

CHEMISCHE UND MIKROBIOLOGISCHE GRUNDLAGEN DER STICKSTOFF- UND PHOSPHORENTFERNUNG

Andreas FRANZ

1. BEEINTRÄCHTIGUNG DER GEWÄSSER DURCH DIE SCHMUTZSTOFFE DES ABWASSERS

Mit den Abwässern und Abfällen gelangen zahlreiche Schmutzstoffe sehr unterschiedlicher Art in die Gewässer:

- Reduzierte Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen werden durch die Aktivitäten heterotropher Bakterien oxidiert, wodurch eine **Sauerstoffzehrung im Gewässer auftritt**.
- Die mitgeführten und bei Abbauprozessen freigesetzten anorganischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen führen ihrerseits unabhängig von den oben genannten Schmutzstoffen zu einer starken **Eutrophierung**. Gewässereutrophierung liegt vor, wenn durch ungehemmt wachsende autotrophe Organismen (Algen) mittels Photosynthese, d.h. ohne Verwendung von organischem Kohlenstoff, große Mengen an Biomasse im Gewässer erzeugt werden.
- Durch Stoffwechselfvorgänge heterotropher Mikroorganismen, welche die gebildete autotrophe Biomasse aufzehren, kommt es erneut zu einer **Sauerstoffzehrung im Gewässer**.

Stickstoff und Phosphor stellen nicht nur die wesentlichen Nährstoffe für die Algen dar, sie können auch wie im Falle des Stickstoffs weitere Schädigungen im Gewässer verursachen:

- Zum einen verursacht die Oxidation von Ammoniumstickstoff über Nitrit und Nitrat eine **Sauerstoffzehrung** im Gewässer (**Nitrifikation**), zum anderen kommt es durch Reduktionsvorgänge z.B. im Bodenschlamm der Gewässer oder bei unvollständiger Nitrifikation zur **Nitrit-Bildung**.
- Eine pH-Erhöhung im Gewässer, die vor allem durch Assimilationsvorgänge (CO₂-Aufnahme der Algen) bei starker Sonneneinstrahlung und höheren Temperaturen bewirkt wird und nur in seltenen Fällen durch Einleitung alkalischer Industrieabwässer hervorgerufen werden kann, führt durch die Dissoziation des Ammonstickstoffs zu **erhöhten Ammoniakkonzentrationen**.

Anteil des Ammoniaks am Ammonstickstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Wassertemperatur (HELGESON, 1967):

$$\text{NH}_3 \text{ [in \%]} = \frac{10(\text{pH}-\text{pK}_\text{N})}{1+10(\text{pH}-\text{pK}_\text{N})} * 100 ; \text{pK}_\text{N} = 2835,8 / T - 0,6322 + 0,00123 * T$$

mit T ... Temperatur in Kelvin

Sowohl **Nitrit (NO₂)** als auch **Ammoniak (NH₃)** können in geringsten Konzentrationen toxisch wirken und zu einem Fischsterben führen. **Nitrat (NO₃)** wird erst bei sehr hohen Konzentrationen für Fische gefährlich und hat einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die Gewässergüte (FLECKSEDER, 1993). Ein zu hoher Nitratgehalt im Trinkwasser kann aber bei Säuglingen zur Methämoglobinbildung und bei Erwachsenen zur Bildung von krebserregenden Nitrosaminen im Magen führen.

Die derzeitige Forderung beim Neubau oder bei der Erweiterung bestehender Kläranlagen besteht darin, die Anlagen so zu planen, daß diese gesichert Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus dem Abwasser entfernen können, um:

1. durch **Nitrifikation** die Bildung toxischer Verbindungen wie Nitrit und Ammoniak zu verhindern, sowie
2. die Sauerstoffzehrung durch Nitrifikation im Gewässer zu vermeiden und
3. durch **Denitrifikation** und **Phosphorentfernung** eine übermäßige Zufuhr und Anreicherung dieser eutrophiebestimmenden Faktoren im Gewässer zu vermeiden.

1.1. Stickstoff- und Phosphorverbindungen im Abwasser

Ausgehend vom Gesamtstickstoff, der ins Abwasser gelangt, stellen die **reduzierten Stickstoffverbindungen** (TKN = total Kjeldahl nitrogen) mengenmäßig nach den Kohlenstoffverbindungen die wichtigsten Komponenten im kommunalen Abwasser dar.

$$\text{Ges-N} = \text{TKN} (= \text{organischer N} + \text{NH}_4) + \text{NO}_3 + \text{NO}_2$$

Über die aufgenommene proteinhaltige Nahrung gelangt vorwiegend Harnstoff ($\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$) ins Abwasser. Zusätzlich fallen noch verschiedene organische Stickstoffverbindungen an. Harnstoff und andere organische Stickstoffverbindungen werden z.T. im Kanalnetz durch Bakterien hydrolysiert und in Ammonium übergeführt.

Oxidierter Stickstoff in Form von Nitrat (NO_3) und Nitrit (NO_2) kommt im häuslichen Abwasser meist nicht vor, kann aber durch Industrieinleitungen oder Fremdwasser (Grundwasser) ins Kanalnetz gelangen.

Neben dem Anteil an Ammonium, der in biologischen Kläranlagen in die Biomasse eingebaut wird, und mit dem Überschussschlamm aus dem System entfernt werden kann, wird der für den Aufbau der Biomasse nicht erforderliche Ammonstickstoff über Nitrit zu Nitrat oxidiert (**Nitrifikation**) und bei entsprechender Betriebsweise der Kläranlage zu gasförmigem Stickstoff reduziert, der in die Luft entweicht (**Denitrifikation**).

Abgesehen von dem Anteil an Stickstoff, der in den Belebtschlamm eingeht, kann **ausschließlich durch den Vorgang der Denitrifikation Stickstoff aus dem Abwasser entfernt werden**.

Eine gleichartige Möglichkeit für die Entfernung von Phosphor ist nicht gegeben. **Phosphorverbindungen** können aus dem Abwasser nur dann entfernt werden, wenn sie auf Grund von chemischen und/oder biochemischen Reaktionen in den festen Aggregatzustand übergeführt und **als Feststoff mit dem Überschussschlamm entfernt werden können**.

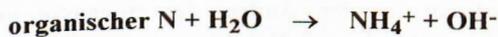
Phosphorverbindungen verschiedenster Art sind ebenso wie die Stickstoffverbindungen in Nahrungsmitteln enthalten, und verursachen damit den Großteil des anfallenden Phosphors im Abwasser.

$$\text{Ges-P} = \text{PO}_4\text{-P} + \text{poly-P} + \text{organische Phosphorverbindungen}$$

Phosphor liegt im Abwasser als Ortho-Phosphat, Poly-Phosphat oder als Organo-Phosphorverbindungen vor und ist im Gegensatz zu allen anderen Elementen (C, N, S) ausschließlich in der höchstmöglichen Oxidationsform (+5) vorhanden. Phosphor ist also das einzige Element, welches keine unmittelbare Sauerstoffzehrung in der Kläranlage bzw. im Gewässer verursacht. Phosphorverbindungen sind im Gegensatz zu Nitrit oder Ammonium nicht fischgiftig, sondern führen gemeinsam mit anderen Nährstoffen eine verstärkte **Eutrophierung** und damit eine Verschlechterung der Gewässergüte herbei.

2. GRUNDLAGEN DER STICKSTOFFENTFERNUNG

Durch die Hydrolyse des organischen Stickstoffs werden die reduzierten Stickstoffverbindungen in Ammonium umgewandelt.



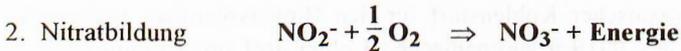
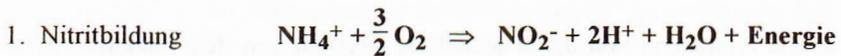
Der Ammonstickstoff wird - in Gegenwart von Sauerstoff als Elektronenakzeptor (**Chemotrophie**) - bei pH-Werten zwischen 7,0 und 8,5 im Zuge der Nitrifikation durch zwei spezialisierte Bakteriengruppen (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*) über Nitrit in Nitrat übergeführt (**Lithotrophie**). Die freigesetzte Energie, welche bei dieser Oxidationsreaktion entsteht, wird für das Wachstum genutzt. Als Kohlenstoffquelle für den Aufbau der Biomasse wird CO_2 , d.h. anorganischer Kohlenstoff, verwendet (**Autotrophie**). Die nitrifizierenden Bakterien werden daher als chemolithoautotrophe Mikroorganismen bezeichnet.

Im Unterschied zur Nitrifikation ist die Denitrifikation eine spezielle Form des Abbaus organischer Kohlenstoffverbindungen durch **heterotrophe Bakterien**

unter Reduktion der oxidierten Stickstoffverbindungen. **Die Denitrifikation erfolgt jedoch nur unter anoxischen Bedingungen, d.h. wenn Nitrat aber kein gelöster Sauerstoff vorliegt.** Nitrat oder Nitrit werden anstelle des Sauerstoffs als Elektronenakzeptor verwendet und größtenteils in gasförmigen Stickstoff übergeführt. Dabei wird analog zur aeroben Atmung CO_2 produziert.

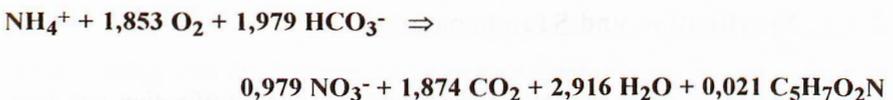
2.1. Nitrifikation:

Stöchiometrische Darstellung der Nitrifikation:



Für die Bildung von 1 g $\text{NO}_3\text{-N}$ werden 4,57 g O_2 benötigt und dabei werden 0,14 Mol H^+ gebildet (1 Mol $\text{NH}_4\text{-N}$ bildet 2 Mol H^+), d.h. es ergibt sich bei der Nitrifikation von 14 g $\text{NH}_4\text{-N}$ (=1 Mol N) ein Verbrauch an Säurekapazität von 2 Mol.

Unter Berücksichtigung der dabei entstehenden Biomasse kann die Nitrifikation folgendermaßen dargestellt werden:



(WPCF, 1983, modifiziert)

- Die Nitrifikanten verwenden die Energie, die bei der Oxidation von NH_4^+ und NO_2^- entsteht, um Biomasse zu bilden..
- Nach obiger Gleichung entsteht ein Sauerstoffverbrauch von 4,33 $\text{gO}_2 / \text{gNO}_3\text{-N}$.

- Der Zellertrag der Nitrifikanten ergibt sich zu 0,24 gCSB/gNO₃-N und mit einem CSB/oTS-Verhältnis von 1,42 (McCARTY, 1965) zu 0,17g oTS/gNO₃-N. Unter der Annahme eines oTS/TS-Verhältnisses der Bakterien von 0,9 (McKINNEY, 1962) ergibt sich 0,19gTS/gNO₃-N.
- Die Nitrifikation bewirkt aber keine biologische CO₂-Produktion aufgrund der Stoffwechselforgänge der Bakterien, wie aus der obigen Gleichung zu entnehmen ist, sondern es wird das CO₂/HCO₃⁻ - Gleichgewicht verändert, wodurch einerseits Hydrogencarbonat - ausgedrückt als Säurekapazität - verdrängt wird, andererseits CO₂ entsteht. Somit wirkt die Nitrifikation auf den pH-Wert in zweifacher Weise beeinflussend.

Für die Produktion von 0,979 Mol NO₃⁻ werden von den Bakterien netto 0,105 Mol anorganischer Kohlenstoff für den Biomasseaufbau verbraucht, d.h. sie benötigen 0,0919 g anorganischen Kohlenstoff pro Gramm NO₃-N. Rechnet man mit einem CSB/TOC-Verhältnis im Zulauf von 3, so müssen rund 0,28 g CSB von den heterotrophen Bakterien veratmet werden, um eine ausreichende Menge an anorganischem C für die Nitrifikanten zu liefern. Berücksichtigt man den Anteil des CSB, der in die Atmung eingeht, so müssen ungefähr 0,6 g CSB/g NO₃-N abgebaut werden. **Eine Limitierung der Nitrifikation aufgrund von Mangel an anorganischem C ist erst bei einem N/CSB-Verhältnis von deutlich >1 zu befürchten.** Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß bei dieser Betrachtung die Karbonathärte des Wassers außer acht gelassen wurde.

2.1.1. Nitrifikation und Säurekapazität

Wie im vorigen Kapitel gezeigt werden konnte, ist die Nitrifikation mit einer Produktion von Säure (H⁺) verbunden. Dadurch wird die Pufferkapazität des Abwassers z.T. beträchtlich verringert. Die quantitative Beschreibung des Puffersystems kann mit Hilfe der Säurekapazität erfolgen. Unter der Säurekapazität SK_{4,3} eines Wassers/Abwassers versteht man die in mmol ausgedrückte Menge an Salzsäure (HCl), die erforderlich ist, um 1 l Wasser auf den pH-Wert von 4,3 einzustellen (bei pH 4,3 liegen 99% des gelösten anorganische Kohlenstoffs als CO₂ vor).

Die Säurekapazität im Zulauf zur Kläranlage (SK_i) läßt sich aus der mittleren Karbonathärte des Trinkwassers (KH_T) und dem Ammoniumgehalt errechnen (KAPP, 1983):

$$SK_i \text{ [mmol/l]} = KH_T \text{ [mmol/l]} + \frac{NH_4-N}{14}$$

Die Säurekapazität im Ablauf (SK_e) ergibt sich aus:

$$SK_e = SK_i - \Delta SK$$

Die Veränderung der Säurekapazität durch Nitrifikation-Denitrifikation läßt sich berechnen mit (NOWAK, SVARDAL, 1990)

$$SK \text{ [mmol/l]} = \frac{NH_4-N_i - NH_4-N_e - NO_3-N_i + NO_3-N_e}{14} \quad (\text{in mg N/l})$$

$$SK_e = KH_T + \frac{NH_4-N_e + NO_3-N_i - NO_3-N_e}{14}$$

Bei einer vollständigen Nitrifikation mit $NH_4-N_e = 0$ und unter der Annahme, daß kein Nitrat im Zulauf vorhanden ist, gilt:

$$SK_e = KH_T - \frac{NO_3-N_e}{14}$$

Berücksichtigt man die Verminderung der Säurekapazität durch die Zugabe von Metallsalzen, so ergibt sich für die Abnahme der Säurekapazität im Belebungsbecken (nach ATV, A131)

$$SK \text{ [mmol/l]} = \frac{NH_4-N_i - NH_4-N_e - NO_3-N_i + NO_3-N_e}{14} + 0,06 * Fe^{3+} + 0,04 * Fe^{2+} + 0,11 * Al - 0,03 * (P_i - P_e)$$

wobei NH_4^+-N , N_{ox} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , P in mg/l und $P_i - P_e$ = gefällter Phosphor

Da das Puffersystem im Ablauf (=SK im Belebungsbecken) fast zur Gänze vom $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ Gleichgewicht abhängig ist, kann die Säurekapazität der HCO_3^- Konzentration gleichgesetzt werden. Während der Gehalt an HCO_3^- durch die Abwasserzusammensetzung bestimmt wird, ist der CO_2 Gehalt im Belebungsbecken hingegen im wesentlichen von der Sauerstoffausnutzung abhängig und daher durch die Belüftungseinrichtung weitgehend bestimmt. Bei hoher Sauerstoffausnutzung (tiefe Belebungsbecken, effiziente Belüftung oder O_2 -Begasung) ist die pro Gramm eingetragenen Sauerstoff durchgesetzte Gasmenge gering. Um das aus biologischen Prozessen entstehende CO_2 abtransportieren zu können, muß die Konzentration in der Gasphase und damit auch in der Flüssigkeit höher sein als bei geringer Sauerstoffausnutzung. Abbildung 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Säurekapazität, Sauerstoffausnutzung und pH-Wert. Bei gleicher Säurekapazität mit steigender Sauerstoffausnutzung sinkt der pH-Wert.

Damit eine vollständige Nitrifikation gewährleistet werden kann, sollte eine **Rest-Säurekapazität im Ablauf von $>2 \text{ mmol/l}$** eingehalten werden.

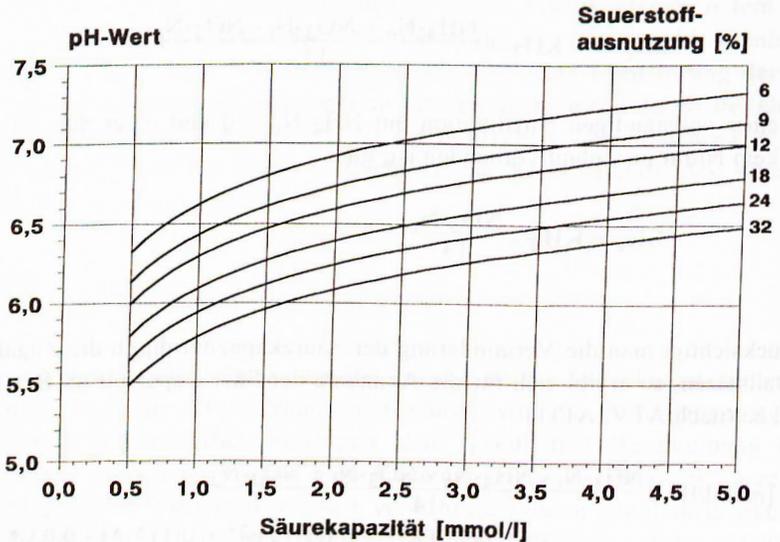


Abbildung 1: pH-Wert in Abhängigkeit von der Säurekapazität bei unterschiedlicher Sauerstoffausnutzung (NOWAK, SVARDAL, 1990)

2.1.2. Kinetik der Nitrifikanten

Wachstumsraten und Ertrag der Nitrifikanten

Die Menge und die Aktivität der Mikroorganismen im Belebungsbecken sind für die Reinigungsleistung von besonderer Bedeutung, da sie die Entfernung bzw. die Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe bewirken. Diese Masse an Organismen ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Bakterienzuwachs und dem Bakterienverlust.

Die **maximale Wachstumsrate μ_{\max}** ist eine bakterienspezifische Größe und ein **Maß für das unlimitierte Wachstum der Bakterien bei Substratüberschuß**. Bei kommunalen Anlagen mit ausreichendem Schlammalter ist die maximale Wachstumsrate von *Nitrosomonas* geringer als von *Nitrobacter* und stellt für die Nitrifikation den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

μ_{\max} ist im wesentlichen von der Temperatur abhängig, wie von KNOWLES et al. (1965) gezeigt werden konnte. Die Messungen wurden zwischen 8 und 30°C durchgeführt.

Temperatur (°C)	μ_{\max} von <i>Nitrosomonas</i>	μ_{\max} von <i>Nitrobacter</i>
10	0,29	0,58
15	0,47	0,78
20	0,76	1,04
25	1,23	1,40
30	1,97	1,87

Nitrosomonas : $\mu_{\max} [d^{-1}] = 0,47 * 1,10(T-15)$

Nitrobacter : $\mu_{\max} [d^{-1}] = 0,78 * 1,06(T-15)$

wobei T die Temperatur im Belebungsbecken ist.

Unter 30°C ist die Wachstumsrate von *Nitrosomonas* geringer als von *Nitrobacter* und daher maßgebend. Dieser Umstand gewährleistet auch, daß das gebildete Nitrit meist vollständig von *Nitrobacter* zu Nitrat oxidiert wird.

Eine höhere maximale Wachstumsrate von *Nitrosomonas* ($\mu_{\max} = 1,97$ bei 30°C) bedeutet aber nicht gleichzeitig, daß Nitrit im Ablauf zu erwarten ist, sofern das Schlammalter genügend hoch ist.

Nitritspitzen im Ablauf sind aber sowohl beim "Einfahren" von Kläranlagen, als auch bei Zulaufspitzen im Winter möglich. In beiden Fällen paßt *Nitrobacter* sein Wachstum erst dann an die veränderten Bedingungen an, wenn durch *Nitrosomonas* vermehrt Nitrit als Substrat bereitgestellt wurde.

Neben der maximalen Wachstumsrate ist auch der **Ertrag (Y, engl. yield)** eine bakterienspezifische Größe. Y bezeichnet den Zuwachs an Bakterienmasse bezogen auf das verbrauchte Substrat. Im Gegensatz zu den heterotrophen Bakterien, deren Ertrag (Y_H) bei ca. 0,63 gTS/gCSB (WANNER et al., 1992) liegt, ergibt sich für die Nitrifikanten ein Wert von

$$Y_N = 0,17 \frac{\text{gTS}_{\text{Nitrifikanten}}}{\text{g}[\text{NH}_4\text{-N}]}$$

wobei der Y für *Nitrosomonas* höher ist, als für *Nitrobacter*.

k_S -Werte für den Ammonstickstoff (k_N) und für den Sauerstoffgehalt (k_O)

Die organismenspezifische Wachstumsrate wird von der Substratkonzentration beeinflusst. Die Abhängigkeit der tatsächlichen Wachstumsrate μ vom k_S -Wert (k_N) läßt sich in Form einer Monod-Kurve darstellen.

Der k_N -Wert ist die Nährstoffkonzentration bei halbmaximaler Wachstumsrate ($\frac{\mu_{\max}}{2}$):

$$\mu = \mu_{\max} * \frac{S}{k_N + S}$$

μ Wachstumsrate

μ_{\max} Wachstumsrate bei unbegrenztem Substratangebot

S Konzentration des begrenzenden Substrates

k_N Ammoniumkonzentration bei $\frac{\mu_{\max}}{2}$

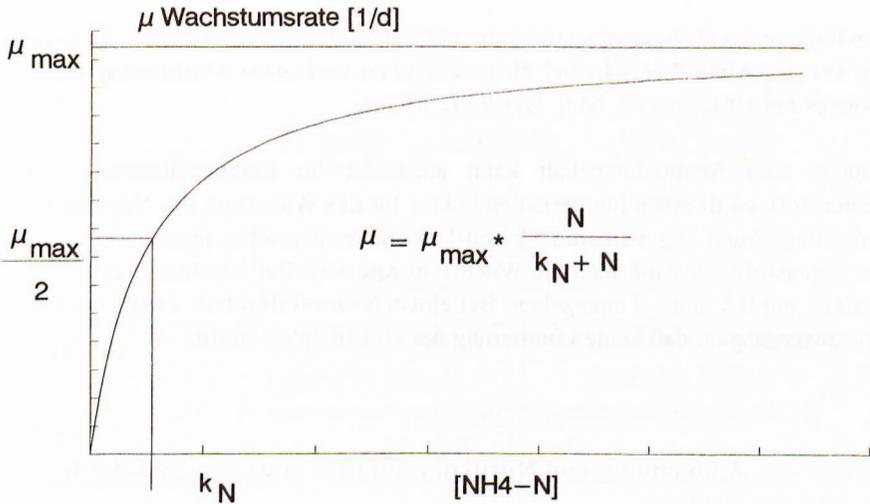


Abbildung 2: Abhängigkeit der Wachstumsrate der Nitrifikanten von der Ammoniumkonzentration

Für *Nitrosomonas* [$\text{NH}_4\text{-N}$] und *Nitrobacter* [$\text{NO}_2\text{-N}$] kann obiger Term folgendermaßen angewandt werden:

$$\mu = \mu_{\max} * \frac{[\text{NH}_4\text{-N}]}{k_N + [\text{NH}_4\text{-N}]} \quad \text{und} \quad \mu = \mu_{\max} * \frac{[\text{NO}_2\text{-N}]}{k_N + [\text{NO}_2\text{-N}]}$$

Unter der Voraussetzung, daß kein anderes Substrat limitierend vorliegt, kann in Abhängigkeit von der Nährstoffkonzentration und bei Kenntnis von μ_{\max} die tatsächliche Wachstumsrate ermittelt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der k_N -Werte für *Nitrosomonas* wurden von

KNOWLES et al. (1965) mit $k_N = 0,73 * 1,125^{(T-20)}$ und von

VAN HAANDEL et al. (1982) mit $k_N = 1,0 * 1,123^{(T-20)}$ angegeben.

Nach derzeitigem Wissensstand kann man bei kommunalen Anlagen von einem k_N von **< 0,5 mg NH₄-N/l bei 20°C ausgehen und einer Halbierung dieses Wertes bei 10°C** (mündl. Mitt. NOWAK, 1993).

Analog zum Ammoniumgehalt kann auch der im Belebtschlamm gelöste **Sauerstoffgehalt** einen limitierenden Faktor für das Wachstum der Nitrifikanten darstellen. Auch hier wird die Monod-Beziehung als gültig angenommen, d.h. bei Sauerstoff = 0 wird auch die Wachstumsrate = 0. Bei HENZE et al. (1986) wird k_O mit 0,4 mgO₂/l angegeben. Bei einem **Sauerstoffgehalt 2mg/l** wird davon ausgegangen, daß keine Limitierung der Nitrifikanten eintritt.

Einfluß der Ammonium- und Nitritkonzentration sowie des pH-Wertes auf die Nitrifikation

Der optimale Bereich für die Aktivität der Nitrifikanten liegt im **pH-Bereich 7,0 - 8,5**. pH-Werte < 6,5 führen i.d.R. zu einer Beeinträchtigung der Nitrifikation, sodaß bei geringer Säurekapazität des Abwassers die Nitrifikanten ihre Leistung durch die pH-Absenkung selbst vermindern können.

Bei manchen Industrieabwässern mit hohen Konzentrationen an reduzierten Stickstoffverbindungen kann in Abhängigkeit vom pH-Wert eine fast vollständige Hemmung von *Nitrobacter* eintreten. *Nitrosomonas* wird in seltenen Fällen beeinflusst (ANTHONISEN, 1976). Dadurch wird bei erhöhten Ammoniumkonzentrationen dieses noch zu Nitrit ungewandelt, jedoch nicht mehr zu Nitrat.

Diese Hemmung wird durch NH₃ bzw. HNO₂ verursacht und beruht auf der **pH und temperaturabhängigen Verschiebung der Dissoziationsgleichgewichte zwischen NH₄/NH₃ und NO₂/HNO₂**. Diese Zusammenhänge werden noch durch die bei der Nitrifikation auftretende Säureproduktion beeinflusst, die bei einer geringen Pufferkapazität des Abwassers zu einem Abfall des pH-Wertes führen kann.

Tabelle 1: Grenzkonzentrationen für eine vollständige Hemmung durch Ammoniak und salpetrige Säure (ANTHONISEN, 1976; NYHUIS 1985)

	nach	NH ₃ (mg/l)	HNO ₂ (mg/l)
<i>Nitrosomonas</i>	ANTHONISEN	10 - 150	0,22 - 2,8
	NYHUIS	40 - 200	0,02 - 0,1
<i>Nitrobacter</i>	ANTHONISEN	0,1 - 1	0,22 - 2,8
	NYHUIS	1 - 10	0,05 - 0,1

Temperatur (°C)	1,0 mg/l NH ₃ liegt bei folgenden NH ₄ -N Konzentrationen (mg/l) vor		0,1 mg/l HNO ₂ liegt bei folgenden NO ₂ -N Konzentrationen (mg/l) vor	
	pH = 8	pH = 8,5	pH = 6	pH = 7
10	45,6	15,0	9,0	89,9
15	31,2	10,4	10,4	103,5
20	21,7	7,4	11,9	118,6
25	15,3	5,4	13,5	135,3

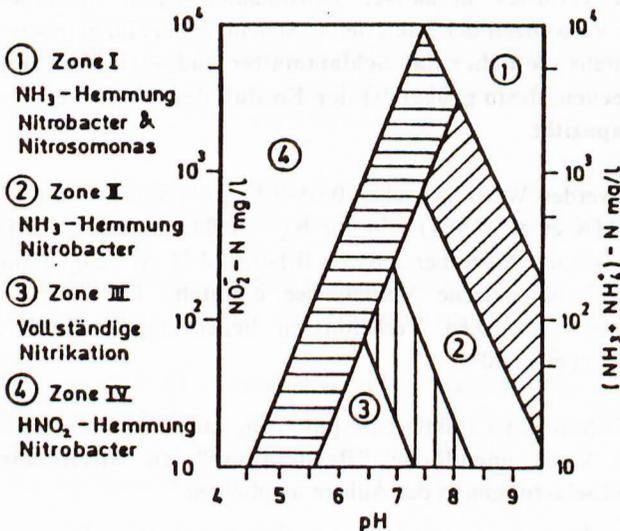


Abbildung 3: Hemmung der Nitrifikation durch NH₃ und HNO₂ in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach ANTHONISEN, 1976)

Während die Gefahr der Hemmung von *Nitrobacter* durch Ammoniak mit steigenden pH-Werten größer wird, wodurch Nitrit übrigbleibt, nimmt die Hemmwirkung der salpertrigen Säure mit sinkendem pH-Wert zu. Da im zweiten Fall Ammonium nicht oxidiert werden kann und dadurch der pH-Wert ansteigt, wird die Hemmung von *Nitrosomonas* allmählich aufgehoben.

Absterberate (b_A) der Nitrifikanten

Nitrifikanten wachsen nicht nur, sie sterben auch ab bzw. werden von anderen Organismen im Belebtschlamm (Einzeller) gefressen. Diese als **Absterberate (b_A)** benannte Größe ist von der **Temperatur**, aber auch z.B. vom **Sauerstoffgehalt** (aerob oder anoxisch), nicht jedoch vom vorhandenen Substrat abhängig. Je höher die Temperatur, desto rascher sterben die Bakterien. Die Nitrifikanten sterben bei Sauerstoffgehalten > 0 erheblich rascher als unter Sauerstoffmangel (Denitrifikationszone).

Die Masse des Verlustes an aktiven Nitrifikanten durch Absterben steigt proportional zur Verweilzeit der Bakterien (=Schlammalter) im aeroben Teil des Belebungsverfahrens. **Je höher das Schlammalter und/oder die Temperatur im Belebungsbecken, desto größer ist der Einfluß der Absterberate auf die Nitrifikationskapazität.**

In der Literatur werden Werte zwischen 0,05-0,12 [d^{-1}] angegeben (HENZE et al. 1986). EKAMA et al. (1984) gibt für $b_A = 0,04 * 1,029^{(T-20)}$ [d^{-1}] an. SALZER (1992) konnte Absterberaten von 0,1-0,5 [d^{-1}] im Temperaturbereich zwischen 20-30°C für oxische Verhältnisse ermitteln. Die Werte für die Absterberate unter anoxischen Verhältnissen liegen im Vergleich zu den oxischen Werten bei etwa 50%.

- Durch das Absterben der Bakterien ergibt sich, daß auch bei extrem hohem Schlammalter **keine unendliche "Bevorratung" an Nitrifikanten für allfällige Stoßbelastungen** in der Anlage möglich ist.
- Bei Industrieabwässern mit höheren Temperaturen, aber auch bei kommunalen Anlagen (Fremdenverkehr, Urlaubszeit) kann das Absterben der Nitrifikanten dazu führen, daß bei plötzlichem Ansteigen der Belastung die Bakterien nicht mehr in der gewünschten Menge vorhanden sind und dadurch

die Stickstoffmenge, welche bei kontinuierlicher Belastung abgebaut werden konnte, nach der Belastungspause nicht in vollem Umfang abgebaut werden kann.

Betriebliche Überwachung der Nitrifikation

Sauerstoffverbrauchsmessungen mit Belebtschlamm im Standversuch ermöglichen die Atmungsaktivität der Organismen zu erfassen und sind ein wesentliches Hilfsmittel für die **Beurteilung aktueller Betriebszustände**, für die **Optimierung** (Meß- und Regelstrategien), für die **Überwachung des Reinigungsprozesses** und für die **Charakterisierung des Abwassers** (leicht/schwer/nicht verfügbar bzw. toxisch).

Der Sauerstoffverbrauch ist abhängig von

1. Belastung
2. Gehalt des Belebtschlammes an aktiver Biomasse
3. Temperatur
4. Gehalt an Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen
und der Fähigkeit der Organismen, diese ab- bzw. umzubauen
5. Vorhandensein von Hemmstoffen

Der meßbare Sauerstoffverbrauch des Belebtschlammes ist eine Summe aus verschiedenen zu definierenden Atmungsprozessen und setzt sich zusammen aus:

Kohlenstoffgrundatmung (OVC_g): Sauerstoffverbrauch, der aus dem Abbau gespeicherter Stoffe und zerfallender Bakterien resultiert.

Substratatmung (OVS) = Kohlenstoffsubstratatmung (OVC_S) + Stickstoffsubstratatmung (OVN_S): Sauerstoffverbrauch für den Abbau der C+N-Verbindungen, der der mittleren Belastung der Kläranlage entspricht. Die Zugabe des Kohlenstoffsubstrates = Zulauf erfolgt nach:

$$\text{Zulauf - Zugabemenge [ml/min]} = \frac{Q \text{ [m}^3\text{/d]}}{V_{\text{BB}} \text{ [m}^3\text{]}} * \frac{V(\text{Atm. Einh.}) \text{ [ml]}}{24 * 60}$$

Substratatmung (OVS)

- ⇒ gibt Auskunft über den Sauerstoffverbrauch unter Betriebsbedingungen und damit über den Energieverbrauch. Sauerstoffverbrauch und Substratatemungswerte sollen übereinstimmen.
- ⇒ Parameter für die CSB-Bilanz.
- ⇒ Steuerung der Belüftung.

Kohlenstoffmaximalatmung OVC_m : Sauerstoffverbrauch für den Abbau der Kohlenstoffverbindungen bei Substratüberschuß. Maß für die Anzahl und Aktivität heterotropher Bakterien.

Stickstoffmaximalatmung OVN_m : Sauerstoffverbrauch, der für die biochemische Oxidation von anorganischen Stickstoffverbindungen maximal auftreten kann. Summe aus Ammonium- und Nitritmaximalatmung.

OVC_m und OVN_m

- ⇒ geben Hinweise auf die maximale Leistungsreserve, Nitrifikationskapazität. Durch den Sauerstoffverbrauch pro g nitrifiziertem NH_4-N ergibt sich aus der TKN-Zulaufmengen und unter Berücksichtigung des Stickstoffs, der in den Überschussschlamm eingeht sowie der Ammoniummengen im Ablauf, ein Sauerstoffverbrauch für die Stickstoffoxidation, der durch die Stickstoffmaximalatmung mindestens abgedeckt werden sollte.
- ⇒ Sauerstoffverbrauch bei Stoßbelastung.

Geringe Unterschiede zwischen Substrat- und Grundatmung mit einem hohen Verhältnis von Maximal- zu Grundatmung sind Zeichen für eine gut arbeitende Anlage, die auch Stoßbelastungen verkraften kann. Liegen alle Atmungen sehr nahe beieinander, so ist mitunter beim Betrieb der Anlage mit Schwierigkeiten zu rechnen.

Durchführung und Auswertung von Sauerstoffverbrauchsmessungen

Im Bereich des Beckenablaufes wird der Belebtschlamm (BS) entnommen und mit Ammonium bzw. mit dem Nitrifikationshemmstoff Allylthioharnstoff (ATH) vorbelüftet. Anschließend wird der Schlamm in einem verschließbaren Gefäß nochmals kräftig aufgeschüttelt, in ein Plastikgefäß gefüllt und mit einem Deckel luftblasenfrei verschlossen.

Mittels Sauerstoffsonde und angeschlossenem Schreiber wird der, infolge der Atmung des belebten Schlammes, abnehmende Sauerstoffgehalt gemessen. Aus der Geschwindigkeit der Sauerstoffabnahme ist die Atmung zu berechnen.

$$OV \text{ (mg/l*h)} = \frac{\Delta cO_2}{\Delta t} \cdot \frac{\text{(mg/l)}}{\text{(h)}}$$

Hinweise zur Durchführung

- ⇒ Abweichungen von der Belebungsbeckentemperatur vor und während der Messung um mehr als +/- 2°C sind zu vermeiden (Thermostatierung durch ein Wasserbad).
- ⇒ Die Auswertung des Schreiberstreifens sollte nur bis zu einem Sauerstoffgehalt von 2 mg/l erfolgen.
- ⇒ Ammoniumzugabe 10 mg/l NH₄-N, Vorbelüftung des Belebtschlammes mit Ammonium ca. 15 Minuten.
- ⇒ Allylthioharnstoff (ATH) 10 mg/l, Vorbelüftung mindestens 10 Minuten. ATH-Lösungen sind unbedingt im Kühlschrank aufzubewahren und dürfen nicht älter als ein Monat sein. Das ATH-Pulver ist längere Zeit im Kühlschrank haltbar.

Vergleiche zwischen verschiedenen Belebtschlämmen bzw. bei einem deutlichen Unterschied im Trockensubstanzgehalt desselben Belebtschlammes können nur anhand der auf die Trockensubstanz bezogenen Werte vorgenommen werden.

Sollen die Atmungswerte auf eine bestimmte Temperatur (T in °C) bezogen werden, so ist folgende Umrechnung der Meßwerte (bei T_{BB} in °C) durchzuführen. Gültig für den Bereich von 10°C bis 30°C:

$$\text{C-Atmung : } OV_T = OV_{T_{BB}} * 1,072 (T - T_{BB})$$

$$\text{N-Atmung : } OV_T = OV_{T_{BB}} * 1,103 (T - T_{BB})$$

Bestimmung	Vorbelüfteter BS	Zugabe von	Berechnung OV
OVC_g	BS+ ATH-Lösung	-	$\Delta O_2/\Delta t$
OVS	BS	Zulauf	$\Delta O_2/\Delta t$
OVC_s	BS + ATH-Lösung	Zulauf	$\Delta O_2/\Delta t$
OVC_m	BS + ATH-Lösung	Kohlenstoffsubstrat im Überschuß	$\Delta O_2/\Delta t$
OVN_m	BS + NH ₄ -Lösung	ATH-Lösung	$\Delta O_2/\Delta t$ minus OVC _g

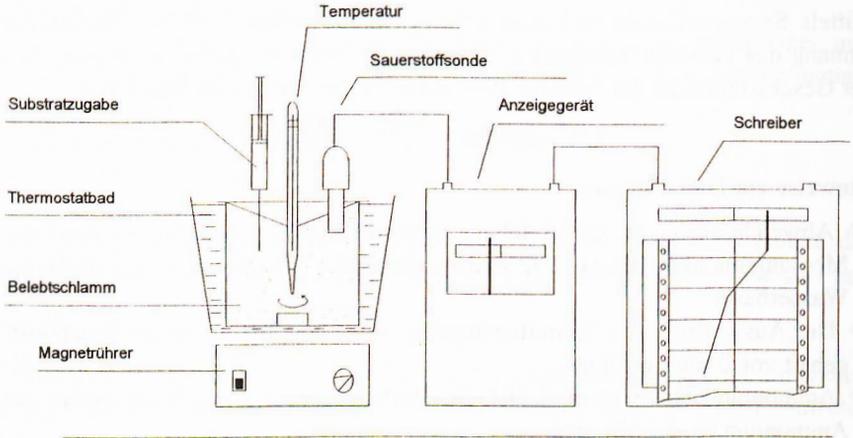


Abbildung 4: Meßeinrichtung zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauches von Belebtschlamm.

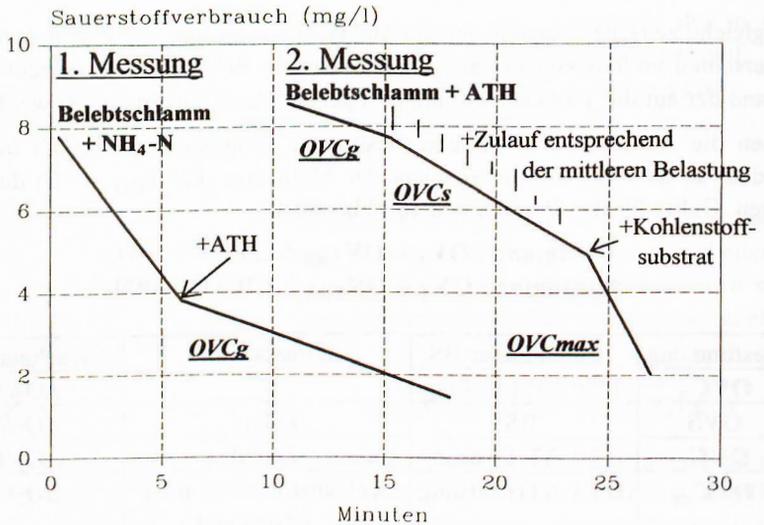


Abbildung 5: Schematischer Verlauf von Sauerstoffverbrauchsmessungen mit Belebtschlamm.

Zusammenhang zwischen Nitrifikantenbiomasse und Sauerstoffverbrauch

Unter Einbeziehung des Ertragskoeffizienten läßt sich die nitrifizierte Ammoniumfracht mit der Menge an Nitrifikanten in Beziehung setzen.

$$Y_A * r = X_A * \mu_{\max}$$

r maximale Nitrifikationsrate

Mit $r = \frac{OVN_{\max}}{4,33}$ läßt sich die Wachstumsrate in Abhängigkeit von μ_{\max} darstellen (NOWAK, SVARDAL, 1993).

$$\mu_{\max} = \frac{OVN_{\max}}{4,33} * \frac{Y_A}{X_A}$$

μ_{\max}	Maximale Wachstumsrate der autotrophen Biomasse (1/d)
OVN_{\max}	Stickstoffmaximalatmung (kgO ₂ /m ³ *d)
4,33	Spezifischer Sauerstoffverbrauch für die Nitrifikation (WEZERNAK and GANNON, 1967) (kgO ₂ /kgNO ₃ -N)
Y_A	Yield, Ertrag der autotrophen Biomasse (kgTS/kg NO ₃ -N)
X_A	Konzentration der autotrophen Biomasse (kgTS/m ³)

Unter der Annahme eines konstanten Ertragskoeffizienten Y_N und des spezifischen Sauerstoffverbrauchs, ist ein **direkter Zusammenhang zwischen der Wachstumsrate (und damit der Nitrifikantenbiomasse) und der Umsatzrate, d.h. dem Sauerstoffverbrauch gegeben.**

Bei einer Temperatur von 15°C und einer Atmung von 20mg/l*h (≈0,5kg/m³*d), einem typischen Wert für einstufige Anlagen, ergibt sich durch Einsetzen in obige Gleichung:

$$X_A = \frac{OVN_{\max}}{4,33} * \frac{Y_A}{\mu_{\max}} = \frac{0,5\text{kg/m}^3\text{d}}{4,33\text{kgO}_2/\text{kgNO}_3\text{-N}} * \frac{0,17\text{kgTS}/\text{kgNO}_3\text{-N}}{0,47\text{d}^{-1}} = \underline{0,04\text{kg/m}^3}$$

Bei einer Trockensubstanz im Belebungsbecken von z.B. 4kg/m³ entspricht die Nitrifikantenmenge 1% der Trockensubstanz.

2.1.3. Nitrifikation und Schlammalter - Grenzen der biologischen Abwasserreinigung

Schlammalter:

In einer **kontinuierlichen Fermentation** (= ohne Biomasserückführung) ergibt sich aus der Mengenbilanz der Organismen im Gleichgewichtszustand, daß der Zuwachs der Biomasse im Becken, der Organismenkonzentration im Ablauf entspricht. Dabei bestimmt die eingeleitete Zulaufmenge, d.h. die hydraulische Belastung $q_R = \frac{Q(m^3)}{V(m^3 \cdot d)}$, die Verdünnungsrate (D) und damit die Wachstumsrate der Organismen im Chemostaten, sowie die Belüftungszeit der Biomasse. Die hydraulische Aufenthaltszeit entspricht der Aufenthaltszeit der Feststoffe im Becken (Schlammalter).

$$\mu = q_R = \frac{1}{t} = D$$

Im Bereich $0 < q_R < \mu_{\max}$ stellt sich die Wachstumsrate auf die jeweilige hydraulische Raumbelastung ein und es kommt zu keinem Ausspülen der Biomasse (MATSCHÉ, 1990).

Die Abflußkonzentration ist von der Zulaufkonzentration unabhängig und wird durch die Substratqualität (k_S) und durch die Wachstumsrate μ_{\max} bestimmt. Geht q_R gegen μ_{\max} , so nähert sich die Ablaufkonzentration der Zulaufkonzentration.

Beim **Belebungsverfahren** wird durch das **Schlammalter** ($\frac{1}{D}$) und die **hydraulische Entkoppelung von Biomasse und Abwasser** auch bei $\mu \ll q_R$ die Einstellung eines Gleichgewichtes ermöglicht. Unter dem Schlammalter versteht man die durchschnittliche Aufenthaltszeit des Belebtschlammes in der biologischen Stufe, bevor er als Überschussschlamm aus dem System entfernt wird. Durch den Überschussschlammabzug wird das Schlammalter bestimmt und es können sich dadurch, dem Schlammalter entsprechende Organismen in der Anlage anreichern.

Somit ist nicht mehr die Belüftungszeit des Abwassers, sondern die **Aufenthaltszeit der Feststoffe in der Anlage entscheidend für die Anwesenheit von Organismen mit unterschiedlichen Wachstumsraten**. Da die Wachstumsrate

der Nitrifikanten von der vorhandenen Sauerstoffkonzentration abhängt, ist für diese Bakterien das Schlammalter der belüfteten Zonen maßgeblich. Das Schlammalter, bedingt durch die CSB-Belastung und die Trockensubstanz im Belebungsbecken, bestimmt auch gemeinsam mit der Schwankung der Zulauf TKN-Fracht die Ammoniumablaufwerte in der Spitze.

$$t_s = \frac{1}{\mu} \quad \text{und} \quad t_s \neq \tau_R$$

$$\mu = \frac{\text{täglicher Schlammzuwachs } \dot{U}\text{-F (kg/d)}}{\text{Schlammgehalt im Belebungsbecken TS (kg/m}^3)} = \frac{1}{t_s} \text{ [d}^{-1}\text{]}$$

$$\Rightarrow t_s \text{ [d]} = \frac{TS_{BB} \cdot V_{BB}}{\dot{U}\text{-F}} \frac{\text{[kg]}}{\text{[kg/d]}}$$

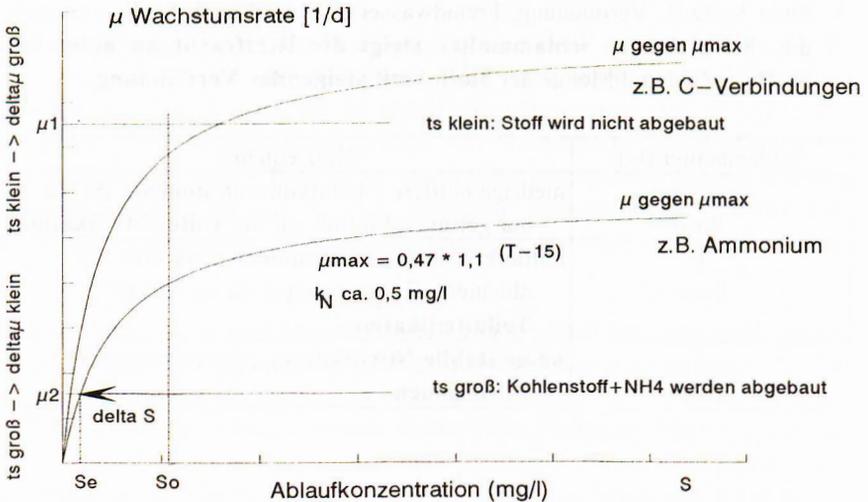


Abbildung 6: Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Stoffes S und der Wachstumsrate (μ) - Abbauverhalten bei unterschiedlichem Schlammalter (nach KROISS, 1988)

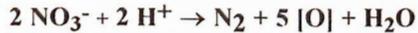
Schlußfolgerungen:

- Die **Wachstumsrate μ** ist direkt proportional der **Nitrifikationsrate**.
- Obwohl jede Zulaufschwankung (entsprechend $\Delta\mu$) eine Schwankung der Ablaufkonzentration (ΔS_e) nach sich zieht, sind die Auswirkungen auf die Ablaufgüte bei hohem Schlammalter sehr gering und bei niedrigem Schlammalter überproportional hoch. **Ein steigendes Schlammalter erhöht die Sicherheit, niedrige Ablaufkonzentrationen einhalten zu können.** Dadurch erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit Belastungsspitzen abzufangen.
- Mit **steigendem Schlammalter** steigt auch die **Anzahl der Verbindungen, die noch abgebaut werden können** (z.B. Ammonium).
- Mit steigendem Schlammalter sinkt die Schlammproduktion.
- Sinkt S_0 (z.B. Verdünnung, Fremdwasser), so wird auch $S_0 - S_e$ vermindert, d.h. **bei gleichem Schlammalter steigt die Restfracht an abbaubaren Stoffen** (Zahl und Menge der Stoffe) **mit steigender Verdünnung**.

Schlammalter (ts)	Konsequenz
$\gg \frac{1}{\mu_{\max}}$	niedrige mittlere Ablaufkonzentrationen; ΔS_i hat nur geringen Einfluß auf S_e ; volle Nitrifikation
$> \frac{1}{\mu_{\max}}$	mittlere Ablaufkonzentrationen stark von ΔS_i abhängig, Belastungsspitzen im Ablauf; Teilnitrifikation
$\approx \frac{1}{\mu_{\max}}$	keine stabile Nitrifikation , Auswaschung der Nitrifikanten

2.2. Denitrifikation:

Stöchiometrie der Denitrifikation:



Von der Großzahl der (fakultativ anaeroben) heterotrophen Bakterien wird Nitrat an Stelle von Luftsauerstoff für den Atmungsprozeß verwendet und damit ein beträchtlicher Anteil des für die Nitrifikation verbrauchten Sauerstoffs wieder gewonnen. Bei der Denitrifikation wird analog zur Sauerstoffatmung CO_2 produziert, nur wird Nitrat verbraucht und nicht Sauerstoff.

Die Umrechnung der Denitrifikationsgeschwindigkeit in einen "Sauerstoffverbrauch" erfolgt auf der Grundlage, daß pro übertragenes Elektronenäquivalent 0,25 M O_2 bzw. 0,2 M Nitrat reduziert werden, d.h. $32 \cdot 0,25 \text{g O}_2$ entsprechen $14 \cdot 0,2 \text{g NO}_3\text{-N}$ oder 1mg $\text{NO}_3\text{-N}$ entspricht 2,86mg O_2 (VAN HAANDEL et al., 1981). Bei der Denitrifikation von 1g $\text{NO}_3\text{-N}$ werden 2,86g Sauerstoff für die Kohlenstoffatmung verfügbar. Eine Denitrifikationsrate von z.B. $5 \text{mg/l} \cdot \text{h}$ entspricht somit einer Nitrat-Atmung von $\text{OVD} = 5 \cdot 2,86 = 14,3 \text{mg O}_2/\text{l} \cdot \text{h}$.

Für die Nitrifikation und Denitrifikation von 1g TKN bis zum gasförmigen Stickstoff werden insgesamt etwa 1,5 g Sauerstoff benötigt. In dem Maße, in dem Nitrat durch die Denitrifikation verbraucht wird, werden OH^- Ionen freigesetzt, die durch die Dissoziation der Kohlensäure Hydrogencarbonat entstehen lassen. Das bei der Nitrifikation verdrängte Hydrogencarbonat kann im Zuge der Denitrifikation zur Hälfte wieder gebildet und damit wiedergewonnen werden.

Nach FLADERER (1992) betragen die ermittelten OVD/OVC Verhältnisse in Versuchen mit kontinuierlicher Zulaufdosierung 0,45 - 0,52 für die Kläranlage Mödling, 0,6 - 0,79 für die Kläranlage Wolfgangsee - Ischl und für die Kläranlage Wiener Neustadt um 0,9. Nach KAYSER (1985) wird ein OVD/OVC von 0,75 angenommen.

Das **OVD/OVC-Verhältnis** ist abhängig von der **Verfügbarkeit an leicht abbaubarem Substrat in der Denitrifikationszone**. Es wird bestimmt durch die

Energieaufwendung für die **Hydrolyse**, sowie durch den Umstand, daß nicht alle Bakterien denitrifizieren können und auch zu einem kleinen Teil durch den geringeren Energiegewinn bei der anoxischen Atmung (verringerte Hydrolyse).

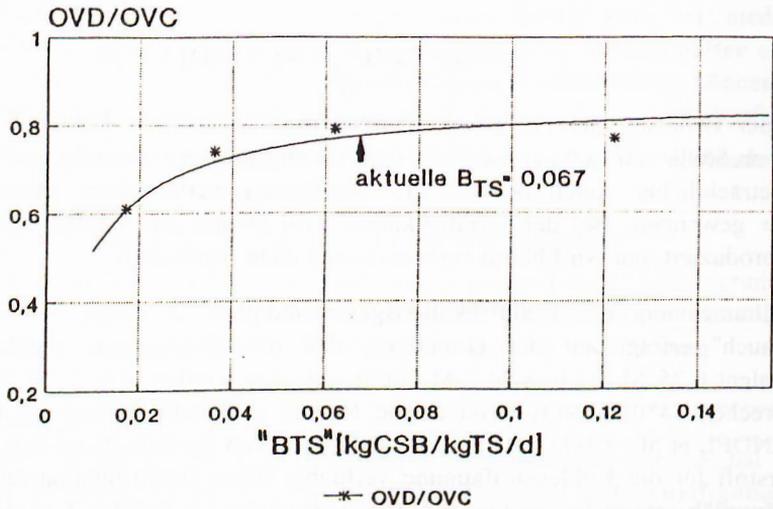


Abbildung 7: OVD/OVC bei verschiedenen C-Belastungen, Belebtschlamm der Kläranlage Wolfgangsee - Ischl, $T = 20^\circ\text{C}$ (FLADERER, 1992)

3. GRUNDLAGEN DER PHOSPHORENTFERNUNG

Durch die Begrenzung der zulässigen Phosphorablaufkonzentrationen bzw. aufgrund der geforderten Mindestwirkungsgrade müssen viele Kläranlagen mit Einrichtungen zur Phosphorelimination ausgerüstet werden.

Hierfür kommen folgende Verfahrensmöglichkeiten in Betracht,

**die chemische Phosphorelimination
die vermehrte biologische Phosphatelimination
eine Kombination beider Verfahren**

3.1. Chemische Fällung von Phosphat

Grundlagen der Fällung

Die Fällung erfolgt durch Zugabe von Metallsalzen (Fe, Al) oder von Kalk (Ca), wodurch es zur Bildung schwer löslicher Metall- bzw. Calcium-Phosphat-Verbindungen kommt, die als Feststoffe aus dem Wasser entfernt werden können. Organische und kondensierte Phosphorverbindungen sind nicht fällbar, werden aber durch die Bakterien im Kanal bzw. in der Kläranlage zu $\text{PO}_4\text{-P}$ hydrolysiert und somit den Fällungskemikalien zugänglich (MATSCHE, 1991a).

Der Vorgang der Fällung verläuft in vier Schritten:

1. Einbringung des Fällmittels in Abwasser,
2. Durchmischung von Fällmittel und Abwasser (1-3min.), Bildung einer unlöslichen festen Phase in Form von nicht abscheidbarer Mikroflochten,
3. Flockenaggregation bei geringer Turbulenz,
4. Flockenabscheidung durch Sedimentation oder Flotation.

Bei der Phosphatfällung sind die Löslichkeit der Fällungsprodukte, sowie die Stöchiometrie und die Reaktionsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung.

- Das Löslichkeitsprodukt (K_L) gibt die Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der Ausgangssubstanzen (Fällmittel, Phosphat) und dem Fällungsprodukt an und bestimmt letztlich die erreichbaren Restkonzentrationen des Phosphats. K_L ist definiert als das Produkt der molaren Konzentrationen der Ionen.

Für Eisenphosphat ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ist das Löslichkeitsprodukt $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = K_{L, \text{FePO}_4} = 10^{-26}$ Mol/l, für $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10^{-21} Mol/l und für $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 10^{-144} Mol/l.

- In Abhängigkeit vom pH-Wert liegt die Phosphorsäure (H_3PO_4) in unterschiedlichen Dissoziationsformen vor und beeinflusst dadurch die Bildung der Fällungsprodukte. Im neutralen pH-Bereich kommen vorwiegend HPO_4^{2-} und etwas H_2PO_4^- vor, während PO_4^{3-} nur bei pH-Werten über 11 in größerer Menge vorkommt. Ebenso wird die Löslichkeit der möglichen Fällungsprodukte vom pH-Wert beeinflusst. Mit Hilfe der Löslichkeitsprodukte kann die Löslichkeit der einzelnen Verbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet werden.

Abbildung 8 zeigt die Dissoziationsstufen der Phosphorsäure und der Phosphatfällungsprodukte als Funktion des pH-Wertes. Nach diesen Berechnungen von STUMM (1979, 1980) können mit Fe- und Al-Salzen im schwach sauren pH-Bereich Phosphat-Konzentrationen von 0,01-0,1 mg/l P erreicht werden, während mit Ca sehr niedrige Phosphat-Konzentrationen erst bei pH-Werten über 9 erreicht werden können. Die minimal erreichbare Konzentration an Phosphat mit Eisenfällung beträgt ca. 0,1mg/l bei pH 5 aber bereits 10mg/l bei pH 7. Da dies den Ergebnissen aus der Praxis widerspricht, sind vermutlich auch andere nicht rein stöchiometrische Vorgänge, wie Adsorptionsvorgänge an $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und CaCO_3 von Bedeutung.

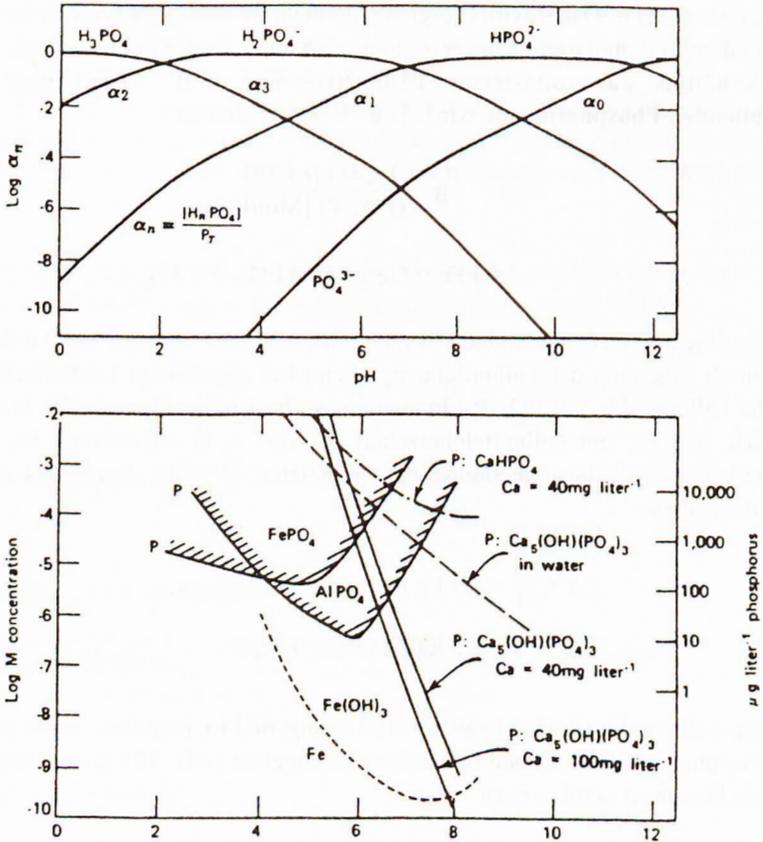


Abbildung 8: Dissoziationsstufen der Phosphorsäure und berechnete Löslichkeiten von FePO_4 und AlPO_4 sowie von Kalzium-Phosphat-Verbindungen in Wasser als Funktion des pH-Wertes (nach STUMM, 1980)

Das Ausmaß der chemischen Phosphatelimination wird durch die Fällmittelmenge, durch den pH-Wert nach der Dosierung des Fällmittels und durch die Zulauf-Gesamt-P-Konzentration bestimmt. Dabei wird die Fällmittelmenge nicht in mg/l Fällmittel angegeben, sondern auf die im Abwasser vorhandene Phosphorkonzentration bezogen, da ein Metallion mit nur einem Phosphation

reagieren kann. Daher wird dieser Bezug nicht in Massenkonzentrationen (mg/l) sondern in molaren Konzentrationen (Mol/l) hergestellt. Dieses **molare Verhältnis aus zudosierter Fällmittelmenge (z.B. Eisen) und der zu fällenden Phosphatmenge** wird als **β -Wert** bezeichnet.

$$\beta = \frac{(\text{Fe}^{3+}) [\text{Mol/l}]}{(\text{PO}_4\text{-P}) [\text{Mol/l}]}$$

$$1 \text{ Mol Fe} = 56\text{g}, 1 \text{ Mol PO}_4\text{-P} = 31\text{g}$$

Bei einem β -Wert von 1 sind 1,8 g Fe oder 0,87g Al für 1 g $\text{PO}_4\text{-P}$ erforderlich. Durch Erhöhung der Fällmittelmenge kann bei gegebenem Löslichkeitsprodukt die Fällung, d.h. die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Elimination, verbessert werden. In der Praxis zeigt sich, daß i.a. ein Fällmittelüberschuß (β -Wert > 1) erforderlich ist, um eine wirkungsvolle Phosphatelimination zu erzielen, d.h. die Emissionsverordnung einzuhalten.

$$1,5 * \frac{56}{31} = 2,7 \text{ kg Fe pro kg PO}_4\text{-P bzw.}$$

$$1,5 * \frac{27}{31} = 1,3 \text{ kg Al pro kg PO}_4\text{-P}$$

Die Fällmitteldosierung (z.B. FeCl_3 -Lösung in l/h) kann bei einer gegebenen Phosphorfracht (kg/d) und bekanntem Eisengehalt (z.B. 175 g/l Fe) des Fällmittels berechnet werden nach:

$$\beta = \frac{\text{Fe (g/l)} * \text{Fällmittel (l/h)} * 24}{\text{P-Fracht (kg/d)} * 1000} * \frac{31}{56} = 2,3 * \frac{\text{Fällmittel (l/h)}}{\text{P-Fracht (kg/d)}}$$

Allgemein :
$$\text{Fällmittelmenge (in l/h)} = \beta * \text{P-Fracht} * \frac{75,3}{\text{Fe}}$$

P Phosphorfracht, die gefällt werden soll (kgP/d)

Fe Eisengehalt des Fällmittels (gFe/l)

Um die Bildung des fällungsunaktiven Eisenhydroxids $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu vermeiden, und um Fällmittel zu sparen, sollte ein β -Wert eingehalten werden, bei dem die einzuhaltenden **Werte der Emissionsverordnung unterschritten** werden.

Eisen- oder Aluminiumhydroxide entziehen sich zwar dem direkten Fällungsvorgang, tragen aber dennoch bei ausreichender Kontaktzeit mit dem Abwasser zur Fällung bei, indem sie Phosphat adsorbieren können.

Werden Gesamtposphorwerte $\leq 0,3\text{mg/l}$ angestrebt, so können diese durch eine, der Simultanfällung nachgeschaltete Flockungsfiltration erbracht werden. BOLLER (1980) gibt an, daß dabei $0,3\text{mg/l}$ Gesamtposphor als 80%-Wert und $0,2\text{mg/l}$ im Mittel eingehalten werden können.

Der Überschußschlammanteil durch Fällungsprodukte kann nach A131 für $\beta=1,5$ bezogen auf den Phosphor, der gefällt werden soll, errechnet werden.

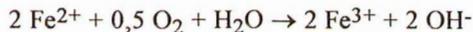
$$\text{ÜS}_P = 6,8 * \frac{P}{\text{BSB}_5} \text{ in } \frac{\text{kg TS}}{\text{kg BSB}_5} \quad \text{bei der Fällung mit Eisensalzen und mit}$$

$$\text{ÜS}_P = 5,3 * \frac{P}{\text{BSB}_5} \text{ in } \frac{\text{kg TS}}{\text{kg BSB}_5} \quad \text{bei der Fällung mit Aluminiumsalzen.}$$

Eigenschaften von Fällmitteln

Saure Fällmittel	Alkalische Fällmittel
Eisen- und Aluminiumsalze als Chloride oder Sulfate in wäßriger Lösung Metallsalz-Granulate	Kalkhydrat Natriumaluminat

Im Unterschied zu den **dreiwertigen Eisenverbindungen (FeCl_3)** müssen die **zweiwertigen Eisensalze (FeSO_4)** oxidiert werden, um fällungsaktiv zu sein, da Eisen-II-Phosphat eine größere Löslichkeit besitzt als Eisen-III-Phosphat.



d.h. für 1 kg Fe werden 143 g Sauerstoff für die Oxidation verbraucht. Dieser Wert ist aber bei der Simultanfällung vernachlässigbar gering gegenüber dem Sauerstoffverbrauch, der durch den CSB und den oxidierbaren Stickstoff im

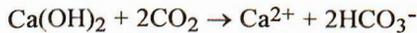
Zulauf verursacht wird (Bei 1,5gP/E*d und einem β -Wert von 1 entsteht ein Sauerstoffverbrauch von 0,4g/E*d) .

Der Einsatz **alkalischer Fällmittel (Na₂Al₂O₄)** bringt gegenüber dem Einsatz saurer Eisen- oder Aluminiumsalze den Vorteil, daß keine Chloride oder Sulfate den Vorfluter belasten. Die freigesetzte Natronlauge bewirkt gleichzeitig eine Erhöhung der Säurekapazität und damit des pH-Wertes. Der Einsatz von Aluminium bringt auch etwas weniger Phosphatschlamm (3,94 g AlPO₄/g PO₄-P gegenüber 4,87 g FePO₄/g PO₄-P).



Im Gegensatz zur Phosphatfällung mit Metallsalzen ist die **Fällung mit Kalk** von der Zulaufkonzentration des Phosphates unabhängig - entscheidend ist nicht die Fällmittelmenge sondern der pH-Wert. Die Phosphatfällung mit Kalk erfolgt je nach Fällungsverfahren (Vor-, Simultan- oder Nachfällung) erst bei hohen pH-Werten. Neben dem dabei gebildeten Hydroxylapatit Ca₅(PO₄)₃OH fällt auch das Karbonat im Abwasser als Kalziumcarbonat und Kalziumhydroxid aus. Die erforderliche Menge ist daher abhängig von der Karbonathärte des Abwassers.

Wie bereits erwähnt kann die Säurekapazität der HCO₃⁻ Konzentration gleichgesetzt werden. Die Erhöhung der Säurekapazität durch die Bildung von Hydrogencarbonat ist durch die Reaktion von Kalziumhydroxyd mit Kohlendioxid aus dem Abwasser möglich



Somit werden mit 74mg/l Kalziumhydroxyd 2 mMol/l Hydrogencarbonat gebildet.

Fällungsverfahren

Verfahrens- möglichkeiten	Vorteile	Nachteile
Vorfällung	Entlastung der Biologie gegenüber der Simultanfällung kein Zuwachs des anorganischen Anteils des Belebtschlammes Nachrüstung leicht möglich	Erhöhter Gesamtschlammanfall Erschwerte Denitrifikation Verschlechterung des Schlammindezes möglich Bei Tropfkörpern darf kein Fe^{2+} eingesetzt werden
Simultanfällung	Durch die Rezirkulation gute Ausnützung des Fällmittels Bei Zugabe in die Belebungsbecken ist die Verwendung von billigem Fe^{2+} möglich Nachrüstung leicht möglich	Erhöhter Schlammanfall pH-Absenkung durch saure Metallsalze Fällschlamm und Überschussschlamm fallen als Mischschlamm an Bei Tropfkörpern ist die Zugabe der Fällmittel nur in den Zulauf des NKB sinnvoll
Nachfällung	Definierte Bedingungen bei der Dosierung Getrennter Fällschlammabzug	Hohe Investitionskosten durch zusätzliche Absetz- oder Flotationsbecken
Flockungs- filtration	Minimale Ablaufwerte und Schwebstoffrückhalt möglich	Durch Vor- oder Simultanfällung muß ca. 1 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ eingestellt werden Hohe Investitionskosten durch zusätzliche Absetz- oder Flotationsbecken

3.2. Biologische Phosphorentfernung

3.2.1. Einleitung

Neben der **Phosphoraufnahme der Bakterien**, die durch **Wachstumsvorgänge** bedingt ist, und der biologischen Schlammproduktion proportional ist, sowie der bereits erwähnten **chemischen Fällung von Phosphat**, besteht noch eine weitere Möglichkeit der Phosphorentfernung - die **biologische Phosphorentfernung**.

Im Gegensatz zur Stickstoffentfernung mit biologischen Verfahren, bei denen die theoretischen Zusammenhänge weitgehend geklärt sind, womit auch die Bemessung von Anlagen zur Stickstoffentfernung heute Stand der Technik ist, sind die Kenntnisse über die Grundlagen der vermehrten biologischen Phosphorentfernung noch weitgehend unzureichend. Zur Zeit ist es jedenfalls sowohl bei der Bemessung als auch im Betrieb nicht möglich, ähnlich gesicherte Aussagen wie bei Nitrifikation/Denitrifikation zu treffen.

Beim Verfahrensprinzip der vermehrten biologischen Phosphorentfernung bewirkt der **Wechsel von anaeroben und aeroben Bedingungen**, daß von den Bakterien mehr Phosphor aufgenommen wird, als für deren Biomassebildung notwendig wäre (COMEAU et al., 1986, 1987).

In den **anaeroben Zonen** wird unter Aufnahme leicht abbaubarer Kohlenstoffquellen von den Bakterien ein gewisser Teil an Phosphat (Polyphosphat) freigesetzt. Im **aeroben Bereich** wird das zuvor abgegebene Phosphat gemeinsam mit Phosphat des Zulaufes aufgenommen. **Bei optimalen Betriebsbedingungen ist das Ausmaß der Phosphataufnahme in den aeroben Bereichen höher als die vorangegangene Rücklösung in den anaeroben Zonen**. Somit verbleibt eine **Netto-Elimination**, d.h. eine erniedrigte Phosphorkonzentration im Ablauf und eine erhöhte Phosphorkonzentration im Belebtschlamm, der als Überschussschlamm aus dem System entfernt werden kann.

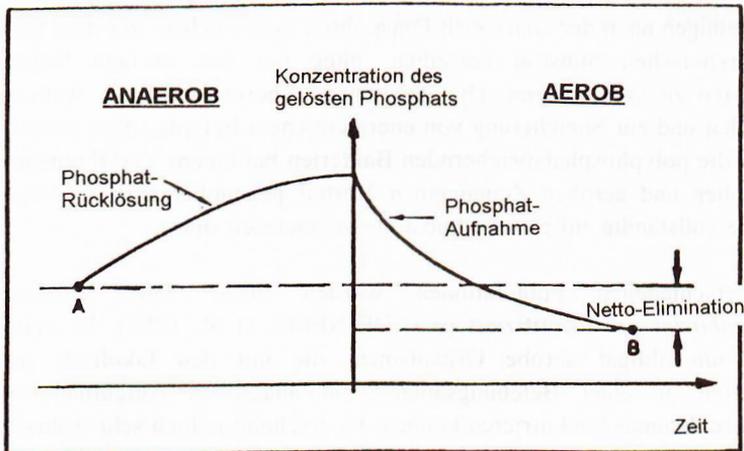


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Phosphatkonzentration bei der biologischen Phosphat-Elimination

3.2.2. Biochemische Grundlagen

Eine mögliche Erklärung für die Anpassung des Stoffwechsels der Bakterien, die eine vermehrte biologische Phosphorentfernung bewirken, liegt vermutlich im **Selektionsdruck unter anaeroben Bedingungen**. Da ohne Sauerstoff bzw. Nitrat der Metabolismus aerober Organismen blockiert ist, schaffen es nur Phosphat speichernde Bakterien den Stoffwechsel aufrecht zu erhalten, indem sie die gespeicherten Polyphosphate unter Energiegewinn spalten, leicht abbaubare Kohlenstoffverbindungen (v.a. Essigsäure und Propionsäure) aufnehmen und damit Reservestoffe (z.B. Poly- β -hydroxybuttersäure, PHB) aufbauen können. Diese kurzkettigen organischen Säuren sind zu einem gewissen Ausmaß im Zulauf vorhanden, werden aber vorallem in anaeroben Beckenzonen im Zuge einer Gärung von fakultativ anaeroben Bakterien gebildet. Hieraus resultiert ein Konkurrenzvorteil gegenüber anderen obligat aeroben Organismen, die ohne Sauerstoff kein Substrat aufnehmen können.

Die phosphatspeichernden Bakterien können während anoxischer oder aerober Bedingungen nach der anaeroben Phase ihren Stoffwechsel mit dem gespeicherten organischen Substrat betreiben, ohne mit den übrigen heterotrophen Bakterien zu konkurrieren. Die gewonnene Energie wird zur Aufnahme von Phosphat und zur Speicherung von energiereichem Polyphosphat genutzt. Damit haben die polyphosphatspeichernden Bakterien bei einem Verfahrensprinzip mit anaeroben und aeroben Zonen einen Vorteil gegenüber anderen Organismen, welche vollständig auf externe Substrate angewiesen sind.

In verschiedenen Publikationen wurden diese "Bio-P"-Bakterien als *Acinetobacter sp.* identifiziert (u.a. DEINEMA et al. 1980). Es handelt sich dabei um obligat aerobe Organismen, die mit den fakultativ anaeroben Bakterien, in einer Belebungsanlage mit anaeroben Aufenthaltszeiten des Belebtschlammes konkurrieren können. Es erscheint jedoch sehr wahrscheinlich, daß eine weit größere Anzahl von Bakterien des belebten Schlammes unter geeigneten Prozeßbedingungen zu einer vermehrten biologischen Phosphoraufnahme befähigt sind und durch den Wechsel von anaeroben und aeroben Bedingungen angereichert werden.

Durch mikroskopische Färbemethoden (u.a. Neisser-Färbung) können diese Polyphosphate (Volutingranula) in den Bakterien des belebten Schlammes sichtbar gemacht werden. Diese Färbemethoden können jedoch nicht für quantitative Beurteilungen herangezogen werden, da die Verteilung der sog. Volutingranula (Polyphosphate) in den Belebtschlammflocken nicht gleichmäßig ist und daher keine Abschätzung des Grades der Rücklösung aus dem Vergleich von Flocken aus dem aeroben und anaeroben Milieu gesichert möglich ist.

Allgemein gilt, daß die Fähigkeit zur Rücklösung und Aufnahme von Phosphor durch den belebten Schlamm mit der Aktivität der Biomasse und damit der Belastung der Kläranlage zunimmt. Demnach haben Anlagen mit hoher Belastung ohne Nitrifikation eine höhere Phosphoraufnahme als schwachbelastete Schlämme aus Anlagen mit gleichzeitiger aerober Stabilisierung.

Der **Gehalt an leicht abbaubarem Substrat im Abwasser** ist ein wichtiger Faktor für die biologische Phosphatelimination. Besonders kurzkettige organische Säuren und Alkohole fördern Wachstum und Phosphataufnahme der polyphosphatspeichernden Bakterien. Dieses rasch verfügbare, gelöste Substrat ist

auch als Substrat für die Denitrifikation bestens geeignet, womit die **Denitrifikation mit der biologischen Phosphorentfernung in Konkurrenz tritt.**

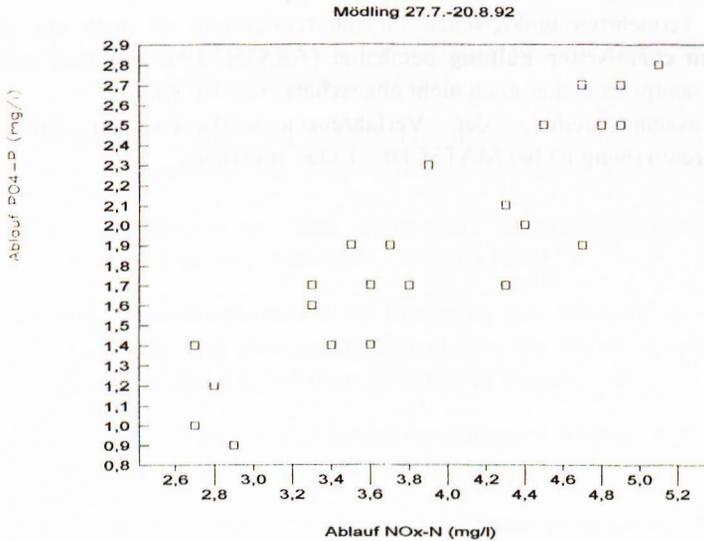


Abbildung 10: Verlauf der Ablauf PO₄-P Werte in Abhängigkeit von den NO_x-N-Ablaufkonzentrationen, KA-Mödling

Vor allem die **Einbringung von Nitrat durch Zulauf oder Rücklaufschlamm in die anaerobe Zone führt zu einer deutlichen Beeinträchtigung der vermehrten biologischen Phosphorentfernung** (HASCOET 1985, LUDWIG et al. 1985, TOERIEN et al. 1990). Geht man davon aus, daß 1mg NO₃-N ca. 2,9mg O₂ entsprechen und der Ertragskoeffizient der Denitrifikanten bei 0,6gTS/gCSB liegt, so errechnet sich ein CSB-Bedarf von ca. 7mg CSB pro mg denitrifiziertem NO₃-N.

Mögliche Hypothesen dafür wären: die Konkurrenz mit den Denitrifikanten um das leicht abbaubare Substrat, eine Umstellung des Stoffwechsels der fakultativ-anaeroben Bakterien, die für eine Bildung der niederen organischen Säuren verantwortlich sind, sowie eine Veränderung des Stoffwechsels der Polyphosphat speichernden Bakterien.

Der Umfang der biologischen Phosphorentfernung ist somit im wesentlichen vom **Angebot leicht abbaubarer organischer Verbindungen**, von der **anaeroben Kontaktzeit** und vom **Nitrateintrag in die anaerobe Zone** abhängig (Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 2.6.6./1989)

Bei der vermehrten biologischen Phosphorentfernung ist auch ein gewisser **Anteil an chemischer Fällung** beinhaltet (ARVIN, 1985), dessen Bedeutung beim Gesamtprozeß aber noch nicht abgeschätzt werden kann.

Eine Zusammenstellung der Verfahrensmöglichkeiten der biologischen Phosphorentfernung ist bei MATSCHÉ (1993) angeführt.

4. LITERATUR

- ANTHONISEN, A.C. et al.: Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid. *J.WPCF* **24**, 835-852 (1976)
- ARBEITSBERICHT DER ATV-ARBEITSGRUPPE 2.6.6.: "Biologische Phosphorentfernung". *Korrespondenz Abwasser*, **3**, 337-348 (1989)
- ARVIN, E.: Phosphatfällung durch biologische Phosphorentfernung. *GWT-Wasser/Abwasser*, **126**, H.5, 250-256 (1985)
- BOLLER, M.A.: Flockungsfiltration zur Reinigung von Abwasser. Verfahrenstechnische Optimierung zur Elimination von Phosphor und suspendierter Stoffe. *Dissertation an der ETH-Zürich* (1980)
- COMEAU, Y. et al.: Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Wat. Res.* Vol. **29**, No. 12, 1511-1521 (1986)
- COMEAU, Y. et al.: Phosphate release and uptake in enhanced biological phosphorus removal from wastewater. *J. WPCF*, Vol **59**, No 7, 707-715 (1987)
- DEINEMA, M.H.: The accumulation of polyphosphate in *Acinetobacter* spp.. *FEMS Microbiology Letters* **9**, 275-279 (1980)
- EKAMA, G.A., et al.: Theory, Design and Operation of Nutrient Removal Activated Sludge Processes. *Wat. Res. Com.* 5.1.-5.18. (1984)
- FLADERER, F.: Festlegung einer Versuchsanordnung und -durchführung für die Bestimmung der Kohlenstoffatmung mit Nitrat u./o. Nitrit als Elektronenakzeptor. *Diplomarbeit an der TU-Wien, Inst. f. Wassergüte u. Abfallwirtschaft.* (1992)
- FLECKSEDER, H.: Die Rolle der Nährstoffe in der aquatischen Ökologie - Die Bedeutung der Nährstoffelimination in Kläranlagen für der Stoffhaushalt. *Wiener Mitteilungen*, Bd. **110** (1993).

- HASCOET, M.C. AND FLORENTZ, M.: Influence of nitrates on biological phosphorus removal from wastewater. *Water SA* Vol. 11 No.1, 1-8 (1985)
- HELGESON, H.C.: Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 71, 10, 3123-3136. (1967)
- HENZE, M. et al.: "Activated sludge model No.1", *IAWPRC* (1986)
- KAPP, H.: Zur Interpretation der "Säurekapazität" des Abwassers". *GWF* 3, 127-130 (1983)
- KAYSER, R.: Simultane Denitrifikation. *ATV-Fortbildungskurs E/2*, Essen, (1985)
- KNOWLES, G. et al.: Determination of Kinetic Constants for Nitrifying Bacteria in Mixed Culture, with Aid of an Electronic Computer. *J.Ge. Microbiol.*, 263-278. (1965)
- KROISS, H.: Abwasserreinigung und Gewässerschutz, *Antrittsvorlesung TU-Wien.*, (1988)
- LUDWIG, CH.: Praktische Anwendung der biologischen Phosphorentfernung in Kombination mit der Simultanfällung. *GWF* 126, H.5, 257-263., (1985)
- MATSCHÉ, N.: Mikrobiologie beim Belebungsverfahren. *Wiener Mitteilungen*, Bd. 81, F1-F39 (1990)
- MATSCHÉ, N.: Chemische Grundlagen der Fällungsverfahren zur Entfernung von Phosphorverbindungen bei der Abwasserreinigung. *Wiener Mitteilungen*, Bd. 97, A1-A35 (1991a)
- MATSCHÉ, N.: Grundlagen der biologischen Phosphor-Entfernung. *Wiener Mitteilungen*, Bd. 97, F1-F31. (1991b)
- MATSCHÉ, N.: Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Phosphorentfernung. *Wiener Mitteilungen*, Bd. 110, (1993)

- McCARTY P.L.: Thermodynamics of biological synthesis and growth. *Advances in Water Pollution Research* **2**, 169 - 199 (1965)
- McKINNEY R.E.: Microbiology for sanitary engineers. McGraw-Hill (1962).
- NOWAK, O., SVARDAL, K.: Nitrifikation und Denitrifikation. *Wiener Mitteilungen* Bd. **81**, G1-G55 (1990)
- NOWAK, O.: Mündliche Mitteilung. Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft Technische Universität Wien (1993)
- NOWAK, O., Svardal, K.: Observation on the kinetics of nitrification under inhibiting conditions caused by industrial wastewater compounds. *Wat.Sci.Tech.* Vol. **28**, No. 2, 115-123. (1993)
- NYHUIS, G.: Beitrag zu den Möglichkeiten der Abwasserbehandlung bei Abwässern mit erhöhten Stickstoffkonzentrationen. *Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswassertechnik und Abfalltechnik der Universität Hannover*, Heft **61**. (1985)
- STALZER, W.: Gewässerschutzpolitik, *Wiener Mitteilungen*, Bd. **107**, A1-A29, (1992)
- STUMM, W., SIGG, L.: Kolloidchemische Grundlagen der Phosphor-Elimination in Fällung, Flockung und Filtration. *Z.f.Wasser- und Abwasser-Forschung*, **12**, Nr2, 73-83 (1979)
- STUMM, W., MORGAN, J.J.: Aquatic Chemistry. 2nd ed., Wiley-Interscience, (1981)
- SVARDAL, K, NOWAK, O.: Bemessungsansätze. *Wiener Mitteilungen*, Bd. **100**, C1-C26 (1992)
- TOERIEN, D. F. et al.: Enhanced biological phosphorus removal in activated sludge systems. in *Advances in microbial ecology*, Vol. **11**, Plenum Press. (1990)
- VAN HAANDEL, A.C. et al.: The activated sludge process-3. Single sludge denitrification. *Water Res.*, **15**, 1135-1152. (1981)

- VAN HAANDEL, A.C. et al.: Optimization of Nitrogen Removal in the Single Sludge Activated Sludge Process. *Wat.Sci.Tech.* **14**, No 6/7, 433-461 (1982)
- WANNER, O., KAPPELER, J. AND GUJER, W.: Calibration of an activated sludge model based on human expertise and on a mathematical optimization technique - a comparison. *Wat. Sci. Tech.* Vol. **25**, No. 6, 141-148. (1992)
- WENTZEL, M.C. et al.: Metabolic behaviour of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphorus removal - a biochemical model. *Water SA Vol.* **12**. No.4. 209-224. (1986)
- WEZERNAK, C.T., GANNON, J.J.: Oxygen-nitrogen relationship in autotrophic nitrification. *Appl. Microbiol.* **15**, 1211-1215 (1967)
- WPCF - Water Pollution Control Federation: "Nutrient Control" - Manual of Practice No. FC-7, Washington D.C (1983)

Mag. Andreas FRANZ

Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft

Technische Universität Wien

Karlsplatz 13, A-1040 Wien

☎ 0222/ 58 801 - 32 49