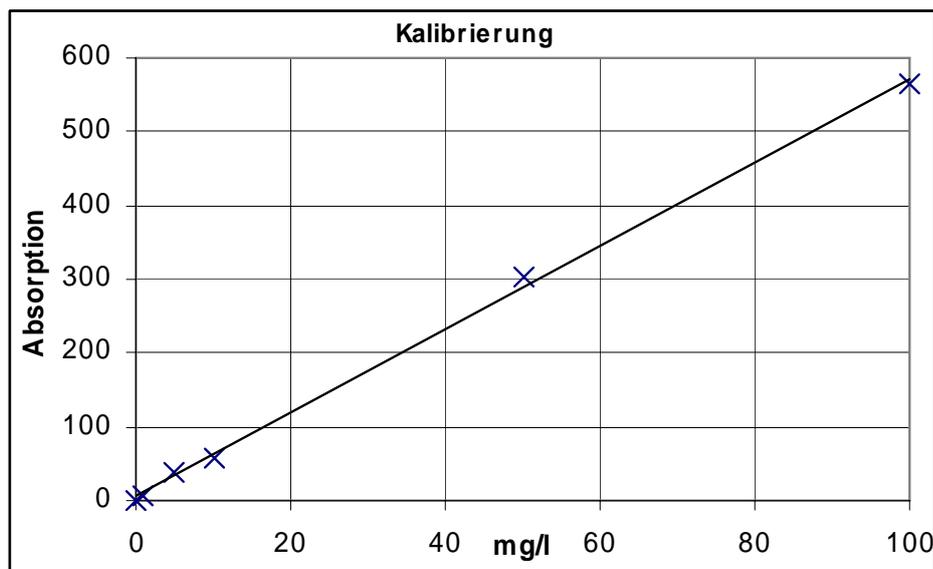


Abb. 3-3: Kalibrierung AAS; Messwerte mit Ausgleichsgerade

3.1.2 Aufstockung

Bei der Methode der Aufstockung wird eine Probe in mehrere Eprovetten aufgeteilt und jede (mit Ausnahme der „0“-Probe) mit einer anderen Menge an Standardlösung aufgestockt. Die Absorptionsraten der einzelnen Aufstockungen werden nun derart in ein Diagramm eingetragen, dass auf der Abszisse die Aufstockungen (inklusive der „0“-Aufstockung) in Ihrer Konzentration in Bezug auf die Gesamtprobenmenge und auf der Ordinate die zugehörige Absorption aufgetragen wird. Durch diese Punkte wird eine Ausgleichsgerade gelegt, deren Schnittpunkt mit der Abszisse den negativen Wert der Konzentration darstellt.

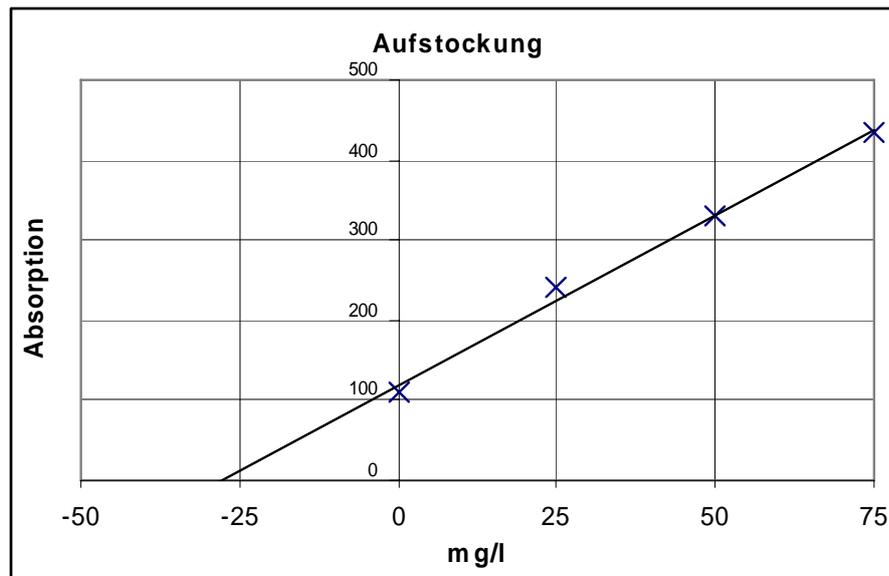


Abb. 3-4: AAS; Messwerte Aufstockung mit Ausgleichsgerade

3.1.3 Kritik AAS

Die AAS ist eine einfach zu handhabende schnelle Bestimmungsmethode. Der Bedarf an Probevolumen ist gering, da die messbaren Konzentrationen im Vergleich zu den im Abwasser vorhandenen gering sind, und somit mit Verdünnungen gearbeitet wird. Ein Problem des vorhandenen Gerätes war eine Veränderung der Messwerte derselben Konzentration mit der Zeit. Dieser Effekt hatte zwar bei der Verwendung der Aufstockungsmethode einen geringeren Einfluss auf die Ergebnisse als bei der Anwendung einer Kalibrierungsgeraden für mehrere Messungen, führte aber zum Teil zu starken Schwankungen in den Messergebnissen.

3.2 Titration

3.2.1 Prinzip

Die Bestimmung der Kalziumkonzentration mittels Titration beruht auf der Komplexbildung der Kalziumionen mit EDTA (Ethyldiamintetraacetat)¹. Der Endpunkt wird durch den Farbumschlag des Indikators Calconcarbonsäure von Rot nach Blau angezeigt.

3.2.2 Durchführung und Auswertung

Für die Titration werden folgende Chemikalien und Geräte benötigt:

- Natronlauge
- Kaliumcyanid
- Triethanolamin
- Calconcarbonsäure
- Ethyldiamintetraacetat (EDTA)
- Titrierkolben
- Magnetrührer
- Dosiereinrichtung

Für die Analyse werden 100 ml Probe oder ein geringeres Volumen, welches auf 100 ml aufgefüllt wird, mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ungefähr 12 eingestellt. Durch Zugabe von einigen Körnchen Kaliumcyanid (Vorsicht: giftig!) werden eventuell vorhandene Schwermetalle getarnt. Die Zugabe von 1ml Triethanolamin maskiert Eisen- und Manganionen. Durch Zugabe von (fester) Calconcarbonsäure wird die Probe rötlich gefärbt. Mit der Dosiereinrichtung (Dosiergerät oder Pipette) wird nun EDTA bis zum vollständigen Farbumschlag zugegeben. Aus dem Verbrauch und der verwendeten Probenmenge errechnet sich die Kalziumkonzentration:

$$\text{Ca}^{2+} [\text{mg/l}] = \frac{\text{Verbrauch EDTA [ml]} \cdot 4,008 \cdot 1000}{\text{Probemenge [ml]}}$$

¹ Handelsname Titriplex® III

3.2.3 Kritik Titration

Die Titration ist eine einfache, bewährte und zuverlässige Bestimmungsmethode. Die Vorteile liegen in der einfachen Durchführbarkeit auch ohne besondere Laborerfahrung (genaues Arbeiten vorausgesetzt!) und im geringen technischen Aufwand (alle Geräte können auch einfach außerhalb des Labors verwendet werden).

Der größte Nachteil des Verfahrens ist, dass die Definition der Vollendung des Farbumschlags keine objektive Größe, sondern eine „subjektive Entscheidung“ des Durchführenden ist. Dies führt zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der Durchführung durch verschiedene Personen („Laborantenkonstante“). Da die Auswertung jedoch immer durch den Autor geschah, ist ein potentieller Fehler, sofern vorhanden, bei jeder Auswertung ähnlich und für die gegenständliche Untersuchung nicht sonderlich relevant, da sich die Messergebnisse in einem Bereich von ca. 20:1 bewegen, der Fehler aber nur wenige % ausmachen kann und auch die Relation der Messwerte zueinander von besonderem Interesse ist.

Das größte Problem des Farbumschlages ist die Endfarbe. Durch die Eigenfarbe des Abwassers und die verwendete Menge an Calconcarbonsäure kann die Farbe nicht nur nach blau, sondern auch nach grün, türkis, cyan oder gelb umschlagen. (siehe Abb. 3-5)



Abb. 3-5: Farbumschlag Titration, v.l.n.r.: Abwasser – gelb, Abwasser - grün/türkis, Trinkwasser – blau, Trinkwasser – cyan²

Dem Problem der Definition des vollständigen Farbumschlages wurde bei der praktischen Durchführung der Analysen dahingehend begegnet, dass das Verhalten der Probe während des Titrierens beobachtet wurde, und dabei folgendes Phänomen auftrat: Die

² Die Farben entsprechen durch Fotografie und Ausdruck eventuell nicht mehr ganz den beobachteten Farben.

Calconcarbonsäure löst sich nicht immer komplett auf, sondern es verbleiben einige feste Partikel an der Wasseroberfläche. Deren Rotfärbung ändert sich unabhängig von der Farbe des (Ab)wassers immer von rot über violett nach blau. Dieser Farbumschlag konnte im durch Rührmagnet verursachten Trichter meist sehr gut beobachtet werden. Wenn sich die Calconcarbonreste an der Wasseroberfläche nicht zeigten, konnte der selbe Effekt an im Wasser schwebenden Partikeln festgestellt werden, allerdings konnten diese nicht im Wassertrichter des Rührmagneten beobachtet werden, sondern nur durch Unterbrechung des Rührvorganges und nach einer Beruhigung der Kreisströmung im Titrierkolben. Erst wenn die Feststoffe im Wasser bzw. an der Oberfläche keinen Farbeinschlag von violett mehr zeigten, wurde der Titriervorgang als beendet angesehen.



Abb. 3-6: Beginn Titration



Abb. 3-7: Erste Farbänderung bei 85,5% des Verbrauchs an EDTA



Abb. 3-8: Erste Farbänderung im Trichter bei 96,3% des Verbrauchs an EDTA



Abb. 3-9: Leichter Violetteinschlag im Trichter noch erkennbar bei 99,5% Verbrauch EDTA



Abb. 3-10: Vollständiger Farbumschlag

3.3 HPLC - high performance liquid chromatography

3.3.1 Prinzip

Die HPLC ist ein chromatographisches Analyseverfahren. Chromatographie bezeichnet physikalisch-chemische Trennverfahren, bei denen die Komponenten durch Wechselwirkungen mit einer mobilen und einer stationären Phase getrennt werden. Die Trennung beruht auf der Tatsache, dass sich die mobile Phase durch oder über die stationäre Phase bewegt. Die unterschiedlichen Inhaltsstoffe treten verschieden stark in Wechselwirkung mit der stationären Phase und werden dadurch retentiert. Da jeder Inhaltsstoff eine andere Retentionszeit hat, werden die Inhaltsstoffe auf diese Weise voneinander getrennt.

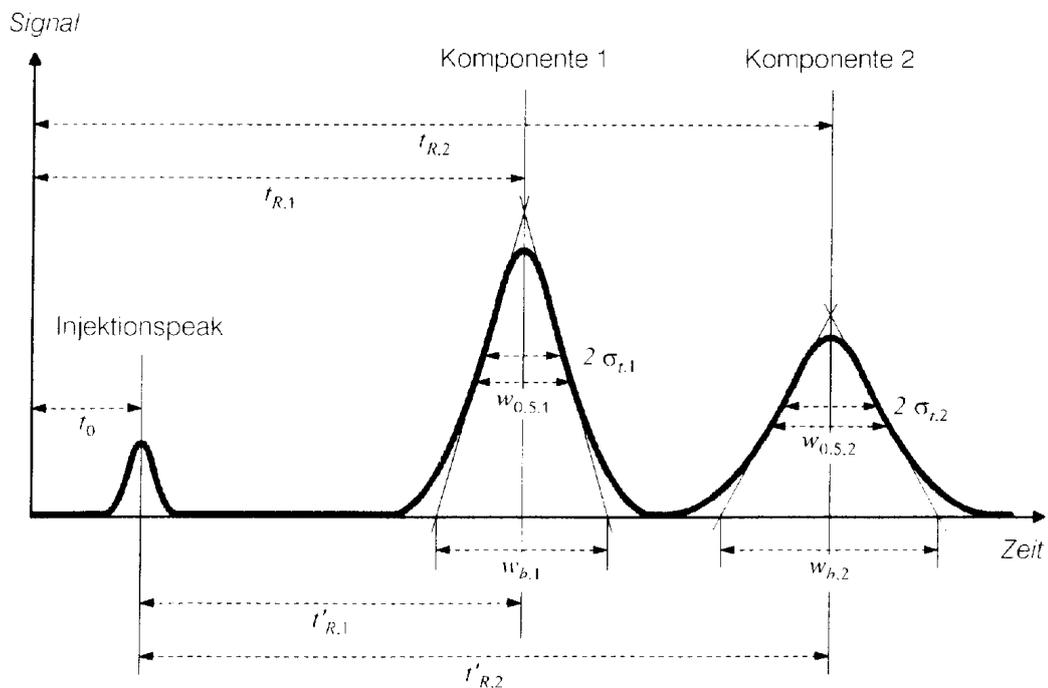


Abb. 3-11: Chromatogramm zur Beschreibung der Funktionsweise der HPLC [5]

mit:

t_0	Totzeit	Zeit, welche die mobile Phase benötigt, um das Trennsystem zu durchlaufen
t_R	Retentionszeit	Zeit, die eine injizierte Substanz benötigt, bis ihr Konzentrationsmaximum am Ende des Trennsystems erscheint
t'_R	Nettoretentionszeit	= Retentionszeit t_R – Totzeit t_0
σ_t	Standardabweichung	halbe Peakbreite in Höhe der Wendepunkte
$w_{0.5}$	Peakhalbwertsbreite	Peakbreite in halber Höhe = $2.354 \sigma_t$
w_b	Peakbasisbreite	= $4 \sigma_t$

Nach dem Aggregatzustand der mobilen Phase unterscheidet man Gaschromatographie und Flüssigkeitschromatographie. Die stationäre Phase kann je nach Verfahren im festen oder flüssigen Aggregatzustand sein. Für die durchgeführten Analysen wird ein Spezialverfahren der Flüssigkeitschromatographie, die sogenannte Ionenchromatographie angewendet. Ionenaustauschersäulen fungieren dabei als stationäre Phase. Die Detektion erfolgt über die Messung der Leitfähigkeit, die proportional zur vorhandenen Ionenkonzentration ist. Über die Integration des gemessenen Peaks kann die Ionenfracht bestimmt werden. Über das verwendete Probevolumen wird die Konzentration rückgerechnet. Zur Kalibrierung des Systems werden zu Beginn verschiedene Standardlösungen der zu untersuchenden Ionen hergestellt und analysiert.

3.3.2 Durchführung und Auswertung

Die Analyse erfolgt mit einer IC - Kationensäule Metrosep Cation 1-2 mit folgenden Kenndaten [5]:

- Säulenmaterial spärlichem Silicagel mit Polybutadienmaleinsäuregruppen
- Abmessungen 125 x 4,0 mm
- Vorsäule IC-Vorsäulenkartusche Metrosep Cation 1-2
- pH-Bereich 2-7
- Eluent Weinsäure 4 mmol/l, Dipicolinsäure 1 mmol/l; Leitfähigkeit ca. 700 $\mu\text{S/cm}$
- Injektionsvolumen 10 μL
- Flow 1.0 mL/min
- $t_{R,Ca}$ 7,2 Minuten
- max. Konzentration 10 mg/L

Aufgrund der maximal messbaren Konzentration von 10 mg/L mussten die Proben je nach Ausgangskonzentration 1:10, 1:50 oder 1:100 verdünnt werden. Die Durchführung einer HPLC-Analyse durfte nur von einem ausgebildeten, erfahrenen Labortechniker (d.h. nicht vom Autor!) durchgeführt werden. Deshalb können zu diesem Analyseverfahren keine praktischen Erfahrungen wiedergegeben werden.

3.3.3 Kritik HPLC

Die HPLC ist eine bewährte und im Labor ständig verwendete, teilautomatisierte Analyseverfahren. Die Durchführung durch erfahrene Labortechniker bringt den Vorteil von genauen und zuverlässigen Ergebnissen. Die ständige Verwendung des Gerätes für anstehende Untersuchungen und der Bedarf eines Labortechnikers für die Durchführung der

Analyse machten es praktisch unmöglich, die Untersuchung der gezogenen Proben sofort im Anschluss an einen Versuch durchzuführen. Die Proben mussten (angesäuert) gelagert werden und wurden meist erst zu einem späteren Zeitpunkt ausgewertet.

3.4 Vergleich

Es wurden die Kalziumkonzentrationen von Proben aus den Abläufen der unterschiedlichen Anlagenteile der Kläranlage (Sedimentation, Anaerobreaktor, Nachklärbecken) mit allen drei Analyseverfahren bestimmt. Es wurde jeweils eine abgesetzte (1), eine gerührte (2) und eine angesäuerte (3) Probe untersucht. Es wurden mit der AAS und der Titration Analysen mit verschiedenen Verdünnungen durchgeführt.

Tabelle 3-1: Zusammenstellung der Kalziumkonzentrationen aus den Anlagenteilen; Gegenüberstellung der Analysemethoden

Methode Probe	AAS			AAS mit Aufstockung	Titration			HPLC
	min	max	mittel		min	max	mittel	
WH NKB 1	277,2	405,2	302,5	281,8				323
WH NKB 2	277,2	357,8	282,5	267,5				313
WH NKB 3	327,5	424,2	327,5	326,4	279,8	365,2	354,3	334
WH anaer 1	413,0	608,7	435,0	437,7				545
WH anaer 2	432,5	608,7	432,5	464,1				568
WH anaer 3	575,0	826,1	575,0	724,8	431,9	601,2	578,2	608
WH Sed 1	540,0	760,9	540,0	557,2				634
WH Sed 2	547,5	760,9	547,5	589,4				652
WH Sed 3	532,5	1098	532,5	619,2	650,9	676,6	669,9	626

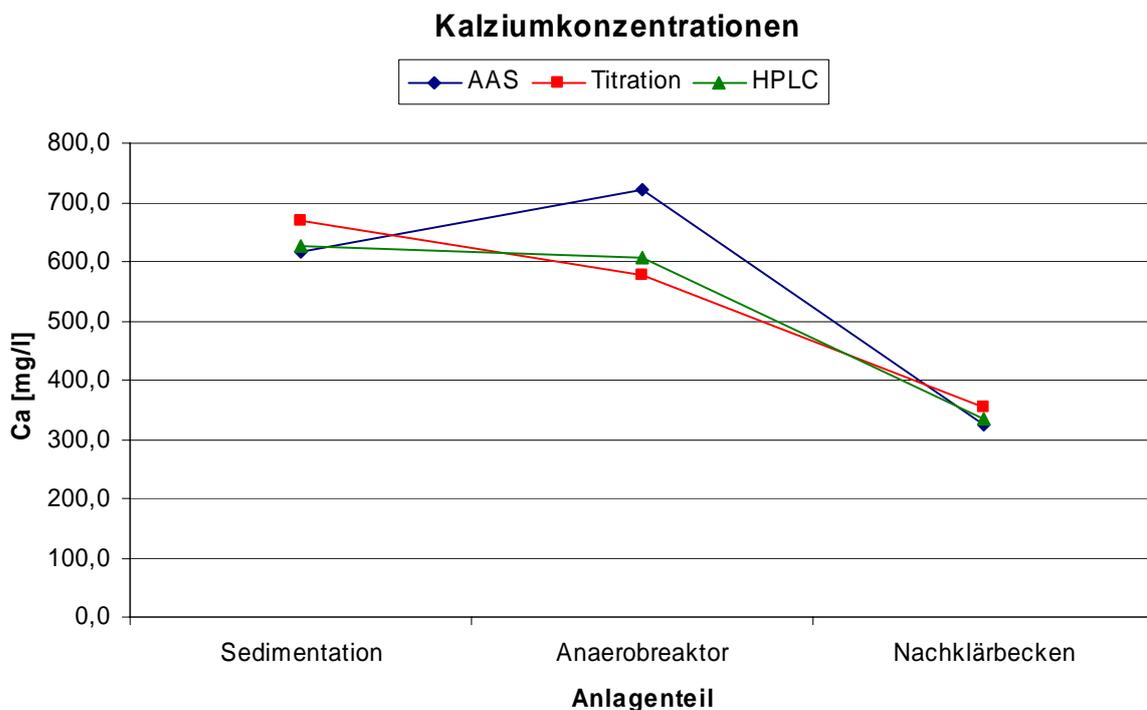


Abb. 3-12: Verlauf der Kalziumkonzentrationen durch die Kläranlage

Zusätzlich zur Bestimmung der Konzentrationen in den einzelnen Anlageteilen wurden auch zwei Versuche mit allen Analysemethoden untersucht. Die Darstellung dieser Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.1.4 Versuchssparamter.

Der Aufwand für die möglichen Analysemethoden war etwa ähnlich. Die AAS ist am einfachsten und schnellsten durchzuführen. Es kann vor allem auch eine größere Anzahl an Proben rasch analysiert werden. Die Eigenschaft des Analysegerätes, plötzliche Änderungen im Messwert zu zeigen, und die damit verbundene Unzuverlässigkeit der Ergebnisse führten zu der Entscheidung, diese Analysemethode nicht zu verwenden.

Die HPLC ist als erprobte und teilautomatisierte Analysemethode zur Ionenbestimmung sehr gut geeignet. Da das Gerät aber nur sehr eingeschränkt zur Verfügung stand, die Analyse nicht selbst durchgeführt werden konnte und durch die längere Lagerung der gezogenen Probe Verfälschungen der Ergebnisse auftreten können, wurde die HPLC nur zu Vergleichszwecken verwendet.

Die Vorteile der Titration sind die einfache Durchführbarkeit und der geringe technische Aufwand. Die Geräte konnten auch außerhalb des TU-Labors bei Untersuchungen vor Ort verwendet werden. Durch entsprechend sorgsames Arbeiten können gute Genauigkeiten erzielt werden. Die Analyse der Proben konnte immer sofort nach der Versuchsdurchführung gemacht werden. Der Nachteil der Methode ist, dass bei vielen Proben die Analyse sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, und durch den wiederholten gleichen Analyseablauf vereinzelt Flüchtigkeitsfehler passieren können. Durch die große Anzahl an Versuchen konnte der Verlauf der Ergebnisse gut vorhergesagt werden, und es war möglich, falsche Messwerte zu identifizieren.

4 Versuche

Die Versuche wurden mit Proben aus der Kläranlage der Hamburger Papierfabrik in Pitten durchgeführt. Zuerst wurden die Untersuchungen im Labor des Instituts für Wassergüte an der TU Wien durchgeführt. Als ausreichend Ergebnisse über die ablaufenden Prozesse und den Einfluss der Versuchsparameter vorlagen, wurden zur Verifizierung der Ergebnisse Versuche im Labor der Kläranlage der Hamburger Papierfabrik in Pitten durchgeführt.

4.1 Kalziumentfernung durch Strippen von CO₂

4.1.1 Versuchsablauf

Von der Probe aus dem Nachklärbecken werden ca. 800 ml in ein 1L Becherglas gefüllt und mit einem Magnetrührer gemischt. Die kalibrierte pH-Sonde und ein Belüfterstein werden in das Becherglas gegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass sich beide möglichst am Becherboden befinden und einander gegenüber³ liegen. Der pH-Wert wird notiert und die erste Probe wird mit einer Spritze entnommen und durch einen Glasfaserfilter in eine Eprovette gegeben. Mit einem Tropfen HCl wird die Probe angesäuert.

Danach wird die Belüftung eingeschaltet und eine Stoppuhr betätigt. Zu Beginn wird jede Minute der pH-Wert notiert. Nach ca. 20 min (abhängig vom Versuchsverlauf) wird das Intervall vergrößert. Der pH-Wert hat sich als ausgezeichnete Parameter für die Beurteilung des Versuchsverlaufes herausgestellt.

Zu Beginn der Belüftung steigt der pH-Wert aufgrund der Austreibung von CO₂. Sobald so viel Kohlensäure entfernt ist, dass das Kalzium nicht mehr in Lösung gehalten werden kann, beginnt im Becherglas Kalk auszufallen. Dies ist der Zeitpunkt, an dem der pH-Wert ein vorläufiges Maximum erreicht und zu sinken beginnt. Das Ausfallen von Kalk macht sich als wahrnehmbare Trübung bemerkbar.

Der pH-Wert sinkt ab, bis er ein Minimum erreicht. Die Geschwindigkeit der Absenkung sowie der Abstand zum Maximum sind stark von den Versuchsparametern abhängig. Es gilt der Zusammenhang, dass die Absenkung des pH-Wertes umso schneller vor sich geht und deutlicher ausgeprägt ist, je schneller der Kalk ausfällt.

³ Die Lage gegenüber verhindert, dass sich Luftbläschen am Glaskolben der pH-Sonde anlagern.

Bei Erreichen des Minimums des pH-Wertes ist ca. die Hälfte des gelösten Kalziums bereits ausgefallen. Die Fällung geht nun langsamer vor sich, der pH-Wert beginnt wieder, zuerst langsam, danach etwas schneller zu steigen.

Wenn der Anstieg des pH-Wertes sich wieder verlangsamt, gibt es auch keine nennenswerte Kalziumausfällung mehr. Die Kalziumkonzentration und der pH-Wert erreichen schließlich einen konstanten Endwert.

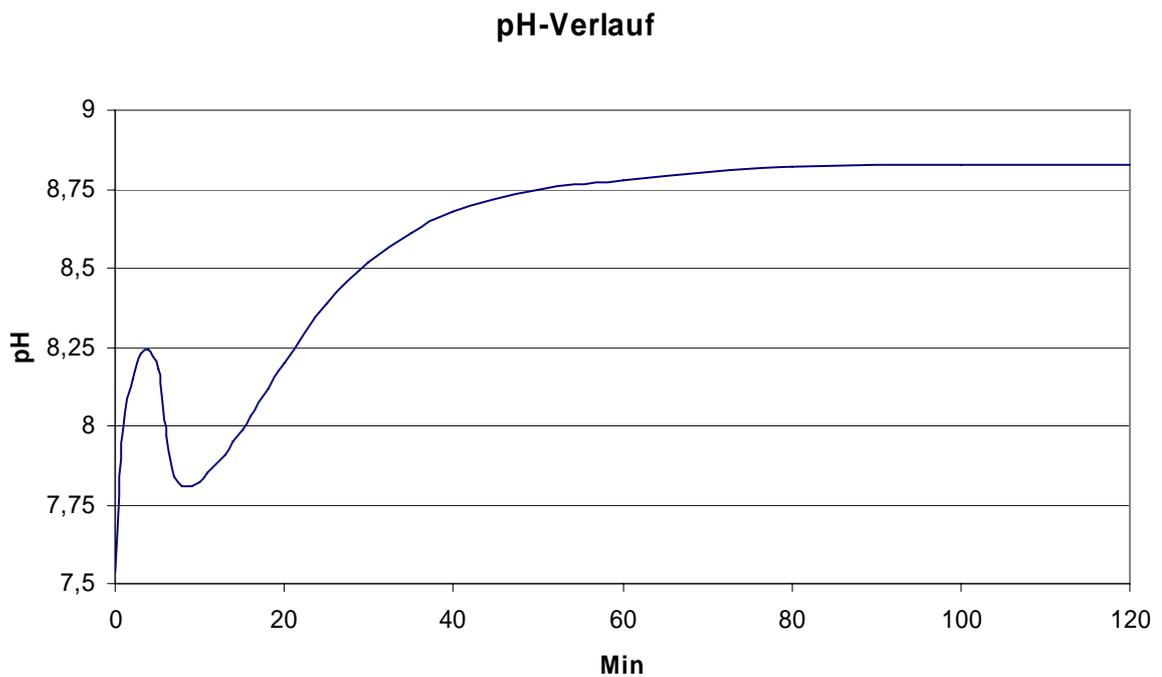


Abb. 4-1: Verlauf des pH-Wertes während eines Belüftungsversuches (05.06.2008)

4.1.2 Probenahme

Um die Ausfällung des Kalziums bestimmen zu können, müssen die Proben gefiltert werden. Dies geschieht mit Hilfe von Glasfaserfiltern mit 1 μm Porenweite. Für die Bestimmung der Kalziumkonzentration mittels Titrieren müssen die entnommen Probevolumina mit sinkender Konzentration steigen. Für die Ausgangskonzentration reichen 10 ml für die Analyse, für die erreichbaren Endkonzentrationen sind 25ml erforderlich.

Bei jedem Versuch sollen an folgenden Punkten jedenfalls Proben gezogen werden:

- Vor Beginn („0“)
- Bei Erreichen des lokalen Maximums des pH-Wertes
- Bei Erreichen des lokalen Minimums des pH-Wertes
- Bei erneutem Erreichen des pH-Wertes des ersten Maximums
- Am Ende des Versuchs

Diese Probenahmezeitpunkte reichen aus, um einen Versuchsverlauf grundsätzlich wiederzugeben. Abgesehen von Versuchen, bei denen ein bestimmter Bereich genauer untersucht werden soll, ist es noch zweckmäßig, eine zweite Probe bei erreichter niedriger Konzentration zu nehmen, um das Ergebnis abzusichern. Ansonsten sollte die Anzahl der gezogenen Proben während eines Versuches nicht unnötig erhöht werden.

Die Entnahme der Probe erfolgt mit einer 10 ml-Spritze, die in den Metallfilter mit eingesetztem Glasfaserfilter passt. Für die Entnahme von Volumina über 10 ml muss mit der Spritze mehrmals eine Probe gezogen werden. In diesem Fall wurde entweder ca. 10“ vor und 10“ nach der jeweiligen vollen Minute, bzw. ca. 15“ vor, zur und 15“ nach der notierten Minute eine Probe gezogen. Da das benötigte Probenvolumen und somit der zur Probenentnahme benötigte Zeitraum steigt, wenn die Kalziumkonzentration und damit die Dynamik des Fällvorgangs abnimmt, sollte die mehrmalige Probenahme in kurzem Zeitraum die Qualität der Ergebnisse nicht beeinflussen. Vor der letzten Probenahme wird die Belüftung stets ausgeschaltet.

4.1.3 Auswertung

Die Messwerte werden in ein Diagramm in Abhängigkeit von der Versuchszeit eingetragen. In diesem lassen sich der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Kalziumgehalt sowie die Qualität des Versuchs und der Analyseergebnisse ablesen.

Zur Bestätigung der gewählten Analysemethode wurden die ersten Versuche parallel mit allen drei zur Verfügung stehenden Methoden analysiert.

Bei den Ergebnissen zeigt sich deutlich die Unzuverlässigkeit der Ergebnisse der AAS. Vor allem bei höheren Konzentrationen unterliegen die Werte starken Schwankungen. Dies kann auch damit zusammenhängen, dass die Analyse immer von den niedrigeren zu den höheren Konzentrationen hin durchgeführt wurde und die Schwankungen der Anzeige des Analysegerätes mit der Zeit zunahmten.

Die Abweichungen zwischen den mittels Titration gewonnenen Werten und der Bestimmung durch HPLC zu Beginn des Versuches dürften eher auf falsche Werte der HPLC zurückzuführen sein, da zuvor schon festgestellt wurde, dass in der verwendeten Probe aus dem Nachklärbecken nur ein Kalziumgehalt von ca. 330 mg/l vorhanden war (siehe auch Tabelle 3-1: Zusammenstellung der Kalziumkonzentrationen aus den Anlagenteilen; Gegenüberstellung der Analysemethoden)

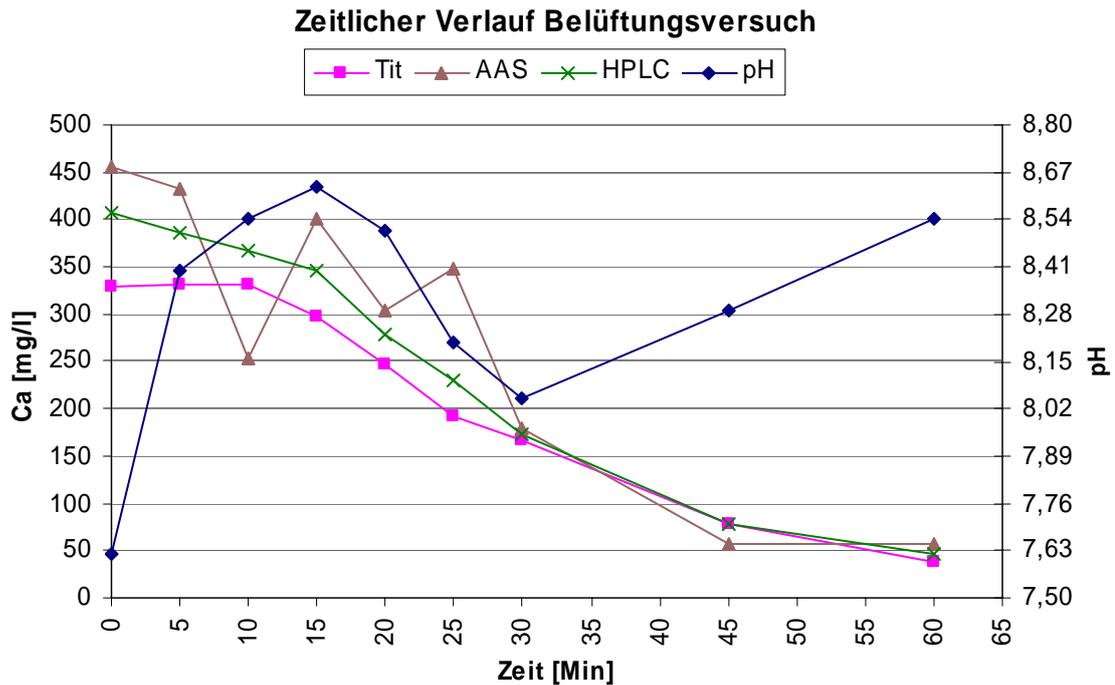


Abb. 4-2: Gegenüberstellung der Analyseergebnisse mittels Titration (Tit), AAS und HPLC beim Belüftungsversuch vom 07.04.2008

4.1.4 Versuchsparameter

Um den Einfluss einzelner Versuchsparameter auf die Ergebnisse zu ermitteln, wurden verschiedene vergleichende Versuche durchgeführt. Dabei wurde jeweils ein Parameter verändert und parallel ein Standardversuch durchgeführt.

Filter

Die Proben wurden standardmäßig durch Glasfaserfilter (GFF) von 1 μm Porenweite filtriert. Um festzustellen ob durch diesen auch eine ausreichende Filterwirkung erzielt wird, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem parallel durch Membranfilter (MF) mit 0,1 μm Porenweite gefiltert wurde. Es sollte vor allem geklärt werden, ob am Beginn des Versuchs schon feinste Ausfällungspartikel entstehen, die durch den Glasfaserfilter hindurch kommen, durch den Membranfilter jedoch nicht.

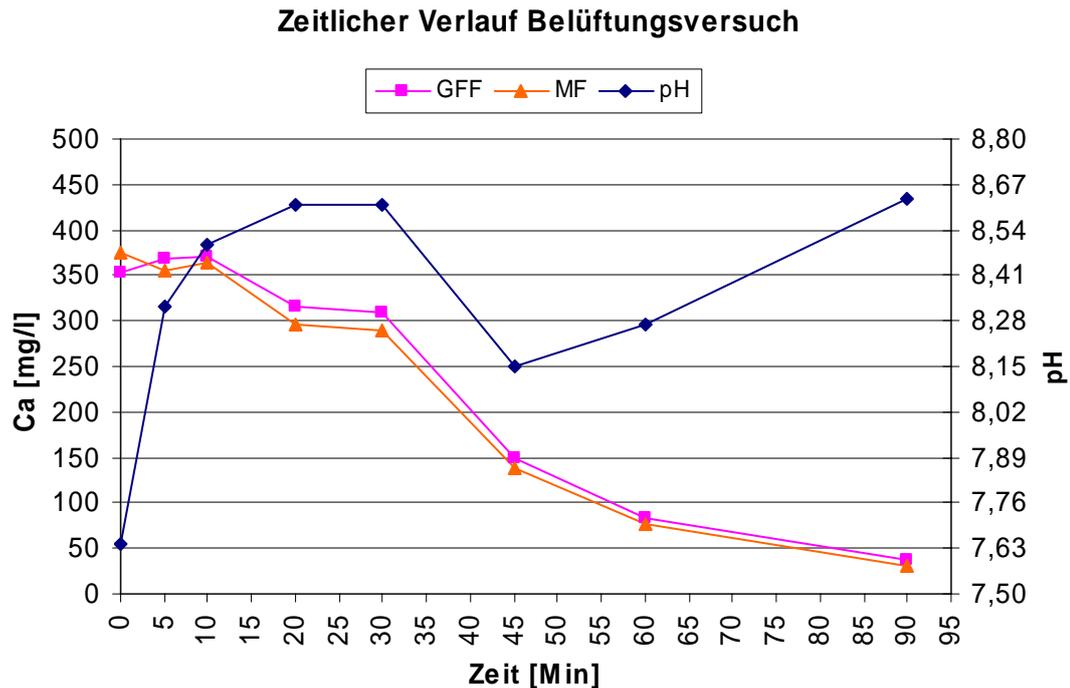


Abb. 4-3: Vergleich Glasfaserfilter (GFF) mit Membranfilter (MF)

Erwartungsgemäß wurden durch den Membranfilter höhere Filterleistungen, d.h. geringere Kalziumkonzentrationen gemessen. Der Abstand zwischen den beiden Kurven ist bei niedrigeren Konzentrationen konstant. Bei den höheren Konzentrationen zu Beginn der Ausfällung ist er etwas größer. Die Umkehrung beim ersten Messwert ist wahrscheinlich auf einen Fehler bei der Analyse zurückzuführen.

Der Einsatz eines Membranfilters zeigt in den Ergebnissen keinen wesentlichen Unterschied zum Einsatz eines Glasfaserfilters und liefert keine erkennbare Abweichung im Konzentrationsverlauf.

Belüftung

Das Ausfällen des gelösten Kalziums durch Strippung von CO_2 beruht auf dem Gasaustausch zwischen dem im Abwasser gelösten CO_2 und den durch die Belüftung eingetragenen Luftbläschen. Der Gasaustausch und damit auch die gestrippte Menge an CO_2 sind abhängig vom Sättigungsdefizit und der Belüftung.

Um den Einfluss der Belüftungsintensität auf den Fällungsvorgang abschätzen zu können wurden Versuche mit verschiedenen spezifischen Belüftungsmengen vorgenommen. Konkret wurden neben den Standardversuchen mit einem Belüfterstein im 1L Becherglas (Füllmenge ca. 800 ml) Versuche mit zwei Belüftersteinen im 1L Becherglas (doppelte

Luftmenge) und ein Versuch mit einem Belüfterstein in einem 2L Becherglas mit ca. 1800 ml Probevolumen (44% der sonst verwendeten Luftmenge) durchgeführt

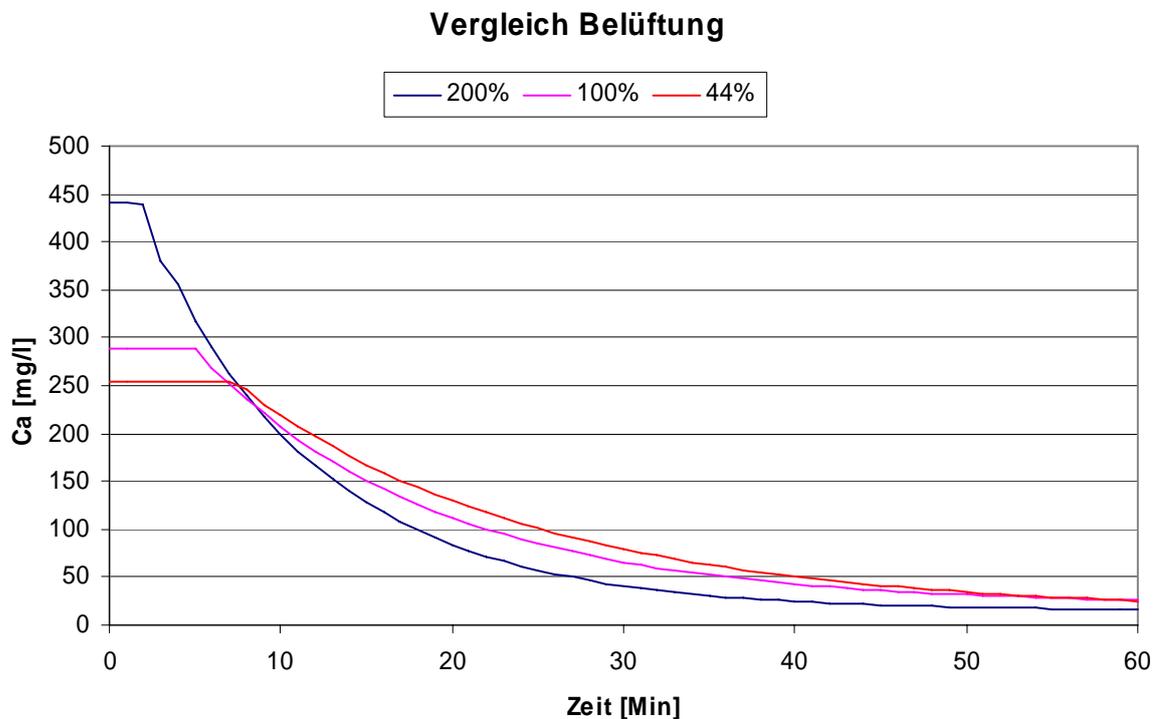


Abb. 4-4: Vergleich des Verlaufs der Kalziumkonzentrationen bei unterschiedlichen Belüftungen.

Es zeigt sich erwartungsgemäß ein Zusammenhang zwischen Luftmenge und Kalziumausfällung. Bei Verringerung der Luftmenge beginnt die Kalziumausfällung später, die Verlaufskurve der Konzentration ist flacher. Bei größerer Luftmenge beginnt die Ausfällung früher, die Verlaufskurve der Konzentration wird steiler.

Die Verlaufskurven sind insofern nicht exakt miteinander vergleichbar, da die für den Versuch mit der doppelten Luftmenge verwendete Abwasserprobe einen deutlich höheren Kalziumgehalt aufweist.

Vergleicht man dagegen die relativen Versuchsparameter, also die für jeden Versuch charakteristischen Zeitspannen bis zum Erreichen des maximalen und minimalen pH-Wertes sowie das Erreichen eines bestimmten Ausfällungsgrades, so können auch Versuche an unterschiedlichen Proben gut miteinander verglichen werden.

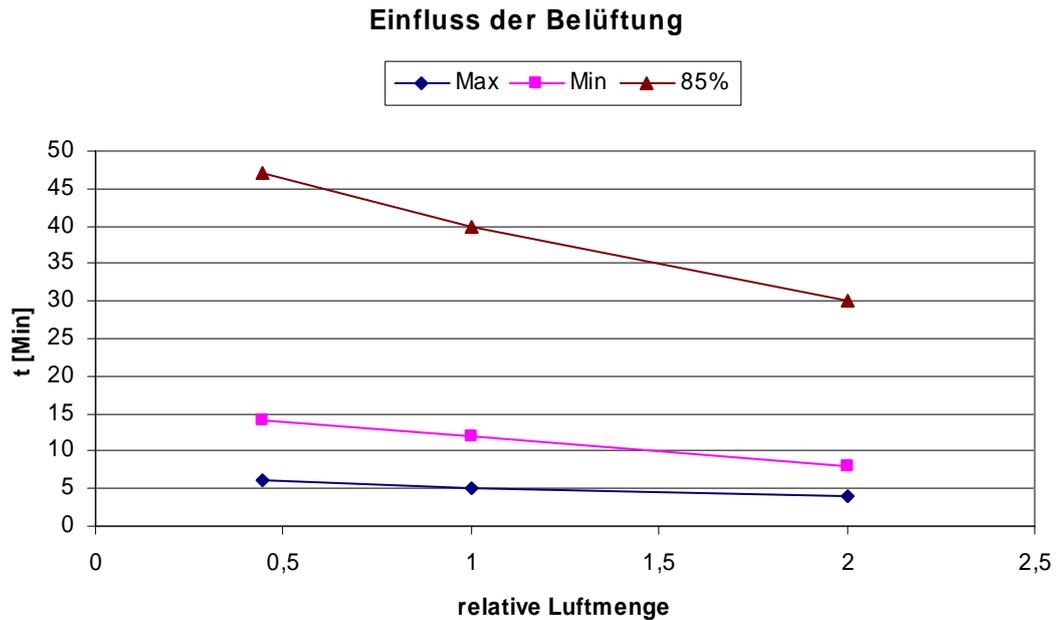


Abb. 4-5: Einfluss der Belüftung auf den Versuchsablauf; Zeitspannen bis zum Erreichen des pH-Maximums, des pH-Minimums und einer Kalziumausfällung von 85%.

In Abb. 4-5 zeigt sich der Zusammenhang zwischen der eingesetzten Luftmenge und der Versuchsdauer. Es zeigt sich, dass die Verkürzung der Versuchsdauer im Vergleich zu einer Erhöhung der eingesetzten Luftmenge gering ist. Eine Erhöhung der Luftmenge um 100% ergibt nur eine Verkürzung des Versuchs um 25%.

Temperatur

Die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf viele physikalische, chemische und biologische Prozesse. Allgemein gilt, dass die Dynamik eines Prozesses bei steigender Temperatur zunimmt.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurden die Belüftungsversuche bei unterschiedlichen Abwassertemperaturen durchgeführt. Da die Wassertemperatur im Nachklärbecken ganzjährig ca. 35°C beträgt, wurden Versuche mit Heizplatte bei dieser Temperatur durchgeführt. Da die Regelung der Heizplatte schwierig ist, ergab sich auch ein Versuch bei 42°C. Alle anderen Versuche wurden bei 20°C bis 25°C durchgeführt. Diese Spanne ergab sich durch die steigenden Raumtemperaturen im Frühjahr.

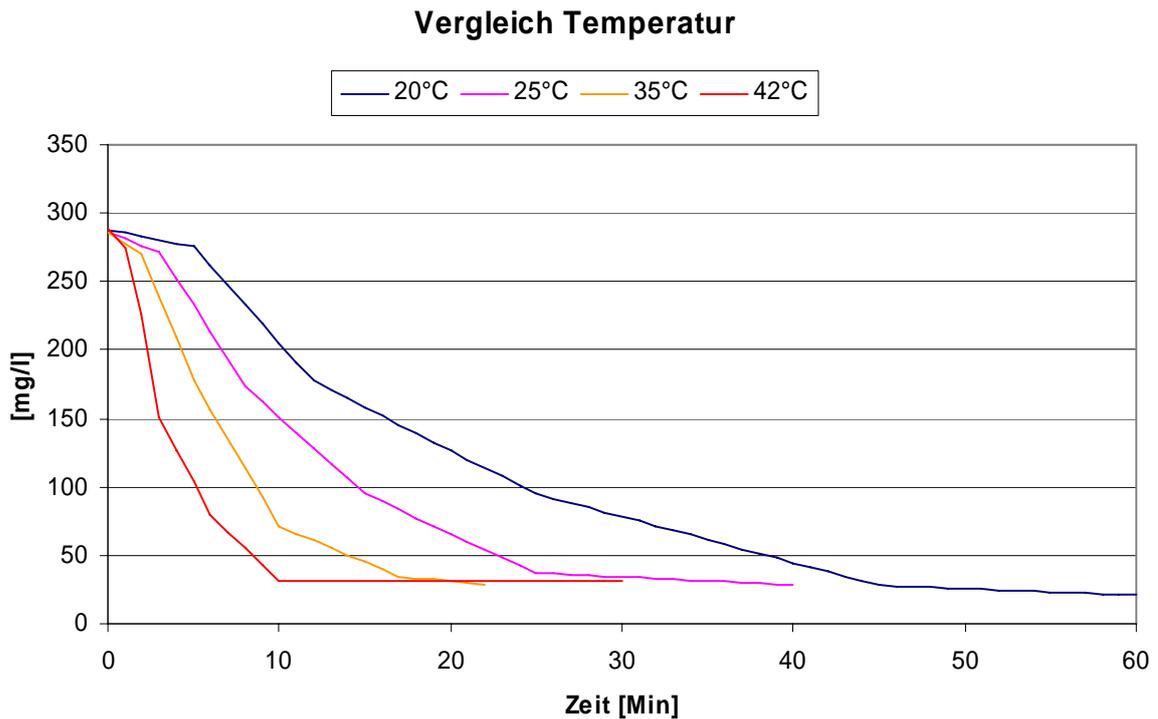


Abb. 4-6: Vergleich des Verlaufs der Kalziumkonzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Es zeigt sich ein starker Einfluss der Temperatur auf die Dynamik des Ausfällungsprozesses. Bei steigender Temperatur beschleunigt sich der Vorgang stark. Keinen Einfluss hat die Temperatur auf die erreichbare Endkonzentration.

Die Versuchsdurchführung inklusive Probenahme muss an die Versuchstemperatur angepasst werden. Bei steigender Temperatur sinkt die Zeit bis zum Beginn des Ausfällungsprozesses dramatisch ab. Die Zeit bis zum Erreichen der maximalen und minimalen pH-Werte verkürzt sich auf wenige Minuten. Zu diesen Zeitpunkten sollten Proben genommen werden, weshalb ein rasches und effizientes Arbeiten notwendig ist.

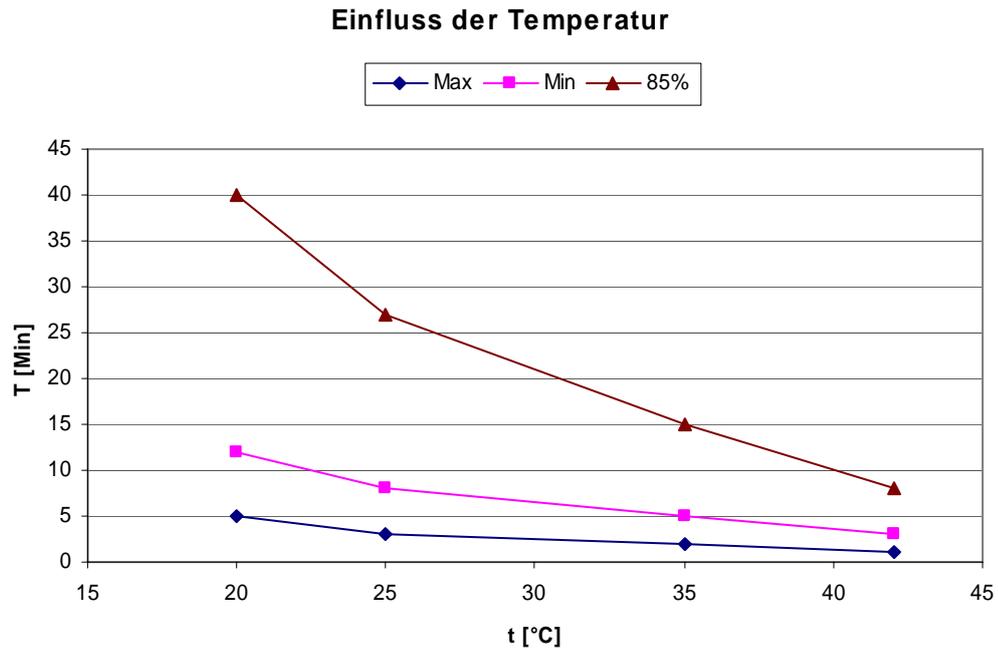


Abb. 4-7: Einfluss der Temperatur auf den Versuchsablauf; Zeitspannen bis zum Erreichen des pH-Maximums, des pH-Minimums und einer Kalziumausfällung von 85%.

4.1.5 Versuche vor Ort

Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden im Labor der Kläranlage der Hamburger Papierfabrik in Pitten Belüftungsversuche durchgeführt. Die Versuchsparameter wurden nach Möglichkeit gleich belassen. Die Unterschiede zu den Versuchen im TU-Labor waren:

- Belüftung nicht durch laboreigene Druckluftleitung sondern mit „Aquariumsbelüfter“. Gemessener Volumenstrom 200L/h
- Durchführung des Versuchs bei realer Abwassertemperatur von 33°C
- Nicht ausreichend funktionsfähiger Ionentauscher zur Gewinnung von deionisiertem Wasser⁴
- Geringere Analysegenauigkeit der Titration, da nur eine Messpipette (Skalierung 0,05 ml) zur Verfügung stand⁵.

⁴ Dieses Problem bei der Titration konnte durch Bestimmung des Kalziumgehaltes des „deionisierten Wassers“ und der rechnerischen Berücksichtigung der bei der Herstellung der Verdünnung miteingebrachten Menge an Kalzium gelöst werden. Außerdem wurde für die Titration nur auf 50 ml aufgefüllt um eine mögliche Verfälschung der Ergebnisse gering zu halten

⁵ Der Dosierapparat im Labor der TU erlaubt Genauigkeiten von 0,001 ml

Die Versuche zeigten erwartungsgemäß dieselben Phänomene auf, die schon bei jenen im Labor an der TU festgestellt wurden. Aufgrund der Abwassertemperatur von 33 °C kam es zu einer raschen Ausfällung des Kalziums, die von der Geschwindigkeit her dem bei 35 °C durchgeführten Versuch ähnlich ist.

Zeitlicher Verlauf Belüftungsversuch

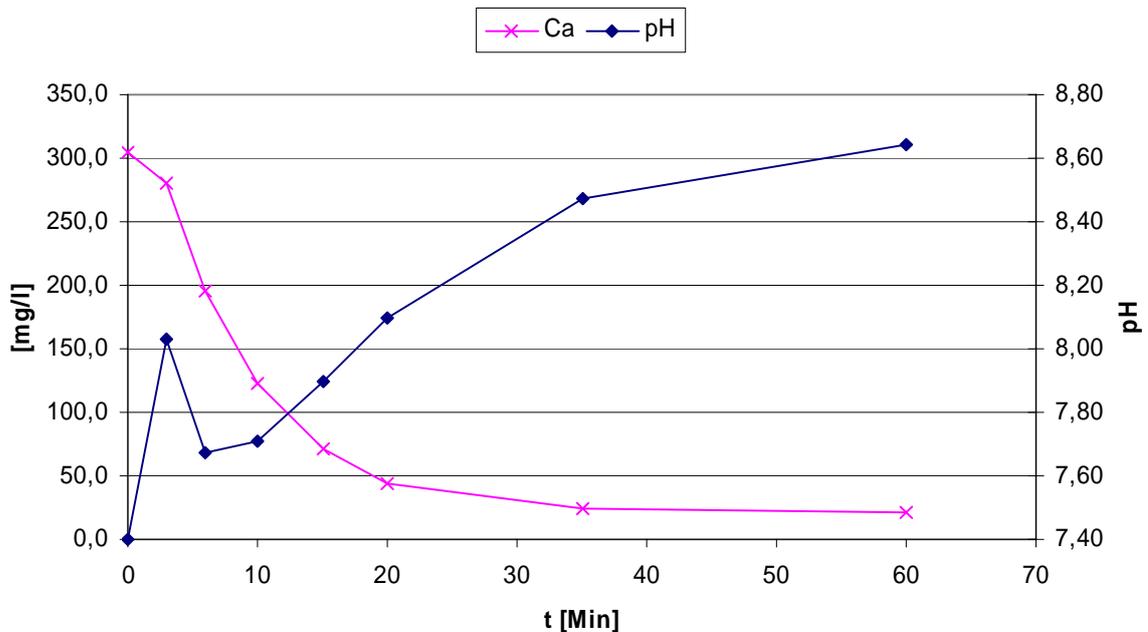


Abb. 4-8: Zeitlicher Verlauf Belüftungsversuch vom 18.07.2008

In Pitten wurden auch Versuche mit Mischproben aus den Anaerobreaktoren durchgeführt. Es sollte überprüft werden, ob sich das Ablaufwasser aus der anaeroben Reinigungsstufe grundsätzlich anders verhält als der Ablauf des Nachklärbeckens.

Wie an Abb. 4-9 zu erkennen ist, sind die an pH-Verlauf und Kalziumkonzentration beobachtbaren Phänomene ähnlich. Die Spitze im pH-Wert ist deutlicher ausgeprägt, das darauf folgende rasche Absinken der Kalziumkonzentration und des pH-Wertes dauert im Vergleich zu den Versuchen mit den Proben aus dem NKB deutlich länger.

Problematisch ist die Versuchsauswertung, da aufgrund der vorhandenen Trübung die Filter bei der Probenahme sehr rasch verstopfen und eine rasche Abfolge von Probenahmen während der Anfangsphase des Versuches ausgesprochen schwierig umzusetzen ist.

Zeitlicher Verlauf Versuch Ablauf Anaerobreaktor

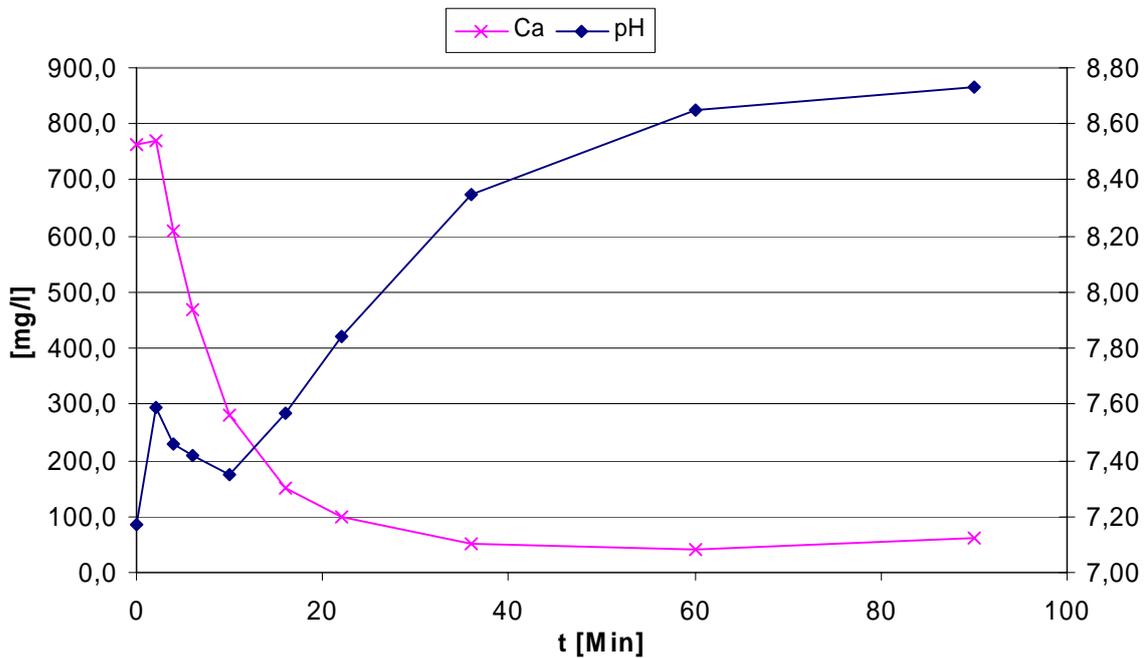


Abb. 4-9: Zeitlicher Verlauf Belüftungsversuch vom 01.08.2008 mit Ablaufprobe aus den Anaerobreaktoren

4.1.6 Ergebnisübersicht

Tabelle 4-1: Zusammenstellung der Ergebnisse der Belüftungsversuche mit den aus dem Verlauf des pH-Werts festgelegten charakteristischen Punkten

Datum	pH-Wert				Kalziumgehalt [mg/l]				Ausfällungsgrad			Zeit bis [Minuten]			Anmerkung
	Start	Max 1	Min	End	Start	Max 1	Min	End	Max 1	Min	End	Max 1	Min	85%	
07.04.2008	7,62	8,63	8,05	8,54	329,7	297,4	166,7	38,3	10%	49%	88%	15	30	56	
08.04.2008	7,64	8,61	8,15	8,63	353,9	316,2	149,5	38,3	11%	58%	89%	25	44	80	
17.04.2008	7,55	8,80	8,24	8,87	331,1	293,4	141,9	38,5	11%	57%	88%	20	32	69	
05.06.2008	7,52	8,18	7,82	8,82	440,1	330,7	199,0	17,2	25%	55%	96%	4	8	30	Werte gemessen
05.06.2008	7,54	8,24	7,81	8,82	440,1	356,2	217,9	15,1	19%	50%	97%	4	8	27	Werte berechnet
19.06.2008	7,23	7,73	7,48	8,69	342,7	303,0	150,7	30,8	12%	56%	91%	1	3	8	Versuch bei 42°C
26.06.2008	7,31	8,14	7,68	8,59	285,8	271,7	173,9	25,3	5%	39%	91%	3	8	27	Versuch bei 25°C
26.06.2008	7,48	8,13	7,82	8,60	285,8	270,1	178,5	28,5	5%	38%	90%	2	5	15	Versuch bei 35°C
02.07.2008	7,17	8,19	7,86	8,62	287,8	275,3	177,2	20,7	4%	38%	93%	5	12	40	
04.07.2008	7,25	8,10	7,85	8,78	254,1	245,3	167,3	13,0	3%	34%	95%	6	14	47	Anpassung Probenahme
17.07.2008	7,43	7,98	7,70	8,70	330,7	280,2	156,1	27,3	15%	53%	92%	4	8	27	Versuch Pitten
18.07.2008	7,40	8,03	7,67	8,64	304,2	280,2	195,9	21,0	8%	36%	93%	3	7	20	Versuch Pitten

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich den immer ähnlichen Verlauf und den Zusammenhang zwischen pH-Wert Kalziumgehalt und Versuchsgeschwindigkeit. Sehr geringe Schwankung zeigt der erreichbare Ausfällungsgrad von 88 – 96%.

4.2 Fällung mit Lauge

4.2.1 Versuchsdurchführung

Die Versuche mit Zugabe von Natronlauge werden in zwei Stufen durchgeführt. Zuerst wird einer kleinen Abwasserprobe (50 ml) mit der Dosiereinrichtung kontinuierlich 0,1 normale Natronlauge zugegeben. Der pH-Wert wird dabei in 0,1 ml Schritten protokolliert und die Ganglinien aufgetragen.

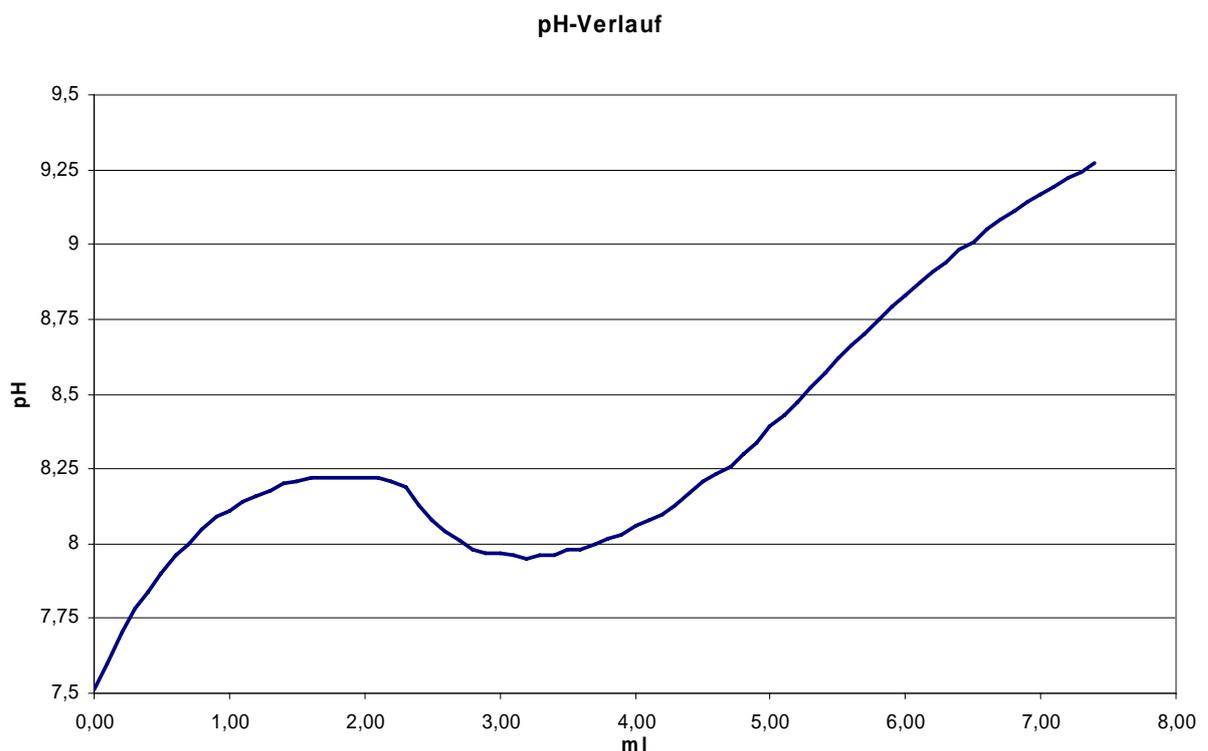


Abb. 4-10: pH-Verlauf bei kontinuierlicher Natronlaugezugabe

Der Verlauf des pH-Wertes ist dem bei der Durchführung eines Belüftungsversuches ähnlich. Zu Beginn kommt es durch die Zugabe der Natronlauge zu einem Ansteigen des pH-Wertes. Wie beim Belüftungsversuch erreicht dieser ein Maximum, welches ungefähr mit dem Beginn der Kalziumfällung zusammenfällt. Durch diese sinkt der pH-Wert trotz Zugabe von Natronlauge weiter bis schließlich ein Minimum des pH-Wertes erreicht ist und dieser wieder zu steigen beginnt.

Ab dem Zeitpunkt der Beginnenden Kalziumausfällung zeigt sich eine ausgeprägte Dynamik im Versuch, die sich vor allem in der stetigen Änderung des pH-Wertes niederschlägt. Dieser beginnt unabhängig von der weiteren Chemikaliengabe zu sinken. Da eine sinnvolle Beobachtung des pH-Wertes bei diskreter Zugabe von Natronlauge nicht möglich war, wurde

eine kontinuierliche Zugabe mit der Dosiereinrichtung bei konstanter (geringstmöglicher) Durchflussgeschwindigkeit gewählt.

Anhand der pH-Verlaufskurve wurde die weitere Vorgangsweise für den Versuch festgelegt. Es sollten an den markanten Punkten im pH-Verlauf die zugehörigen Kalziumkonzentrationen bestimmt werden. Da sich durch die Probenahme das Reverenzvolumen ändert, musste dies bei der Zugabe der Natronlauge berücksichtigt werden.

Als markante Punkte in der pH-Verlaufskurve wurden analog zum Belüftungsversuch folgende ausgewählt:

- Startwert („0“)
- Maximum pH-Wert („Max 1“)
- Minimum pH-Wert („Min“)
- Wiedererreichen des pH-Wertes des 1. Maximums („Max 2“)
- Endpunkt (Überschreiten pH 9,0)

Die Anzahl der zu ziehenden Proben und die Punkte, an denen diese genommen werden beeinflussen das benötigte Volumen für den Versuch. Die Probemenge für jeden Punkt muss auf die zu erwartende Konzentration abgestimmt werden. Die für die Titration notwendige Menge steigt von 10 ml für die Ausgangskonzentration auf 25 ml für die Endkonzentration. Da durch die Filtrierung ein Volumen von ca. 1 ml verloren geht und aus dem Reagenzglas nicht die komplette Menge entnommen werden kann, müssen um 5 ml mehr entnommen werden, als für die Titration erforderlich. Für den dargestellten pH-Verlauf und die gewünschten Probenahmepunkte ergibt sich bei einem Ausgangsvolumen von 125 ml folgende Versuchsdurchführung:

Tabelle 4-2: Fällung mit NaOH am 06.06.2008; Für die Versuchsdurchführung erforderliche Volumina

	pH	Volumen	NaOH	Probe	Rest	NaOH
Probe		[ml]	[ml/100ml]	[ml]	[ml]	[ml]
"0"	7,45	125	0	15	110,0	3,96
Max 1	8,2	114,0	1,8	20	94,0	2,63
Min	7,6	96,6	3,2	25	71,6	1,86
Max2	8,02	73,5	4,5	25	48,5	1,94
End	9,12	50,4	6,5	30	20,4	

Bei der praktischen Versuchsdurchführung muss folgendes Problem berücksichtigt werden: Wie oben beschrieben beginnt der pH-Wert nach dem Start des Ausfällungsprozesses zu sinken. Dies deutet auf ein selbständiges Fortschreiten der Ausfällung hin. Die Geschwindigkeit der Natronlaugenzugabe und die Zeitspanne bis zur Probenahme beeinflussen somit das Messergebnis für den Punkt „Max 1“. Wird die Natronlauge rasch zugegeben und die Probe sofort genommen, ergibt sich eine höhere Kalziumkonzentration ähnlich der Ausgangskonzentration. Wird die Natronlauge langsam (analog zur Bestimmung der pH-Verlaufskurve) zugegeben und das Absinken des pH-Wertes abgewartet, ergibt sich eine geringere Kalziumkonzentration.

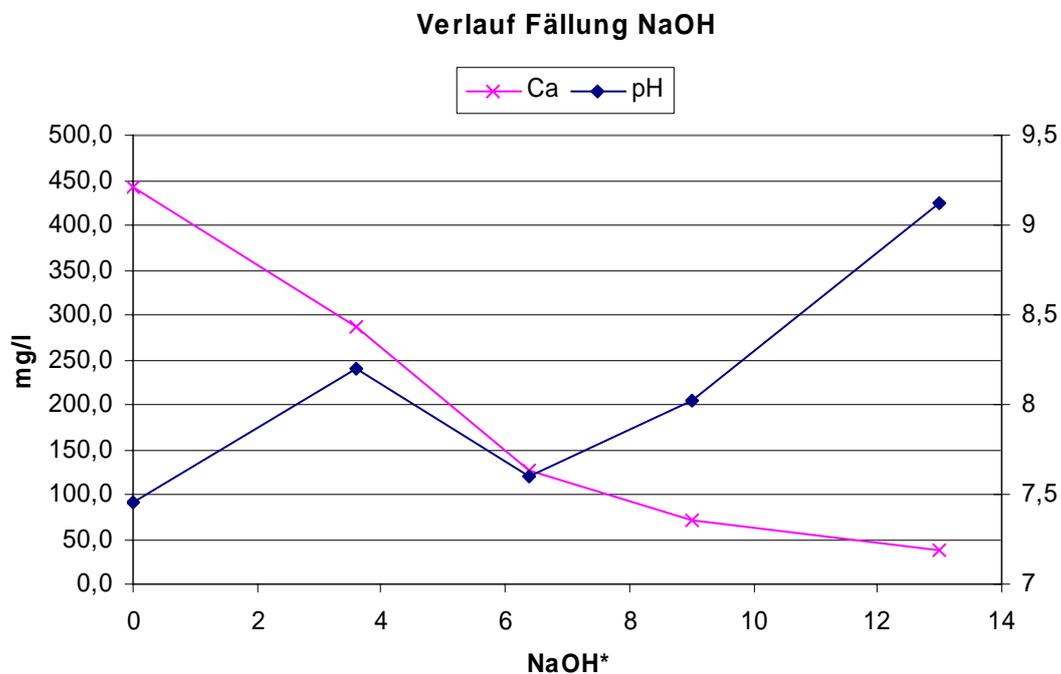


Abb. 4-11: Verlauf Fällungsversuch vom 06.06.2008 mit langsamer Zugabe von NaOH
*Menge an 0,1 m NaOH umgerechnet auf 100 ml Probevolumen

Für die Bestimmung der Kalziumkonzentration beim minimalen pH-Wert sollte in jedem Fall das Absinken des pH-Wertes abgewartet werden.

Beim zweiten pH-Anstieg durch weitere Laugenzugabe konnten keine nennenswerten Einflüsse der Zugabegeschwindigkeit und der Probenahme auf die gemessene Kalziumkonzentration festgestellt werden.

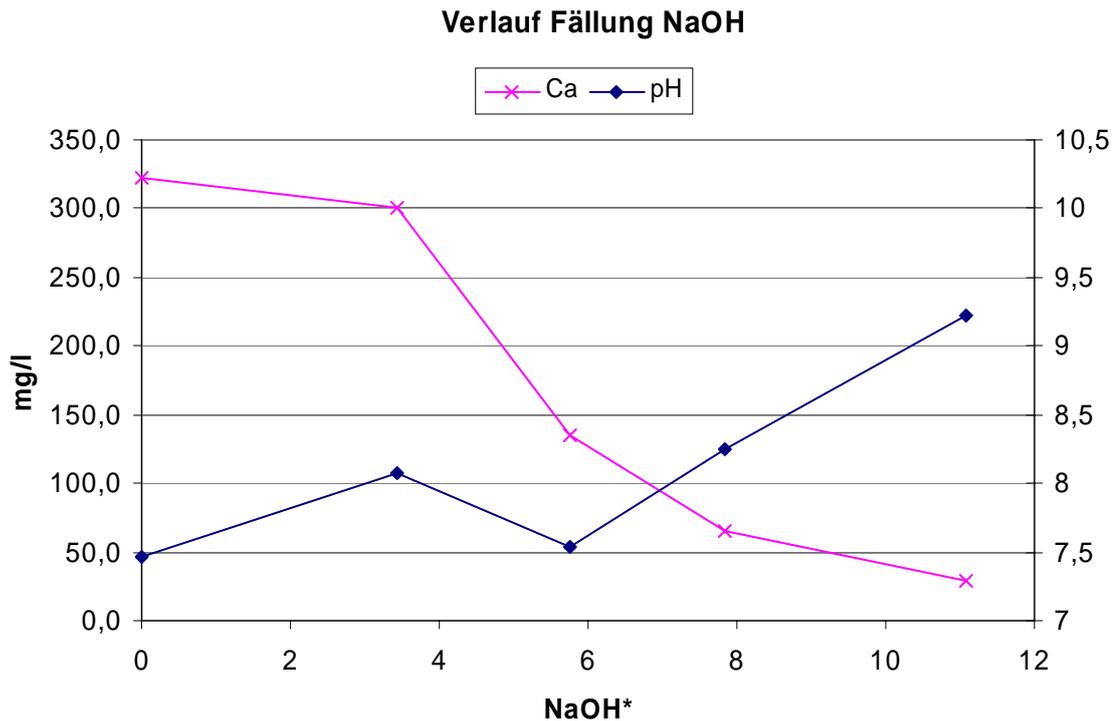


Abb. 4-12: Verlauf Fällungsversuch vom 21.07.2008 mit rascher Zugabe von NaOH und sofortiger Probenahme
*Menge an 0,1 m NaOH umgerechnet auf 100 ml Probevolumen

4.2.2 Ergebnisse

Aus den Versuchsergebnissen lässt sich ableiten, dass eine Zugabe von 10 ml 0,1 mNaOH auf 100 ml eine Kalziumausfällung von ca. 90% hervorruft. Dies ergibt einen Bedarf von 0,01 mol/l bzw. 10 mol/m³. Dies entspricht 400 g NaOH/m³ Abwasser.

Tabelle 4-3: Vergleich Versuchsergebnisse Fällung mit NaOH

Datum	pH-Wert				Kalziumgehalt [mg/l]				Ausfällungsgrad			ml NaOH/100ml				Anmerkung
	Start	Max 1	Min	End	Start	Max 1	Min	End	Max 1	Min	End	Max 1	Min	90%	End	
06.06.2008	7,45	8,2	7,60	9,12	443	286,4	125,9	36,9	35%	72%	92%	3,6	6,4	12,1	12,1	Probe vom 05.06.08
18.07.2008	7,46	8,05	7,50	9,23	304	292,9	93,5	13,6	4%	69%	96%	2,3	4,0	6,5	9,0	vor Ort
21.07.2008	7,46	8,08	7,54	9,22	323	300,1	135,7	28,8	7%	58%	91%	3,4	5,7	10,8	11,1	vor Ort

5 Berechnungsmodell Belüftungsversuche

Der Verlauf der Kalziumkonzentration während eines Belüftungsversuches soll durch ein Berechnungsmodell erfasst und die Ergebnisse auf einfache Art rechnerisch nachvollzogen werden.

5.1 Grundlegende Zusammenhänge

Das Ausfallen des Kalziums gehorcht folgendem Reaktionsgleichgewicht:



Durch das Belüften wird CO_2 ausgetrieben und das Gleichgewicht nach rechts verschoben. Die Entfernung des gelösten CO_2 kann mit:

$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = k_{\text{LA}} \cdot (c_{\text{CO}_2, \text{s}} - c_{\text{CO}_2, \text{x}})$$

beschrieben werden.

Gelöstes CO_2 liegt in unterschiedlichen Dissoziationsstufen vor, die vom pH-Wert abhängig sind:

$$f_{\text{CO}_2} = \left[1 + \frac{K_{\text{Cl}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{Cl}} \cdot K_{\text{C2}}}{[\text{H}^+]^2} \right]^{-1}$$

$$f_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_{\text{Cl}}}{[\text{H}^+]} \cdot f_{\text{CO}_2}$$

$$f_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{\text{Cl}} \cdot K_{\text{C2}}}{[\text{H}^+]^2} \cdot f_{\text{CO}_2}$$

Damit lassen sich für jeden pH-Wert die Anteile der Dissoziationsstufen in einem Diagramm darstellen:

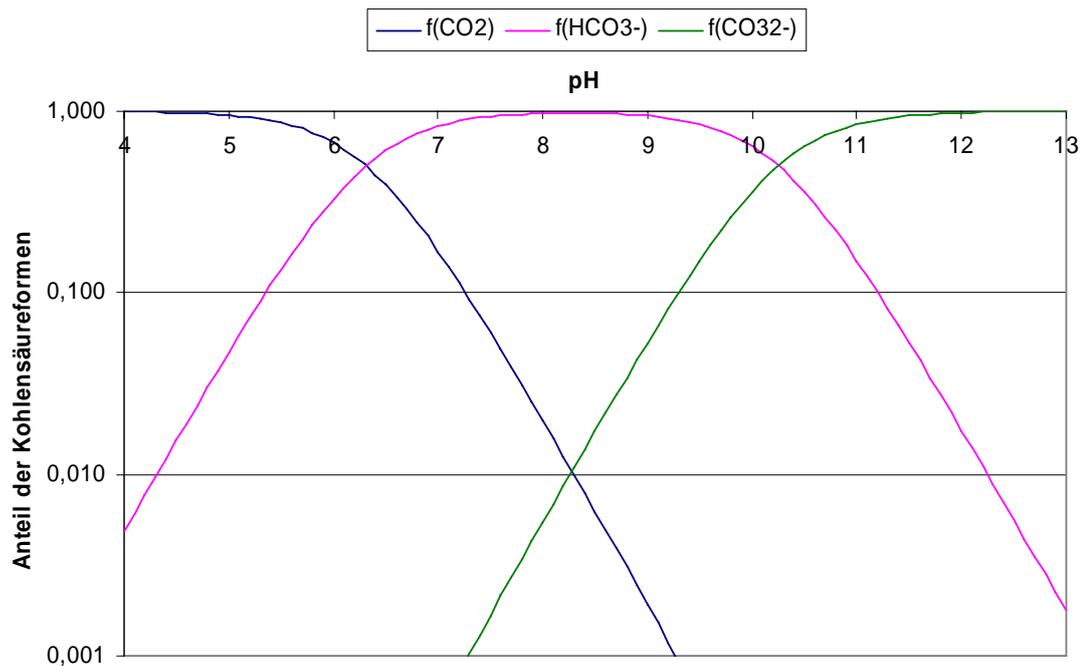


Abb. 5-1: Anteil der Kohlensäureformen in Abhängigkeit des pH-Wertes [6]

5.2 Berechnungsparameter

Für eine Berechnung des Verlaufs der Kalziumkonzentration müssen die Ausgangswerte bestimmt werden. Die Ausgangskonzentration an Kalzium wird bei jedem Versuch bestimmt.

Da in Kohlensäure gepufferten Systemen die Säurekapazität annähernd der HCO_3^- Konzentration entspricht, kann durch Bestimmung der Säurekapazität der Ausgangswert der HCO_3^- Konzentration bestimmt werden.

Über den gemessenen pH-Wert und den zugehörigen relativen Anteil des HCO_3^- wird die Gesamtmenge an CO_2 bestimmt.

$$[\text{TIC}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{f_{\text{HCO}_3^-}}$$

Mit dieser CO_2 -Konzentration wird nun in diskreten Minutenabständen der Austrag durch die Belüftung bestimmt. Der k_{LA} -Wert ist bei der Berechnung der veränderliche Parameter der numerischen Optimierung.

Die Bestimmung der Säurekapazität erfolgt durch Titrieren der Abwasserprobe mit 0,1 nHCl bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 4,3. Wie aus obigem Diagramm ersichtlich ist dies jener Punkt, ab dem 99% der Kohlensäure als gelöstes CO_2 vorliegt. Bei 100ml Probevolumen entspricht die benötigte Menge an 0,1 nHCl (in [ml]) der Säurekapazität in mmol/l. Bei einem geringeren Probevolumen muss entsprechend hochgerechnet werden.

Bestimmung der Säurekapazität

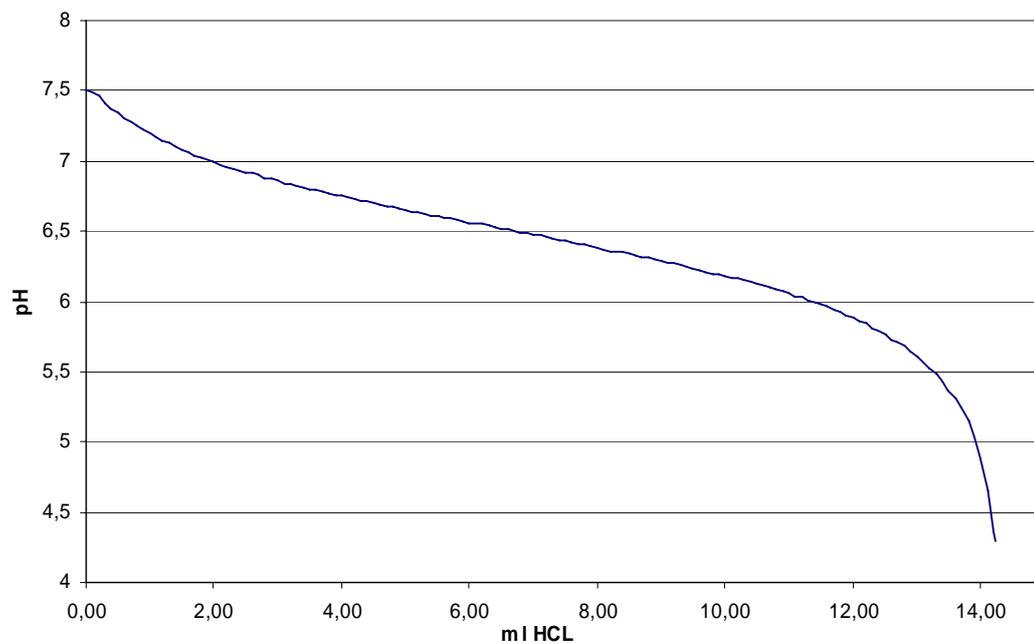


Abb. 5-2: Titrationskurve zur Bestimmung der Säurekapazität mit 0,1 nHCl in 50 ml Probe

Da ein Ca^{2+} zwei HCO_3^- benötigt, um in Lösung zu bleiben kann zu jedem Zeitpunkt aus dem Kalziumgehalt eine minimal erforderliche Menge an HCO_3^- und damit eine minimal notwendige Säurekapazität errechnet werden. Die Sättigungskonzentration an CO_2 wird aus der erreichten minimalen Kalziumkonzentration und dem zugehörigen pH-Wert rückgerechnet.

Aus der berechneten CO_2 -Konzentration wird mit Hilfe des gemessenen pH-Wertes die HCO_3^- Konzentration bestimmt. Sobald diese die aufgrund der Ausgangskonzentration an Kalzium notwendige Konzentration ($[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{HCO}_3^-]$) unterschreitet wird die dementsprechende Menge an Kalzium (rechnerisch) entfernt.

Aus der Reaktionsgleichung der Kalziumfällung wiederum geht hervor, dass für jedes ausgefallene mol Ca^{2+} ein mol CO_2 frei wird, welches aufgrund der diskreten Berechnung erst in der folgenden Minute berücksichtigt wird.

Die berechneten Kalziumkonzentrationen passen manchmal besser, manchmal schlechter zu den gemessenen. Da die Berechnung nur einen Parameter für die numerische Optimierung enthält, ist eine gute Anpassung an eine gemessene Kurve ein Zeichen für die Qualität der Versuchsergebnisse.

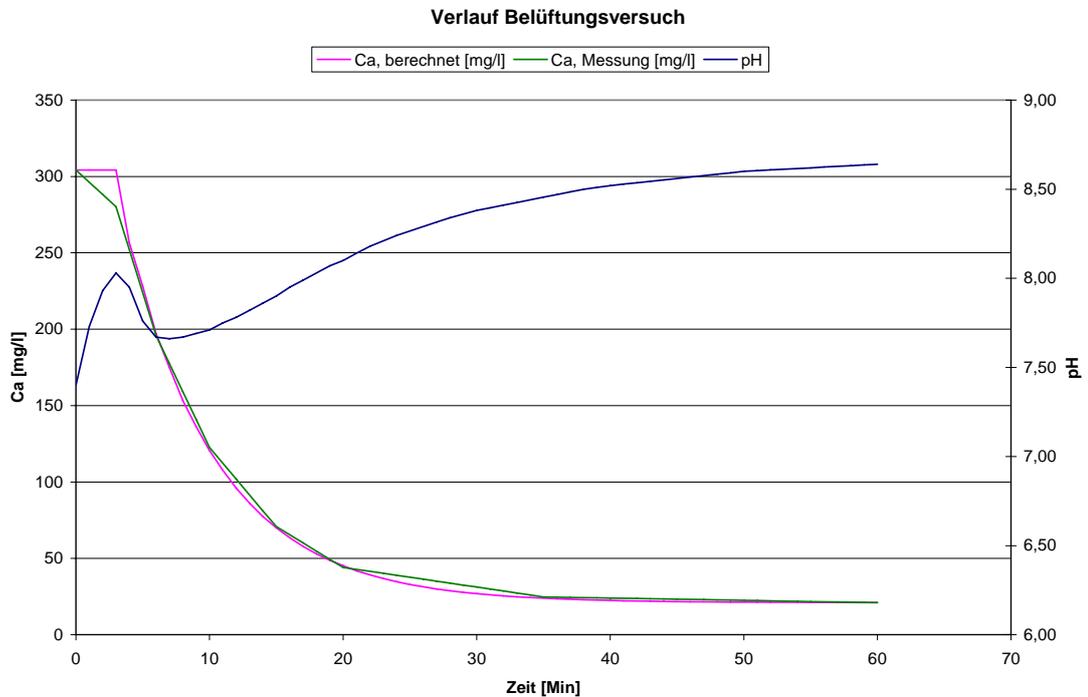


Abb. 5-3: Berechnung Belüftungsversuch vom 18.07.2008 mit 6 Messwerten für die Optimierung

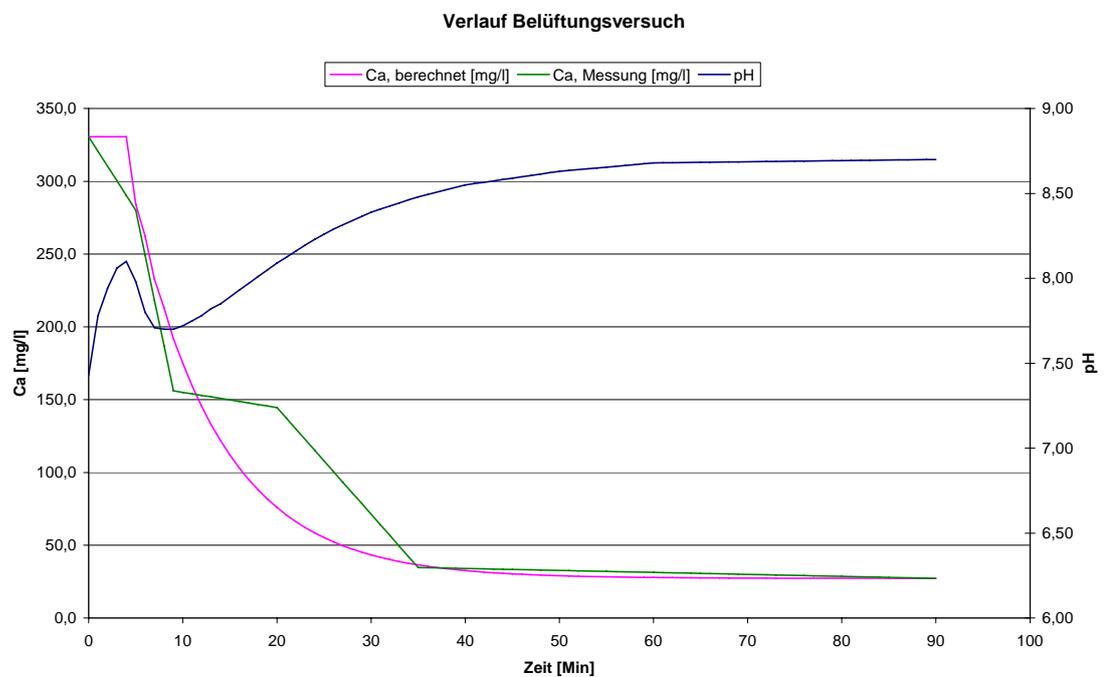


Abb. 5-4: Berechnung Belüftungsversuch vom 17.07.2008 mit offensichtlichem Messfehler

5.3 Erweiterung auf kontinuierlichen Betrieb

Die Berechnung der Kalziumausfällung wird dahingehend erweitert, dass die Simulation eines kontinuierlichen Betriebs möglich ist. Dazu werden die Berechnungsintervalle von einer Minute auf 15 Sekunden reduziert. Es wird die Möglichkeit in die Berechnung aufgenommen, in bestimmten (diskreten) Intervallen eine Menge an frischem Abwasser dem Versuch zuzuführen und nach erfolgter Durchmischung dieselbe Menge an durchmischem Wasser wieder zu entfernen. Die Probemenge wird dabei über die gewünschte mittlere Verweilzeit in der Belüftungseinrichtung errechnet.

Die Berücksichtigung der Zugabe frischen Abwassers zum Versuch erfolgt über Mischungsrechnung der unmittelbar vor der Zugabe des Abwassers berechneten Konzentrationen und der Anfangskonzentration unter Berücksichtigung der Verhältnisse der Volumina als Gewichtungsfaktoren für Konzentrationen.

Die Berechnungen wurden mit den Abwasser- und Belüftungsparametern des in Abb. 5-3 dargestellten Versuchs durchgeführt.

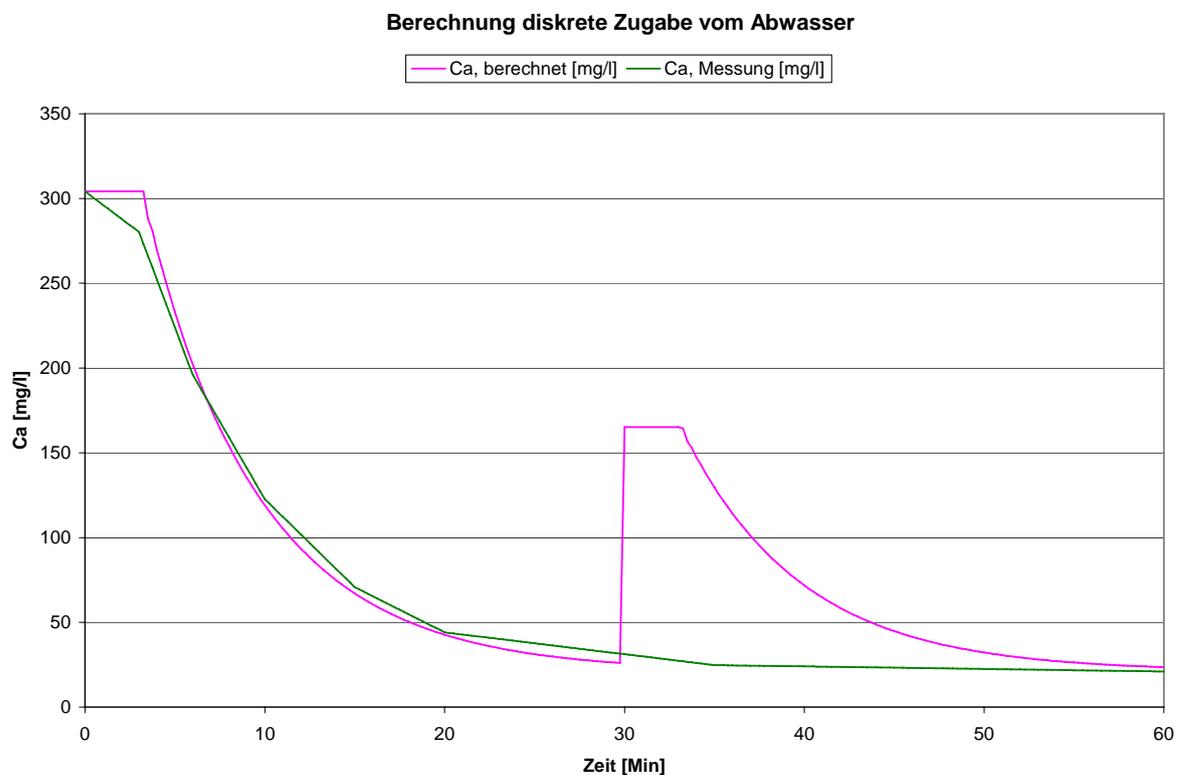


Abb. 5-5: Berechnung des Konzentrationsverlaufs bei Mischung der Probe nach 30 Minuten mit frischem Abwasser im Verhältnis 1:1

In Abb. 5-5 ist die Berechnung für die Zugabe frischen Abwassers nach 30 Minuten in einem Mischungsverhältnis von 1:1 mit dem Versuchswasser dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Anstieg der Kalziumkonzentration durch die Zugabe des frischen Abwassers. Durch das Mischungsverhältnis von 1:1 erhöht sich die Konzentration auf das arithmetische Mittel zwischen der Probenkonzentration und der Abwasserkonzentration.

Da das frische Abwasser gegenüber der Gleichgewichtskonzentration überschüssiges CO_2 enthält, bleibt die Kalziumkonzentration so wie zu Beginn des Versuchs eine Zeit konstant, bis es erneut zur Kalziumausfällung kommt. Diese Tatsache stellt jedoch nur einen Berechnungsansatz dar und wurde nicht durch Versuchsreihen bestätigt!

Der Übergang zur Simulation eines kontinuierlichen Betriebs erfolgt durch Verkürzung der Intervalle der Abwasserzugabe auf eine Minute. In der Darstellung der Berechnungsergebnisse in Abb. 5-6 sind jeweils die berechneten Werte zwischen den diskreten Abwasserzugaben dargestellt.

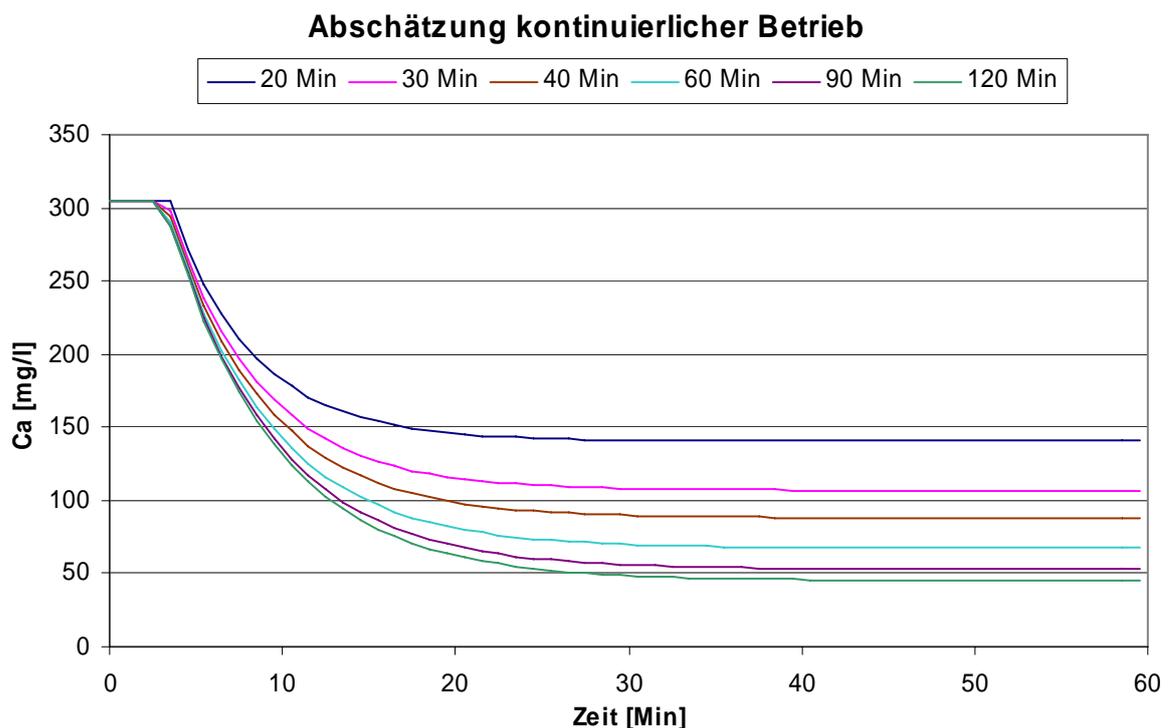


Abb. 5-6: Abschätzung eines kontinuierlichen Betriebs einer Kalziumfällung bei unterschiedlichen durchschnittlichen Aufenthaltsdauern des Abwassers

6 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von Laborversuchen die Anwendbarkeit von Verfahren aus der Wasseraufbereitung zur Entfernung von gelöstem Kalzium auf Papierfabriksabwasser getestet. Die Versuchsparameter werden variiert, um die Einflüsse der einzelnen Parameter auf die Ergebnisse festzustellen

6.1 Strippung

Abwasserproben aus dem Nachklärbecken werden im 1L Becherglas belüftet und der Verlauf des pH-Wertes notiert. Während des Versuchs werden laufend Proben gezogen und die Kalziumkonzentration bestimmt. Diese schwanken bei den Proben aus dem Nachklärbecken zu Beginn des Versuchs zwischen 245 und 440 mg/l. Die durch die Fällung erreichten Konzentrationen an gelöstem Kalzium bewegen sich zwischen 13 und 39 mg/l.

Um Versuche mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration miteinander vergleichen zu können, werden nicht die absolut gefällten Mengen an Kalzium betrachtet sondern der Grad der Ausfällung [%]. Da der Grad der erreichbaren Ausfällung bei den Versuchen unterschiedlich ist, wird für einen zeitlichen Vergleich der Versuche die Zeitdauer bis zum Erreichen einer Ausfällung von 85% des zu Beginn gelösten Kalziums herangezogen. Der Wert von 85% wurde gewählt, da er einerseits einen hohen Grad an Ausfällung bedeutet, andererseits bei jedem der durchgeführten Versuche überschritten werden konnte.

Bei den Belüftungsversuchen zeigen sich deutliche Unterschiede bei der Zeitdauer der Versuche. Während der erreichbare Grad der Kalziumausfällung nur zwischen 88% und 96% schwankt, ergeben sich für die Zeitdauer zur Erreichung einer Ausfällung von 85% 8 bis 80 Minuten.

Einen großen Einfluss auf die Rate der Ausfällung hat die Temperatur. Es zeigt sich eine Verkürzung der Versuchszeit um durchschnittlich 7% pro 1°C Temperaturerhöhung.

Ein wesentlich geringerer Einfluss konnte bei der eingesetzten Luftmenge beobachtet werden, wo sich bei einer Verdopplung lediglich eine Verkürzung der Versuchsdauer um 25% ergibt.

Tabelle 6-1: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Belüftungsversuche

Datum	Kalziumgehalt [mg/l]		Ausfällungs- grad	t [Min]	Anmerkung
	Beginn	Ende		85%	
07.04.2008	329,7	38,3	88%	56	Probe vom 18.03.2008
08.04.2008	353,9	38,3	89%	80	Probe vom 18.03.2008
17.04.2008	331,1	38,5	88%	69	Probe vom 18.03.2008
05.06.2008	440,1	17,2	96%	30	2 Belüfter
19.06.2008	342,7	30,8	91%	8	Versuch bei 42°C
26.06.2008	285,8	25,3	91%	27	Versuch bei 25°C
26.06.2008	285,8	28,5	90%	15	Versuch bei 35°C
02.07.2008	287,8	20,7	93%	40	Probe vom 05.06.2008
04.07.2008	254,1	13,0	95%	47	doppelte Probemenge
17.07.2008	330,7	27,3	92%	27	Versuch Pitten
18.07.2008	304,2	21,0	93%	20	Versuch Pitten
Mittelwert	322,3	27,2	92%	38	
Max	440,1	38,5	96%	80	
Min	254,1	13,0	88%	8	

6.2 Fällung mit Lauge

100 ml Abwasserprobe werden mit 0,1 mNaOH titriert und der pH-Verlauf ermittelt. Anhand charakteristischer Punkte der pH-Kurve (z.B. Maximum und Minimum) wird die benötigte Menge an Natronlauge zur Kalziumfällung ermittelt. Die errechneten Mengen werden nacheinander zugesetzt und jeweils eine Probe entnommen und die Kalziumkonzentration bestimmt.

Durch Zugabe von ca. 10 ml 0,1 mNaOH zu 100 ml Abwasser kann eine Ausfällung des gelösten Kalziums von 90% erreicht werden. Der pH-Wert steigt dabei auf ungefähr 9.

Tabelle 6-2: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Fällungsversuche mit Natronlauge

Datum	pH-Wert		Kalziumgehalt [mg/l]		Ausfällungs- grad	ml NaOH/ 100ml		Anmerkung
	Beginn	Ende	Beginn	Ende		90%	End	
06.06.2008	7,45	9,12	443,3	36,9	92%	12,1	12,1	Probe vom 05.06.08
18.07.2008	7,46	9,23	304,2	13,6	96%	6,5	9,0	vor Ort
21.07.2008	7,46	9,22	322,6	28,8	91%	10,8	11,1	vor Ort
Mittelwert	7,46	9,19	356,7	26,4	93%	9,8	10,7	
Max	7,45	9,12	304,2	13,6	91%	6,5	9,0	
Min	7,46	9,23	443,3	36,9	96%	12,1	12,1	

6.3 Anwendung auf die Papierfabrik in Pitten

Für ein Ausfällen von ca. 75% des Kalziums aus dem Abwasser des Nachklärbeckens durch eine kontinuierliche Belüftung sind nach den vorliegenden Ergebnissen etwa folgende Parameter erforderlich:

pro 1m³ Abwasser pro Stunde:

- 1m³ Beckenvolumen für eine mittlere Aufenthaltsdauer von 60 Minuten
- 250 m³ Luftzufuhr/h^{*)}

Für 4800 m³ Abwasser pro Tag:

- 200m³ Beckenvolumen für eine mittlere Aufenthaltsdauer von 60 Minuten
- 50.000 m³ Luftzufuhr/h^{*)}

Für ein Ausfällen von ca. 90% des Kalziums aus dem Abwasser des Nachklärbeckens durch Zugabe von Natronlauge sind nach den vorliegenden Ergebnissen etwa folgende Parameter erforderlich:

pro 1m³ Abwasser pro Stunde:

- 400 g NaOH

Für 4800 m³ Abwasser pro Tag:

- ~ 2 t NaOH

^{*)}Die angegebenen Luftmengen ergeben sich durch Hochrechnung der im Labormaßstab verwendeten Luftmengen. Für eine praktische Umsetzung müssten Versuche in einem größeren Maßstab durchgeführt werden.

7 Schlussfolgerungen

Mit beiden untersuchten Methoden ist eine gezielte Ausfällung von ca. 90% des gelösten Kalziums möglich.

Fällung mit Natronlauge

Durch den ermittelten Zusammenhang zwischen dem Verlauf des pH-Wertes bei Zugabe von Natronlauge und dem Verlauf der Konzentration an gelöstem Kalzium war eine Abschätzung der benötigten Menge an Natronlauge zur Erzielung eines ausreichenden Ausfällungsgrades schon vor einer Versuchsdurchführung möglich. Diese Tatsache könnte bei einer praktischen Umsetzung der Methode den Vorteil bringen, die benötigte Menge an Natronlauge an geänderte Abwasserzusammensetzungen rasch anpassen zu können.

Strippung von CO₂

Der große Vorteil der Methode liegt zweifellos darin, dass keine Zugabe von Chemikalien in das Abwasser erforderlich ist. Eine praktische Umsetzung ist sicher mit einem größeren (technischen) Aufwand verbunden als die Anwendung der Fällung mit Natronlauge. Ebenso wäre eine Adaptierung der Erkenntnisse für einen kontinuierlichen Betrieb einer Anlage erforderlich.

Quellenverzeichnis

- [1] ATV-Handbuch Industrieabwasser; 4.Auflage
- [2] Hobiger, G., *Kohlensäure in Wasser*. Umweltbundesamt - Wien :, 1997
- [3] Hoffmann T., *Quantitative Anorganische Analyse*, Vorlesungsunterlagen Analytische Chemie – Teil 3, Johannes Gutenberg Universität Mainz,
www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/AnalytCh.htm am 31.10.2008
- [4] MERCK, *Die Untersuchung von Wasser*, Darmstadt
- [5] Schäfer H., Läuble M., Döring R., *Ionenchromatographie – Theoretische Grundlagen*, Herisau 1996
- [6] Svardal K. *Chemische Gleichgewichte und ihre praktische Bedeutung*, Wiener Mitteilungen 2005
- [7] Technische Universität München, Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung, *Chemische Analytik Teil III*, Skriptum zur Vertiefungsausbildung Prüftechnik und Praktikum, München 2004
- [8] Weiß J., *Ionenchromatographie*, 2.Auflage, Weinheim 1991
- [9] W.Hamburger GmbH, *Broschüre zur Eröffnung der Papiermaschine 4*,
www.hamburger.ag/download/broschueren/eroeffnung_der_pm4.pdf am 11.11.2008
- [10] W.Hamburger GmbH, *Festbroschüre zum 150 Jahre Jubiläum*,
www.hamburger.ag/download/broschueren/hamburger_festbroschuere.pdf
am 11.11.2008
- [11] Zippel F., *Wasserhaushalt von Papierfabriken*, Heidenheim 1999

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Verfahrensschema einer Papierfabrik [1].....	4
Abb. 1-2: Luftbild der W.Hamburger Papierfabrik in Pitten, v.r.n.l.: Alpapierlager, Papierfabrik, Abwasserreinigungsanlage [9].....	8
Abb. 2-1: Anteil der Kohlensäureformen in Abhängigkeit des pH-Wertes [6].....	10
Abb. 2-2: Gleichgewichtskonzentration entsprechend dem Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht für verschiedene Kalziumkonzentrationen entsprechend [6]	11
Abb. 3-1: Spektralfarben von weißem Licht.....	14
Abb. 3-2: Absorptionsspektrum (exemplarisch).....	14
Abb. 3-3: Kalibrierung AAS; Messwerte mit Ausgleichsgerade	15
Abb. 3-4: AAS; Messwerte Aufstockung mit Ausgleichsgerade	16
Abb. 3-5: Farbumschlag Titration, v.l.n.r.: Abwasser – gelb, Abwasser - grün/türkis, Trinkwasser – blau, Trinkwasser – cyan.....	18
Abb. 3-6: Beginn Titration	
Abb. 3-7: Erste Farbänderung bei 85,5% des Verbrauchs an EDTA	19
Abb. 3-8: Erste Farbänderung im Trichter bei 96,3% des Verbrauchs an EDTA	
Abb. 3-9: Leichter Violetteinschlag im Trichter noch erkennbar bei 99,5% % Verbrauch EDTA	19
Abb. 3-10: Vollständiger Farbumschlag.....	19
Abb. 3-11: Chromatogramm zur Beschreibung der Funktionsweise der HPLC [5]	20
Abb. 3-12: Verlauf der Kalziumkonzentrationen durch die Kläranlage	22
Abb. 4-1: Verlauf des pH-Wertes während eines Belüftungsversuches (05.06.2008).....	25
Abb. 4-2: Gegenüberstellung der Analyseergebnisse mittels Titration (Tit), AAS und HPLC beim Belüftungsversuch vom 07.04.2008.....	27
Abb. 4-3: Vergleich Glasfaserfilter (GFF) mit Membranfilter (MF).....	28
Abb. 4-4: Vergleich des Verlaufs der Kalziumkonzentrationen bei unterschiedlichen Belüftungen.....	29
Abb. 4-5: Einfluss der Belüftung auf den Versuchsablauf; Zeitspannen bis zum Erreichen des pH-Maximums, des pH-Minimums und einer Kalziumausfällung von 85%. ...	30
Abb. 4-6: Vergleich des Verlaufs der Kalziumkonzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen.	31
Abb. 4-7: Einfluss der Temperatur auf den Versuchsablauf; Zeitspannen bis zum Erreichen des pH-Maximums, des pH-Minimums und einer Kalziumausfällung von 85%. ...	32
Abb. 4-8: Zeitlicher Verlauf Belüftungsversuch vom 18.07.2008.....	33
Abb. 4-9: Zeitlicher Verlauf Belüftungsversuch vom 01.08.2008 mit Ablaufprobe aus den Anaerobreaktoren	34

Abb. 4-10: pH-Verlauf bei kontinuierlicher Natronlaugenzugabe.....	35
Abb. 4-11: Verlauf Fällungsversuch vom 06.06.2008 mit langsamer Zugabe von NaOH *Menge an 0,1 m NaOH umgerechnet auf 100 ml Probevolumen.....	37
Abb. 4-12: Verlauf Fällungsversuch vom 21.07.2008 mit rascher Zugabe von NaOH und sofortiger Probenahme *Menge an 0,1 m NaOH umgerechnet auf 100 ml Probevolumen	38
Abb. 5-1: Anteil der Kohlensäureformen in Abhängigkeit des pH-Wertes [6].....	40
Abb. 5-2: Titrationskurve zur Bestimmung der Säurekapazität mit 0,1 nHCL in 50 ml Probe	41
Abb. 5-3: Berechnung Belüftungsversuch vom 18.07.2008 mit 6 Messwerten für die Optimierung	42
Abb. 5-4: Berechnung Belüftungsversuch vom 17.07.2008 mit offensichtlichem Messfehler	42
Abb. 5-5: Berechnung des Konzentrationsverlaufs bei Mischung der Probe nach 30 Minuten mit frischem Abwasser im Verhältnis 1:1	43
Abb. 5-6: Abschätzung eines kontinuierlichen Betriebs einer Kalziumfällung bei unterschiedlichen durchschnittlichen Aufenthaltsdauern des Abwassers.....	44

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Zusammenstellung der Kalziumkonzentrationen aus den Anlagenteilen; Gegenüberstellung der Analysemethoden.....	22
Tabelle 4-1: Zusammenstellung der Ergebnisse der Belüftungsversuche mit den aus dem Verlauf des pH-Werts festgelegten charakteristischen Punkten.....	34
Tabelle 4-2: Fällung mit NaOH am 06.06.2008; Für die Versuchsdurchführung erforderliche Volumina	36
Tabelle 4-3: Vergleich Versuchsergebnisse Fällung mit NaOH.....	38
Tabelle 6-1: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Belüftungsversuche	46
Tabelle 6-2: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Fällungsversuche mit Natronlauge	46

Anhang

Im Anhang sind die Datenblätter für jeden durchgeführten Versuch zusammengestellt:

Belüftungsversuche

- 07.04.2008 Bestimmung Kalzium mit AAS - Aufstockung; Titrieren; HPLC
- 08.04.2008 Vergleich Glasfaserfilter (GFF) - Membranfilter (MF)
- 17.04.2008 Bestimmung Kalzium mit AAS - Aufstockung; Titrieren; HPLC
- 05.06.2008 Standardversuch mit frischer Abwasserprobe
- 19.06.2008 Versuchsdurchführung mit 42°C
- 26.06.2008 Versuchsdurchführung bei 25°C
- 26.06.2008 Versuchsdurchführung bei 35°C
- 02.07.2008 Standardversuch
- 02.07.2008 Zugabe von Kalziumkarbonatpulver bei Versuchsbeginn
- 04.07.2008 Versuchsdurchführung im 2L Becherglas mit 1800ml Probevolumen
- 17.07.2008 Versuch vor Ort
- 18.07.2008 Versuch vor Ort
- 21.07.2008 Versuch vor Ort mit Ablauf Anaerobreaktor
- 01.08.2008 Versuch vor Ort mit Ablauf Anaerobreaktor

Fällungsversuche

- 06.06.2008 Fällung mit 0,1 mNaOH; 125ml Probe
- 18.07.2008 Fällung mit 0,1 mNaOH; 200ml Probe
- 21.07.2008 Fällung mit 0,1 mNaOH; 200ml Probe

Belüftungsversuch

Abwasserprobe:	18.03.2008
Durchführung:	07.04.2008
Anmerkung:	Bestimmung Kalzium mit AAS - Aufstockung; Titrieren; HPLC

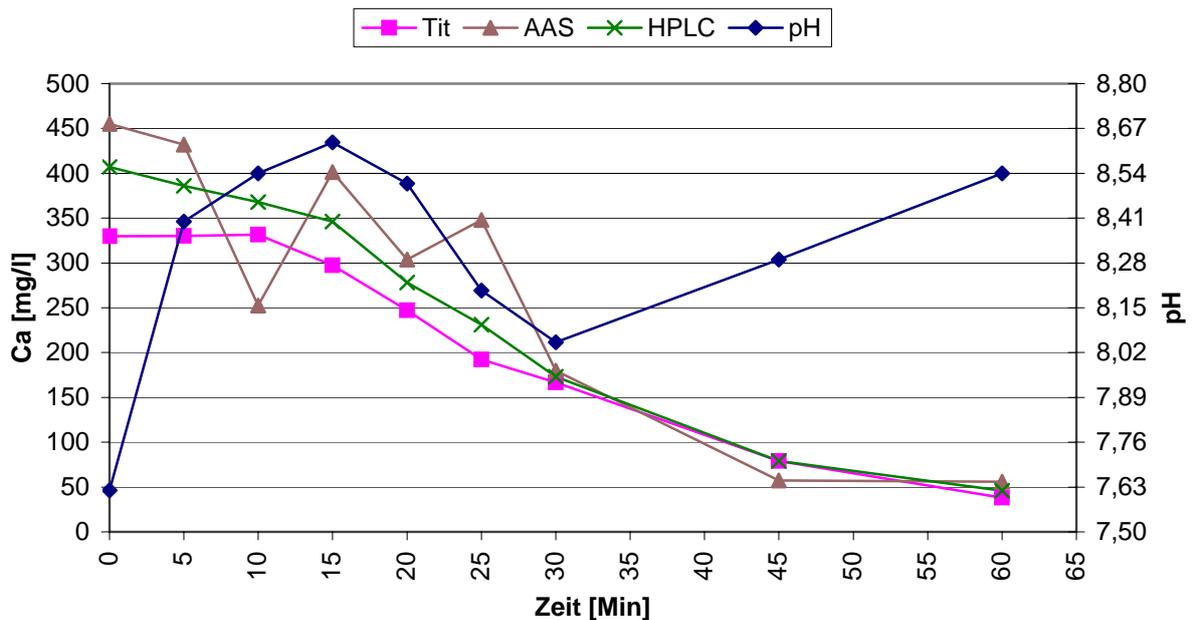
Versuchsauswertung

Probe	Aufstockung				R ²	k	d	mg/l	Verd.	AAS		Titrieren			HPLC
	0	25	50	75						mg/l	pH	ml	Verbr.	mg/l	
WH NKB U	196	438	571	735	0,9839	6,99	223	31,9	10	319	7,60	20	1,365	273,55	383
WH NKB 0	250	398	525	672	0,9991	5,56	253	45,5	10	455	7,62	20	1,645	329,66	407
WH NKB 5	223	369	505	623	0,9978	5,33	230	43,2	10	432	8,40	20	1,648	330,26	386
WH NKB 10	207	348	612	760	0,9847	7,68	194	25,3	10	253	8,54	20	1,655	331,66	368
WH NKB 15	247	415	575	720	0,9989	6,3	253	40,1	10	401	8,63	20	1,484	297,39	346
WH NKB 20	173	347	490	630	0,9971	6,04	184	30,4	10	304	8,51	20	1,234	247,29	278
WH NKB 25	128	418	442	570	0,8718	5,39	188	34,8	10	348	8,20	20	0,959	192,18	231
WH NKB 30	90	260	392	522	0,9955	5,7	102	18,0	10	180	8,05	20	0,832	166,73	173
WH NKB 45	34	188	328	490	0,9993	6,02	34	5,7	10	57	8,29	20	0,394	78,958	79
WH NKB 60	25	235	402	563	0,9958	7,11	40	5,6	10	56	8,54	20	0,191	38,276	46

Verlauf	Ca [mg/l]			
	Min	pH	Tit	AAS
0	7,62	330	455	407
5	8,40	330	432	386
10	8,54	332	253	368
15	8,63	297	401	346
20	8,51	247	304	278
25	8,20	192	348	231
30	8,05	167	180	173
45	8,29	79	57	79
60	8,54	38	56	46

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,62	0%	330
Max	15	8,63	10%	297
Min	30	8,05	49%	167
85%	55,9	8,47	85%	49
End	60	8,54	88%	38

Zeitlicher Verlauf Belüftungsversuch



Belüftungsversuch

Abwasserprobe:	18.03.2008
Durchführung:	08.04.2008
Anmerkung:	Vergleich Glasfaserfilter (GFF) - Membranfilter (MF)

Versuchsauswertung - Titrieren

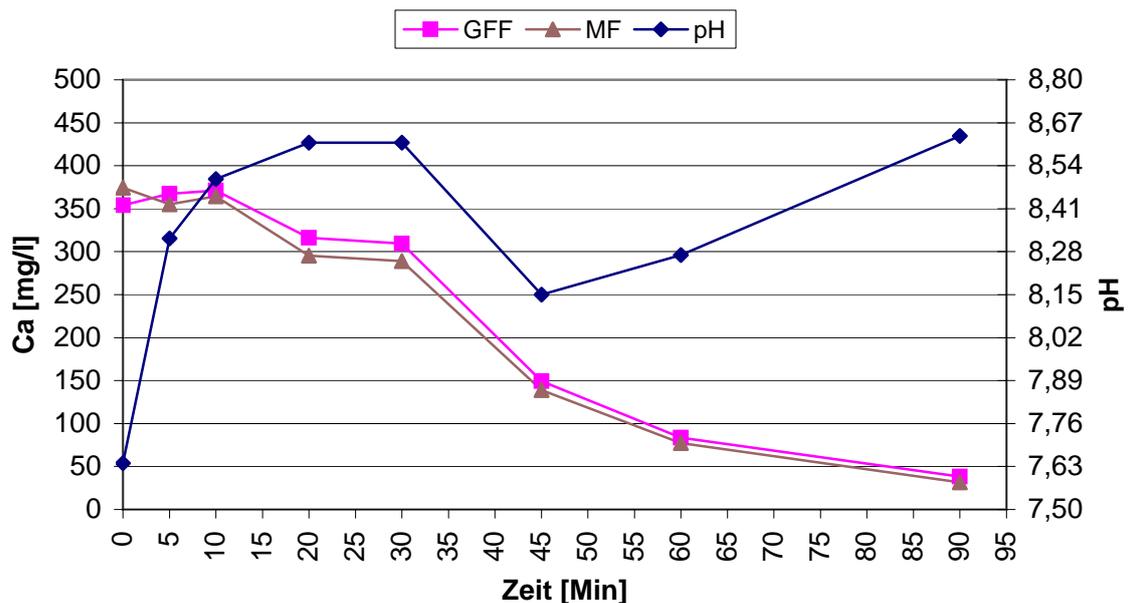
Probe	pH	ml	Verbr.	mg/l
WH 0 GF	7,64	10	0,883	353,9
WH 0 MF	7,66	10	0,934	374,3
WH 5 GF	8,32	10	0,917	367,5
WH 5 MF	8,35	10	0,886	355,1
WH 10 GF	8,50	10	0,926	371,1
WH 10 MF	8,49	10	0,909	364,3
WH 20 GF	8,61	10	0,789	316,2
WH 20 MF	8,62	10	0,737	295,4
WH 30 GF	8,61	20	1,545	309,6
WH 30 MF	8,63	20	1,442	289,0
WH 45 GF	8,15	20	0,746	149,5
WH 45 MF	8,14	20	0,693	138,9
WH 60 GF	8,27	20	0,417	83,6
WH 60 MF	8,28	20	0,386	77,4
WH 90 GF	8,63	20	0,191	38,3
WH 90 MF	8,63	20	0,157	31,5

Verlauf		Ca [mg/l]	
Min	pH	GFF	MF
0	7,64	354	374
5	8,32	368	355
10	8,50	371	364
20	8,61	316	295
30	8,61	310	289
45	8,15	149	139
60	8,27	84	77
90	8,63	38	31

Zusammenstellung

Punkt	t [Min]	pH	GFF		MF	
			Ausfällung	Ca [mg/l]	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,64	0%	354	0%	374
Max	30	8,61	13%	310	23%	289
Min	60	8,27	76%	84	79%	77
85%	80	8,51	85%	53	88%	46
End	90	8,63	89%	38	92%	31

Zeitlicher Verlauf Belüftungsversuch



Belüftungsversuch

Abwasserprob	18.03.2008
Durchführung:	17.04.2008
Anmerkung:	Bestimmung Kalzium mit AAS - Aufstockung; Titrieren; HPLC

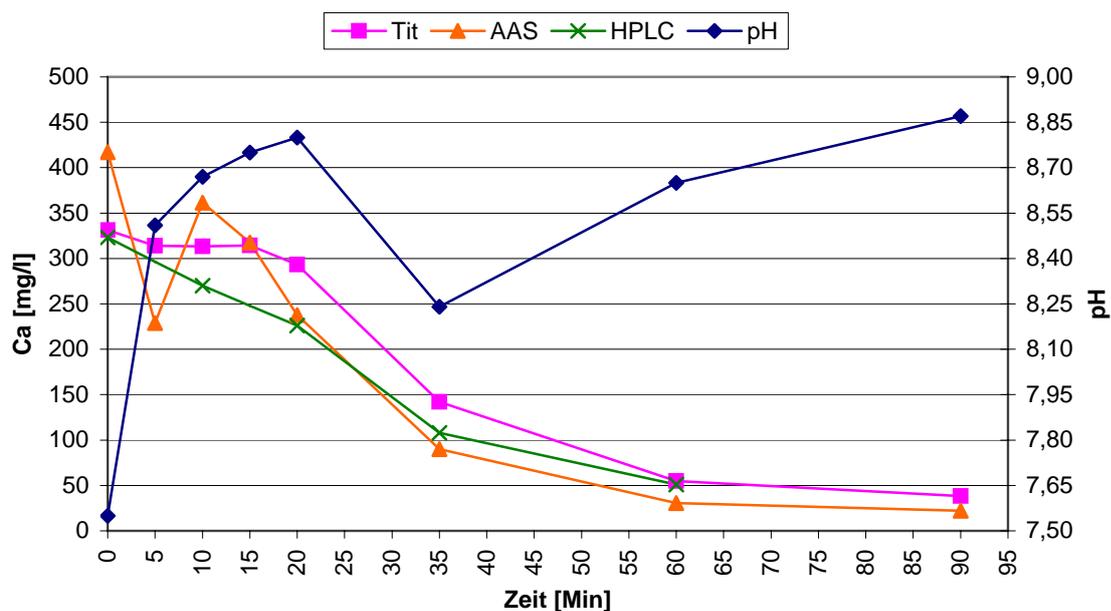
Versuchsauswertung

Probe	Aufstockung				R ²	k	d	mg/l	Verd.	AAS		Titrieren			HPLC
	0	10	20	30						mg/l	pH	ml	Verbr.	mg/l	
WH U	209	264	327	370	0,9950	5,43	211	38,9	10	389	7,55	10	0,729	292,2	285
WH 0	215	275	335	372	0,9889	5,28	220	41,7	10	417	7,55	10	0,826	331,1	323
WH 5	226	292	385	506	0,9829	9,3	213	22,9	10	229	8,51	10	0,783	313,8	
WH 10	232	304	368	429	0,9985	6,52	236	36,1	10	361	8,67	10	0,782	313,4	270
WH 15	238	315	396	464	0,9988	7,56	240	31,8	10	318	8,75	10	0,784	314,2	
WH 20	234	348	455	538	0,9951	10,2	242	23,8	10	238	8,80	10	0,732	293,4	226
WH 35	103	191	355	421	0,9745	11,2	100	9,0	10	90	8,24	15	0,531	141,9	108
WH 60	24	131	217	313	0,9983	9,5	29	3,1	10	31	8,65	20	0,273	54,71	51
WH 90	15	111	197	280	0,9988	8,78	19	2,2	10	22	8,87	20	0,192	38,48	

Verlauf				
Min	pH	Tit	AAS	HPLC
0	7,55	331	417	323
5	8,51	314	229	
10	8,67	313	361	270
15	8,75	314	318	
20	8,80	293	238	226
35	8,24	142	90	108
60	8,65	55	31	51
90	8,87	38	22	

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,55	0%	331
Max	20	8,80	11%	293
Min	35	8,24	57%	142
85%	69	8,72	85%	50
End	90	8,87	88%	38

Zeitlicher Verlauf



Belüftungsversuch

Abwasserprobe: 05.06.2008
 Durchführung: 05.06.2008
 Anmerkung:

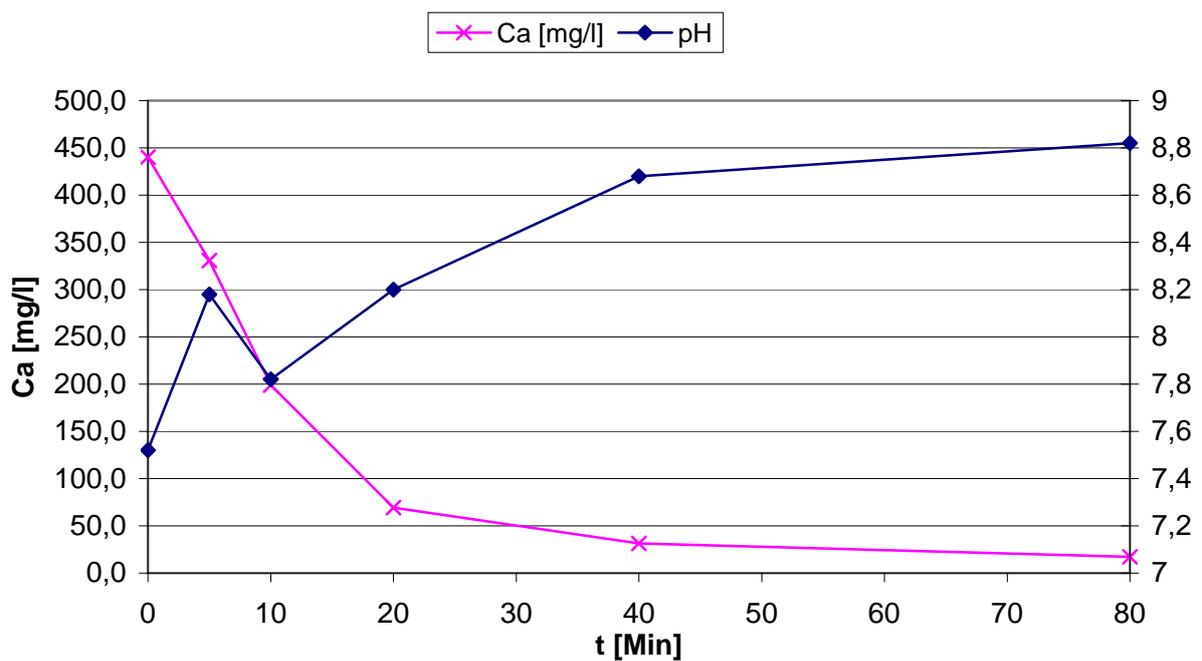
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	Verbr.	mg/l
WH U	7,52	10	1,125	450,9
WH U-S	7,52	10	1,127	451,7
WH 0	7,52	10	1,068	428,1
WH 0-S	7,52	10	1,098	440,1
WH 5-S	8,18	10	0,825	330,7
WH 10-S	7,82	20	0,993	199,0
WH 20-S	8,20	20	0,345	69,1
WH 40-S	8,68	20	0,156	31,3
WH 80-S	8,82	20	0,086	17,2

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,52	440,1
5	8,18	330,7
10	7,82	199,0
20	8,20	69,1
40	8,68	31,3
80	8,82	17,2

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,52	0%	440
Max	5	8,18	25%	331
Min	10	7,82	55%	199
85%	22	8,24	85%	66
End	80	8,82	96%	17

Zeitlicher Verlauf



Belüftungsversuch

Abwasserprobe:	05.06.2008
Durchführung:	19.06.2008
Anmerkung:	Versuchsdurchführung bei 42°C

Versuchsauswertung - Titrieren

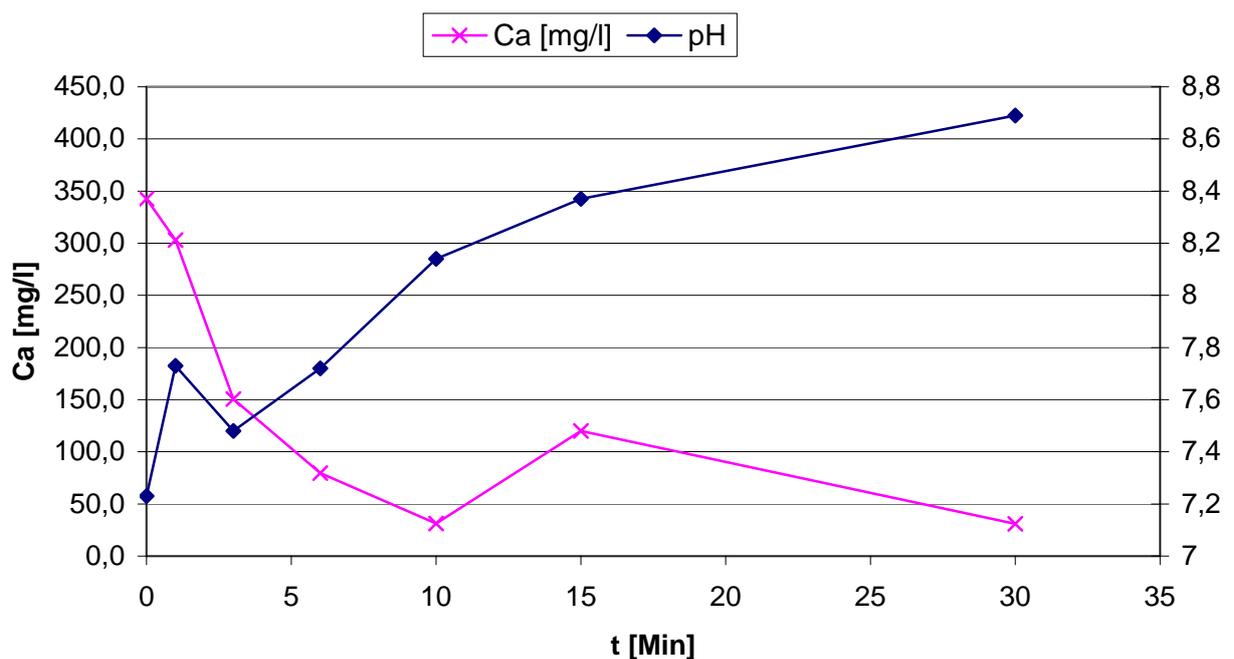
Probe	pH	ml	Verbr.	mg/l
WH 0	7,23	10	0,246	98,6
WH 0-S	7,23	10	0,855	342,7
WH 1-S	7,73	10	0,756	303,0
WH 3-S	7,48	15	0,564	150,7
WH 6-S	7,72	15	0,298	79,6
WH 10-S	8,14	20	0,156	31,3
WH 15-S	8,37	25	0,749	120,1
WH 30-S	8,69	25	0,192	30,8

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,23	342,7
1	7,73	303,0
3	7,48	150,7
6	7,72	79,6
10	8,14	31,3
15	8,37	120,1 *
30	8,69	30,8

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,23	0%	343
Max	1	7,73	12%	303
Min	3	7,48	56%	151
85%	8	7,97	85%	51
End	30	8,69	91%	31

* Analysefehler

Zeitlicher Verlauf



Belüftungsversuch

Abwasserprobe:	05.06.2008
Durchführung:	26.06.2008
Anmerkung:	Versuchsdurchführung bei 25°C

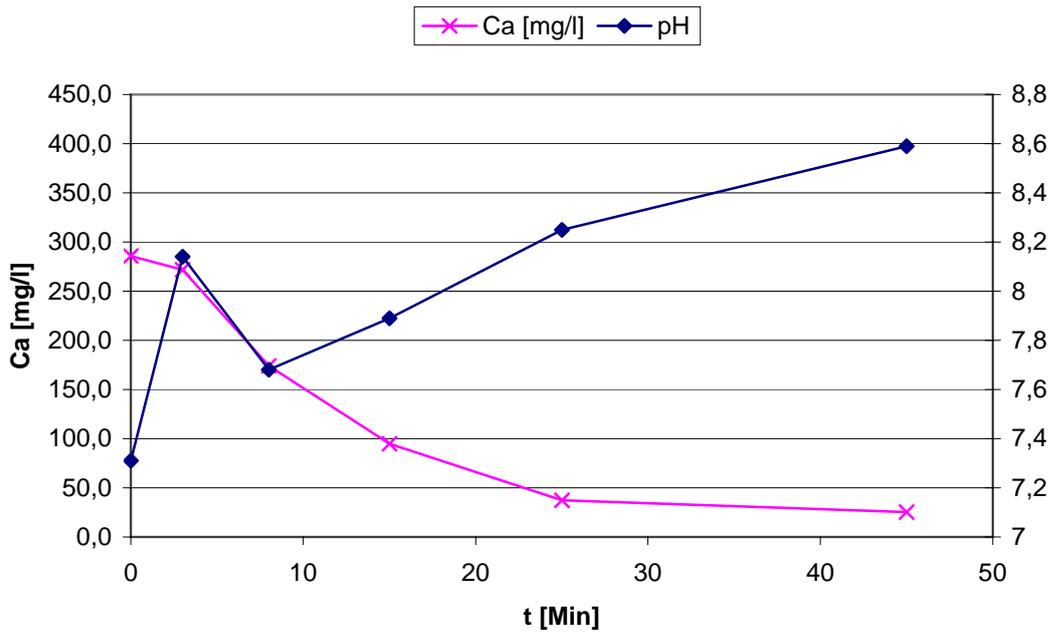
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	Verbr.	mg/l
WH 0	7,31	10	0,718	287,8
WH 0-S	7,31	10	0,713	285,8
WH 3-S	8,14	10	0,678	271,7
WH 8-S	7,68	15	0,651	173,9
WH 15-S	7,89	25	0,591	94,7
WH 25-S	8,25	25	0,232	37,2
WH 45-S	8,59	25	0,158	25,3

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,31	285,8
3	8,14	271,7
8	7,68	173,9
15	7,89	94,7
25	8,25	37,2
45	8,59	25,3

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,31	0%	286
Max	3	8,14	5%	272
Min	8	7,68	39%	174
85%	24	8,21	85%	43
End	45	8,59	91%	25

Zeitlicher Verlauf bei 25°C



Belüftungsversuch

Abwasserprobe:	05.06.2008
Durchführung:	26.06.2008
Anmerkung:	Versuchsdurchführung bei 35°C

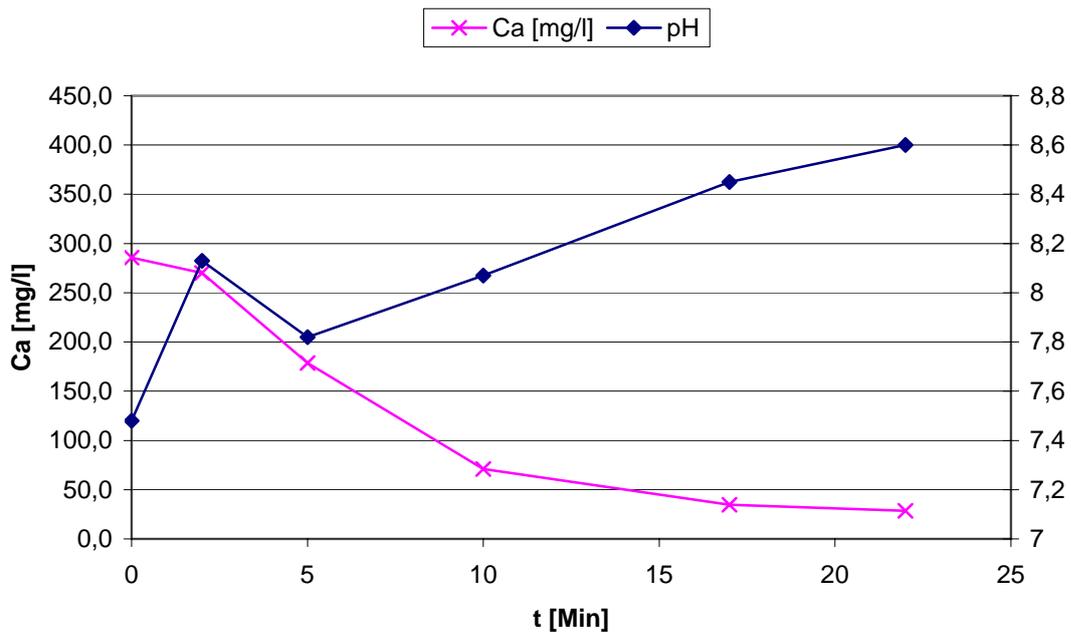
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	Verbr.	mg/l
WH 0	7,48	10	0,718	287,8
WH 0-S	7,48	10	0,713	285,8
WH T 2-S	8,13	10	0,674	270,1
WH T 5-S	7,82	15	0,668	178,5
WH T 10-S	8,07	25	0,443	71,0
WH T 17-S	8,45	25	0,216	34,6
WH T 22-S	8,6	25	0,178	28,5

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,48	285,8
2	8,13	270,1
5	7,82	178,5
10	8,07	71,0
17	8,45	34,6
22	8,6	28,5

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,48	0%	286
Max	2	8,13	5%	270
Min	5	7,82	38%	178
85%	15	8,36	85%	43
End	22	8,60	90%	29

Zeitlicher Verlauf bei 35°C



Belüftungsversuch

Abwasserprobe: 05.06.2008
 Durchführung: 02.07.2008
 Anmerkung:

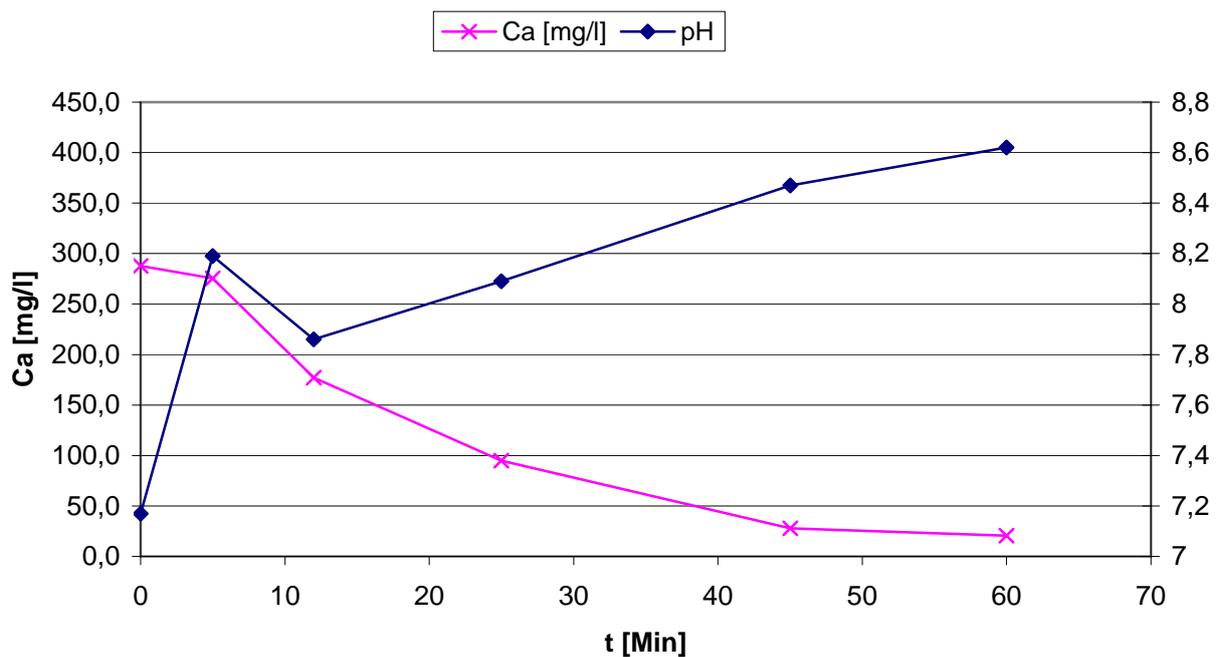
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	Verbr.	mg/l
WH 0	7,17	10	0,718	287,8
WH 5	8,19	10	0,687	275,3
WH 12	7,86	15	0,663	177,2
WH 25	8,09	25	0,592	94,9
WH 45	8,47	25	0,174	27,9
WH 60	8,62	25	0,129	20,7

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,17	287,8
5	8,19	275,3
12	7,86	177,2
25	8,09	94,9
45	8,47	27,9
60	8,62	20,7

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,17	0%	288
Max	5	8,19	4%	275
Min	12	7,86	38%	177
85%	40	8,38	85%	43
End	60	8,62	93%	21

Zeitlicher Verlauf



Belüftungsversuch

Abwasserprobe:	05.06.2008
Durchführung:	02.07.2008
Anmerkung:	Zugabe von Kalziumkarbonatpulver bei Versuchsbeginn

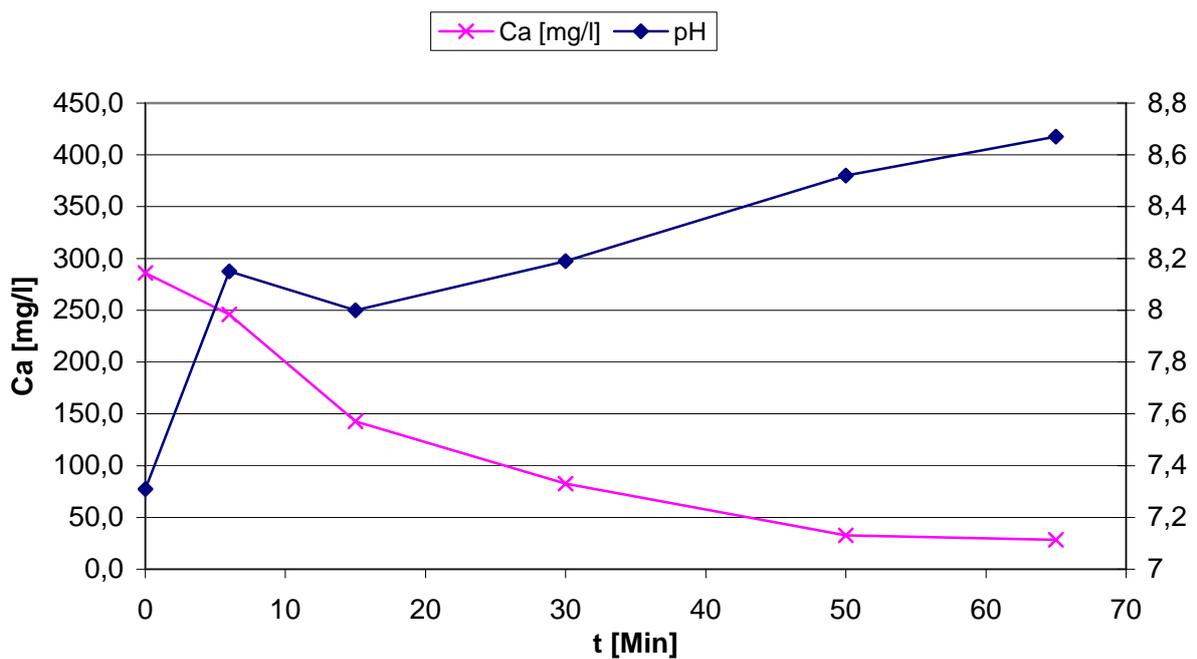
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	Verbr.	mg/l
WH 0	7,31	10		0,0
WH 0-K	7,31	10	0,714	286,2
WH 6-K	8,15	10	0,614	246,1
WH 15-K	8	15	0,534	142,7
WH T 30-K	8,19	25	0,516	82,7
WH T 50-K	8,52	25	0,204	32,7
WH T 65-K	8,67	25	0,176	28,2

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,31	286,2
6	8,15	246,1
15	8,00	142,7
30	8,19	82,7
50	8,52	32,7
65	8,67	28,2

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,31	0%	286
Max	6	8,15	14%	246
Min	15	8,00	50%	143
85%	46	8,45	85%	43
End	65	8,67	90%	28

Zeitlicher Verlauf bei Kalkzugabe



Belüftungsversuch

Abwasserprobe: 05.06.2008

Durchführung: 04.07.2008

Anmerkung: Versuchsdurchführung im 2L Becherglas mit 1800ml Probevolumen

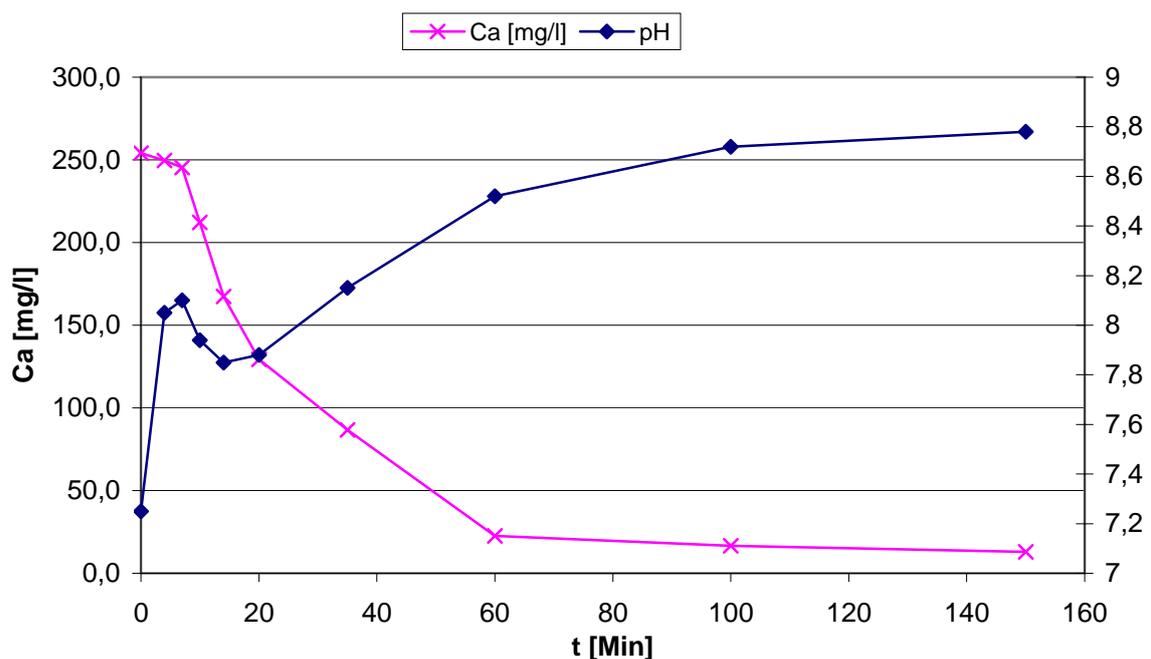
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	Verbr.	mg/l
WH 0	7,25	10	0,634	254,1
WH 4	8,05	10	0,623	249,7
WH 7	8,10	10	0,612	245,3
WH 10	7,94	15	0,794	212,2
WH 14	7,85	20	0,835	167,3
WH 20	7,88	25	0,807	129,4
WH 35	8,15	25	0,541	86,7
WH 60	8,52	25	0,141	22,6
WH 100	8,72	25	0,104	16,7
WH 150	8,78	25	0,081	13,0

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,25	254,1
4	8,05	249,7
7	8,10	245,3
10	7,94	212,2
14	7,85	167,3
20	7,88	129,4
35	8,15	86,7
60	8,52	22,6
100	8,72	16,7
150	8,78	13,0

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,25	0%	254
Max	7	8,10	3%	245
Min	14	7,85	34%	167
85%	54	8,43	85%	38
End	150	8,78	95%	13

Zeitlicher Verlauf



Belüftungsversuch

Abwasserprobe:	17.07.2008
Durchführung:	17.07.2008
Anmerkung:	Versuch vor Ort

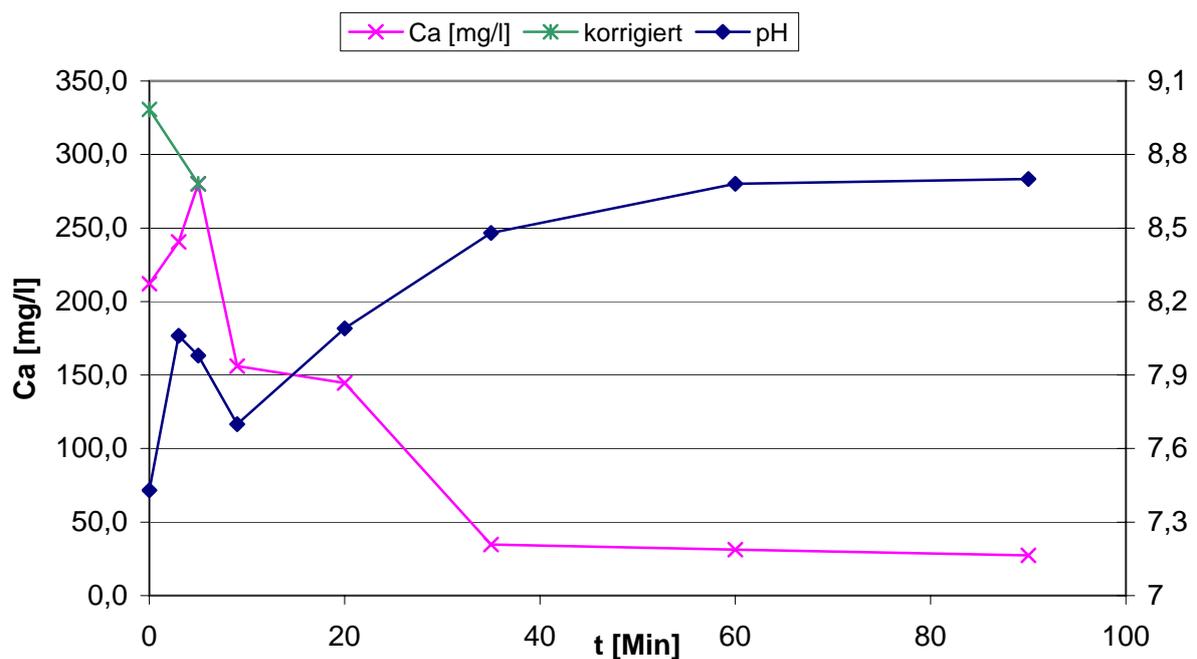
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	ml "DW"	Verbr.	mg/l
"DW"		100		1,15	46,1
WH 0	7,43	10	90	1,564	212,0
WH 3	8,06	15	85	1,878	240,6
WH 5	7,98	20	30	1,743	280,2
WH 9	7,7	25	25	1,261	156,1
WH 20	8,09	35	15	1,435	144,6
WH 35	8,48	35	15	0,475	34,6
WH 60	8,68	35	15	0,446	31,3
WH 90	8,7	40	60	0,962	27,3
WH-S		20	30	1,995	330,7

Verlauf		Ca	korrigiert		Ca
Min	pH	[mg/l]	Min	pH	[mg/l]
0	7,4	212,0	0	7,43	330,7
3	8,1	240,6	5	7,98	280,2
5	8	280,2	9	7,7	156,1
9	7,7	156,1	20	8,09	144,6
20	8,1	144,6	35	8,48	34,6
35	8,5	34,6	60	8,68	31,3
60	8,7	31,3	90	8,7	27,3
90	8,7	27,3			

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,43	0%	331
Max	3	7,76	9%	300
Min	9	7,70	53%	156
85%	33	8,43	85%	50
End	90	8,70	92%	27

Zeitlicher Verlauf



Belüftungsversuch

Abwasserprobe:	18.07.2008
Durchführung:	18.07.2008
Anmerkung:	Versuch vor Ort

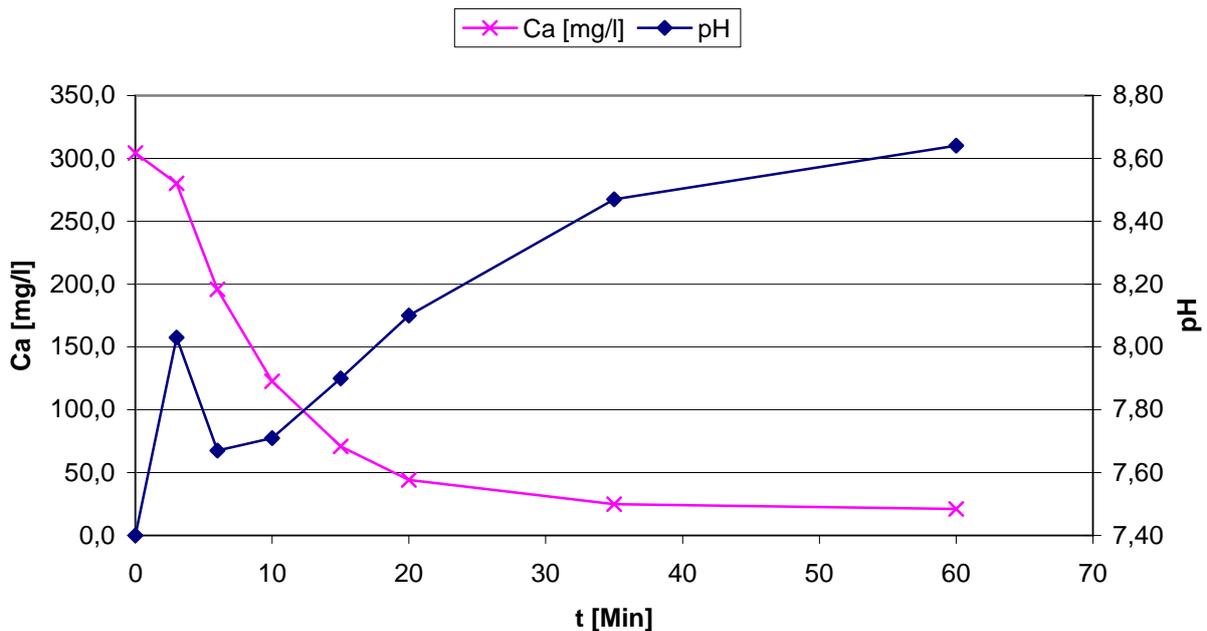
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	ml "DW"	Verbr.	mg/l
"DW"		100		1,24	49,7
WH 0	7,40	20	30	1,89	304,2
WH 3	8,03	25	25	2,058	280,2
WH 6	7,67	30	20	1,714	195,9
WH 10	7,71	30	20	1,166	122,6
WH 15	7,90	40	10	0,83	70,7
WH 20	8,10	40	10	0,564	44,1
WH 35	8,47	50	0	0,309	24,8
WH 60	8,64	50	0	0,262	21,0

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,40	304,2
3	8,03	280,2
6	7,67	195,9
10	7,71	122,6
15	7,90	70,7
20	8,10	44,1
35	8,47	24,8
60	8,64	21,0

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,40	0%	304
Max	3	8,03	8%	280
Min	6	7,67	36%	196
85%	20	8,09	85%	46
End	35	8,47	92%	25

Zeitlicher Verlauf



Belüftungsversuch - Ablauf anaerob

Abwasserprobe:	21.07.2008
Durchführung:	21.07.2008
Anmerkung:	Versuch vor Ort

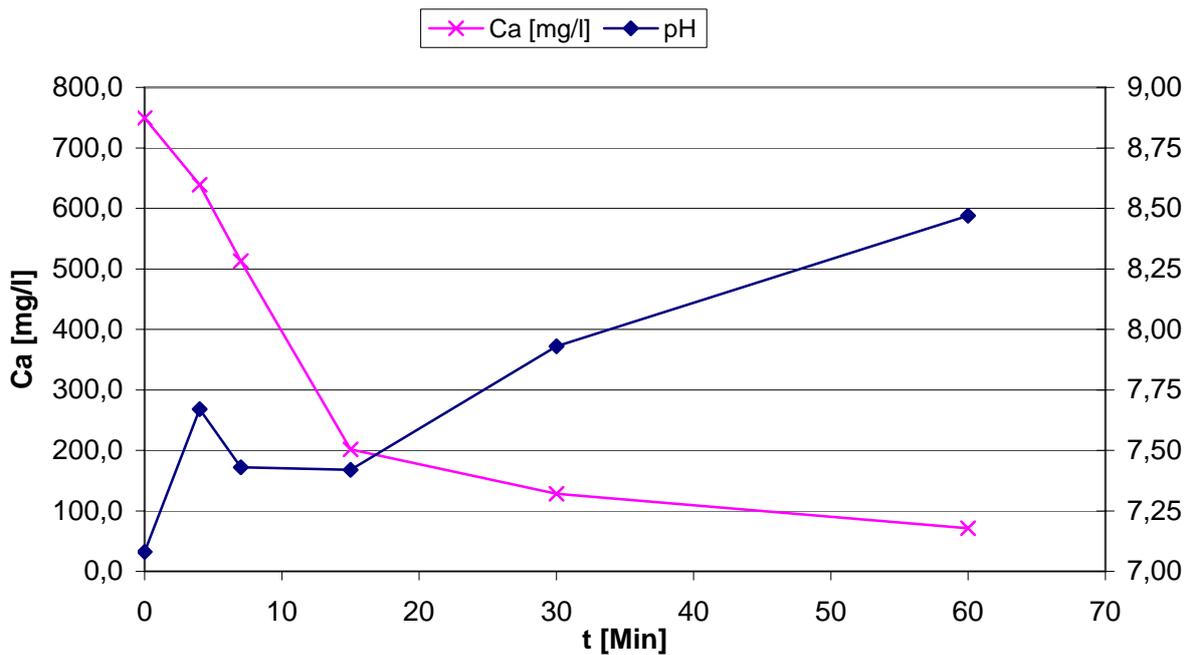
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	ml "DW"	Verbr.	mg/l
"DW"		100		1,2	48,1
WH 0	7,08	20	30	4,1	749,5
WH 4	7,67	20	30	3,55	639,3
WH 7	7,43	25	25	3,5	513,0
WH 15	7,42	30	20	1,75	201,7
WH 30	7,93	30	20	1,2	128,3
WH 60	8,47	35	15	0,8	71,0

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,08	749,5
4	7,67	639,3
7	7,43	513,0
15	7,42	201,7
30	7,93	128,3
60	8,47	71,0

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,08	0%	749
Max	4	7,67	15%	639
Min	15	7,42	73%	202
85%	38	8,08	85%	112
End	60	8,47	91%	71

Zeitlicher Verlauf



Belüftungsversuch - Ablauf anaerob

Abwasserprobe: 01.08.2008

Durchführung: 01.08.2008

Anmerkung: Versuch vor Ort

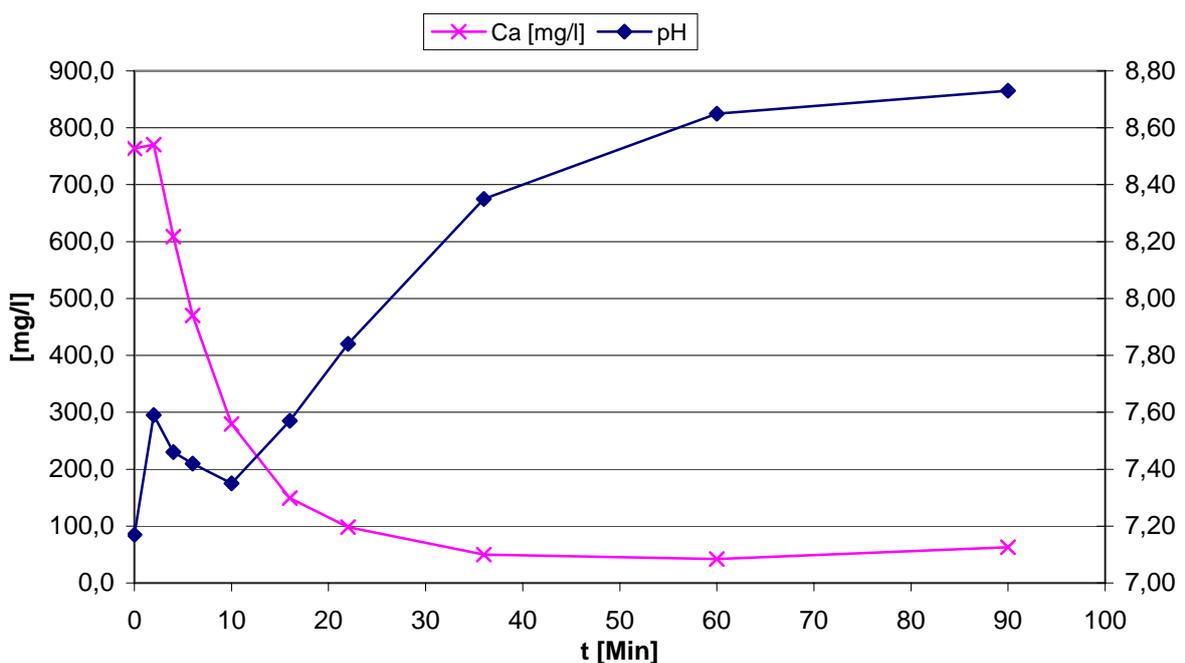
Versuchsauswertung - Titrieren

Probe	pH	ml	ml "DW"	Verbr.	mg/l
"DW"		100		1,35	54,1
WH 0	7,17	25	25	5,1	763,5
WH 2	7,59	20	30	4,25	770,5
WH 4	7,46	15	35	2,75	608,5
WH 6	7,42	20	30	2,75	469,9
WH 10	7,35	20	30	1,8	279,6
WH 16	7,57	20	30	1,15	149,3
WH 22	7,84	25	25	0,95	98,2
WH 36	8,35	25	25	0,65	50,1
WH 60	8,65	25	25	0,6	42,1
WH 90	8,73	35	15	0,75	62,7

Verlauf		Ca
Min	pH	[mg/l]
0	7,17	763,5
2	7,59	770,5
4	7,46	608,5
6	7,42	469,9
10	7,35	279,6
16	7,57	149,3
22	7,84	98,2
36	8,35	50,1
60	8,65	42,1
90	8,73	62,7

Zusammenstellung				
Punkt	t [Min]	pH	Ausfällung	Ca [mg/l]
Start	0	7,17	0%	764
Max	2	7,59	-1%	771
Min	10	7,35	63%	280
85%	20	7,75	85%	115
End	60	8,65	94%	42

Zeitlicher Verlauf



Fällung Kalzium mit 0.1 mNaOH

Abwasserprobe: 05.06.2008

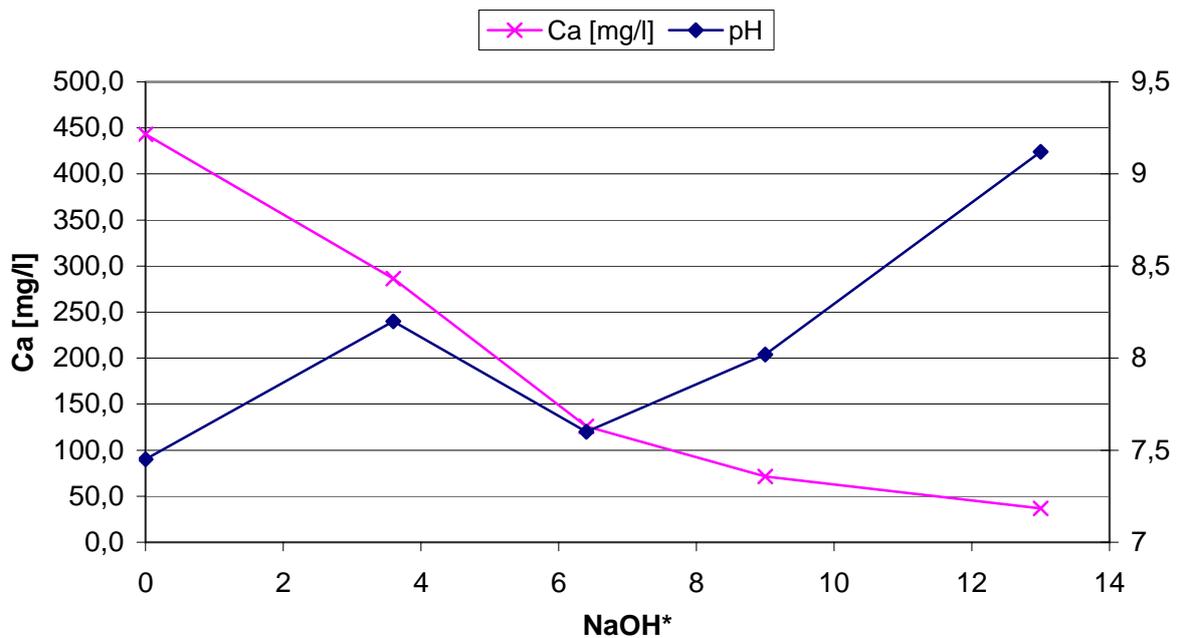
Probemenge: 125 ml

Druchführung: 06.06.2008

Probe	pH	Versuch			Titrieren		
		ml	Rest	NaOH	ml	Verbr	Ca
WH 0	7,45	15	110	3,96	10	1,106	443,3
WH Max	8,2	20	94	2,63	15	1,072	286,4
WH Min	7,6	25	71,6	1,86	20	0,628	125,9
WH Max2	8,02	25	48,5	1,94	20	0,357	71,5
WH End	9,12	30	20,4		25	0,23	36,9

Verlauf		
NaOH*	pH	Ca [mg/l]
0	7,45	443,3
3,6	8,20	286,4
6,4	7,60	125,9
9	8,02	71,5
13	9,12	36,9

Verlauf Fällung NaOH



* Umgerechnet auf 100ml Probe

Fällung Kalzium mit 0.1 mNaOH

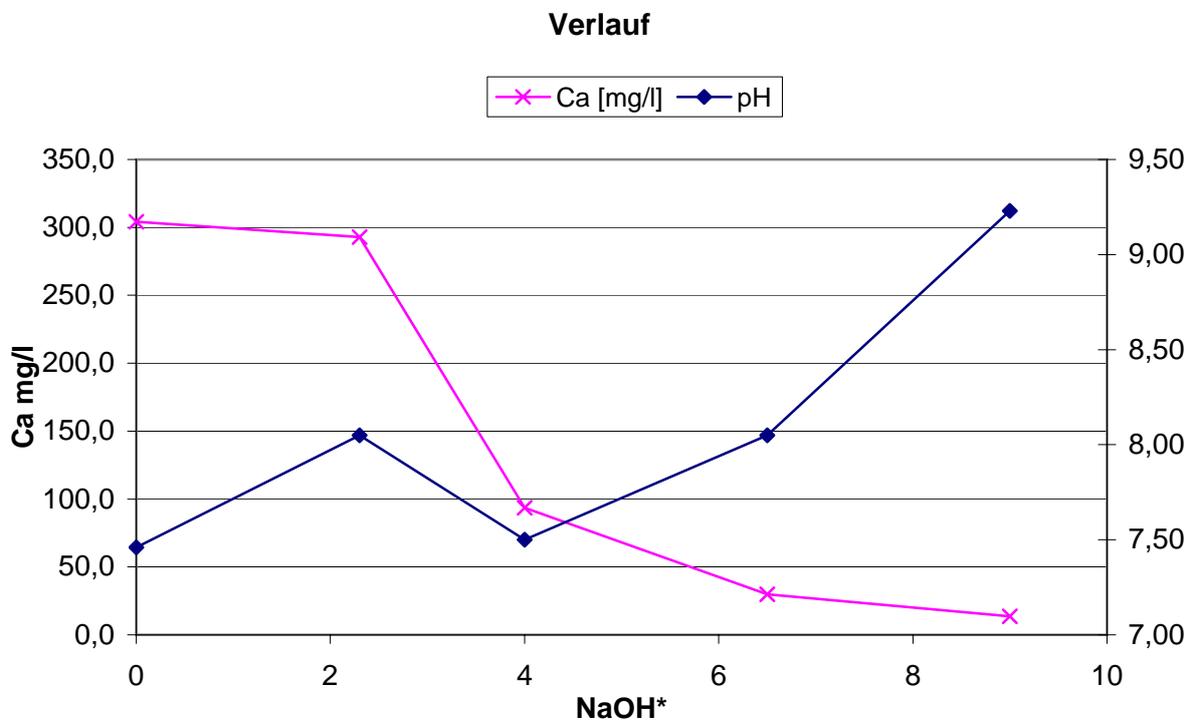
Abwasserprobe: 18.07.2008

Menge: 200 ml

Druchführung: 18.07.2008

Probe	pH	Versuch			Titrieren				
		ml	Rest	NaOH	ml	DW	Verbr	"-DW"	Ca
DW					100		1,24		49,7
WH 0	7,46	25	175	4,0	20	30	1,89	0,372	304,2
WH Max	8,05	30	149	2,5	25	25	2,137	0,31	292,9
WH Min	7,50	35	117	2,9	30	20	0,948	0,248	93,5
WH Max2	8,05	45	74,5	1,9	40	10	0,423	0,124	30,0
WH End	9,23	55	21,3		50	0	0,17	0	13,6

Verlauf		
NaOH*	pH	Ca [mg/l]
0	7,46	304,2
2,3	8,05	292,9
4	7,50	93,5
6,5	8,05	30,0
9	9,23	13,6



* Umgerechnet auf 100ml Probe

Fällung Kalzium mit 0.1 mNaOH

Abwasserprobe: 21.07.2008

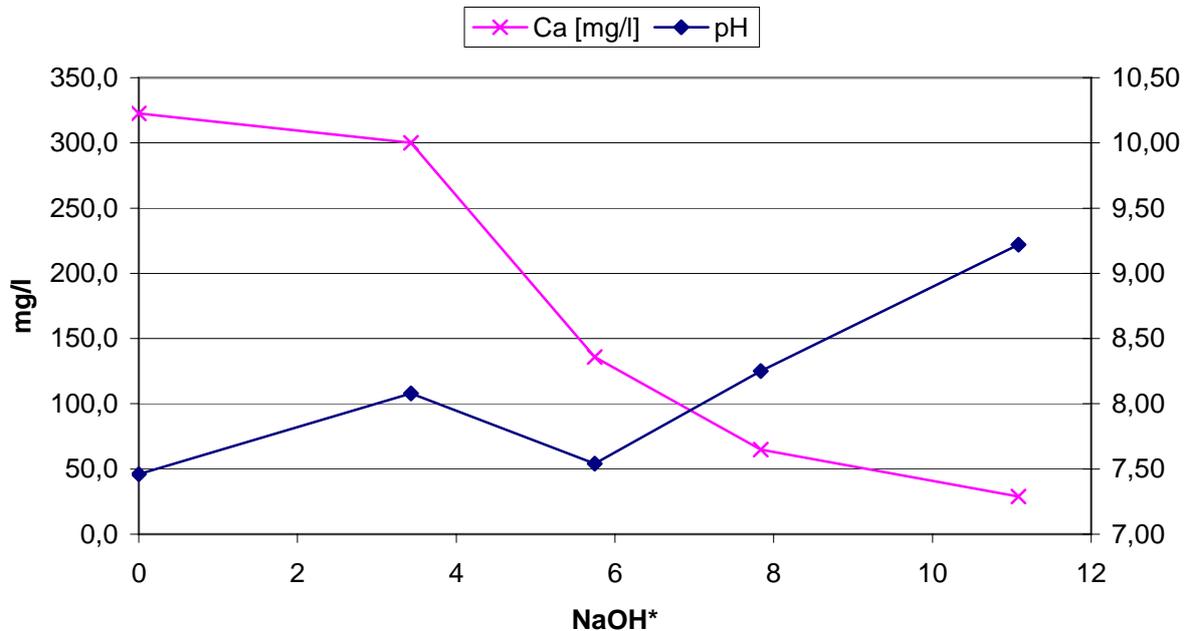
Menge: 200 ml

Druchführung: 21.07.2008

Probe	pH	Versuch			Titrieren				
		ml	Rest	NaOH	ml	DW	Verbr	"-DW"	Ca
DW					100				
WH 0	7,46	25	175	6,0	20		1,61	0	322,6
WH Max	8,08	30	151	3,5	25		1,872	0	300,1
WH Min	7,54	35	119,5	2,5	30		1,016	0	135,7
WH Max2	8,25	45	77	2,5	40		0,648	0	64,9
WH End	9,22	55	24,5		50		0,359	0	28,8

Verlauf		
NaOH*	pH	Ca [mg/l]
0	7,46	322,6
3,4	8,08	300,1
5,7	7,54	135,7
7,8	8,25	64,9
11,1	9,22	28,8

Verlauf Fällung NaOH



* Umgerechnet auf 100ml Probe