

Kinetische Modellierung der simultanen Phosphatfällung
in kommunalen Klärwerken

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität Gesamthochschule Paderborn

von
Diplom Chemiker Thorsten Waatsack
aus Neuwied

Paderborn 1999

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1993 bis April 1999 im Fachgebiet Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik der Universität-GH Paderborn angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke

2. Referent: Prof. Dr. Jan Prüß

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke danke ich für die interessante Themenstellung und fachliche Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Jan Prüß danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Dieter Bothe für sein großes Engagement, daß wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

In meiner Frau, Dr. Rita Schmieding, hatte ich immer eine adäquate Ansprechpartnerin.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Aerober Abbau organischer Stoffe	4
2.2	Abbau von Stickstoffverbindungen	5
2.2.1	Ammonifikation	5
2.2.2	Nitritation	5
2.2.3	Nitratation	6
2.2.4	Gesamtreaktion der Nitrifikanten	6
2.2.5	Denitrifikation	6
2.3	Phosphatfällung	7
2.3.1	Phosphatfällung nach Stumm	8
2.3.2	Phosphatfällung nach Hahn	8
2.3.3	Elimination von Phosphat in Abhängigkeit vom β -Faktor	10
2.3.4	Chemie der Phosphatfällung und der Hydroxidbildung	11
3	Mathematische Modellierung	15
3.1	Bilanzgleichungen	15
3.2	Diskussion der Modellparameter	18
3.3	Modell mit instantanen chemischen Reaktionen	18
3.4	Berechnung vom Anfangs-pH-Wert	21
3.5	Bestimmung des Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten	24
3.6	Fällungsversuche	26
3.7	Reaktionsgesetz unter Annahme gebrochener Reaktionsordnung	29

3.8	Herleitung eines nichtlinearen Reaktionsgesetzes	32
3.9	Vergleich der Reaktionsgesetze aus 3.7 und 3.8	36
3.10	Zusammenfassung	38
4	Anpassung und Simulation	40
4.1	Klärwerk Bielefeld Sennestadt	42
4.2	Anpassung und Simulation Meßzeitraum 27.01. – 08.02.1995	42
4.3	Anpassung und Simulation Meßzeitraum 31.03. – 12.04.1995	47
4.4	Anpassung und Simulation Meßzeitraum 19.02. – 02.03.1996	52
4.5	Klärwerk Bielefeld Brake	63
4.6	Anpassung und Simulation Klärwerk Bielefeld Brake	63
4.7	Anpassungen und Simulation Klärwerk Bielefeld Brake mit um -14h verschobenen Ablaufwerten	68
5	Zusammenfassung	71
6	Anhang	72
	Symbolverzeichnis	72
7	Literatur	74

1 Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahren sind die Anforderungen an Klärwerke zum einen durch niedrigere gesetzliche Grenzwerte (1. Abwasser-Verwaltungsvorschrift) und zum anderen durch einen stärkeren Kostendruck stetig gestiegen. Diese Rahmenbedingungen machen es notwendig, bestehende Anlagen optimal auszunutzen und gleichzeitig neu gewonnenes Wissen für eine kontinuierliche verfahrenstechnische Optimierung bei dem Bau neuer Klärwerke einzusetzen. In dieser Arbeit werden ausschließlich Klärwerke mit Simultanfällung (siehe unten) untersucht.

Die kommunalen Klärwerke haben die Aufgabe die Abwässer von Haushalten und der Industrie soweit zu reinigen, daß sie in einen Vorfluter, z.B. einen Fluß, eingeleitet werden können. Um dies erreichen zu können, durchläuft das Abwasser 3 Stufen eines Klärwerkes, bis die laut 1. Abwasser-Verwaltungsvorschrift vorgegebenen Grenzwerte unterschritten sind:

1. mechanische Stufe: Rechen → Sandfang → Vorklärung →
2. biologische Stufe: Belebungsbecken → Nachklärbecken →
3. Nachreinigung: Filter → Vorfluter

Das durch die Kanalröhren ankommende Abwasser wird über ein Hebwerk zuerst durch einen Rechen befördert. Dadurch wird das Abwasser von Grobstoffen befreit. Von dort aus wird es in den Sandfang geleitet, wo sich schwerere Sinkstoffe absetzen. Im Vorklärbecken setzen sich organische Schwebstoffe ab, die als Primärschlamm in einen beheizten Faulturm gelangen, der dort zur Energiegewinnung genutzt wird.

Das so in der mechanischen Stufe vorgereinigte Abwasser gelangt in die biologische Stufe, bestehend aus einem Belebungsbecken und einem Nachklärbecken. Bei der Simultanfällung wird im Zulauf des Belebungsbeckens ein Fällmittel, z.B. Fe(III)-Salz, zudosiert, um die enthaltenen Phosphate als Metallphosphate auszufällen. Im Belebungsbecken befindet sich der aus verschiedenen Bakterien zusammengesetzte Belebtschlamm, welcher durch kontinuierlich eingeblasene Luft in der Schwabe gehalten wird. Mit Hilfe der Bakterien werden in der Hauptsache die organischen Nährstoffe, sowie die Phosphor- und die Stickstoffverbindungen eliminiert. Diese Substanzen dienen den Bakterien als Nährstoffe und sorgen für eine Zunah-

me der Biomasse. Das im Belebungsbecken gereinigte Wasser fließt weiter in ein Nachklärbecken, wo die inzwischen entstandenen Feststoffe entfernt werden. Dadurch wird ein Teil der sich vermehrten Bakterien kontinuierlich entfernt und gelangen, nachdem diese entwässert worden sind, als Überschüßschlamm ebenfalls in den Faulturm. Der verbleibende Teil wird als Rücklaufschlamm zur Erhöhung des Schlammalters in das Belebungsbecken zurückgeleitet.

In der folgenden Nachreinigung wird in einem Flockenfilter dem Wasser ein weiteres Mal ein Fällungsmittel zugegeben um den Phosphatgehalt weiter zu verringern. Dem Abwasser können durch kostenintensive Aktivkohlefilter noch verbliebene, nicht erwünschte Substanzen entzogen werden und durch eine Ozonisierungsanlage kann das Wasser entkeimt werden bevor es in den Vorfluter gelangt.

Bei der Simultanfällung werden mit Hilfe von Bakterien und durch gleichzeitiges Ausfällen mittels 3-wertiger Metallsalze die Phosphorverbindungen soweit möglich zu reduziert. Die zulaufenden Phosphorverbindungen bestehen zu ca. 50% aus Phosphaten, die hauptsächlich aus menschlichen Ausscheidungen stammen. Weitere Quellen für Phosphate sind z. B. Wasserenthärter. Der verbleibende Rest besteht aus Pyro- und Polyphosphaten die z. B. aus Spülmitteln stammen (Mosebach, 1975; Schlegel, 1979), welche bei entsprechend langer Verweilzeit in der Kanalisation bereits teilweise zu Phosphaten hydrolysiert werden. Dieser Prozeß wird im Klärwerk vor allem durch die Mitwirkung der Mikroorganismen weiter fortgesetzt, so daß in einer biologischen Reinigungsanlage bis zu 95% der Phosphorverbindungen als Phosphat vorliegt.

Der Fällungsprozeß Phosphat / 3-wertiges Metallsalz verläuft praktisch nie mit einem Molverhältnis von 1 : 1, da ein Teil des Fällmittels zu Hydroxiden reagiert und somit zur Fällung des Phosphates nicht mehr zur Verfügung steht. Obwohl zusätzlich ein Teil des Phosphates durch biologischen Abbau eliminiert werden kann, muß das Fällmittel immer überstöchiometrisch zudosiert werden. Um eine ausreichende Phosphatfällung zu gewährleisten, wird in der Praxis häufig zusätzlich überdosiert.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein dynamisches Modell zur Beschreibung des Phosphatabbaus in Klärwerken mit Simultanfällung zu entwickeln und an Hand von Messungen verschiedener Klärwerken zu verifizieren. Das entwickelte Modell versucht die Komplexität der Simultanfällung zu beschreiben, um den Prozeß weiter optimieren und damit letztlich die Betriebskosten eines Klärwerkes verringern zu können.

Ein weiterer Teil der Aufgabenstellung bestand darin, die kinetischen Parameter durch Fällungsversuche zu bestimmen. Auf die einzelnen Prozesse und die Simultanfällung im Belebungsbecken wird im folgenden ausführlich eingegangen.

2 Grundlagen

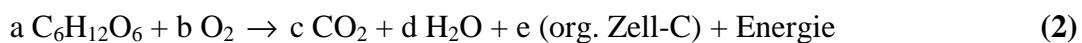
2.1 Aerober Abbau organischer Stoffe

Die organische Belastung des Abwassers wird durch die Summenparameter BSB_5 , TOC und DOC beschrieben, wobei der BSB_5 -Wert der am häufigsten benutzte Parameter ist. Dieser gibt den biochemischen Sauerstoffbedarf in 5 Tagen an und erfaßt nur biologisch abbaubare organische Stoffe. Der TOC-Wert gibt den gesamten organischen Kohlenstoff und der DOC-Wert den gelösten organischen Kohlenstoff an. Alle Parameter besitzen die Einheit [mg/l] (Kayser 1995).

Der Schlamm des Belebungsbecken setzt sich aus vielen Bakterienarten zusammen, so daß trotz der Schwankungen in der Abwasserzusammensetzung gute Abbauraten gewährleistet werden. Dies wird durch eine schnelle Anpassung der Bakterienpopulation an neue Nährstoffbedingungen ermöglicht. Der Abbau von organischen C-Quellen durch heterotrophe Bakterien (das sind solche, die organische Stoffe als C-Quelle nutzen) soll durch den Abbau von Glucose veranschaulicht werden:



Gleichung (1) gibt die Abbaureaktion für Glucose unter Annahme völliger Veratmung an. Die Bakterien nutzen immer einen Teil des organischen Kohlenstoffs zum Aufbau von Zellmasse, was in folgender Gleichung (2) berücksichtigt ist:



Gleichung (1) und (2) sind lediglich Brutto-Gleichungen, der Gesamtprozeß läuft sehr viel komplizierter ab. Die Bakterien benötigen zum Aufbau von Zellmasse zusätzlich N, P, K, S und verschiedene Spurenelemente. Der für die Reaktion benötigte Sauerstoff wird durch in das Belebungsbecken eingeblasene Luft zur Verfügung gestellt.

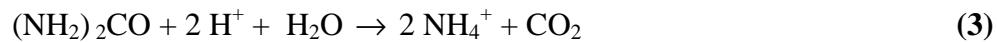
2.2 Abbau von Stickstoffverbindungen

Der Vollständigkeit halber wird auch kurz auf den Abbau von Stickstoffverbindungen eingegangen. Stickstoff liegt in Abwässern in organisch gebundener Form, z.B. als Eiweiß vor, in anorganischer Form als Ammonium, Nitrit und Nitrat. Diese Verbindungen werden über verschiedene Mechanismen, wie unten aufgeführt, abgebaut.

2.2.1 Ammonifikation

Der organisch gebundene Stickstoff stammt aus Eiweiß oder den in Harnabscheidungen vorhandenem Harnstoff. Den natürlichen Zerfall dieser Verbindungen zu Ammonium bezeichnet man als Ammonifikation.

Harnstoff zerfällt zum großen Teil schon in der Kanalisation nach Gleichung (3) zu Ammonium:



Formal gilt für den aeroben Abbau von Eiweiß:

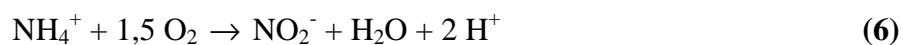


Für das Gleichgewicht Ammonium / Ammoniak gilt:



2.2.2 Nitritation

Bei der Nitritation wird mit Hilfe von Bakterien der Gattung Nitrosomonas das Ammonium zu Nitrit oxidiert:



2.2.3 Nitratation

Das zuvor von den Nitrosomonas gebildete Nitrit wird in einem weiterem Schritt von den Bakterien Nitrobacter zu Nitrat oxidiert :



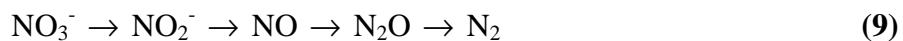
2.2.4 Gesamtreaktion der Nitrifikanten

Die Bakterien Nitrosomonas und Nitrobacter leben fast immer in Belebungsbecken in Symbiose, das erklärt, daß das Zwischenprodukt Nitrit immer nur in Spuren nachgewiesen werden kann. Die beiden Einzelschritte (6) und (7) ergeben zusammen die Gesamtreaktionsgleichung:



2.2.5 Denitrifikation

Bei der Denitrifikation wird mit Hilfe von heterotrophen Bakterien das Nitrat zum Stickstoff veratmet bzw. reduziert. Dieser Prozeß findet unter anoxischen Bedingungen, d.h. in sauerstoffarmen bzw. sauerstofffreien Zonen des Belebungsbeckens, statt. Die Denitrifikanten bauen das Nitrat innerhalb der Zelle über folgende Zwischenverbindungen ab:



Gleichung (10) und (11) veranschaulichen den prinzipiellen Abbau von Glucose und der Veratmung von Nitrat zu Stickstoff. Für die Veratmung von Nitrat zu Nitrit:



Für die Veratmung von Nitrit zu Stickstoff:



2.3 Phosphatfällung

Der chemische Prozeß der Phosphatfällung mit Hilfe von 3-wertigen Metallsalzen nach Gleichung (12) scheint zunächst sehr einfach zu sein:



Nach der obigen Reaktionsgleichung müßte das Molverhältnis für $\text{Me}^{3+} / \text{PO}_4^{3-} = 1$ sein. Dieses Molverhältnis wird durch den β -Faktor ausgedrückt:

$$\beta = \frac{[\text{Me}^{3+}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \quad (13)$$

In der Praxis findet man für den β -Faktor immer Werte größer 1, d. h. es muß mehr Fällmittel eingesetzt werden, als es die chemische Reaktion laut (12) vermuten läßt. Dieser Effekt ist auch dann zu finden, wenn die Reaktion in einem biologischen System, z.B. Belebungsbekken, stattfindet und die Biologie aktiv an der Phosphatreduktion beteiligt ist. Es läßt sich daher folgern, daß konkurrierende Reaktionen stattfinden, von denen nicht alle an der Phosphatfällung beteiligt sind.

2.3.1 Phosphatfällung nach Stumm und Sigg

Bei der Entfernung von Phosphaten aus Oberflächenwasser und Abwasser mit Hilfe von Eisen-Aluminium- oder Calciumsalzen laufen gleichzeitig folgende Prozesse ab (Stumm, Sigg, 1979):

1. Die Fällung von löslichem Phosphat zu schwerlöslichen Niederschlägen;
2. die Adsorption von Phosphaten an die Oberfläche von ausgefällten, zum Teil kolloidalen Oxiden, Oxidhydroxiden ($\text{Me(OH}_3\text{)}$, MeOOH), oder Karbonaten;
3. die Koagulation von suspendierten Teilchen und partikulärem Phosphat durch polynukleare $\text{Me(III)-Hydrolyseprodukte}$.

Die Affinität zwischen Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} und PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} oder Polyphosphat ist ca. 4-12 kcal (16-50 kJ) pro Mol. Eine vorwiegend chemische Bindung zwischen den Sauerstoff-Donor-Atomen des Phosphates und dem Fe(III), Al(III) oder Ca(II) wird gebildet unabhängig davon, ob es sich um chemische Fällung oder um „Adsorptionen“ von Phosphaten an Oxid- oder andere feste Oberflächen handelt.

2.3.2. Phosphatfällung nach Hahn

Fügt man Metallsalz, hier schematisch angedeutet durch ein Eisenion, zu dem komplexen System Abwasser, so wird eine Fällungsreaktion mit einem Anion, in der **Abb.1** dem Phosphation, eintreten (Hahn, 1982). Dies ist einer der gewünschten Prozesse. Weiterhin ist in **Abb.1** schematisch dargestellt, daß die in technischen Prozessen gebildeten Fällungsprodukte nicht notwendigerweise ungeladene kristalline Feststoffpartikel sind, sondern möglicherweise selbst quasi kolloidalen Charakter haben können, d.h. also schwer abscheidbar sein können. Je nach pH-Wert oder je nach Anwesenheit anderer Anionen können auch vorrangig andere Reaktionswege beschritten werden. Ist die Anzahl der verfügbaren Hydroxidionen geringer, so wird das Eisenion mit dem wäßrigen Medium dahingehend reagieren, daß polynukleare positiv geladene Hydroxokomplexe gebildet werden.

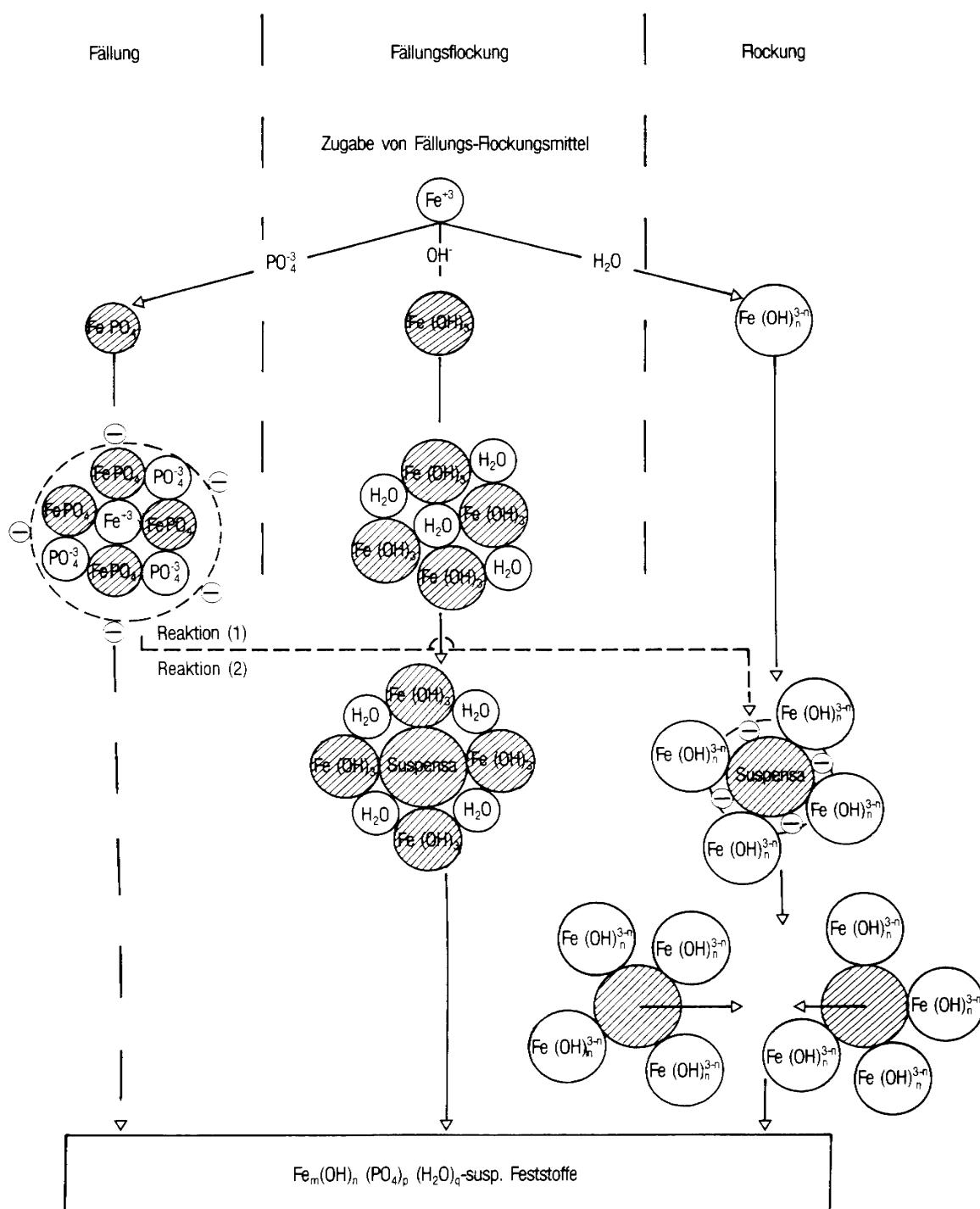


Abb. 1: Schematische Darstellung der einzelnen Reaktionswege, die bei Zugabe von Metallionen als Fällungs- und Flockungsmittel im Abwasser denkbar sind
 (aus: Hahn, Hermann H., Wassertechnologie, 1987)

Stumm/Sigg und Hahn geben wichtige Hinweise für den Verbleib des überstöchiometrisch zudosierten Fällmittels. Durch oben genannte Konkurrenzreaktionen ist es unmöglich die Phosphatfällung mit β -Faktoren kleiner 1 durchzuführen, es sei denn die Biologie würde den Hauptteil des Phosphates reduzieren.

2.3.3. Elimination von Phosphat in Abhängigkeit vom β -Faktor

Die oben aufgeführten theoretischen Betrachtungen werden durch die Ergebnisse von Niedermeyer (Niedermeyer, 1991) unterstützt:

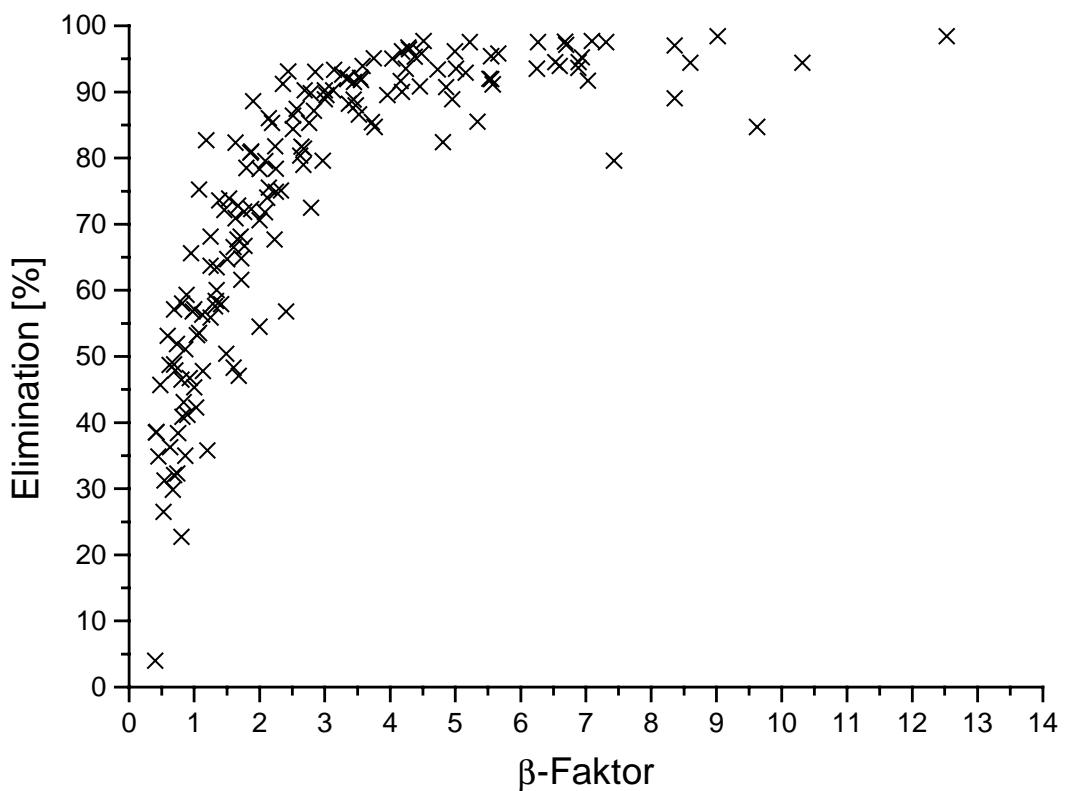


Abb. 2: Gesamtergebnis der Fällungsversuche von Niedermeyer

In der Diplomarbeit von Niedermeyer wurden Fällungsversuche mit verschiedenen Abwässern durchgeführt, die außerdem unterschiedliche Phosphatgehalte aufwiesen. **Abb. 2** zeigt alle Ergebnisse der Fällungsversuche, die mit verschiedenen Aluminium- und Eisensalzfällmitteln erzielt wurden.

Es ist eindeutig zu sehen, daß immer überstöchiometrisch zudosiert werden muß, um eine zufriedenstellende Elimination des Phosphats zu erhalten. Die Elimination [%] ist bezogen auf Phosphat wie folgt definiert:

$$\text{Elimination [\%]} = \frac{\left|PO_4^{3-}\right|_{\text{Zulauf}} - \left|PO_4^{3-}\right|_{\text{Ablauf}}}{\left|PO_4^{3-}\right|_{\text{Zulauf}}} \cdot 100 \quad (14)$$

2.3.4 Chemie der Phosphatfällung und der Hydroxidbildung

In diesem Kapitel soll die Chemie der Phosphatfällung anhand chemischer Gleichgewichte, Säure-Base-Reaktionen und Löslichkeitsprodukte diskutiert werden.

Die Orthophosphorsäure ist eine dreibasige mittelstarke Säure. Sie dissoziiert über 3 Stufen zum Phosphat:



* (Hollemann, Wiberg, 1985)

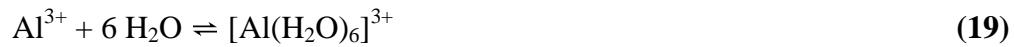
Hieraus wird ersichtlich, daß sich die Gleichgewichte bei Erhöhung des pH-Wertes immer zur rechten Seite hin verschieben und die Phosphate entsprechend als primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate vorliegen. Bei Kenntnis des pH-Wertes läßt sich mit Formel (18) das Molverhältnis Base/Säure berechnen:

$$pH = pK_S + \log \frac{c_{\text{Base}}}{c_{\text{Säure}}} \quad (18)$$

Bei Abwässern findet man häufig pH-Werte um ca. 6.5 - 8.5, so daß praktisch nur Dihydrogen- und Hydrogenphosphate vorliegen.

Die Fällmittelkationen Al^{3+} und Fe^{3+} verhalten sich in wäßrigen Systemen chemisch ähnlich. Folgend wird für beide Ionen das Verhalten in wäßrigen Systemen bei verschiedenen pH-Werten (Hollemann, Wiberg, 1985) beschrieben.

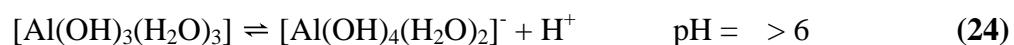
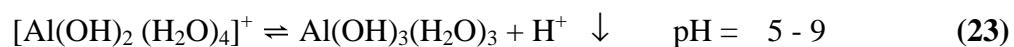
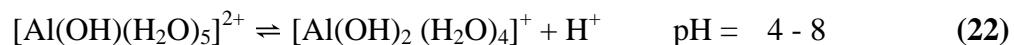
Al³⁺: Löst man ein Aluminiumsalz einer starken Säure (z.B. Aluminium-halogenid, -sulfat) in Wasser, so bildet sich das Hexaaquaaluminium-Ion:



Das Hexaaquaaluminium-Ion ist eine schwache Kationensäure ($\text{pK}_s = 4.97$):

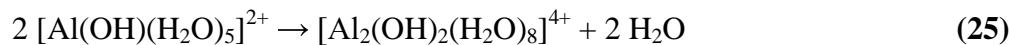


Bei kleinen Al^{3+} -Konzentrationen, ca. 10^{-5} molar, deprotoniert die Kationensäure $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bei verschiedenen pH-Werten wie folgt:



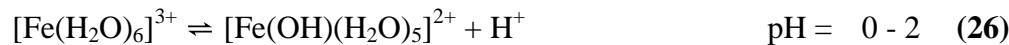
Bei höchsten pH-Werten kommt es in der Reihenfolge zur Bildung von $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ und $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Bei höheren Al^{3+} -Konzentrationen, ca. 0.1 molar, ist die Kationensäure $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nur bei pH-Werten < 3 in Wasser stabil. Bei pH-Werten > 3 bildet sich über $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ unter Wasserabspaltung ein zweikerniger Komplex:



Der so gebildete zweikernige Komplex $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ reagiert über den dreikernigen Komplex $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ weiter zu dem Ion $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Dieser Komplex liegt in einer 0.1 molaren Lösung bei pH-Werten 4 - 8 fast ausschließlich vor.

Fe³⁺: Das fast farblose Hexaaqua-eisen(III)-Ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{pK}_S = 2.83$) ist nur bei pH-Werten < 0 stabil. Es geht über in:

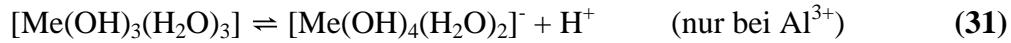
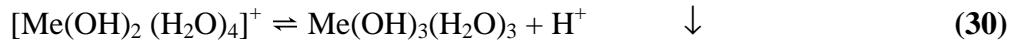
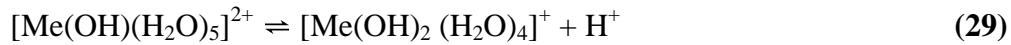


Bei pH-Werten von 3 - 5 bildet der Komplex $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ Isopolyoxo-Kationen, die bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes als amorphes "Eisen(III)-Hydroxid" $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ausfallen.

In den behandelten Klärwerken findet man $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentrationen von ca. 5 mg/l ($1.6 \cdot 10^{-4}$ mol/l), so daß man von sehr verdünnten Lösungen ausgehen kann. Gibt man eine $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration an, so bezieht sich die Rechnung auf den Phosphor (30.97 g/mol) des Phosphates (94.97 g/mol).

Die Fällmittelkationen Al^{3+} und Fe^{3+} verhalten sich in wäßrigen Systemen chemisch sehr ähnlich und werden aus diesem Grund gemeinsam als Me^{3+} diskutiert. Obwohl aus Fe^{3+} -Lösungen kein stöchiometrisches Hydroxid gebildet wird, werden beide Fällmittel in verdünnten Lösungen der Einfachheit halber mit folgenden Gleichgewichten beschrieben:





Bedingt durch diese Hydrolysevorgänge liegen Al^{3+} und Fe^{3+} in einem sehr weitem pH-Bereich als Hydroxide vor.

Je nach Vorlage des Fällmittels (z.B. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ oder $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) ergibt sich ein unterschiedlicher Einfluß auf den pH-Wert des zu klärenden Abwassers. Gleichzeitig ist der Fällungserfolg vom pH-Wert und den jeweiligen, vom pH-Wert beeinflußten Löslichkeitsprodukten abhängig. Für einen guten Fällungserfolg ist es von größter Wichtigkeit, daß die Fällungsprodukte ein kleines Löslichkeitsprodukt aufweisen. Letzteres liegt für die ausgefällten Hydroxide niedriger als für die entsprechenden Metallphosphate (Stumm, 1979).

Zusammengefaßt lassen sich folgende Aussagen treffen: Die Phosphatfällung mittels Aluminium- und Eisenfällsalzen wird immer von der Bildung von Hydroxiden begleitet. Dieses macht eine überstöchiometrische Dosierung des Fällmittels notwendig. Aufgrund der aufgeführten chemischen Komplexität und der Tatsache, daß die Phosphat- und Hydroxidbildung immer gleichzeitig und sehr schnell abläuft, ist es nicht möglich, alle für die dynamische Modellierung notwendigen kinetischen Parameter experimentell zu bestimmen, weshalb im folgenden Kapitel vereinfachte formale kinetische Ansätze verwendet werden.

3 Mathematische Modellierung

3.1 Bilanzgleichungen

In diesem Kapitel wird ein dynamisches Modell zur Beschreibung des Phosphatabbaus in Klärwerken mit Simultanfällung entwickelt. Es ergibt sich folgendes System nichtlinearer Differentialgleichungen:

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_p^f - c_p) - k_1 \cdot c_p \cdot c_{Me} - k_2 \cdot c_B \cdot \frac{c_p}{K_1 + c_p} \quad (32)$$

$$\frac{dc_{Me}}{dt} = \frac{\dot{V}_{Me}}{V_L} \cdot c_{Me}^f - \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot c_{Me} - k_1 \cdot c_p \cdot c_{Me} - k_0 \cdot c_{Me} \cdot f(c_{OH}) \quad (33)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_C^f - c_C) - k_3 \cdot c_B \cdot \frac{c_C}{K_2 + c_C} \quad (34)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -\gamma \cdot \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot c_B - \mu_{tot} \cdot c_B + k_4 \cdot c_B \cdot \frac{c_P}{K_1 + c_P} \cdot \frac{c_C}{K_2 + c_C} \quad (35)$$

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_{OH}^f - c_{OH}) - k_0 \cdot c_{Me} \cdot f(c_{OH}) + \text{weitere Reaktionsterme} \quad (36)$$

Die Terme in Gl. (32) beschreiben die Änderungsraten der Phosphatkonzentration durch Zu- und Ablauf, Phosphatfällung sowie den biologischen Phosphatabbau. Das Geschwindigkeitsgesetz für die chemische Phosphatfällung kann durch Fällungsversuche nicht bestimmt werden, da es zu Parallelreaktionen mit Hydroxidionen kommt, die die Fällungsergebnisse verfälschen. Für die Phosphatfällung wird ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung für c_P und c_{Me}

angenommen. Der biologische Fällungsteil wird durch einen einfachen MONOD-Ansatz (Schügerl, 1985) modelliert.

Die Terme in Gl. (33) beschreiben die Änderungsraten der Fällmittelkonzentration durch Zu- und Ablauf, Phosphatfällung sowie die konkurrierende Hydroxidbildung. Das Geschwindigkeitsgesetz für die chemische Phosphatfällung kann durch Fällungsversuche nicht bestimmt werden. Die Hydroxidbildung findet in mehreren Nebenreaktionen statt, die zu komplex sind um einzeln betrachtet werden zu können. Aus diesem Grund wird als Ansatz $k_0 \cdot c_{Me} \cdot f(c_{OH})$ mit unbekannter Funktion f gewählt. Auf die Bestimmung von f wird später eingegangen.

Die Terme in Gl. (34) beschreiben die Änderungsraten der Kohlenstoffkonzentration durch Zu- und Ablauf und den Abbau des Kohlenstoffs durch die Biologie. Hier wird wieder ein einfacher MONOD-Ansatz verwendet.

Die Terme in Gl. (35) beschreiben die Änderungsraten der Biomassenkonzentration durch Austrag aus dem Belebungsbecken, durch Absterben der Biomasse und durch Wachstum. Für das Wachstum wird ein gemischter MONOD-Ansatz verwendet.

Die Terme in Gl. (36) beschreiben die Änderungsraten der Hydroxidkonzentration durch Zu- und Ablauf sowie die Hydroxidfällung. Die Hydroxidbilanz wurde nicht weiter verfolgt, da diese direkt online durch ein pH-Messung im Zulauf des Belebungsbeckens bestimmt werden kann.

c_B	Biomassenkonzentration	[mg/l]
c_{OH}^f	Zulaufkonzentration Hydroxid	[mg/l]
c_C^f	Zulaufkonzentration Kohlenstoff	[mg/l]
c_{Me}^f	Zulaufkonzentration Fällmittel	[mg/l]
c_P^f	Zulaufkonzentration Phosphat	[mg/l]
c_{OH}	Ablaufkonzentration Hydroxid	[mg/l]
c_C	Ablaufkonzentration Kohlenstoff	[mg/l]
c_{Me}	Ablaufkonzentration Fällmittel	[mg/l]
c_P	Ablaufkonzentration Phosphat	[mg/l]
$k_0, k_I,$		
k_2, k_3, k_4	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten [s ⁻¹]	
K_I, K_2	Monodkonstante	[-]
\dot{V}_F	Zulaufvolumenstrom Abwasser	[m ³ /h]
\dot{V}_{Me}	Zulaufvolumenstrom Fällmittel	[m ³ /h]
V_L	Beckenvolumen	[m ³]
γ	Austrag Biomasse	[-]
μ	Wachstumsrate Biomasse	[d ⁻¹]
μ_{tot}	Sterberate Biomasse	[d ⁻¹]

3.2 Diskussion der Modellparameter

In den Modellgleichungen (32 – 36) treten die Konstanten K_1 , K_2 , γ , μ_{tot} , die nicht bekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_0 , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 und die unbekannte Funktion $f(c_{OH})$ auf. Die Monodkonstanten K_1 und K_2 können näherungsweise aus Literaturangaben geschätzt werden, der anteilige Austrag an Biomasse γ ist eine vom jeweiligen Klärwerk eingestellte Größe, die Sterberate der Biomasse μ_{tot} ist ebenfalls eine klärwerksspezifische und bekannte Konstante. Eine Bestimmung von k_0 und k_1 mittels einfacher Fällungsversuche durch Echtzeitmessung des pH-Verlaufes ist nicht möglich, da es sich bei der Phosphat- und Hydroxidfällung um sehr schnelle, parallel verlaufende Ionenreaktionen handelt und beide Reaktionen den pH-Wert beeinflussen. Die Bestimmung von k_3 und k_4 aus dem Gleichungssystem wird durch die Annahme, daß sich das System in einem quasistationären Zustand befindet, näherungsweise möglich. Mit (97) ist es möglich die unbekannte Konstante k_2 zu schätzen (Atkinson; Mavituna, 1983), da die maximale Wachstumsrate μ_{max} näherungsweise bekannt ist. Die Funktion $f(c_{OH})$ ist unbekannt und wird mit Hilfe von Fällungsversuchen näherungsweise bestimmt. Dazu wird als Ansatz ein Reaktionsgesetz mit gebrochener Reaktionsordnung verwendet.

3.3 Modell mit instantanen chemischen Reaktionen

Die ionischen Reaktionen der Fällung und Hydroxidbildung laufen sehr viel schneller ab als die biologische Phosphatinkorporation. Da es nicht möglich ist für diese Reaktionen die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_0 und k_1 zu bestimmen, geht man zu dem Grenzfall unendlich schneller Reaktionen über, d. h. man führt den Grenzübergang $k_0, k_1 \rightarrow \infty$ durch. Bei dieser Betrachtung ist der Quotient der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$\lambda = \frac{k_0}{k_1} \quad (37)$$

konstant zu halten, da λ den wesentlichen Parameter für die Aufteilung des Fällmittels in der Phosphatfällung bzw. der Hydroxidbildung darstellt.

Zu diesem Zweck werden die Geschwindigkeitskonstanten aus der Differentialgleichung (33) wie folgt eliminiert. Aus (37) folgt $k_0 = \lambda \cdot k_1$ und Einsetzen in Gleichung (33) liefert:

$$k_1 \cdot c_{Me} \cdot (c_P + \lambda \cdot f(c_{OH})) = \frac{\dot{V}_{Me}}{V_L} \cdot c_{Me}^f - \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot c_{Me} - \dot{c}_{Me} \quad (38)$$

also

$$k_1 \cdot c_{Me} \cdot c_P = \frac{c_P}{c_P + \lambda \cdot f(c_{OH})} \cdot \left[\frac{\dot{V}_{Me}}{V_L} \cdot c_{Me}^f - \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot c_{Me} - \dot{c}_{Me} \right] \quad (39)$$

Das Ergebnis aus (39) wird nun in die Gleichung (32) zur Elimination von k_1 eingesetzt und so erhält man das neue Gleichungssystem:

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_P^f - c_P) - \frac{c_P}{c_P + \lambda \cdot f(c_{OH})} \cdot \left[\frac{\dot{V}_{Me}}{V_L} \cdot c_{Me}^f - \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot c_{Me} - \dot{c}_{Me} \right] - k_2 \cdot c_B \cdot \frac{c_p}{K_1 + c_P} \quad (40)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_C^f - c_C) - k_3 \cdot c_B \cdot \frac{c_C}{K_2 + c_C} \quad (41)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -\gamma \cdot \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot c_B - \mu_{tot} \cdot c_B + k_4 \cdot c_B \cdot \frac{c_P}{K_1 + c_P} \cdot \frac{c_C}{K_2 + c_C} \quad (42)$$

In diesen Gleichungen kommt nur λ , nicht k_0 oder k_1 isoliert vor. Führt man den Grenzübergang $k_0, k_1 \rightarrow \infty$ durch, so vereinfacht sich Gleichung (40) erheblich, da bei instantanen Reaktionen stets einer der Reaktanden vollständig abreagiert ist. Für den Grenzfall unendlich schneller Phosphat- bzw. Hydroxidfällung ist daher eine Koexistenz von Me und P bzw. von Me und OH unmöglich, d.h. es gelten die für instantane Reaktionen typischen Beziehungen:

$$c_{Me} \cdot c_P \equiv 0 \quad \text{und} \quad c_{Me} \cdot c_{OH} \equiv 0 \quad (43)$$

Da c_{OH} bzw. H_2O (vgl. Gleichungen 19 bis 23) im Überschuß vorhanden ist, folgt:

$$c_{Me} \equiv 0 \quad \text{und damit auch} \quad \dot{c}_{Me} \equiv 0 \quad (44)$$

Diese Annahme deckt sich sehr gut mit den Messungen aus den untersuchten Klärwerken, denn in den Abläufen der Belebungsbecken konnten praktisch keine Restkonzentrationen an Fällmittel festgestellt werden. Aus dem Gleichungssystem (40, 41, 42) wird jetzt :

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_p^f - c_p) - \frac{c_p}{c_p + \lambda \cdot f(c_{OH})} \cdot \frac{\dot{V}_{Me}}{V_L} \cdot c_{Me}^f - k_2 \cdot c_B \cdot \frac{c_p}{K_1 + c_p} \quad (45)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_C^f - c_C) - k_3 \cdot c_B \cdot \frac{c_C}{K_2 + c_C} \quad (46)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -\gamma \cdot \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot c_B - \mu_{tot} \cdot c_B + k_4 \cdot c_B \cdot \frac{c_p}{K_1 + c_p} \cdot \frac{c_C}{K_2 + c_C} \quad (47)$$

In der Klärwerkspraxis ist man bemüht, die Biologie in einem stationären Zustand zu halten, d. h. die Biomassenkonzentration im Belebungsbecken wäre dann nahezu konstant. Die bei der Simulation verwendeten Daten zeigen tatsächlich, daß c_B praktisch keine Dynamik aufweist und somit in den Modellgleichungen durch eine langsam veränderliche Funktion $c_B(t)$ ersetzt werden kann.

Dadurch vereinfacht sich das Gleichungssystem (45, 46, 47) zu:

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_p^f - c_p) - \frac{c_p}{c_p + \lambda \cdot f(c_{OH})} \cdot \frac{\dot{V}_{Me}}{V_L} \cdot c_{Me}^f - k_2 \cdot c_B(t) \cdot \frac{c_p}{K_1 + c_p} \quad (48)$$

Für diese Gleichung werden im übernächsten Kapitel die Konstante λ und die Funktion $f(c_{OH})$ auf der Basis von Fällungsversuchen bestimmt. Zuvor wird daher auf die Berechnung des Anfangs-pH-Wertes bei Mischung zweier Lösungen eingegangen.

3.4 Berechnung vom Anfangs-pH-Wert

In Klärwerken findet der Fällungsprozeß immer in einem gepufferten System statt. Die folgenden Fällungsversuche sind in destilliertem Wasser durchgeführt worden mit dem Ziel λ und die Abhängigkeit vom pH-Wert zu bestimmen. Für diese Versuche war es notwendig, den pH-Wert zu bestimmen, bei dem der Fällungsprozeß stattfindet. Den zuvor hergestellten Phosphatlösungen wird eine starke Kationensäure (Al^{3+}) zudosiert. Dadurch ändert sich der pH-Wert der sich im Gleichgewicht befindenden Phosphatlösung sofort. Anschließend stellt sich durch Areaktion gemäß $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ eine neue Gleichgewichtslage ein. Dies geschieht so schnell, daß die Gleichgewichtseinstellung abgeschlossen ist, bevor die Fällungsreaktion einen signifikanten Einfluß ausgeübt hat. Deshalb startet die Fällungsreaktion bei einem neuen (hier niedrigeren) pH-Wert, der mittels pH-Elektroden nicht gemessen werden kann. Zur Berechnung dieses neuen pH-Wertes sind die Gleichgewichtskonzentrationen für die Reaktion $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} P$ (mit $A = H^+$, $B = OH^-$ und $P = H_2O$) zu vorgegebenen Anfangskonzentrationen zu bestimmen. Der Konzentrationsverlauf während der Gleichgewichtseinstellung ergibt sich aus:

$$\dot{c}_A = -k_1 \cdot c_A \cdot c_B + k_2 \cdot c_P \quad c_A(0) = c_A^0 \quad (49)$$

$$\dot{c}_B = -k_1 \cdot c_A \cdot c_B + k_2 \cdot c_P \quad c_B(0) = c_B^0 \quad (50)$$

$$\dot{c}_P = +k_1 \cdot c_A \cdot c_B - k_2 \cdot c_P \quad c_P(0) = c_P^0 \quad (51)$$

Im Gleichgewicht gilt: $\dot{c}_A = \dot{c}_B = \dot{c}_P = 0$ und damit:

$$\frac{c_A \cdot c_B}{c_P} = \frac{k_2}{k_1} = K_W \quad (52)$$

$$K_W = 10^{-14} \text{ bei } 22^\circ\text{C (Ionenprodukt des Wassers)}$$

Da die Summen $c_A + c_P$, $c_B + c_P$ während der Reaktion konstant bleiben, ergibt sich folgendes nicht lineares Gleichungssystem:

$$c_A \cdot c_B = K_W \cdot c_P \quad (53)$$

$$c_A + c_P = c_A^0 + c_P^0 \quad (54)$$

$$c_B + c_P = c_B^0 + c_P^0 \quad (55)$$

Elimination von c_P in (54), (55) mittels (53) zusammen mit $c_A - c_B = c_A^0 - c_B^0$, liefert folgende quadratische Gleichungen c_A und c_B :

$$c_A + \frac{1}{K_W} \cdot c_A \cdot (c_A - c_A^0 + c_B^0) = c_A^0 + c_P^0 \quad (56)$$

$$c_B + \frac{1}{K_W} \cdot c_B \cdot (c_B - c_B^0 + c_A^0) = c_B^0 + c_P^0 \quad (57)$$

Daraus erhält man:

$$c_A = -\frac{K_W - c_A^0 + c_B^0}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_W - c_A^0 + c_B^0}{2}\right)^2 + K_W \cdot (c_A^0 + c_P^0)} \quad (58)$$

$$c_B = \frac{K_W - c_B^0 + c_A^0}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_W - c_B^0 + c_A^0}{2}\right)^2 + K_W \cdot (c_B^0 + c_P^0)} \quad (59)$$

Im hier vorliegendem Fall ist stets $K_W \ll c_A^0$, $c_B^0 \ll c_P^0$. Daher gilt in guter Näherung für die Konzentration der Wasserstoffionen im Gleichgewicht:

$$c_{H^+} = \frac{c_{H_0^+} - c_{OH_0^-}}{2} + \sqrt{K_W \cdot c_{P_0} + \left(\frac{c_{H_0^+} - c_{OH_0^-}}{2}\right)^2} \quad (60)$$

und analog für die Konzentration der Hydroxidionen im Gleichgewicht:

$$c_{OH^-} = \frac{c_{OH_0^-} - c_{H_0^+}}{2} + \sqrt{K_W \cdot c_{P_0} + \left(\frac{c_{OH_0^-} - c_{H_0^+}}{2}\right)^2} \quad (61)$$

3.5 Bestimmung des Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten

Es wird nun zunächst mit dem einfachsten Reaktionsgesetz

$$f(c_{OH}) = c_{OH} \quad (62)$$

gearbeitet. Wie sich im weiterem Verlauf zeigen wird, liefert die Auswertung der Meßdaten auf der Basis von (62) kein konstantes λ . Dennoch lassen sich wichtige Rückschlüsse für ein realistischeres f ableiten.

Bei endlichen Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich folgende Gleichungen für den Fällungs- und Hydroxidbildungsschritt im ungepufferten System:

$$\frac{dc_p}{dt} = -k_1 \cdot c_p \cdot c_{Me} \quad , \quad c_p(0) = c_p^0 \quad (63)$$

$$\frac{dc_{Me}}{dt} = -k_1 \cdot c_p \cdot c_{Me} - k_0 \cdot c_{Me} \cdot c_{OH} \quad , \quad c_{Me}(0) = c_{Me}^0 \quad (64)$$

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = -k_0 \cdot c_{Me} \cdot c_{OH} \quad , \quad c_{OH}(0) = c_{OH}^0 \quad (65)$$

Die Gleichungen (63) und (65) sind, getrennt betrachtet und für vorgegebenen Konzentrationsverlauf $c_{Me}^{(t)}$, lineare Differentialgleichungen (Zachmann, 1994), die bei den angegebenen Anfangsbedingungen folgende Lösung haben:

$$c_p(t) = c_p^0 \cdot e^{-k_1 \int_0^t c_{Me}(s) ds}, \quad c_{OH}(t) = c_{OH}^0 \cdot e^{-k_0 \int_0^t c_{Me}(s) ds} \quad (66)$$

Führt man die Abkürzung $\gamma := \int_0^\infty c_{Me}(s)ds$ ein, so ergibt sich für die Endkonzentration:

$$c_P^\infty := \lim_{t \rightarrow \infty} c_P(t) = c_P^0 e^{-k_1 \gamma}, \quad c_{OH}^\infty := \lim_{t \rightarrow \infty} c_{OH}(t) = c_{OH}^0 e^{-k_0 \gamma} \quad (67)$$

Durch logarithmieren von (67) und auflösen nach den Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man:

$$k_1 = -\frac{1}{\gamma} \ln \frac{c_P^\infty}{c_P^0}, \quad k_0 = -\frac{1}{\gamma} \ln \frac{c_{OH}^\infty}{c_{OH}^0} \quad (68)$$

Daraus ergibt sich für λ :

$$\lambda = \frac{k_0}{k_1} = \frac{\ln c_{OH}^\infty - \ln c_{OH}^0}{\ln \frac{c_P^\infty}{c_P^0}} \quad (69)$$

Führt man noch die Elimination

$$E = \frac{c_P^0 - c_P^\infty}{c_P^0} = 1 - \frac{c_P^\infty}{c_P^0} \quad (70)$$

als neuen Parameter ein, so erhält man unter Verwendung von $\ln c_{OH} = \ln 10 \cdot \log c_{OH} = \ln 10 \cdot (pH - 14)$:

$$\lambda = \frac{\ln 10}{\ln(1 - E)} (pH^\infty - pH^0) \quad (71)$$

3.6 Fällungsversuche

Für die Bestimmung der in Gleichung (62) auftretenden Konstante λ wurden verschiedene Fällungsversuche bei ca. 22°C durchgeführt. Dabei wurde der Anfangs-pH-Wert, die Anfangs- PO_4^{3-} -Konzentration und die Fällmittelmenge, die durch den β -Faktor beschrieben wird, variiert. Die Fällungsversuche wurden in einem 500 ml Zweihals-Rundkolben mit Magnetrührer durchgeführt. Dieser wurde je mit einer $\text{NaHPO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ Lösung gefüllt und anschließend wurde das Fällmittel zudosiert. Als Fällmittel wurde eine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ -Lösung verwendet, welche mit einer Pipette stoßartig zudosiert wurde. Nach 24 Stunden wurde der End-pH-Wert gemessen. Das nicht gefällte Phosphat wurde photometrisch bestimmt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Fällungsversuche

$\text{pH}^0_{\text{gemessen}}$	$\text{pH}^0_{\text{berechnet}}$	$\text{pH}^{00}_{\text{gemessen}}$	β	$\text{PO}_4\text{P}^0 [\text{mg/l}]$	$\text{PO}_4\text{P}^{00} [\text{mg/l}]$	E	λ
8.29	8.08	4.37	0.80	5	257	0.49	1284
8.31	8.04	3.95	1.00	5	258	0.48	1423
8.30	7.89	3.85	1.30	5	256	0.49	1390
8.30	7.62	3.84	1.70	5	268	0.46	13.96
8.29	7.14	3.75	200	5	280	0.44	13.46
8.33	6.59	3.77	250	5	272	0.46	10.67
8.24	6.27	3.89	200	6	364	0.39	10.97
8.23	5.95	3.81	250	6	356	0.41	9.44
8.24	7.84	3.86	0.80	7	368	0.47	14.25
8.23	7.60	3.82	1.00	7	351	0.50	12.61
8.22	6.80	3.78	1.33	7	379	0.46	11.33
8.22	6.25	3.75	1.67	7	382	0.45	9.50
8.23	6.02	3.72	200	7	414	0.41	10.08
8.21	5.78	3.68	250	7	424	0.39	9.64
8.19	7.57	3.70	0.80	8	397	0.50	12.72
8.21	7.23	3.70	1.00	8	410	0.49	12.16
8.23	6.53	3.64	1.30	8	353	0.56	8.13
8.18	5.98	3.63	1.70	8	418	0.48	8.34
8.22	5.87	3.59	200	8	476	0.41	10.11
8.20	5.66	3.62	250	8	470	0.41	8.83
8.19	7.37	3.67	0.80	9	450	0.50	12.29
8.22	6.92	3.64	1.00	9	465	0.48	11.44
8.20	6.20	3.63	1.30	9	491	0.45	9.77
8.20	5.89	3.63	1.70	9	532	0.41	9.90
8.24	5.78	3.55	200	9	544	0.40	10.20
8.23	5.60	3.56	250	9	572	0.36	10.36
8.22	7.30	3.61	0.80	10	495	0.51	12.08
8.23	6.64	3.59	1.00	10	530	0.47	11.06
8.20	6.03	3.59	1.33	10	498	0.51	7.94
8.21	5.82	3.55	1.67	10	610	0.39	10.57
8.18	5.65	3.58	200	10	625	0.38	10.14
8.19	5.50	3.56	250	10	656	0.34	10.60

Trägt man die berechneten Werte für λ aus **Tabelle 1** gegen den pH^0 auf (**Abb. 3**), so erkennt man eine systematische, grob lineare Abhängigkeit von pH^0 . Diese Beobachtung unterstreicht die Vermutung, daß die Hydroxidbildung nicht mit dem einfachen Ansatz $f(c_{OH}) = c_{OH}$ modelliert werden kann, da in diesem Fall für λ eine stochastische Streuung um einen mittleren Wert auftreten müßte. Da die Werte aus **Tabelle 1** auch von pH^∞ abhängen, werden die aus dem Ansatz $f(c_{OH}) = c_{OH}$ ermittelten Werte für λ zunächst durch Anpassung als Funktion

$$\lambda = a \cdot pH^0 - b \cdot pH^\infty \quad (72)$$

approximiert. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet man dazu a und b so, daß $\sum_k (apH_k^0 - bpH_k^\infty - \lambda_k)^2$ minimal wird.

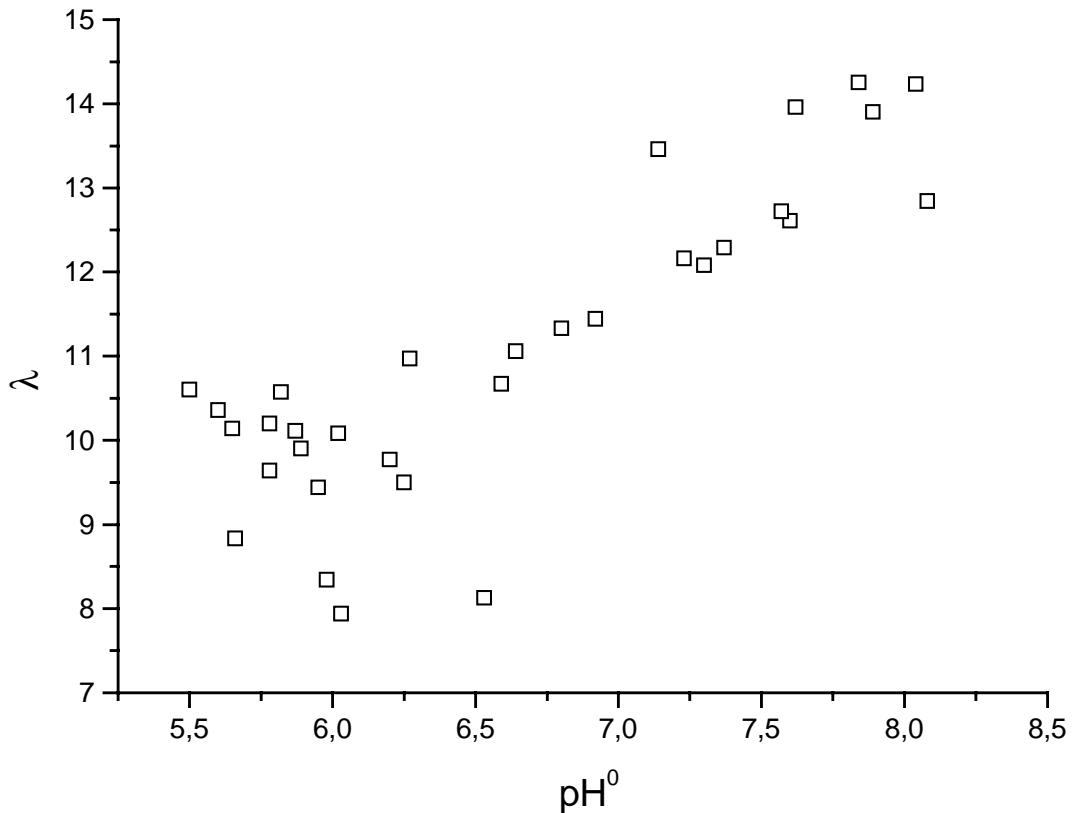


Abb. 3 Abhängigkeit von $\lambda = \frac{\ln 10}{\ln(1-E)} (pH^\infty - pH^0)$ vom Anfangs-pH-Wert

Für a und b ergibt sich aus dieser Anpassung:

$$a = 1.9057 \text{ und } b = 0.4153 \quad (73)$$

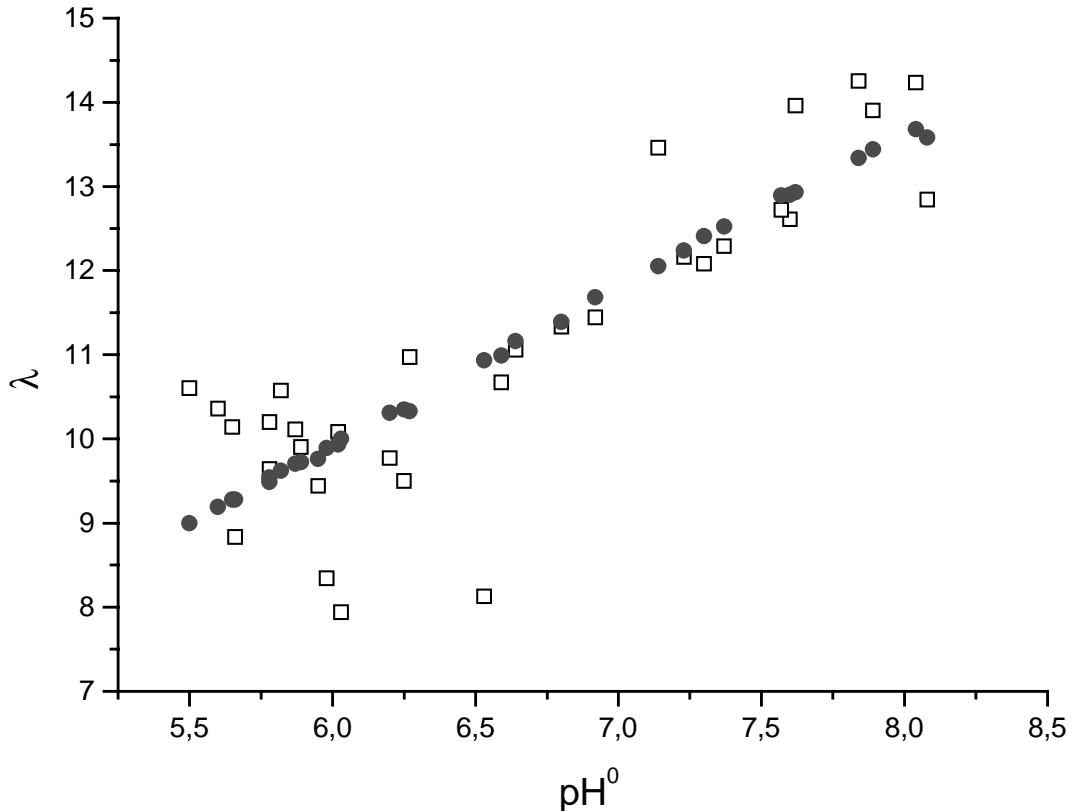


Abb. 4 Vergleich zwischen den gemessenen und den angepaßten Werten für λ

Abb. 4 zeigt das Ergebnis der Anpassung (72) mit a , b aus (73). Zum Vergleich wurden die berechneten Ergebnisse der Fällungsversuche aus **Abb. 3** mit aufgeführt.

Aus (71), (72) und (73) ergibt sich folgende Näherung für $\ln(1-E)$.

$$\ln(1-E) = \ln 10 \cdot \frac{pH^\infty - pH^0}{1.9057 \cdot pH^0 - 0.4153 \cdot pH^\infty} \quad (74)$$

Diese Näherung wird später verwendet um ein Reaktionsgesetz so zu bestimmen, daß die dazu gehörigen Werte für λ möglichst wenig um einen gewissen Mittelwert streuen.

3.7 Reaktionsgesetz unter Annahme gebrochener Reaktionsordnung

Wir betrachten zunächst folgendes Modell mit allgemeinem f :

$$\frac{dc_P}{dt} = -k_1 c_{Me} c_P, \quad c_P(0) = c_P^0 \quad (75)$$

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = -k_0 c_{Me} f(c_{OH}), \quad c_{OH}(0) = c_{OH}^0 \quad (76)$$

$$\frac{dc_{Me}}{dt} = -k_1 c_{Me} c_P - k_0 c_{Me} f(c_{OH}), \quad c_{Me}(0) = c_{Me}^0 \quad (77)$$

Integration der Gleichungen (75) und (76) liefert:

$$c_P(t) = c_P^0 \cdot e^{-\int_0^t c_{Me}(s) ds}, \quad F(c_{OH}(t)) = F(c_{OH}^0) - k_0 \int_0^t c_{Me}(s) ds \quad (78)$$

wobei F eine Stammfunktion von $\frac{1}{f}$ ist. Um $f(c_{OH})$ bestimmen zu können, bildet man den

Grenzwert für $t \rightarrow \infty$, so daß (78) mit $\gamma := \int_0^\infty c_{Me}(s) ds$ übergeht in:

$$c_P^\infty = c_P^0 e^{-k_1 \gamma} \quad \text{und} \quad F(c_{OH}^\infty) = F(c_{OH}^0) - k_0 \gamma \quad (79)$$

Durch logarithmieren der ersten Gleichung und auflösen nach den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhält man aus (79):

$$k_1 = -\frac{1}{\gamma} \ln \frac{c_p^\infty}{c_p^0} \quad \text{und} \quad k_0 = -\frac{1}{\gamma} (F(c_{OH}^\infty) - F(c_{OH}^0)) \quad (80)$$

Für λ erhält man jetzt mit (70):

$$\lambda = \frac{k_0}{k_1} = \frac{F(c_{OH}^\infty) - F(c_{OH}^0)}{\ln(1-E)} \Leftrightarrow \frac{1}{\lambda} [F(c_{OH}^\infty) - F(c_{OH}^0)] = \ln(1-E) \quad (81)$$

Wir betrachten nun den Standardansatz $f(c_{OH}) = c_{OH}^{1+\delta}$ (mit $\delta \neq 0$) für eine Reaktion mit gebrochener Ordnung. Stammfunktion von $\frac{1}{f}$ ist hier $F(c_{OH}) = -\frac{1}{\delta \cdot c_{OH}^{-\delta}}$. Aus (81) ergibt sich dann:

$$\lambda = \frac{1}{\delta \cdot \ln(1-E)} \cdot \left(\frac{1}{(c_{OH}^0)^\delta} - \frac{1}{(c_{OH}^\infty)^\delta} \right) \quad (82)$$

Ziel ist es nun den Wert für δ zu ermitteln, bei dem Gleichung (74) für die Meßergebnisse aus den Fällungsversuchen bestmöglich erfüllt ist. Sei dazu $\lambda_k(\delta)$ der Wert der rechten Seite in (82) für vorgegebenes δ und E, c_{OH}^0 und c_{OH}^∞ aus der k -ten Messung. Es wird nun der Wert für δ berechnet, bei dem die Werte $\lambda_k(\delta)$ mit gerinster Abweichung um einen Mittelwert streuen, d.h. die Varianz der $\lambda_k(\delta)$, normiert auf den quadratischen Mittelwert, soll minimal werden:

$$\frac{\text{var } \lambda_k(\delta)}{(E[\lambda_k(\delta)])^2} = \frac{E[\lambda_k(\delta)^2] - (E[\lambda_k(\delta)])^2}{(E[\lambda_k(\delta)])^2} = \frac{E[\lambda_k(\delta)^2]}{(E[\lambda_k(\delta)])^2} - 1 \rightarrow \min ! \quad (83)$$

Dabei ist $E[\lambda_k(\delta)] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \lambda_k(\delta)$ der Mittelwert der $\lambda_k(\delta)$. Also bedeutet (83):

$$\varphi(\delta) := \frac{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^k (\lambda_k(\delta))^2}{\left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^k \lambda_k(\delta) \right)^2} - 1 \rightarrow \min ! \quad (84)$$

Der Verlauf der Funktion $\varphi(\delta)$ ist in **Abb. 5** dargestellt. Das Minimum liegt bei $\delta = 0.1306$, und für den Mittelwert erhält man $\lambda = 45.2819$. Für dieses δ ergibt sich 0.00835 als minimaler Wert von $\varphi(\delta)$. Die Ergebnisse für verschiedene δ sind in **Abb. 5** grafisch aufgeführt.

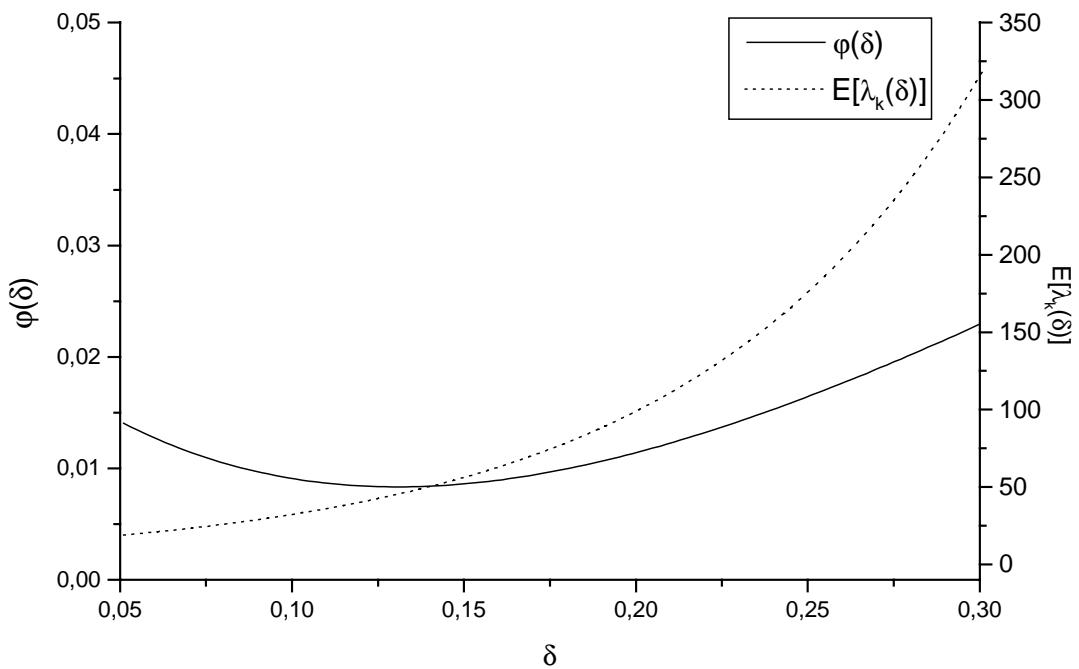


Abb. 5 Abhängigkeit der normierten Varianz und des Erwartungswertes der $\lambda_k(\delta)$ von δ

Damit liefert der obige Ansatz $f(c_{OH}) = c_{OH}^{1+\delta}$ nach Anpassung von δ das Reaktionsgesetz:

$$\lambda \cdot f(c_{OH}) = 45.28 \cdot c_{OH}^{1.13} \quad (= \alpha_{pH}) \quad (85)$$

Zur Verifikation dieses Ergebnisses wird im nächsten Schritt durch tiefergehende Auswertung der Meßergebnisse ein weiteres, den Daten angepaßtes Reaktionsgesetz berechnet und mit (85) verglichen.

3.8 Herleitung eines nichtlinearen Reaktionsgesetzes

Die folgende Berechnung von $f(c_{OH})$ basiert auf Gleichung (81), also

$$\frac{1}{\lambda} [F(c_{OH}^{\infty}) - F(c_{OH}^0)] = \ln(1 - E) \quad (81)$$

Um die weitere Rechnung zur Vereinfachung mit pH-Werten durchführen zu können, ersetzt man F durch

$$G(pH) = F(17007 \cdot 10^{pH-14}) \quad (86)$$

Man beachte, daß aus $c_{H^+} = 10^{-pH}$ und $c_{OH^-} = 10^{-pOH} = 10^{-(K_w-pH)} = 10^{pH-K_w}$ (mit $K_w = 14$

bei 22°C) $c_{OH} = 17007 \cdot 10^{pH-14} \left[\frac{mg}{l} \right]$ folgt.

Zusammen mit der Näherung für $\ln(1-E)$ aus (74) erhält man:

$$\frac{1}{\lambda} [G(pH^{\infty}) - G(pH^0)] = \ln 10 \cdot \frac{pH^{\infty} - pH^0}{a \cdot pH^0 - b \cdot pH^{\infty}} \quad (87)$$

bzw. mit $g(pH) := G'(pH)$

$$\frac{1}{\lambda} \int_{pH^0}^{pH^{\infty}} g(pH) dx = \ln 10 \cdot \frac{pH^{\infty} - pH^0}{a \cdot pH^0 - b \cdot pH^{\infty}} \quad (88)$$

Für die Fällungsversuche schwankte zwar pH^0 zwischen 5.65 und 8.08, dennoch ergab sich für pH^∞ stets etwa derselbe Wert $\overline{pH^\infty} = 3.715$. Ersetzt man daher das veränderliche pH^∞ durch die Konstante $\overline{pH^\infty}$, so ist pH^0 die einzige Variable in (88). Auflösen des Integrals auf der linken Seite von (88) durch differenzieren nach pH^0 liefert nach kurzer Rechnung:

$$\frac{1}{\lambda} \cdot g(pH^0) = \ln 10 \cdot \frac{(a-b) \cdot \overline{pH^\infty}}{(a \cdot pH^0 - b \cdot \overline{pH^\infty})^2} \quad (89)$$

Mit $a = 1.9057$, $b = 0.4153$ gemäß (74) und $\overline{pH^\infty} = 3.715$ ergibt sich:

$$g(pH) = \lambda \cdot \ln 10 \cdot \frac{5.537}{(1.9057 \cdot pH - 1.543)^2} \quad (90)$$

Um daraus $f(c_{OH})$ zu erhalten differenziert man (86) und erhält:

$$g(pH) = G'(pH) = F'(17007 \cdot 10^{pH-14}) \cdot 17007 \cdot \ln 10 \cdot 10^{pH-14} = \frac{c_{OH}}{f(c_{OH})} \cdot \ln 10 \quad (91)$$

Dies ergibt nach Vereinfachung:

$$\lambda \cdot f(c_{OH}) = c_{OH} \cdot \frac{(1.9057 \cdot pH - 1.543)^2}{5.537} = 0.656 \cdot c_{OH} \cdot (pH - 0.81)^2 \quad (92)$$

oder mit $pH = \frac{\ln c_{OH} - \ln 17007}{\ln 10} + 14$,

$$\lambda \cdot f(c_{OH}) = 0.124 \cdot c_{OH} \cdot (\ln c_{OH} + 20.63)^2 \quad (93)$$

Dieses Ergebnis für $f(c_{OH})$ in (93) wurde unter der vereinfachenden Annahme abgeleitet, daß der End-pH-Wert pH^∞ immer bei ≈ 3.715 liegt. Da dieses, wie man **Tabelle 1** entnehmen kann, nur näherungsweise zutrifft, wird jetzt in einem nächsten Schritt die Funktion $f(c_{OH})$ weiter verbessert.

Das oben berechnete Reaktionsgesetz hat die Form

$$f(c_{OH}) = c_{OH} \cdot (\ln c_{OH} + \beta)^2 \quad (94)$$

mit gewissem β . Auf der Basis dieses Ansatzes wird nun eine Verbesserung durch Anpassung von λ und β mit Hilfe der Fällungsergebnisse, vorgenommen.

Für f aus (94) lautet die Stammfunktion F von $\frac{1}{f}$:

$$F(c_{OH}) = -\frac{1}{\ln c_{OH} + \beta} \quad (95)$$

Setzt man jetzt (95) in (81) ein, so erhält man:

$$\lambda = \frac{1}{\ln(1-E)} \left[\frac{1}{\ln c_{OH}^0 + \beta} - \frac{1}{\ln c_{OH}^\infty + \beta} \right] \quad (96)$$

Es wird nun analog zur Vorgehensweise nach (82) ein Wert für β berechnet, so daß die aus den Messungen mittels (96) berechneten Werte $\lambda_k(\beta)$ um einen Mittelwert mit möglichst geringster Abweichung streuen.

Der Verlauf der Funktion $\varphi(\beta)$ ist in **Abb. 6** dargestellt. Das Minimum liegt bei $\beta = 25.79$ und für den Mittelwert erhält man $\lambda = 0.0502$. Für dieses β ergibt sich 0.00859 als minimaler Wert von $\varphi(\beta)$. Die Ergebnisse für verschiedene β sind in **Abb. 6** grafisch aufgeführt.

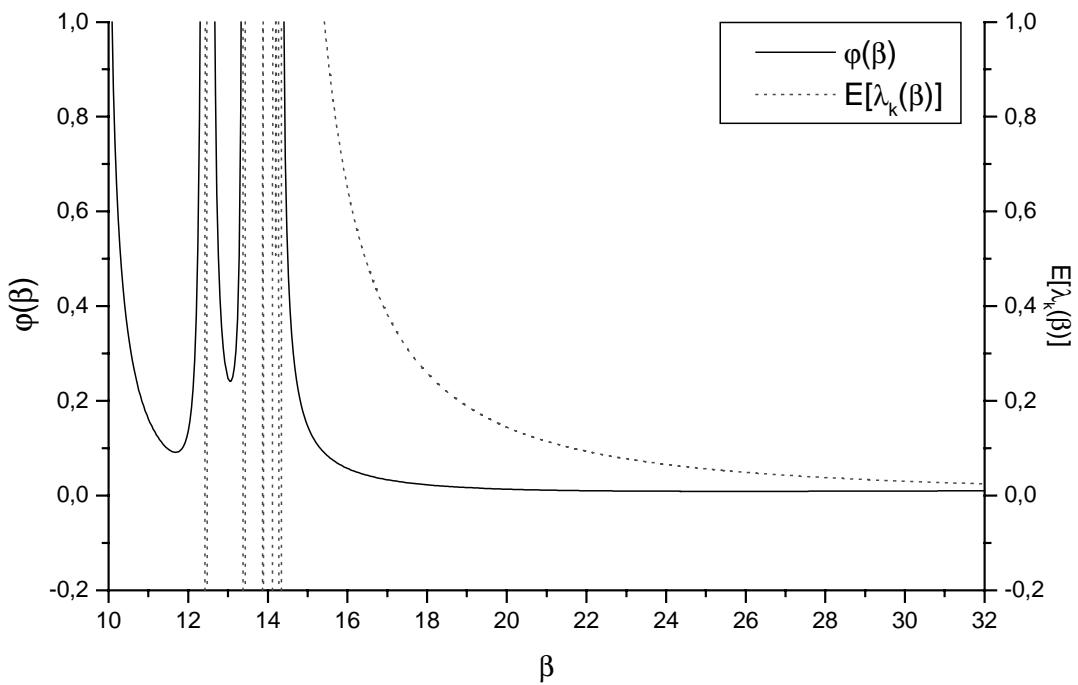


Abb. 6 Abhängigkeit von $\varphi(\beta)$ und dem Erwartungswert der $\lambda_k(\beta)$ von β

Damit ergib sich für (94):

$$f(c_{OH}) = c_{OH} \cdot (\ln c_{OH} + 25.79)^2 \quad (\text{und } \lambda = 0.05) \quad (97)$$

Mit $c_{OH} = 10^{pH-14} \cdot 17007$ erhält man:

$$\lambda \cdot f(c_{OH}) = 0.05 \cdot c_{OH} \cdot (\ln 10^{pH-14} \cdot 17007 + 25.79)^2 \quad (98)$$

Da (98) die Konstante λ bereits enthält, stimmt die rechte Seite mit dem Parameter $\alpha_{pH} = \lambda \cdot f(c_{OH})$ aus dem Modellgesetz (48) überein.

3.9 Vergleich der Reaktionsgesetze aus 3.7 und 3.8

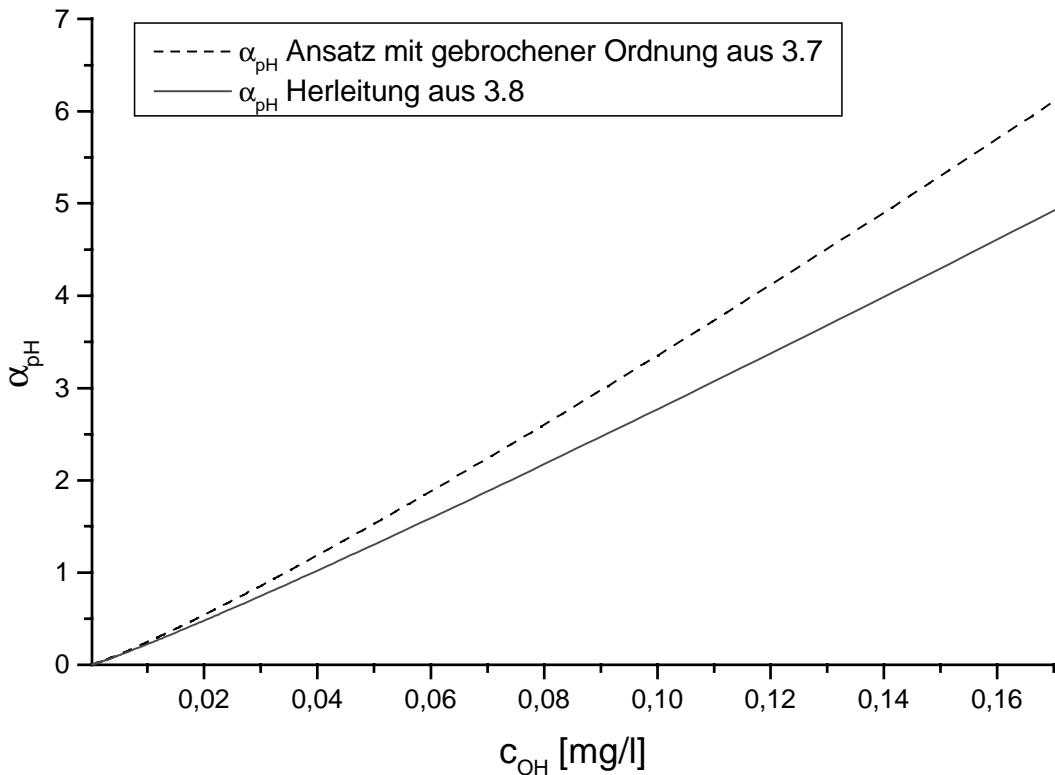


Abb. 7 Vergleich der α_{pH} aus 3.8 und 3.9
(der c_{OH} -Bereich entspricht einem pH-Bereich von 6 bis 9)

Es hat sich herausgestellt, daß für das einfachste Reaktionsgesetz $f(c_{OH}) = c_{OH}$ kein konstantes λ auftritt. Vielmehr hängt λ wachsend von der Hydroxidkonzentration ab, d.h. $\alpha_{pH} = \lambda \cdot f(c_{OH})$ wächst stärker als linear. Ein realistisches Reaktionsgesetz muß also ein solches superlineares Wachstum aufweisen.

Abb. 7 zeigt die Funktion $\alpha_{pH} = \lambda \cdot f(c_{OH})$, die sich aus dem Ansatz mit gebrochener Reaktionsordnung bzw. der Berechnung aus (3.8) ergeben hatten. Beide zeigen ein mehr als lineares Wachstum, erfüllen also die oben begründete Bedingung.

Tabelle 2: berechnete Werte für λ_{linear} , $\lambda_{\text{gebrochen}}$ und $\lambda_{\text{nichtlinear}}$

pH ⁰ _{berechnet}	λ_{linear}	$\lambda_{\text{gebrochen}}$	$\lambda_{\text{nichtlinear}}$
8.08	12.84	39.2293	4.3878E-02
8.04	14.23	47.1283	5.2676E-02
7.89	13.90	47.7021	5.3244E-02
7.62	13.96	49.5979	5.5177E-02
7.14	13.46	51.5860	5.7179E-02
6.59	10.67	43.6812	4.8220E-02
6.27	10.97	45.8859	5.0470E-02
5.95	9.44	41.7811	4.6024E-02
7.84	14.25	49.1336	5.4800E-02
7.60	12.61	45.0777	5.0148E-02
6.80	11.33	45.1031	4.9838E-02
6.25	9.50	40.8307	4.5046E-02
6.02	10.08	44.8836	4.9552E-02
5.78	9.64	44.6305	4.9357E-02
7.57	12.72	46.6226	5.1937E-02
7.23	12.16	46.4807	5.1607E-02
6.53	8.13	34.3278	3.8000E-02
5.98	8.34	37.8703	4.1917E-02
5.87	10.11	46.9285	5.2024E-02
5.66	8.83	41.9486	4.6506E-02
7.37	12.29	46.4233	5.1637E-02
6.92	11.44	45.9290	5.0937E-02
6.20	9.77	43.0971	4.7693E-02
5.89	9.90	45.5087	5.0384E-02
5.78	10.20	48.2288	5.3557E-02
5.60	10.36	50.1214	5.5700E-02
7.30	12.08	46.5242	5.1778E-02
6.64	11.06	46.4305	5.1483E-02
6.03	7.94	36.0934	3.9995E-02
5.82	10.57	49.7362	5.5220E-02
5.65	10.14	48.5551	5.3904E-02
5.50	10.60	51.9429	5.7769E-02

In **Tabelle 2** sind die berechneten λ -Werte für die Reaktionsgesetze aufgeführt. Ein Vergleich der jeweiligen normierten Varianz (0.00835 für den Ansatz aus **3.7** bzw. 0.00859 für das berechnete f) zeigt, daß das Reaktionsgesetz mit gebrochener Reaktionsordnung eine geringfügig bessere Anpassung zuläßt.

Trägt man die berechneten Werte für $\lambda_{\text{nichtlinear}}$ und $\lambda_{\text{gebrochen}}$ aus **Tabelle 2** gegen den pH⁰ auf (**Abb. 8**), so ergeben sich in beiden Fällen näherungsweise konstante Werte über den gemessenen pH-Bereich (vgl. auch **Abb.4**)

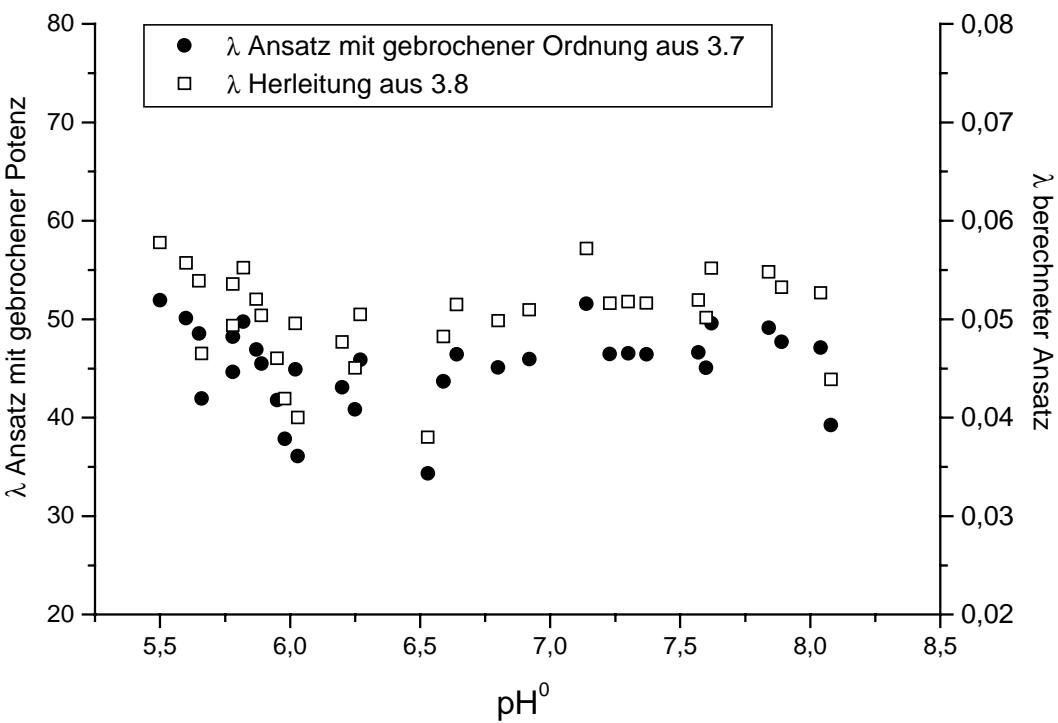


Abb. 8 Vergleich der λ aus 3.7 und 3.8 (berechnet in Tabelle 2)

3.10 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein dynamisches Modell zur Beschreibung des Phosphatabbaus durch chemische Fällung und biologische Inkorporation entwickelt. Das ursprüngliche Modell für alle beteiligten Stoffe konnte aufgrund der Annahme von schnellen chemischen Reaktionen einerseits und langsam veränderlicher, bekannter Biomasse andererseits auf eine Differentialgleichung für das Phosphat reduziert werden. Diese enthält zunächst eine unbekannte Funktion $f(c_{OH})$ und der einfachste Ansatz $f(c_{OH}) = c_{OH}$ kann die Hydroxidbildung nicht genau genug wiedergeben: es stellt sich eine Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisses λ vom pH-Wert näherungsweise von der Form $\lambda = a \cdot pH^0 - b \cdot pH^\infty$, heraus. Dennoch ergibt sich daraus, nach Bestimmung der Parameter a und b mit der Methode der kleinsten Quadrate eine brauchbare Näherung für die Elimination E (bzw. für $\ln(1 - E)$), woraus sich schließlich ein realistisches Reaktionsgesetz ermitteln lässt. Das Ergebnis $f(c_{OH})$ wurde unter der vereinfachenden Annahme hergeleitet, daß der End-pH-Wert immer bei ≈ 3.715 liegt. Da dies nur näherungsweise gilt, wurde die Struktur der Funktion f , also $f(c_{OH}) = c_{OH} \cdot (\ln c_{OH} + \beta)^2$ beibehalten, aber die Parameter λ und β durch Anpassung

neu bestimmt. Dieses berechnete Reaktionsgesetz wurde zur Verifikation des Gesetzes aus dem Standardansatz $f(c_{OH}) = c_{OH}^{1+\delta}$ verwendet. Beide zeigen einen fast übereinstimmenden Verlauf und wachsen im relevanten pH-Bereich stärker als linear. Da das Reaktionsgesetz mittels gebrochener Potenz eine geringfügig kleinere normierte Varianz der aus den Messungen berechneten λ -Werte liefert, verwenden wir für die Simulation die α_{pH} -Werte aus diesem Ansatz.

4 Anpassung und Simulation

Aufgrund der Betrachtungen in Kapitel 3 wird, basierend auf (48), folgendes Modell für die Simulation verwendet. Dabei ist α_{pH} durch (85) gegeben.

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{\dot{V}_F}{V_L} \cdot (c_p^f - c_p) - \frac{c_p}{c_p + \alpha_{pH}} \cdot \frac{\dot{V}_{Me}}{V_L} \cdot c_{Me}^f - k_2 \cdot c_B(t) \cdot \frac{c_p}{K_1 + c_p} \quad (99)$$

Mit (97) ist es möglich die unbekannte Konstante k_2 zu schätzen (Atkinson; Mavituna, 1983), da die maximale Wachstumsrate μ_{\max} näherungsweise bekannt ist:

$$k_2 \cdot c_B(t) \approx k_2 \cdot c_{B-\text{Durchschnitt}} = \mu_{\max} \Rightarrow k_2 \approx \frac{\mu_{\max}}{c_{B-\text{Durchschnitt}}} \quad (100)$$

Wiesmann (Wiesmann, 1986) gibt für die maximale Wachstumsrate μ_{\max} für chemo-heterotrophe Bakterien Werte von 0.2 h^{-1} bei 10°C bis 1.2 h^{-1} bei 60°C an, für die Anpassungen der Daten vom Klärwerk Bielefeld Sennestadt wurde ein Wert von 0.2 h^{-1} und von Bielefeld Brake aufgrund der höheren Temperatur von 0.3 h^{-1} angenommen. Für K_M wird ein Wert von 10 angenommen. Dieser Wert ist so gewählt worden, daß die MONOD-Kinetik nicht im Sättigungsbereich liegt. Der α_{pH} -Wert wird mit dem pH-Wert des Zulaufes berechnet, weil das Fällmittelsalz im Zulauf zum Belebungsbecken dosiert wird und dort sofort der Fällungsprozeß einsetzt.

Das Modell wurde an experimentelle Daten aus zwei Klärwerken angepaßt. Dabei handelt es sich um Klärwerke mit Simultanfällung, die kommunale Abwässer reinigen.

Die numerische Integration der Differentialgleichung und die Parameteranpassung erfolgte mit dem Softpacket SimuSolv, dessen Integrationsalgorithmus auf ein von C. W. Gear im Jahre 1971 entwickeltes Verfahren zurückgreift. Dieses Verfahren wurde für die spezielle SimuSolv-Umgebung zur Lösung steifer, nichtlinearer Anfangswertprobleme, wie sie in der chemischen Kinetik sehr häufig auftreten, entwickelt. Das Ziel der Anpassung ist die Maximierung der Log Likelihood Function (LLF), die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, wie exakt Modell- und Versuchsparameter übereinstimmen. Die Parameteranpassung stützt sich auf die mathematischen Iterationsverfahren nach Nelder und Mead (Nelder Mead Search) bzw. Ladson et al. (Generalized-reduced-gradient,GRG).

4.1 Klärwerk Bielefeld Sennestadt

In diesem Kapitel werden Anpassungen und Simulationen mit Daten von drei Meßzeiträumen des Klärwerkes Bielefeld Sennestadt durchgeführt. Das Klärwerk Sennestadt hat ein Beckenvolumen von $V_L = 4704 \text{ m}^3$. Das Fällmittel wird mit konstantem Volumenstrom zudosiert. Mit dem freien Parameter K_M soll ein optimales Anpassungsergebnis erzielt werden. Um das Ergebnis eventuell zu verbessern, wird in einer zweiten Anpassung noch ein weiterer Parameter freigegeben. Es soll gezeigt werden, daß eine hinreichend genaue Simulation der Konzentrationsverläufe durch Anpassung des Modells bei fest vorgebenen α_{pH} -Wert möglich ist.

4.2 Anpassung und Simulation Meßzeitraum 27.01. – 08.02.1995

V_F	9563 m^3/d
pH_{Zulauf}	7.88
c_B	5975 mg/kg
Temperatur	10.64 °C
μ_{max}	0,2 h^{-1}
k_2	3.3473E-05
α_{Zulauf}	3.3098E-01

Abb. 9 zeigt die Abwasserzulaufmenge in das Belebungsbecken. Es wurde pro Tag ein Meßwert erfaßt. Um Schwankungen im Zulauf zu kompensieren, wurden diese Werte durch ein Ausgleichspolynom interpoliert.

Abb. 10 zeigt die Phosphatfracht in und aus dem Belebungsbecken. Diese Werte sind stündlich gemessen worden.

Abb. 11 zeigt den pH-Wert im Zu- und Ablauf des Belebungsbeckens. Diese nahezu konstanten Werte wurden einmal am Tag gemessen. Für die Anpassung und Simulation ist ein Durchschnittswert verwendet worden.

Abb. 12 zeigt die Biomassenkonzentration im Belebungsbecken in Form der Trockensubstanzmasse. Dieser Wert wurde unregelmäßig gemessen. Es wurde ein Durchschnittswert errechnet.

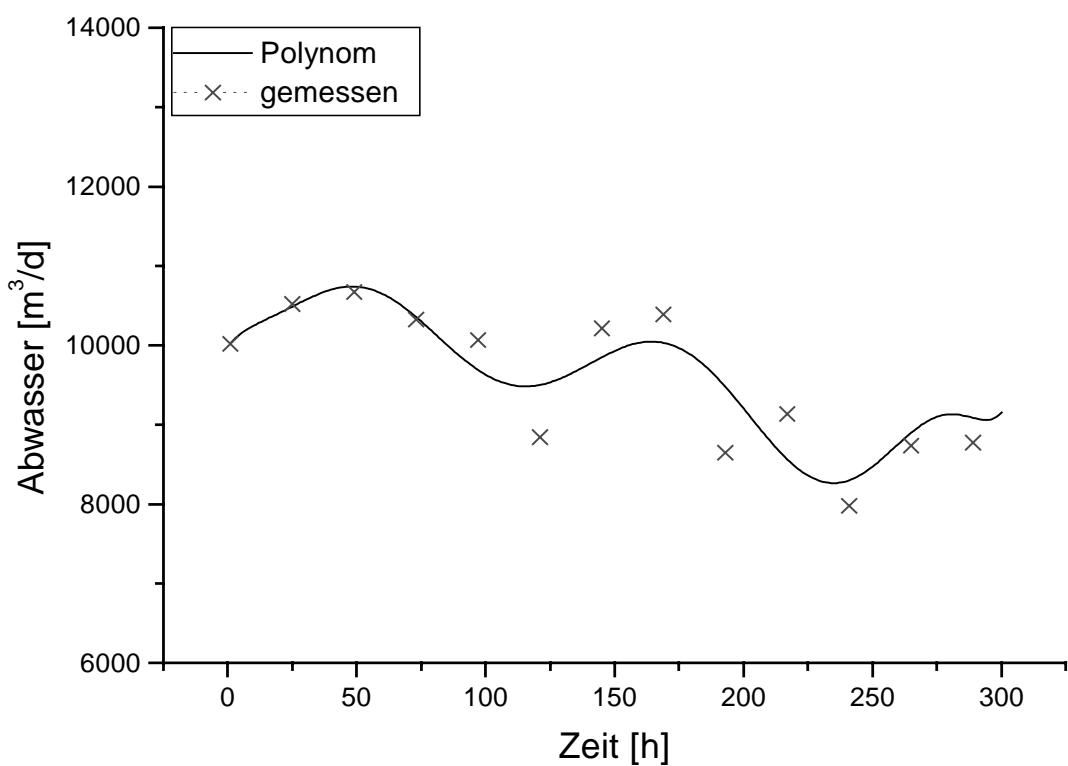


Abb. 9: Zulauf Abwasser Belebungsbecken

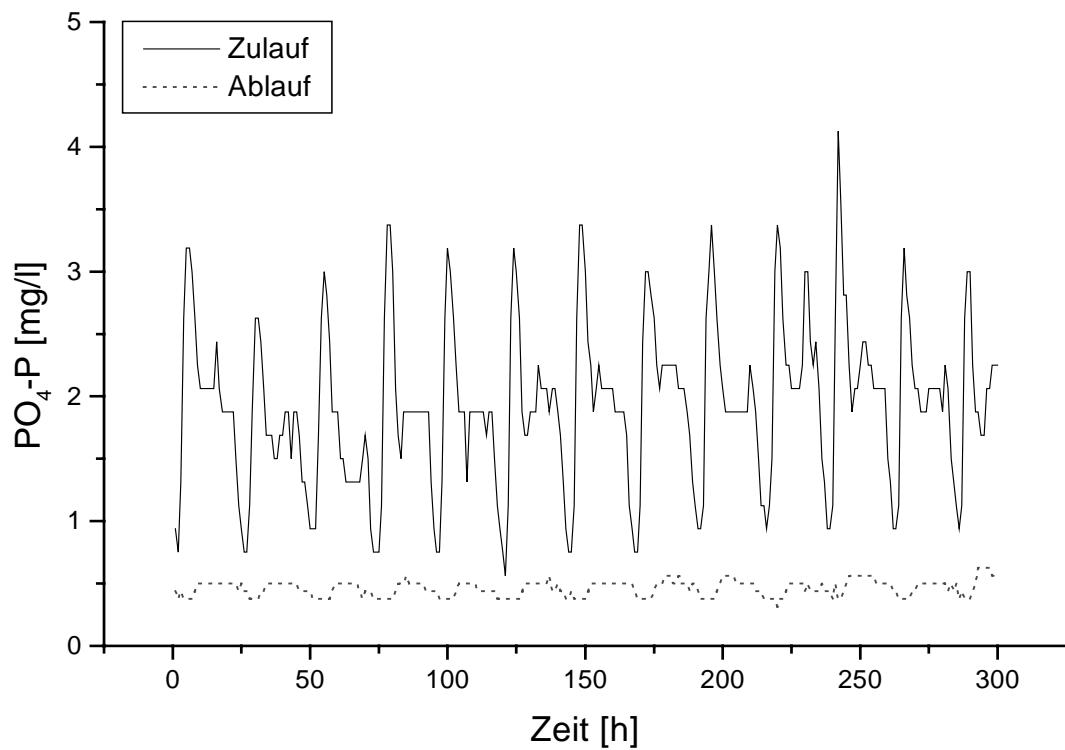


Abb. 10: Zu- und Ablauf Phosphatfracht Belebungsbecken

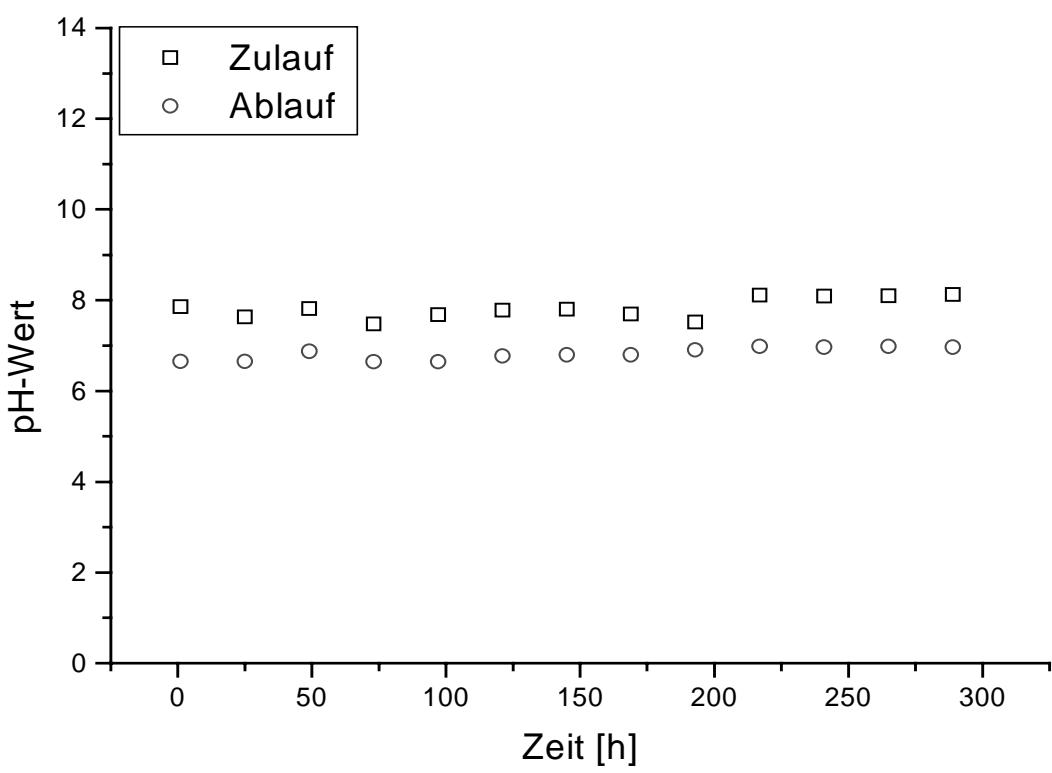


Abb. 11: pH-Wert im Zu- und Ablauf Belebungsbecken

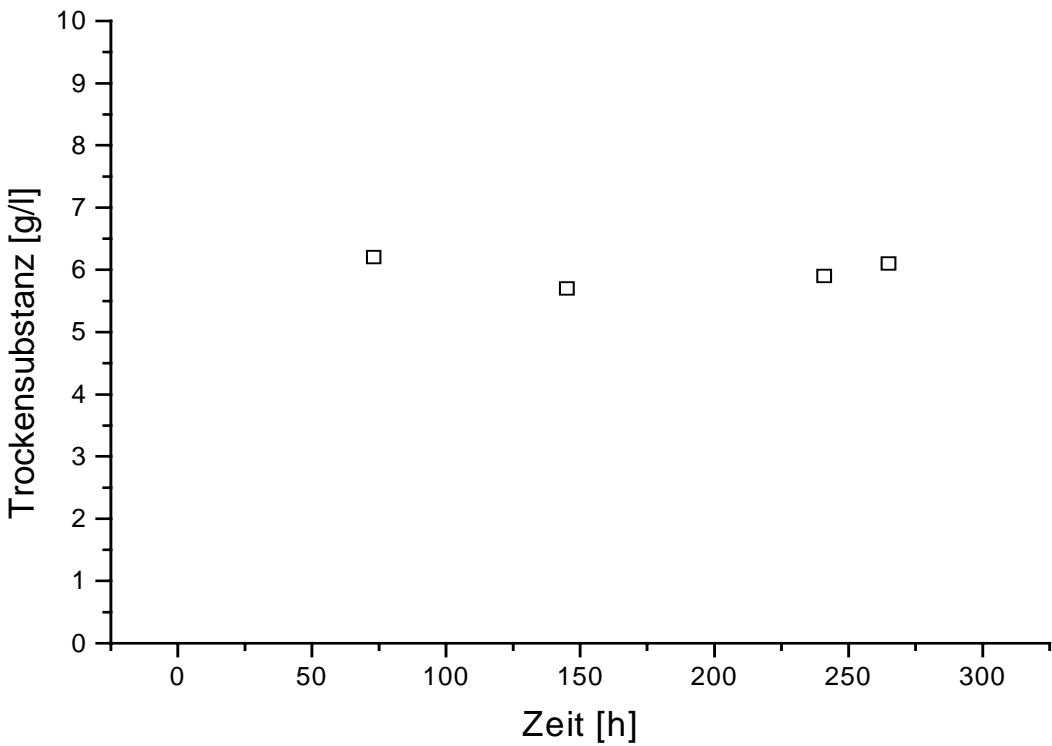


Abb.12: Trockensubstanz Belebungsbecken

Abb.13 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit dem freien Parameter K_I :

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 3.3098E-01 \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 3.3473E-05 \quad (\text{fest}) \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad K_I = 1.48\end{aligned}$$

Standardabweichung für K_M : 4.652E-02

Abb. 14 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit den freien Parametern k_2 und K_I :

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 3.3098E-01 \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 3.3473E-05 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad k_2 = 5.0561E-05 \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad K_I = 2.44\end{aligned}$$

Standardabweichung für k_2 : 8.345E-07

Standardabweichung für K_I : 5.502E-02

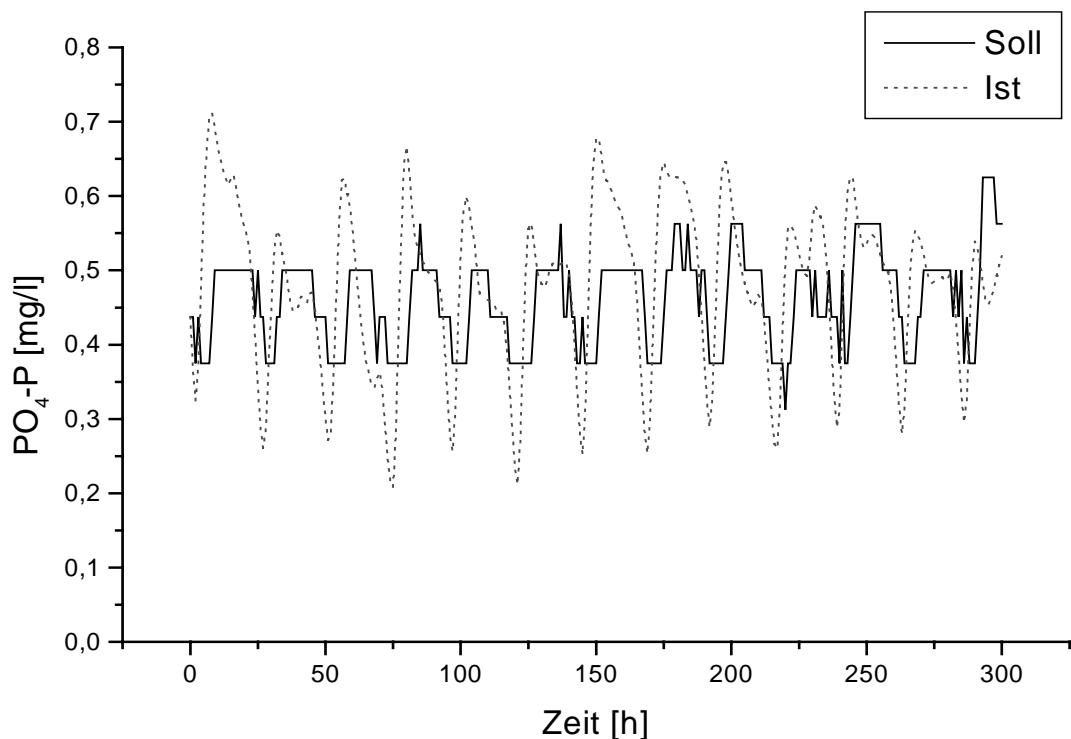


Abb. 13: 1 freier Parameter

Anpassung Daten 27.01. – 08.02.1995

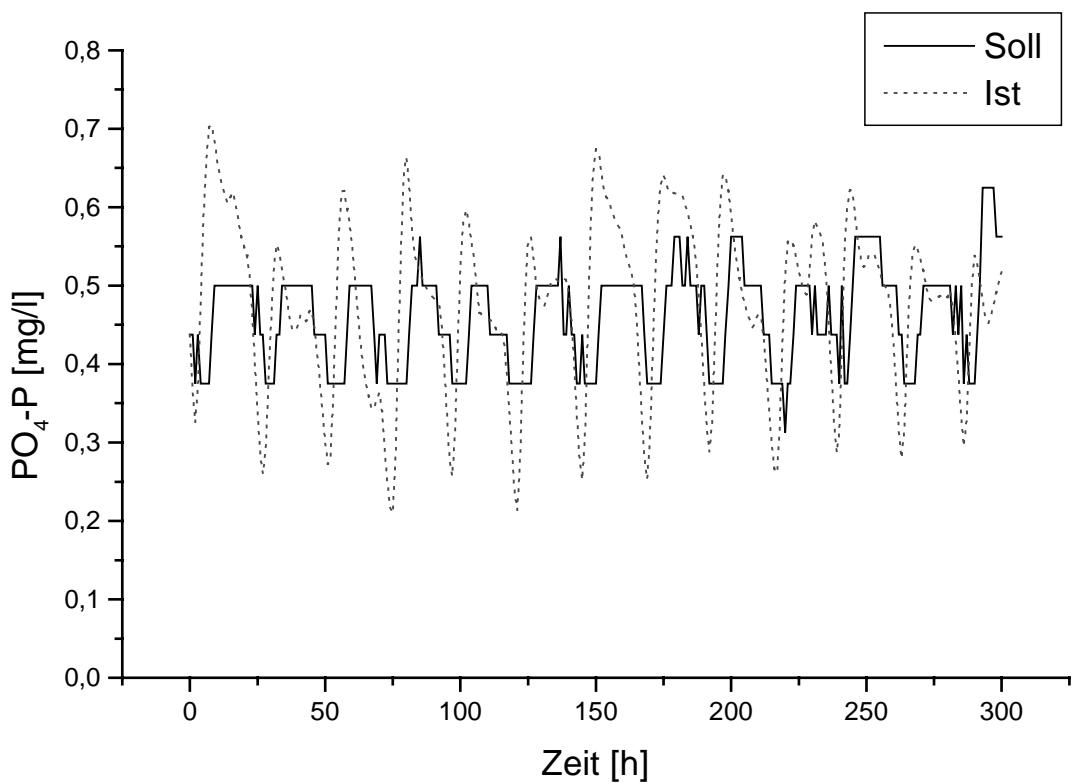


Abb. 14: 2 freie Parameter Anpassung Daten 27.01. – 08.02.1995

In beiden Anpassungen ist das Modell ist in der Lage dem zeitlichen Verlauf qualitativ zu folgen, wobei allerdings ein Überschwingen auftritt. Beide Simulationen zeigen einen nahezu identischen Kurvenverlauf.

4.3 Anpassung und Simulation Meßzeitraum 31.03. – 12.04.1995

V_F	9110 m ³ /d
pH_{Zulauf}	7.56
c_B	5554 mg/kg
Temperatur	11.41 °C
μ_{max}	0.2 h ⁻¹
k_2	3.60101E-05
α_{Zulauf}	1.4388E-01

Abb. 15 zeigt die Abwasserzulaufmenge in das Belebungsbecken. Es wurde pro Tag ein Meßwert erfaßt. Um Schwankungen im Zulauf zu kompensieren, wurden diese Werte durch ein Ausgleichspolynom interpoliert.

Abb. 16 zeigt die Phosphatfracht in und aus dem Belebungsbecken. Diese Werte sind stündlich gemessen worden.

Abb. 17 zeigt den pH-Wert im Zu- und Ablauf des Belebungsbeckens. Diese nahezu konstanten Werte wurden einmal am Tag gemessen. Für die Anpassung und Simulation ist ein Durchschnittswert verwendet worden.

Abb. 18 zeigt die Biomassenkonzentration im Belebungsbecken in Form der Trockensubstanzmasse. Dieser Wert wurde unregelmäßig gemessen. Es wurde ein Durchschnittswert errechnet.

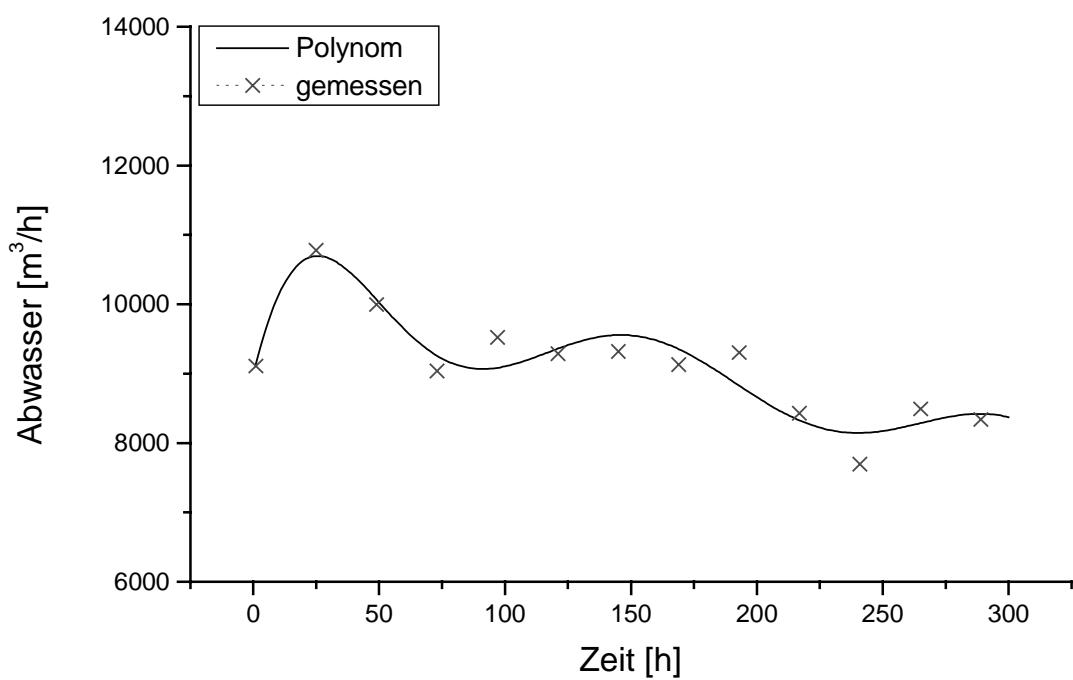


Abb. 15: Zulauf Abwasser Belebungsbecken

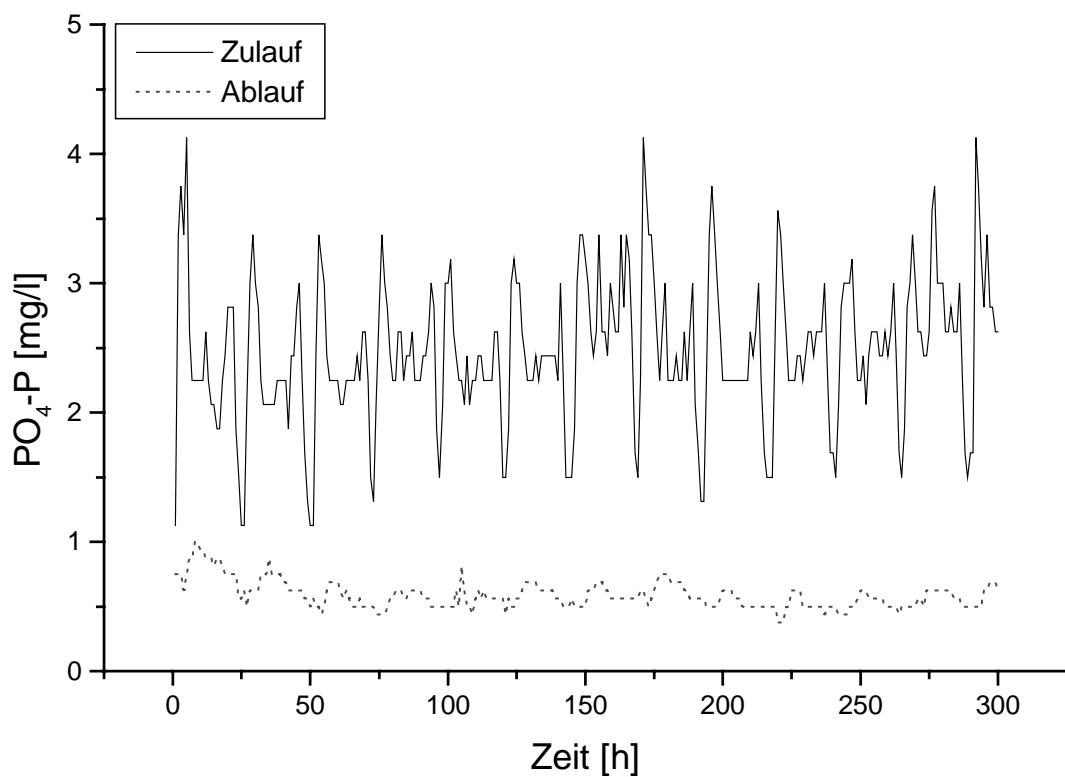


Abb. 16: Zu- und Ablauf Phosphatfracht Belebungsbecken

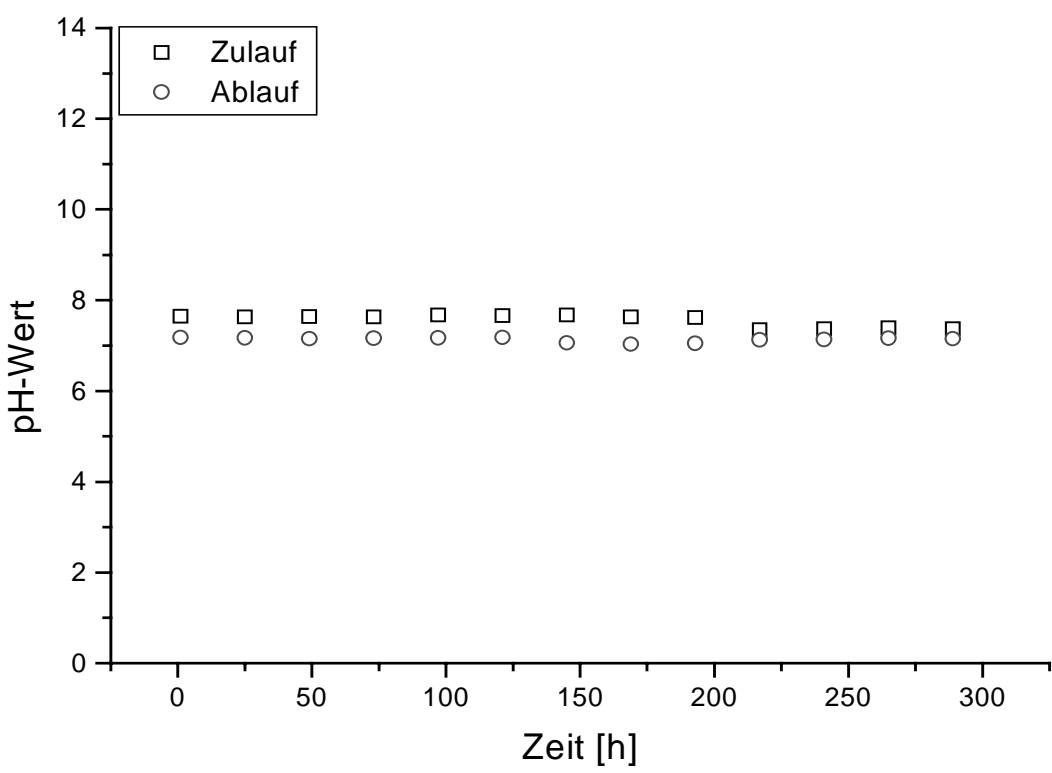


Abb. 17: pH-Wert im Zu- und Ablauf Belebungsbecken

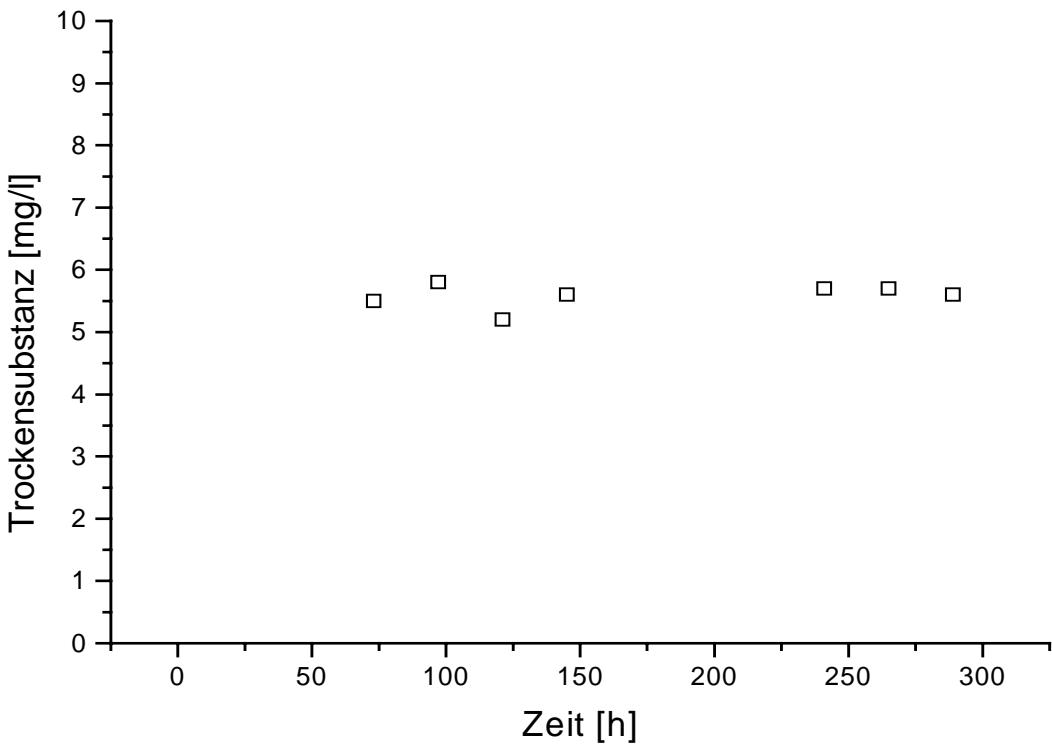


Abb. 18: Trockensubstanz Belebungsbecken

Abb. 19 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit dem freien Parameter K_I :

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 1.4388E-01 \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 3.6010E-05 \quad (\text{fest}) \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \rightarrow K_I = 1.65\end{aligned}$$

Standardabweichung für K_I : 2.088E-02

Abb. 20 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit den freien Parametern k_2 und K_I :

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 1.4388E-01 \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 3.6010E-05 \quad (\text{Startwert}) \rightarrow k_2 = 5.2747E-05 \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \rightarrow K_I = 2.69\end{aligned}$$

Standardabweichung für k_2 : 2.394E-07

Standardabweichung für K_I : 2.404E-02

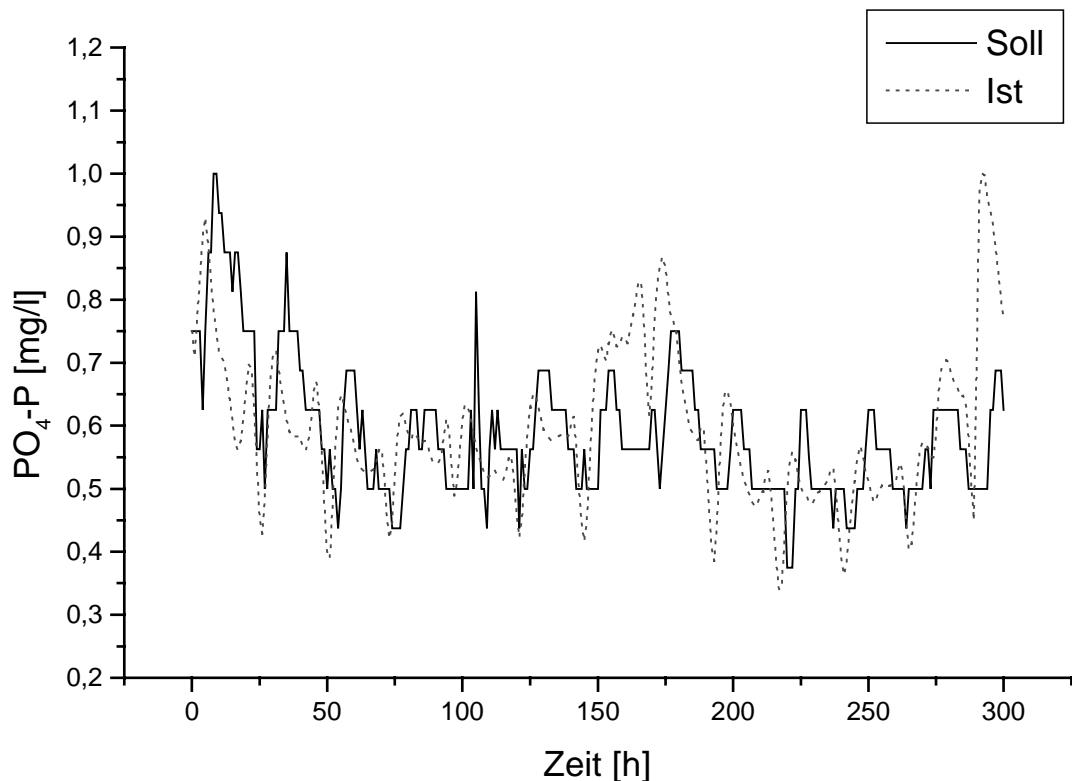


Abb. 19: 1 freier Parameter

Anpassung Daten 31.03. – 12.04.1995

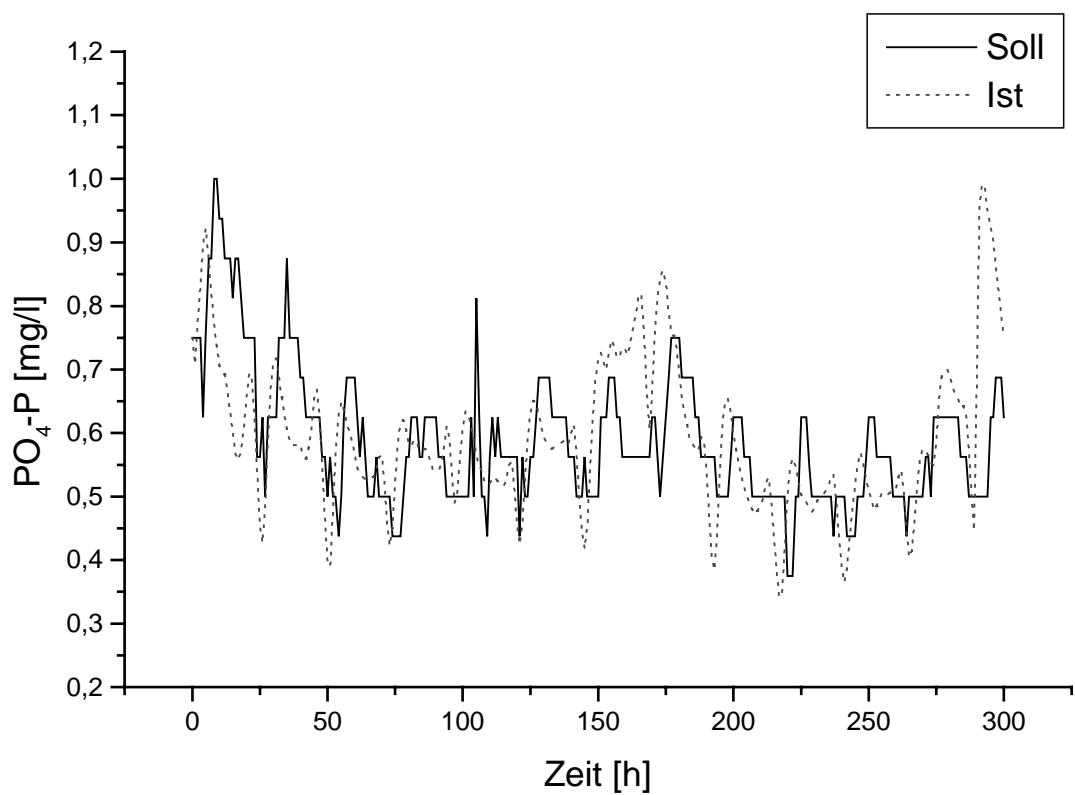


Abb. 20: 2 freie Parameter Anpassung Daten 31.03. – 12.04.1995

Der simulierte Konzentrationsverlauf eilt dem gemessenen Verlauf etwas voran und weist zum Teil Unter- bzw. Überschwingen auf. Dies wird besonders im letzten Teil des betrachteten Zeitintervalls deutlich.

4.4 Anpassung und Simulation Meßzeitraum 19.02. – 02.03.1996

V_F	6475 m ³ /d
pH_{Zulauf}	7.62
c_B	6700 mg/kg
Temperatur	9.30 °C
μ_{max}	0.2 h ⁻¹
k_2	2.9851E-05
α_{Zulauf}	1.6821E-01
$\alpha_{Zulauf pH +0.05}$	1.9159E-01
$\alpha_{Zulauf pH +0.1}$	2.1823E-01

Abb. 21 zeigt die Abwasserzulaufmenge in das Belebungsbecken. Es wurde pro Tag ein Meßwert erfaßt. Um Schwankungen im Zulauf zu kompensieren, wurden diese Werte durch ein Ausgleichspolynom interpoliert.

Abb. 22 zeigt die Phosphatfracht in und aus dem Belebungsbecken. Diese Werte sind stündlich gemessen worden.

Abb. 23 zeigt den pH-Wert im Zu- und Ablauf des Belebungsbeckens. Diese nahezu konstanten Werte wurden einmal am Tag gemessen. Für die Anpassung und Simulation ist ein Durchschnittswert verwendet worden.

Abb. 24 zeigt die Biomassenkonzentration im Belebungsbecken in Form der Trockensubstanzmasse. Dieser Wert wurde unregelmäßig gemessen. Es wurde ein Durchschnittswert errechnet.

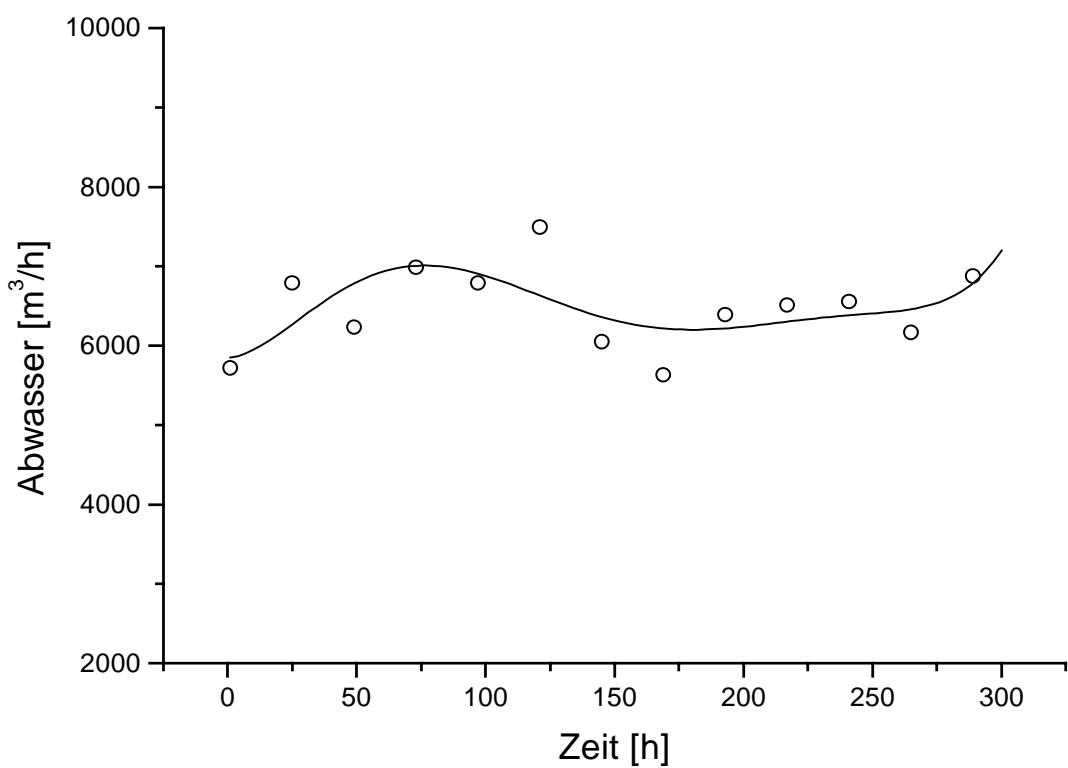


Abb. 21: Zulauf Abwasser Belebungsbecken

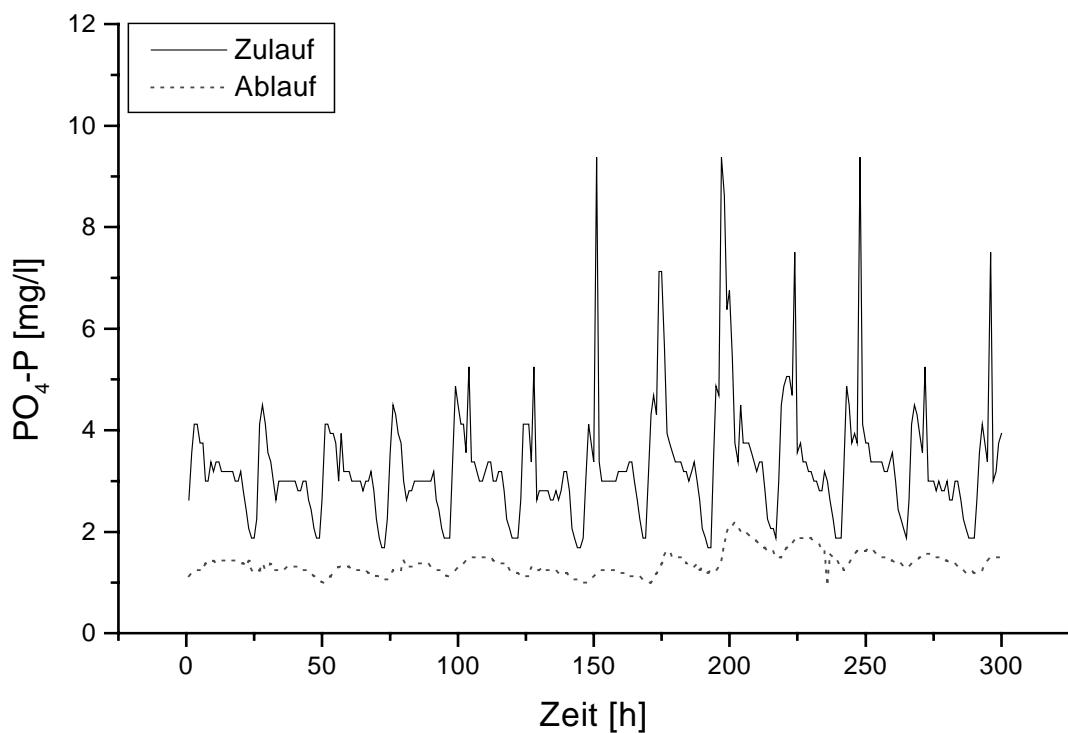


Abb. 22: Zu- und Ablauf Phosphatfracht Belebungsbecken

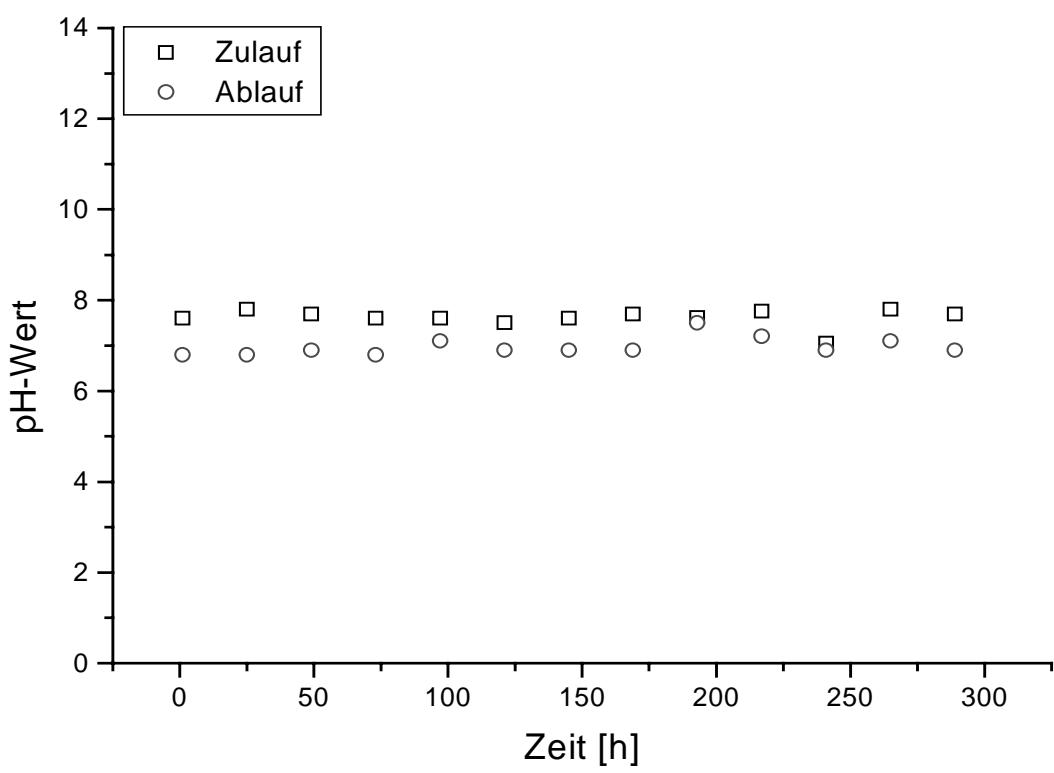


Abb. 23: pH-Wert im Zu- und Ablauf Belebungsbecken

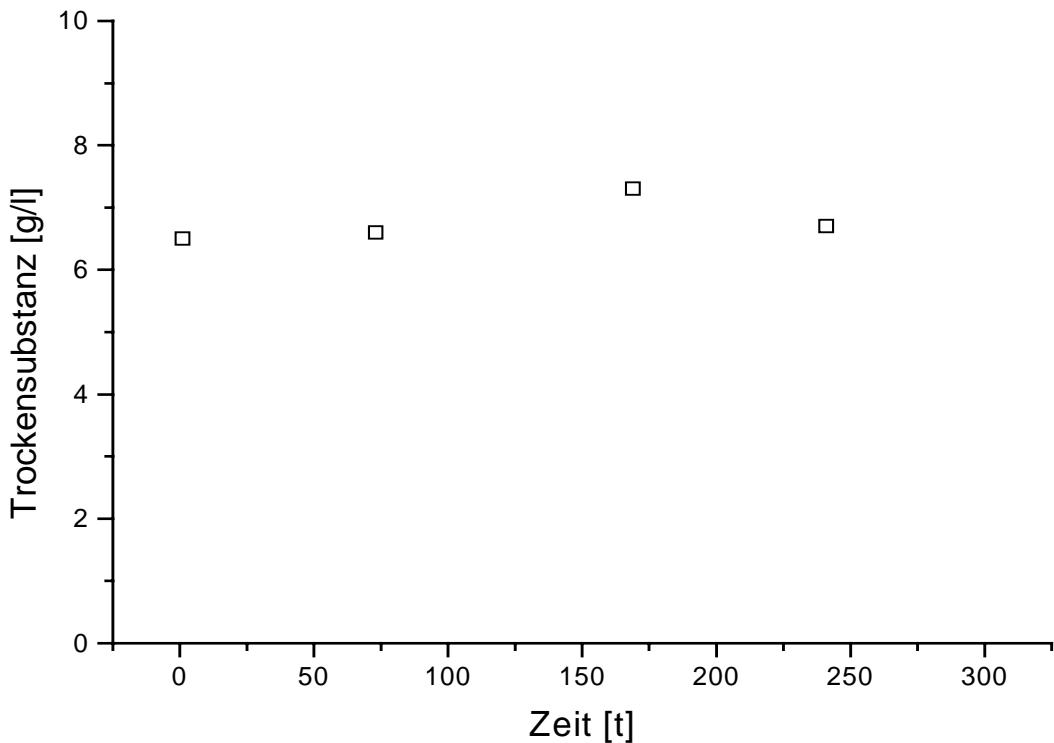


Abb.24: Trockensubstanz Belebungsbecken

Abb. 25 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit dem freien Parametern K_I :

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 1.6821\text{E-01} \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 2.9851\text{E-05} \quad (\text{fest}) \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \rightarrow K_I = 15630.50\end{aligned}$$

Standardabweichung für K_I : 5.10

Abb. 26 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit den freien Parametern k_2 und K_I :

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 1.6821\text{E-01} \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 2.9851\text{E-05} \quad (\text{Startwert}) \rightarrow k_2 = 4.9449\text{E-09} \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \rightarrow K_I = 29.52\end{aligned}$$

Standardabweichung für k_2 : 9.541E-12

Standardabweichung für K_I : 7.376E-02

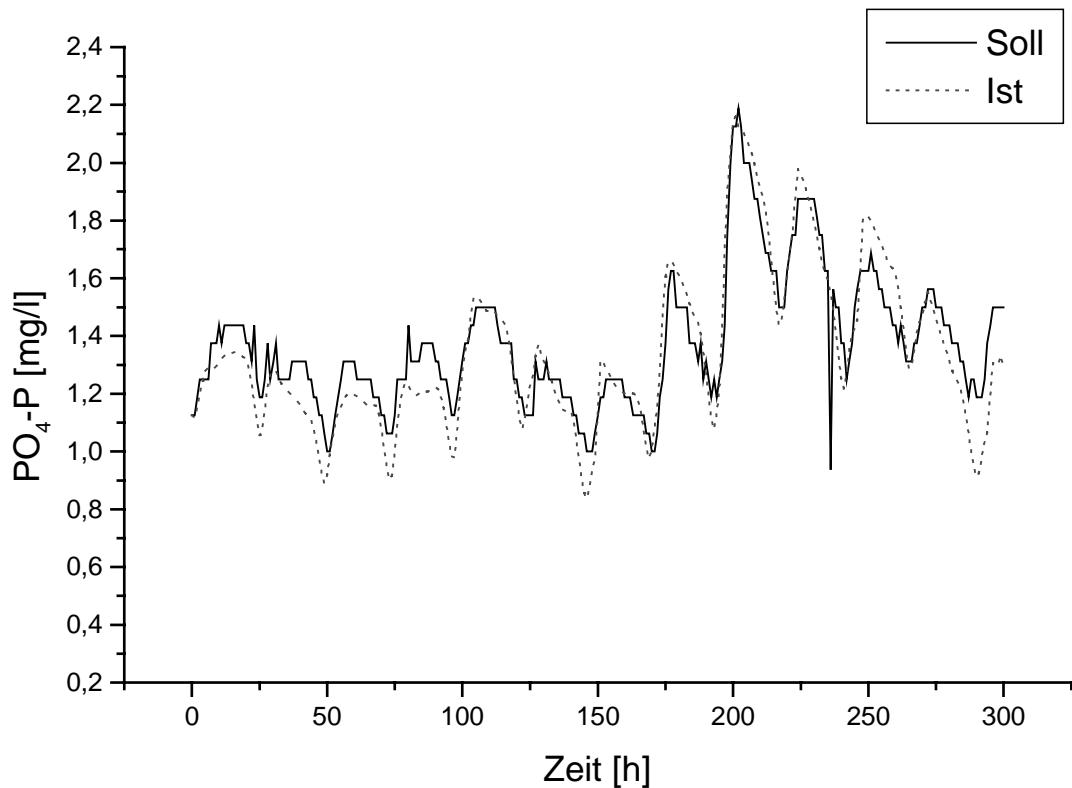


Abb. 25: 1 freier Parameter

Anpassung Daten 19.02. – 02.03.1996

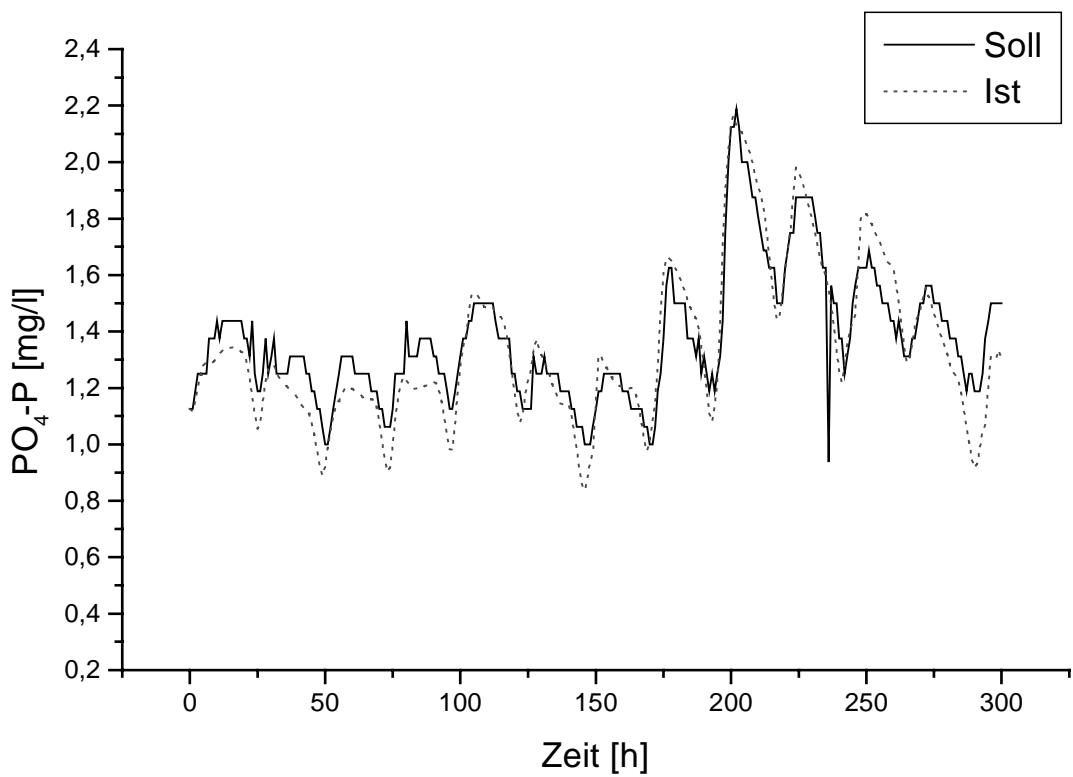


Abb. 26: 2 freie Parameter Anpassung Daten 19.02. – 02.03.1996

Durch Rührversuche mit verschiedenen Drehzahlen des Rührgerätes wurde festgestellt, daß die Drehzahl und damit die Verwirbelung des Klärwassers einen Einfluß auf die pH-Elektrode hat. Dieser Effekt wurde vom Klärwerk Bielefeld Sennestadt bestätigt. Dort hatte man ebenfalls im Labor bei vergleichenden Becherglasmessungen mit ruhendem Klärwasser einen geringeren pH-Wert gemessen als im Zufluß des Belebungsbecken. Die Schlußfolgerung aus den Ergebnissen war, daß die hier vorliegenden Klärwerks pH-Werte in Wirklichkeit wahrscheinlich höher lagen, im nachhinein konnte die genaue Erhöhung nicht mehr nachgeprüft werden.

Um den Einfluß dieses Effektes zu untersuchen, werden Anpassungen mit einem um 0.05 und 0.1 erhöhtem Anfangs-pH-Wert und damit höherem α_{pH} -Wert Simulationen durchgeführt.

Abb. 27 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit dem freien Parameter K_I mit $pH +0.05$:

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 1.9159\text{E-01} \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 2.9851\text{E-05} \quad (\text{fest}) \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad K_I = 9795.79\end{aligned}$$

Standardabweichung für K_I : 3.29

Abb. 28 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit dem freien Parameter K_I mit $pH +0.1$:

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 2.1823\text{E-01} \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 2.9851\text{E-05} \quad (\text{fest}) \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad K_I = 340.89\end{aligned}$$

Standardabweichung für K_I : 2.34

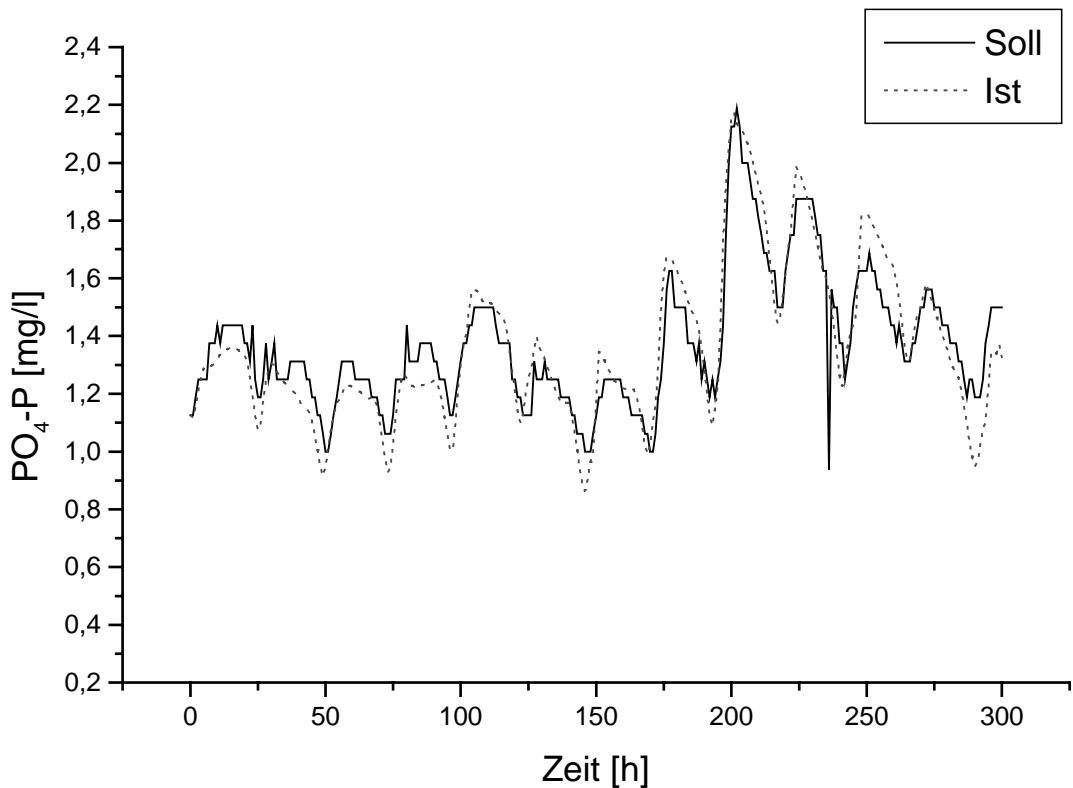


Abb. 27: 1 freier Parameter, $pH +0.05$ Anpassung Daten 19.02. – 02.03.1996

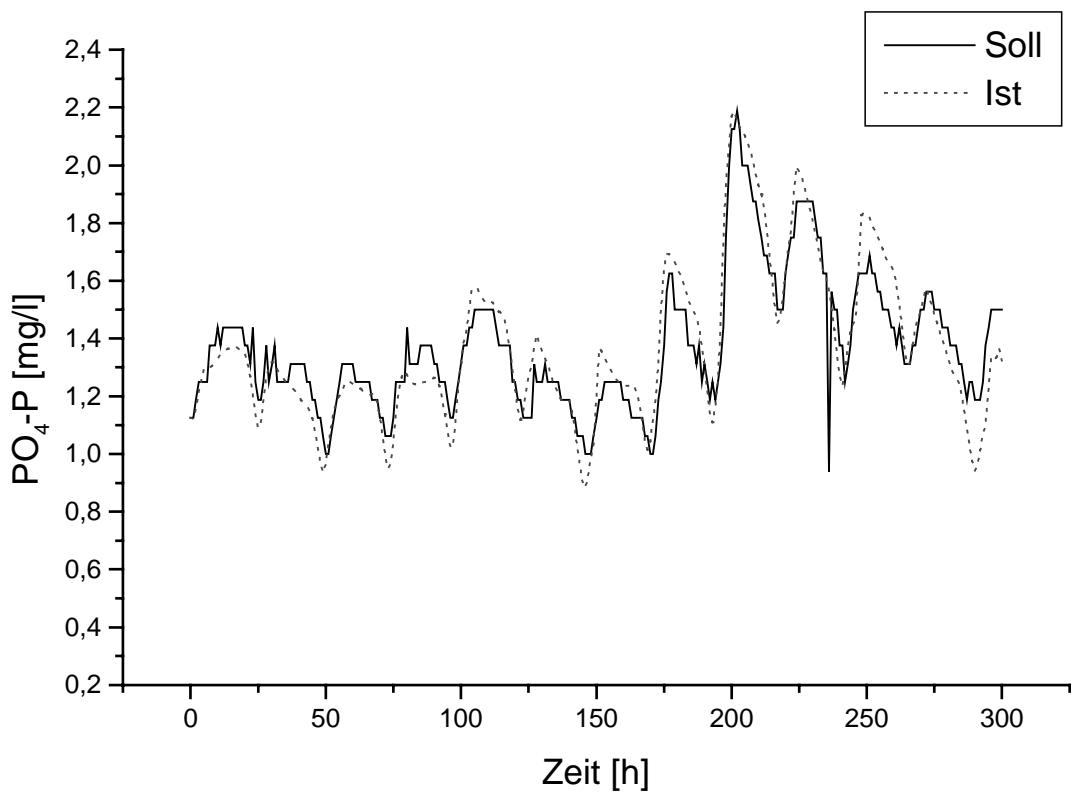


Abb. 28: *I* freier Parameter, pH +0.1 Anpassung Daten 19.02. – 02.03.1996

Eine pH-Erhöhung um +0.1 kann als realistisch angesehen werden, in einer weiteren Anpassung mit dem entsprechend angepaßten α_{pH} –Wert wird das Verhalten des Systems mit zwei freien Parametern untersucht.

Abb. 29 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit den freien Parametern k_2 und K_I mit pH +0.1:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{pH} &= 2.1823\text{E-01} && (\text{fest}) \\
 k_2 &= 2.9851\text{E-05} && (\text{Startwert}) \rightarrow k_2 = 7.1911\text{E-07} \\
 K_I &= 10.00 && (\text{Startwert}) \rightarrow K_I = 22.68
 \end{aligned}$$

Standardabweichung für k_2 : 4.773E-09

Standardabweichung für K_I : 0.113

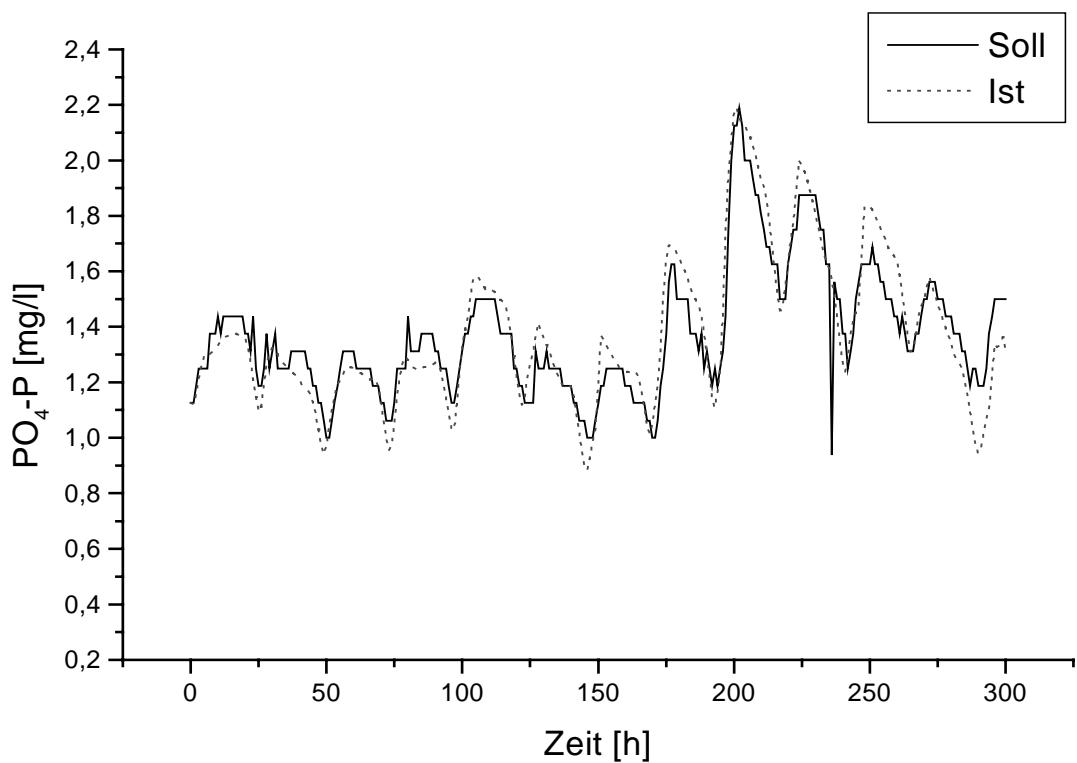


Abb. 29: 2 freie Parameter, $\alpha_{pH} +0.1$ Anpassung Daten 19.02. – 02.03.1996

Folgend wird die Sensitivität des Systems durch Änderung des Startparameters K_I untersucht.

Abb. 30 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit dem freien Parameter K_I mit $pH +0.1$:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{pH} &= 2.1823\text{E-01} \quad (\text{fest}) \\
 k_2 &= 2.9851\text{E-05} \quad (\text{fest}) \\
 K_I &= 20.00 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad K_I = 1120.72
 \end{aligned}$$

Standardabweichung für K_I : 6.58

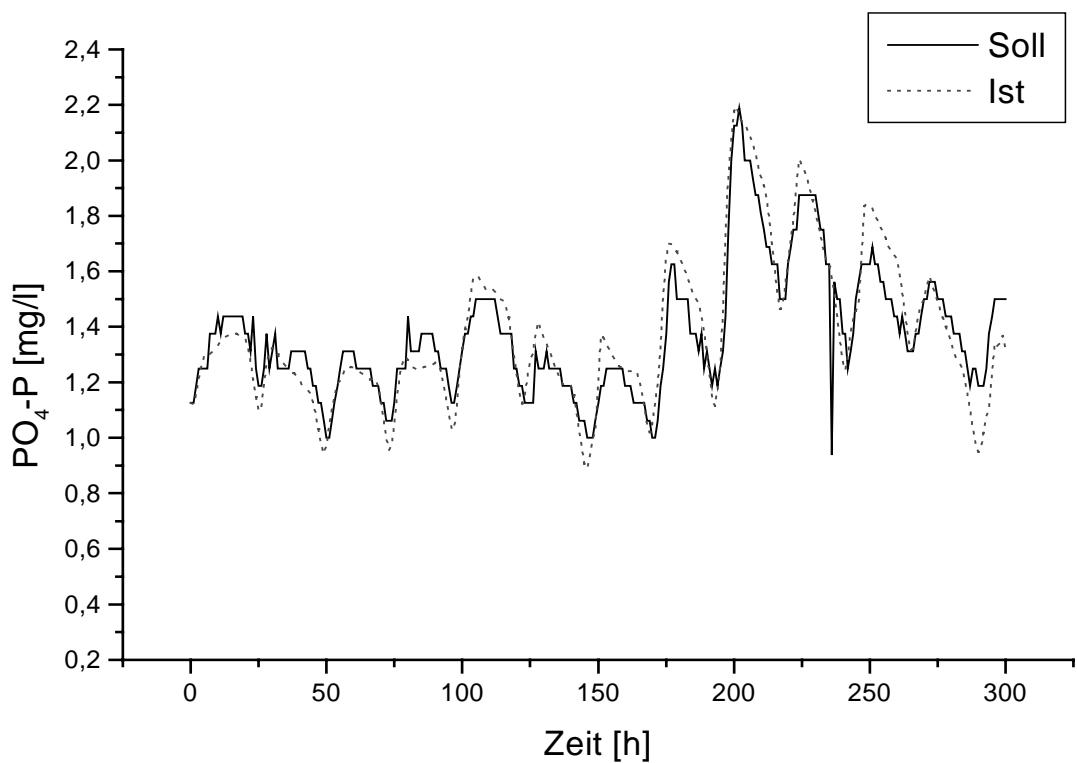


Abb. 30: I freier Parameter, pH +0.1 Anpassung Daten 19.02. – 02.03.1996

Abb. 31 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit den freien Parametern k_2 und K_I mit pH +0.1:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{pH} &= 2.1823\text{E-01} && \text{(fest)} \\
 k_2 &= 2.9851\text{E-05} && \text{(Startwert)} \rightarrow k_2 = 1.2744\text{E-06} \\
 K_I &= 20.00 && \text{(Startwert)} \rightarrow K_I = 31.83
 \end{aligned}$$

Standardabweichung für k_2 : 1.384E-09

Standardabweichung für K_I : 5.377E-02

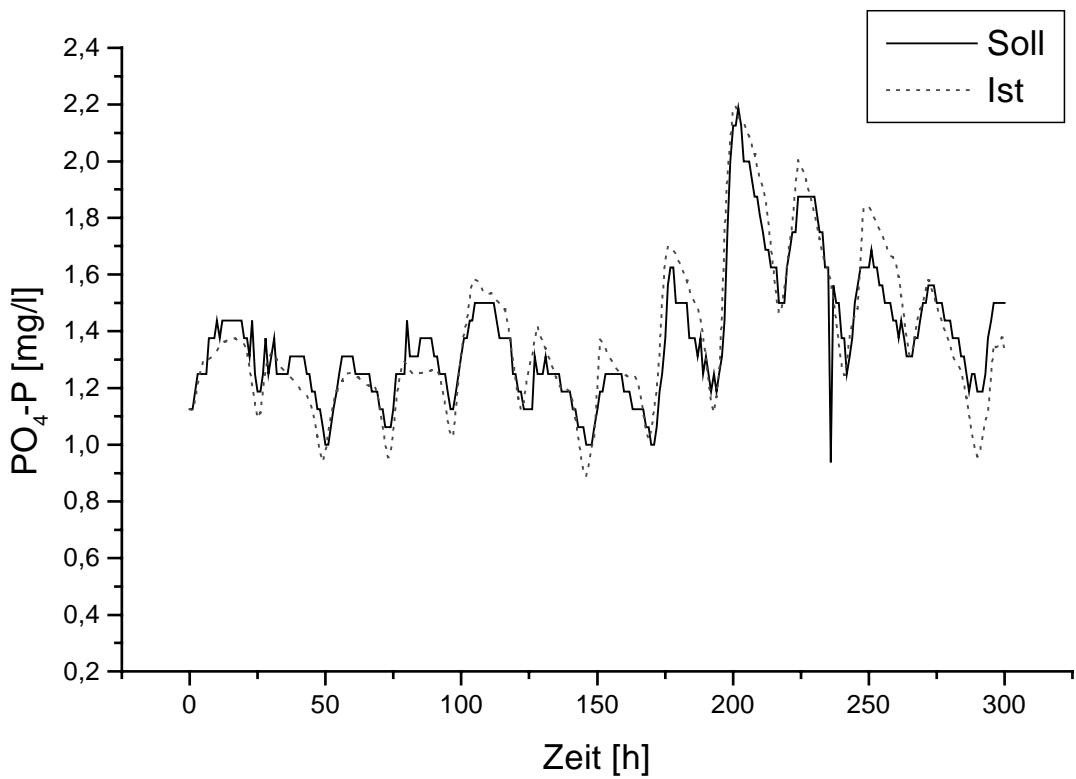


Abb. 31: 2 freie Parameter, $\alpha_{pH} +0.1$ Anpassung Daten 19.02. – 02.03.1996

Das Modell liefert für den dritten Datensatz bei allen Anpassungen die besten Ergebnisse. Mit nur einem freien Parameter ist das Modell in der Lage den Konzentrationsverlauf mit geringen Abweichungen und ohne zeitliche Verschiebung wiederzugeben. Freigabe des zweiten Anpassungsparameters und pH-Korrektur ergeben eine kontinuierliche Verbesserung der Simulationsergebnisse. Die freien Parameter ändern sich während der Anpassung umso weniger, je mehr der pH-Wert korrigiert wird. Bei pH-Korrektur um +0.1 verbleiben die Parameter in physikalisch sinnvollen Bereichen. Auch eine Erhöhung des Startwertes für K_1 bewirkt eine geringere Änderung der Anpassungsparameter. Beides zusammen führt in der zur **Abb. 31** gehörigen Anpassung zu einem hervorragenden Simulationsergebnis bei dem die durch Schätzung ermittelten Startparameter um weniger als eine Größenordnung verändert werden.

Auffallend ist, daß das Modell bei den ersten Datensätzen nicht so gute Simulationsergebnisse liefert, sich aber die Parameter nicht wesentlich ändern und daß ein weiterer freier Parameter keine deutliche Verbesserung bringt. Für den letzten Datensatz ergibt sich schon bei einem freien Parameter eine sehr gute Simulation, der freigegebene Parameter verändert sich allerdings drastisch. Durch eine realistische Anhebung des festen Parameters α_{pH} wird das Simu-

lationsergebnis weiter verbessert und die freien Parameter bleiben in physikalisch sinnvollen Bereichen. Ein positives Ergebnis der Simulationen ist daran zu sehen, daß in allen Fällen ein brauchbares Anpassungsergebnis bereits mit einem freien Parameter erzielt werden kann. Das ist deshalb wichtig, weil das Modell aus einer Differentialgleichung besteht und durch Anpassung an den Verlauf einer Konzentration auch nur ein freier Parameter sinnvoll bestimmt werden kann. Andererseits können hier sowohl k_2 als auch K_I nur geschätzt werden. Die Ergebnisse bei Freigabe beider Parameter (bei pH-Korrektur) deuten an, daß diese Schätzwerte realistisch sind.

4.5 Klärwerk Bielefeld Brake

Vom Klärwerk Bielefeld Brake sind die Daten von einem Meßzeitraum verarbeitet worden. Das Klärwerk Brake hat ein Beckenvolumen von 6000 m³. Das Fällmittel wird variabel zudosiert.

4.6 Anpassung und Simulation Klärwerk Bielefeld Brake

\dot{V}_F	23562 m ³ /d
pH_{Zulauf}	7.90
c_B	3611 mg/kg
Temperatur	18.53 °C
μ_{max}	0.3 h ⁻¹
k_2	8.3079E-05
α_{Zulauf}	3.4867E-01

Abb. 32 zeigt die Abwasserzulaufmenge in das Belebungsbecken. Diese Werte wurden alle 2 Stunden gemessen. Um Schwankungen im Zulauf zu kompensieren, wurden diese Werte durch ein Ausgleichspolynom interpoliert.

Abb. 33 zeigt die Phosphatfracht in und aus dem Belebungsbecken. Diese Werte wurden alle 2 Stunden gemessen.

Abb. 34 zeigt den Fällmittelzulauf in den Zulauf des Belebungsbeckens. Diese Werte wurden alle 2 Stunden gemessen.

Abb. 35 zeigt den pH-Wert im Zu- und Ablauf des Belebungsbeckens. Diese nahezu konstanten Werte wurden einmal am Tag gemessen. Für die Simulation und Anpassung ist ein Durchschnittswert verwendet worden.

Abb. 36 zeigt die Biomassenkonzentration im Belebungsbecken in Form der Trockensubstanzmasse. Dieser Wert wurde fast immer einmal am Tag gemessen. Es wurde ein Durchschnittswert errechnet.

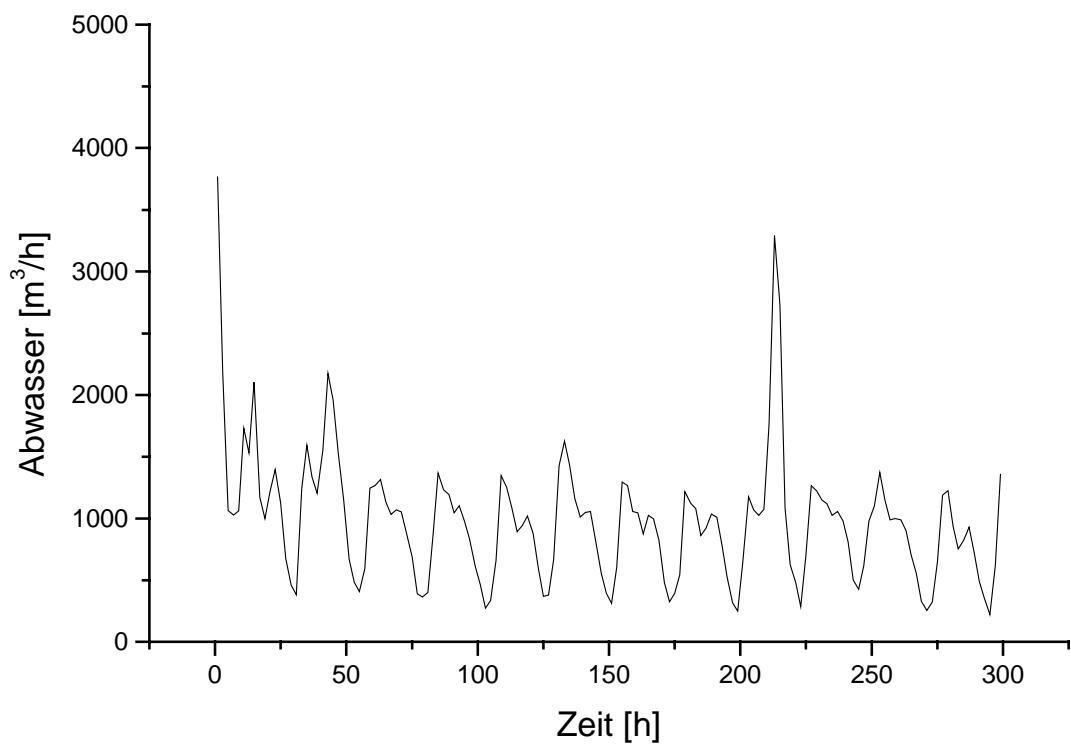


Abb. 32: Zulauf Abwasser Belebungsbecken

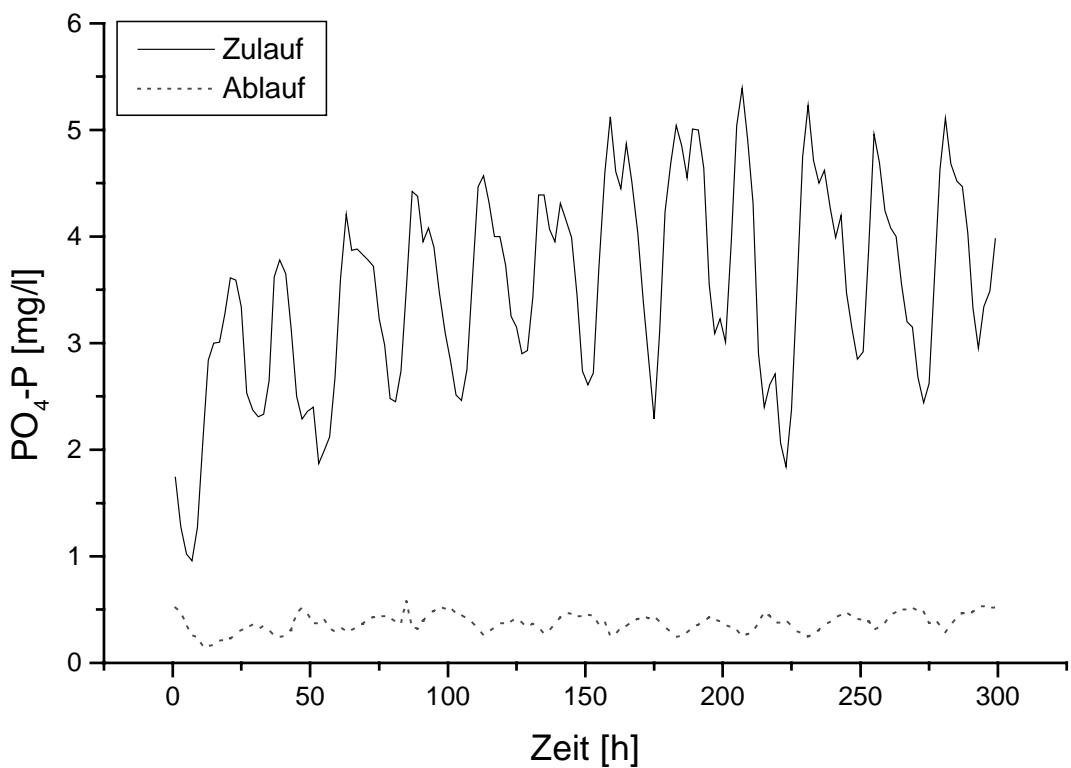


Abb. 33: Zu- und Ablauf Phosphatfracht Belebungsbecken

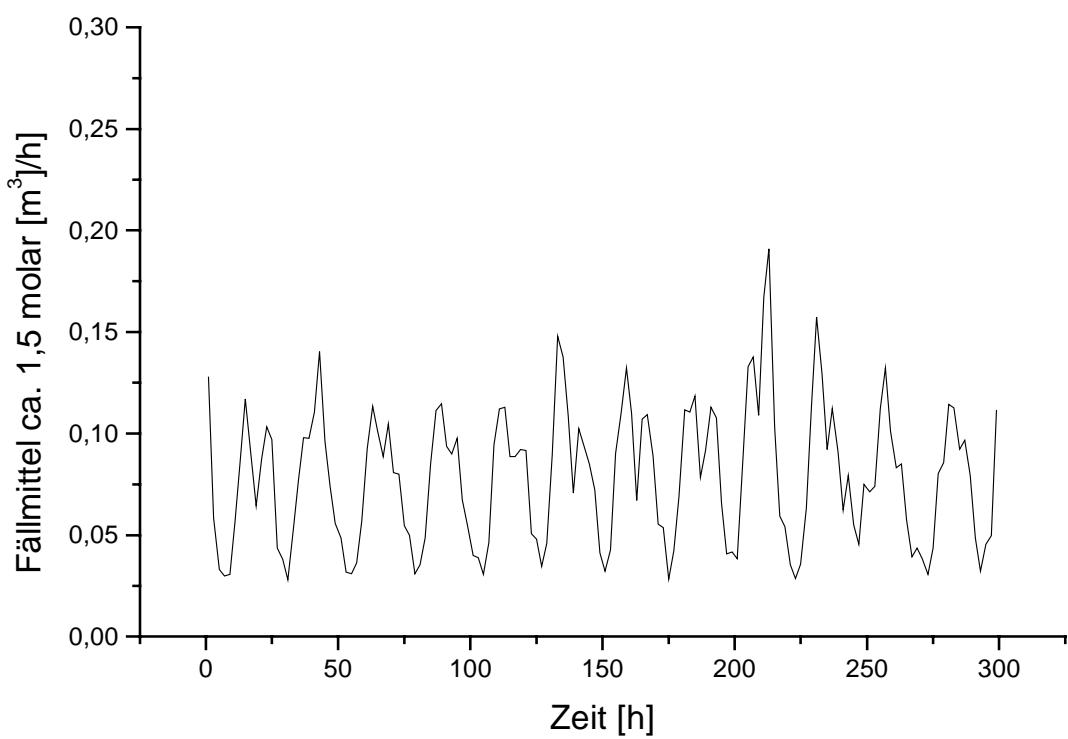


Abb. 34: Fällmittelzulauf Belebungsbecken

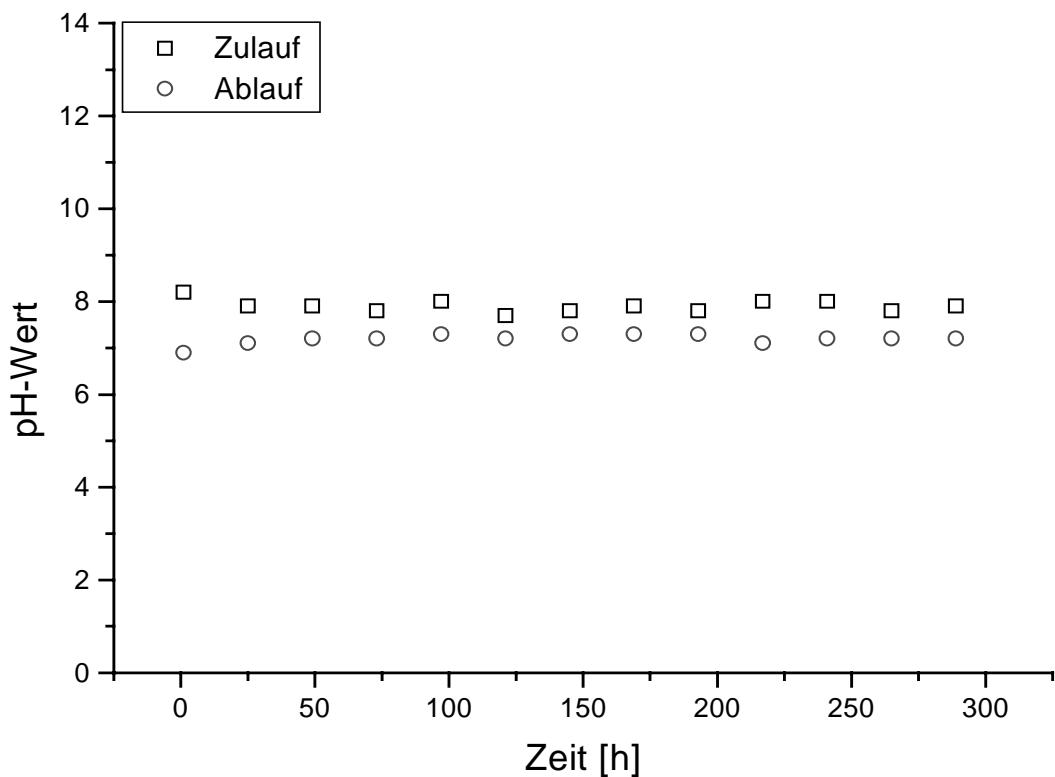


Abb. 35: pH-Wert im Zu- und Ablauf Belebungsbecken

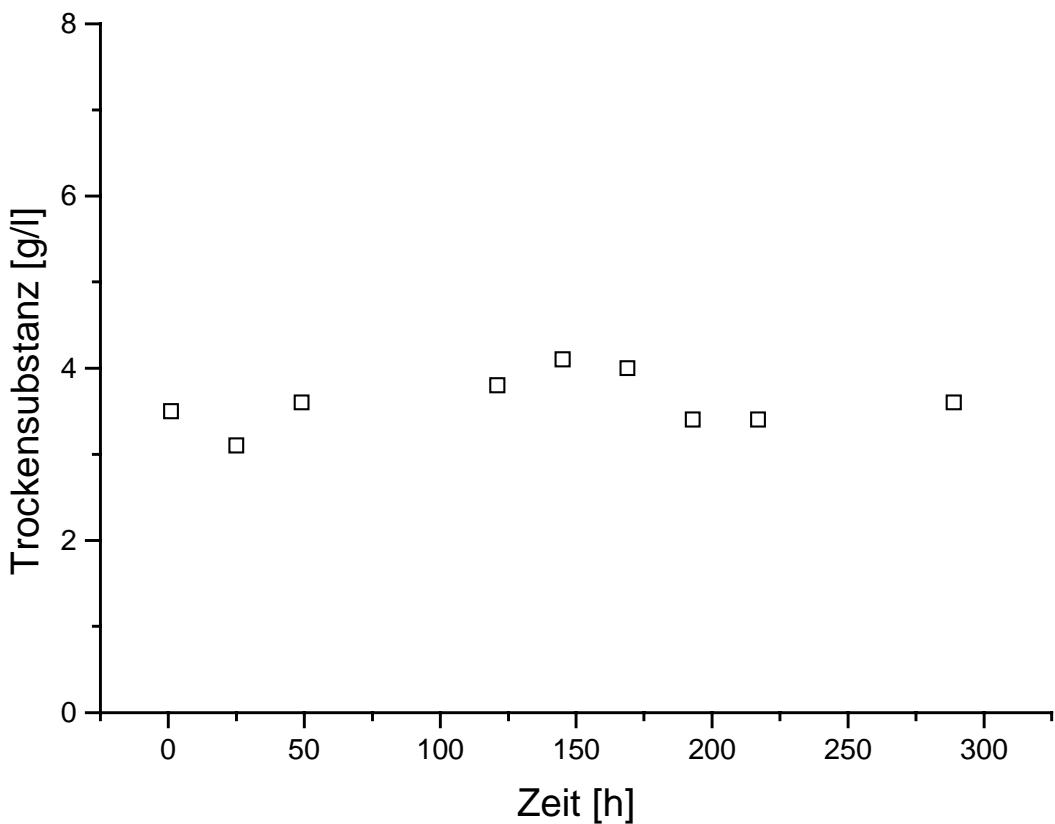


Abb. 36: *Trockensubstanz Belebungsbecken*

Wie zuvor wird zunächst mit nur einem freien Parameter K_1 angepaßt. Anschließend wird auch k_2 freigegeben. In beiden Fällen wird der berechnete Wert für α_{pH} fest gelassen.

Die **Abbildungen 37** und **38** zeigen die Simulationsergebnisse mit den Meßdaten des Klärwerkes Bielefeld Brake. Das Modell ist nicht in der Lage das Anpassungsziel zu erreichen. Nach diesen Resultaten wurden die erhaltenen Meßergebnisse nochmals mit dem Klärwerk Bielefeld Brake besprochen. Es stellte sich heraus, daß die Phosphatablaufkonzentration nicht wie vorher angenommen im Abfluß des Belebungsbeckens sondern im Zulauf des Flockenfilters, also nach dem Nachklärbecken gemessen wurde. Daraus folgt, daß die erhaltenen Ablaufwerte im Vergleich zu den für die Anpassung benötigten Daten um mehrere Stunden verschoben sind und außerdem einen veränderten Kurvenverlauf aufweisen.

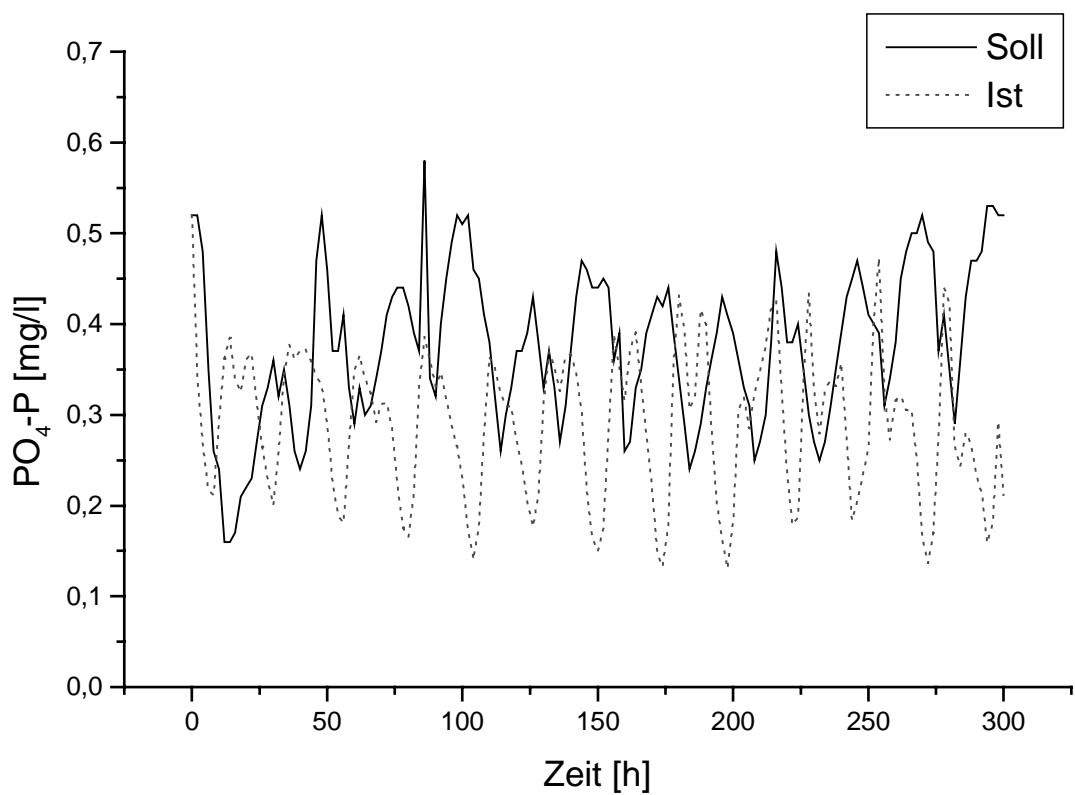


Abb. 37: 1 freier Parameter

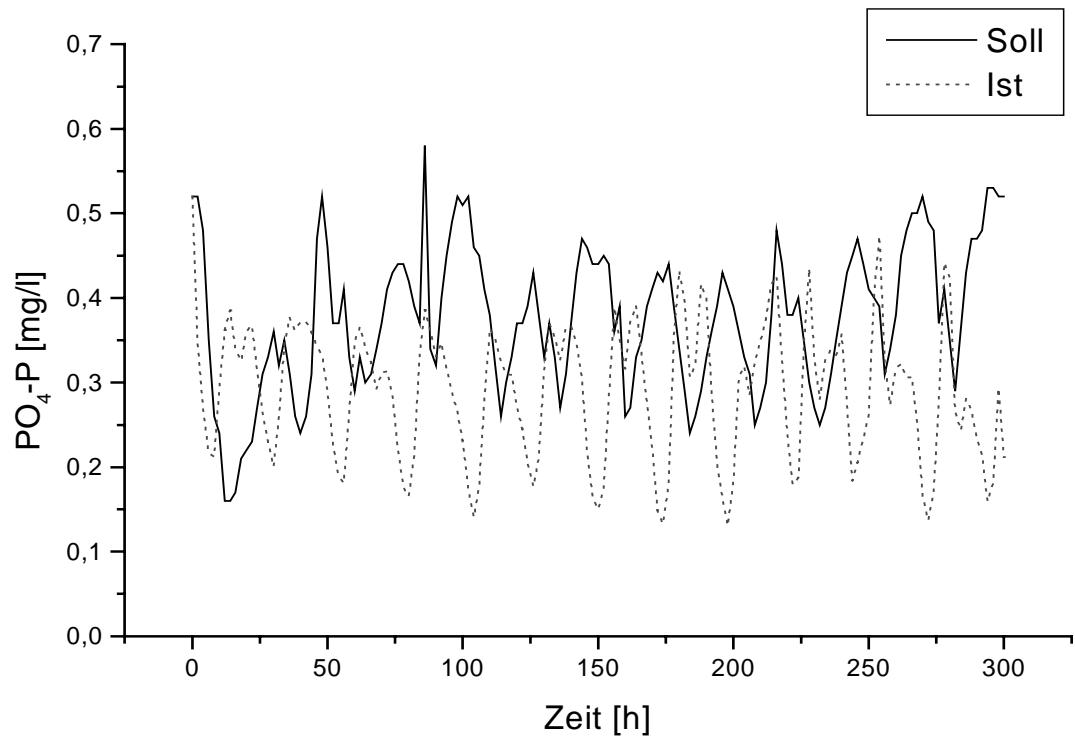


Abb. 38: 2 freie Parameter

4.7 Anpassungen und Simulation Klärwerk Bielefeld Brake mit um -14h korrigierten Ablaufwerten

Im folgenden sind die Simulationsergebnisse aufgeführt, bei denen die gemessenen Phosphatablaufwerte um 14 h nach vorne korrigiert sind.

Abb. 39 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit dem freien Parametern K_I :

$$\begin{aligned}\alpha_{pH} &= 3.4867\text{E-01} \quad (\text{fest}) \\ k_2 &= 8.3079\text{E-05} \quad (\text{fest}) \\ K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad K_I = 2.97\end{aligned}$$

Standardabweichung für K_I : 0.113

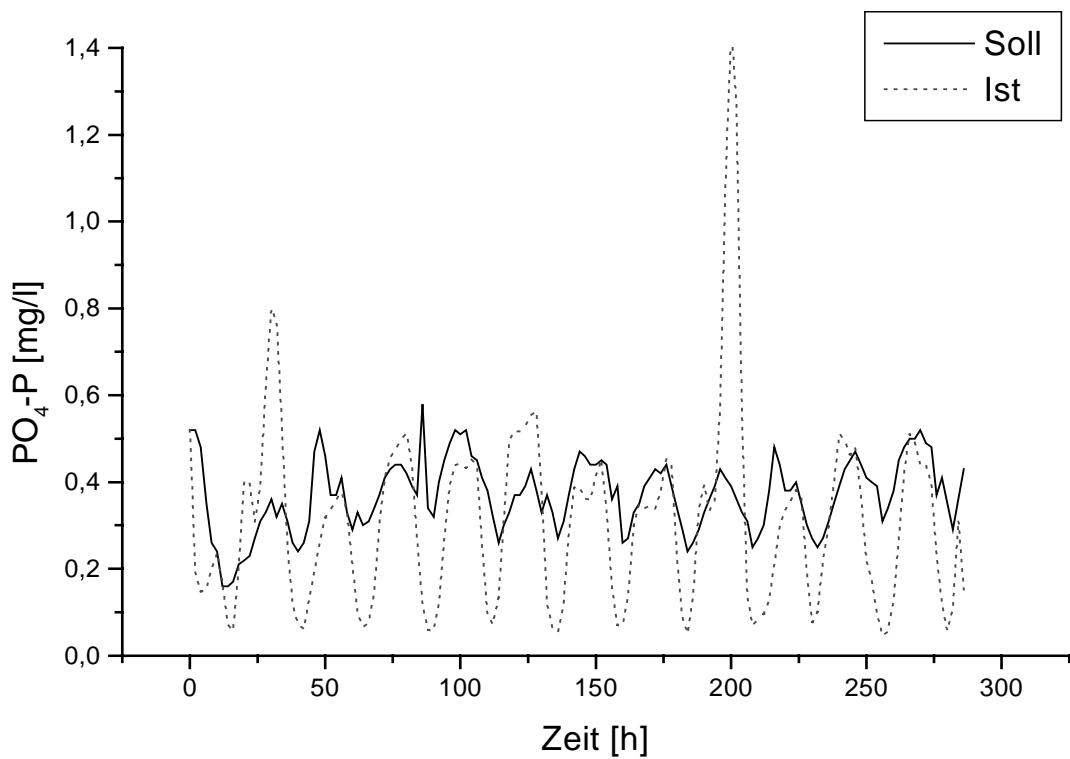


Abb. 39: 1 freier Parameter

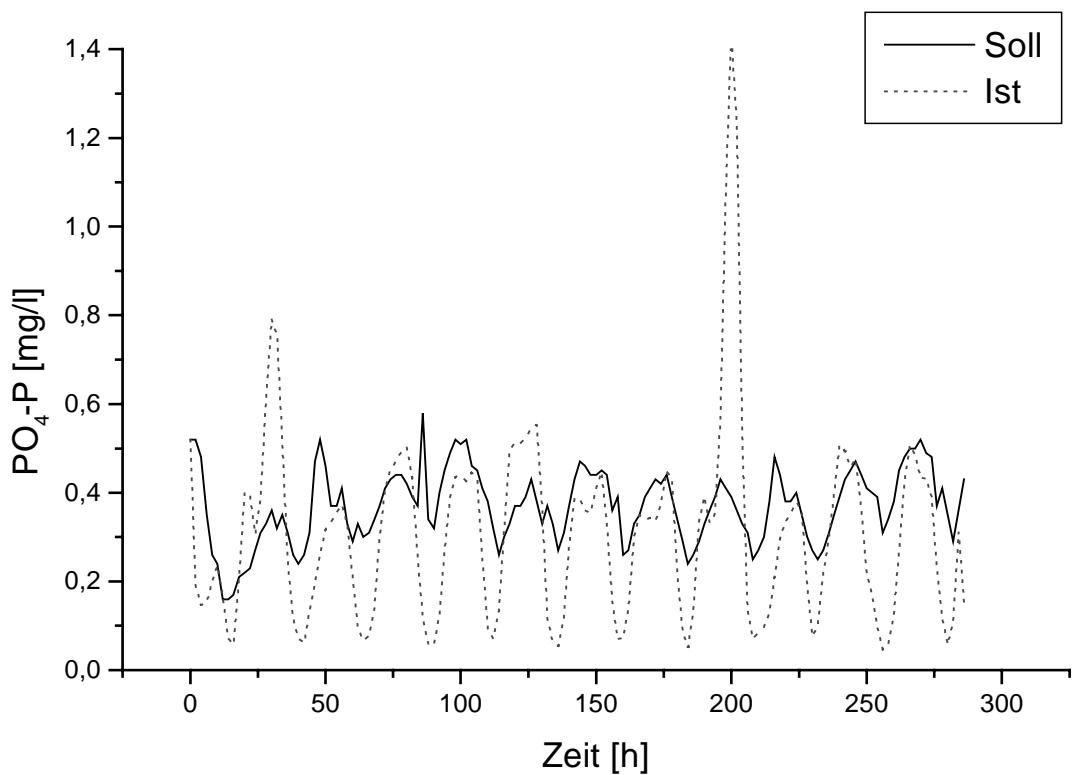


Abb. 40: 2 freie Parameter

Abb. 40 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit den freien Parametern k_2 und K_I :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{pH} &= 3.4867\text{E-}01 \quad (\text{fest}) \\
 k_2 &= 8.3079\text{E-}05 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad k_2 &= 1.8010\text{E-}04 \\
 K_I &= 10.00 \quad (\text{Startwert}) \quad \rightarrow \quad K_I &= 6.30
 \end{aligned}$$

Standardabweichung für k_2 : 1.586E-05

Standardabweichung für K_I : 0.488

Durch die zeitliche Korrektur der Datensätze wird erreicht, daß das Modell überhaupt zur Anpassung verwendet werden kann. Eine gute Anpassung wie für das Klärwerk Sennestadt ist aufgrund der zuvor bemerkten Probleme nicht zu erwarten. In einer weiteren Anpassung ist zusätzlich der Parameter α_{pH} freigegeben worden um das Ergebnis qualitativ zu verbessern.

Abb. 41 zeigt das Ergebnis der Anpassung mit den freien Parametern α_{pH} , k_2 und K_I :

$$\begin{array}{llllll} \alpha_{pH} & = & 3.4867\text{E-}01 & \text{(Startwert)} & \rightarrow & \alpha_{pH} = 5.4346\text{E+}02 \\ k_2 & = & 8.3079\text{E-}05 & \text{(Startwert)} & \rightarrow & k_2 = 1.2085\text{E-}01 \\ K_I & = & 10.00 & \text{(Startwert)} & \rightarrow & K_I = 362.48 \end{array}$$

Standardabweichung für α_{pH} : 17.8

Standardabweichung für k_2 : 4.512E-03

Standardabweichung für K_I : 11.9

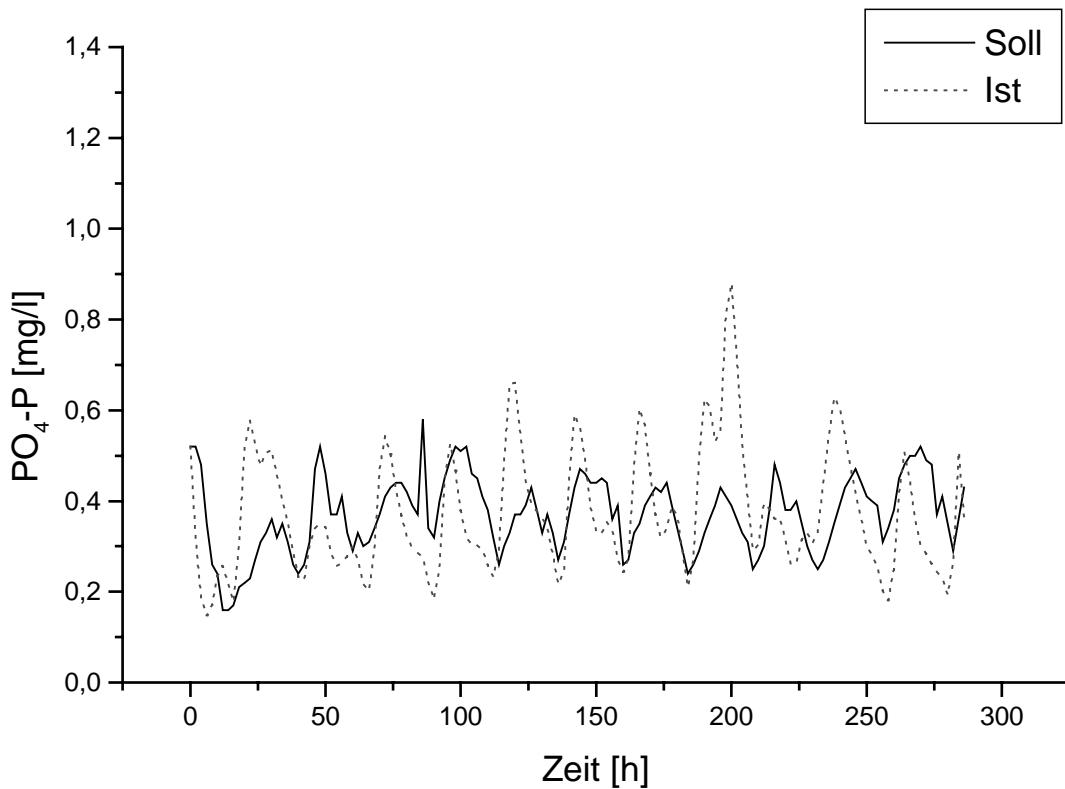


Abb. 41: 3 freie Parameter

Durch Freigabe aller Parameter wird in **Abb. 41** das qualitativ beste Ergebnis erzielt. Die Parameter verschlechtern sich allerdings während der Anpassung drastisch auf nicht physikalisch sinnvolle Werte.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es ein kinetisches Modell zur Beschreibung des Phosphatabbaus in Klärwerken mit Simultanfällung zu entwickeln. Da es nicht möglich ist, die entsprechenden kinetischen Parameter für die chemische Fällung zu bestimmen, wurde die Aufgabenstellung durch die realistische Annahme von instantanen Reaktionen mittels mathematischer Grenzübergänge gelöst. Zur Bestimmung des im Modell auftretenden chemischen Parameters wurde ein Brutto-Reaktionsgesetz für die Hydroxidbildung auf der Basis von separaten Fällungsversuchen hergeleitet. Die Anpassungen für Datensätze zweier Klärwerke zeigen, das mit diesem Modell zufriedenstellende Simulationsergebnisse zu erzielen sind.

Eine Problematik besteht in der zeitlichen Genauigkeit der verwendeten Meßergebnisse. Meßwerte die nur einmal am Tag oder weniger gemessen wurden, werden in der Regel manuell durch das Betriebspersonal aufgenommen. Da es sich aus der Sicht des Klärwerkes nur um Überwachungswerte handelt ist hier die zeitliche Genauigkeit von untergeordneter Bedeutung.

Es hat in den letzten Jahren verstärkt ein Um- und Aufrüsten der Meß- und Regeltechnik an Klärwerken eingesetzt, so daß die Datenmenge und -genauigkeit weiter steigen werden. Dies ist unbedingte Voraussetzung für einen optimalen Einsatz von Simulationsergebnissen aus kinetischen Modellen.

Das hier entwickelte Modell konnte unter den gegebenen Voraussetzungen zeigen, daß ein weitgehendes Verständnis der Simultanfällung in Klärwerken mit Hilfe von dynamischen Modellansätzen erzielt werden kann.

Diese Untersuchungen bilden somit einen wichtigen Schritt zur Verringerung bzw. Optimierung des Fällmittelbedarfs.

6 Anhang

Symbolverzeichnis

Abwasserparameter

BSB_5	[mg/l]	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen. Erfäßt nur biologisch abbaubare organische Stoffe.
CSB	[mg/l]	Chemischer Sauerstoffbedarf. Erfäßt alle chemisch oxidierbaren Stoffe.
TOC	[mg/l]	Gesamter organischer Kohlenstoff.
DOC	[mg/l]	Gelöster organischer Kohlenstoff.
$NH_4\text{-N}$	[mg/l]	Ammoniumstickstoff.
NH_4^+	[mg/l]	Gehalt an Ammoniumionen.
org. N	[mg/l]	Organisch gebundener Stickstoff.
$NO_3\text{-N}$	[mg/l]	Nitratstickstoff.
NO_3^-	[mg/l]	Gehalt an Nitrationen.
$NO_2\text{-N}$	[mg/l]	Nitritstickstoff.
NO_2^-	[mg/l]	Gehalt an Nitritionen.
P	[mg/l]	Gehalt an Phosphor.
$PO_4\text{-P}$	[mg/l]	Phosphatphosphor.
S	[mg/l]	Substratkonzentration.

Schlammparameter

SV	[ml/l]	Schlammvolumen. Volumen des abgesetzten Schlammes nach 30 Minuten Absetzzeit.
TS_{BB}	[kg/m ³]	Schlammtröckensubstanz des Belebungsbecken.
TS_{RS}	[kg/m ³]	Schlammtröckensubstanz des Rücklaufschlammes.
ISV	[mg/g]	Schlammindex. ISV = SV / TS_{BB}

Biologische Parameter

μ	[d ⁻¹]	Wachstumsrate.
μ_{max}	[d ⁻¹]	Maximale Wachstumsrate.
μ_{tot}	[d ⁻¹]	Sterberate Biomasse
γ	[-]	Austrag Biomasse
v	[mg/(mg d)]	Abbaugeschwindigkeit, mg Substrat pro mg Bakterien pro Tag.
v_{max}	[mg/(mg d)]	Maximale Abbaugeschwindigkeit.
K_M, K_I, K_2	[mg/l]	Monodkonstante, Substratkonzentration, bei der $v = v_{max} / 2$.
K_S	[mg/l]	Substratkonzentration, bei der $\mu = \mu_{max} / 2$.

Chemische Parameter

c_B	[mg/l]	Biomassenkonzentration
c_{OH}^f	[mg/l]	Zulaufkonzentration Hydroxid
c_C^f	[mg/l]	Zulaufkonzentration Kohlenstoff
c_{Me}^f	[mg/l]	Zulaufkonzentration Fällmittel
c_P^f	[mg/l]	Zulaufkonzentration Phosphat
c_{OH}	[mg/l]	Ablaufkonzentration Hydroxid
c_C	[mg/l]	Ablaufkonzentration Kohlenstoff
c_{Me}	[mg/l]	Ablaufkonzentration Fällmittel
c_P	[mg/l]	Ablaufkonzentration Phosphat
$k_0, k_1,$		
k_2, k_3, k_4	[s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
\dot{V}_F	[m ³ /h]	Zulaufvolumenstrom Abwasser
\dot{V}_{Me}	[m ³ /h]	Zulaufvolumenstrom Fällmittel
V_L	[m ³]	Beckenvolumen

7 Literaturverzeichnis

Atkinson, B.; Mavituna, F.

Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook

The Nature Press, 1983

Bischofsberger, W.

Chemische Gesichtspunkte bei der Fällungsreinigung

Lehrstuhl und Prüfamt für Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der TU München, 1976

Bischofsberger, W.

Chemische Gesichtspunkte bei der Fällungsreinigung (Teil II)

Lehrstuhl und Prüfamt für Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der TU München, 1978

Bosch, K.

Taschenbuch der Mathematik

R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1990

Bronstein, I.N.; Semendjajew, K.A."

Taschenbuch der Mathematik

Verlag Harry Deutsch, Thun, 1985

Donnert, D.; Peter-Fröhlich, A.; Sarfert, F.

Betriebsergebnisse der biologischen und chemischen Phosphorenfernung in Berliner Klärwerken sowie Versuchsergebnisse einer Pilotanlage zur adsorptiven Rest-P-Entfernung mittels Aktivtonerde aus kommunalem Abwasser

7. Karlsruher Flockungstage, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, 1993

Donnert, D.; Peter-Fröhlich, A.; Sarfert, F.

Betriebsversuche zur phosphatfrachtgesteuerten Simultanfällung im Klärwerk Berlin-Marienfelde

Korrespondenz Abwasser, 34. Jahrgang 1/87, 1987

Häck, M.; Rahrbach, B.; Köhne, M.

Schätzung wichtiger Prozeßgrößen der Abwasserreinigung mit Hilfe neuronaler Netze

Korrespondenz Abwasser, 34. Jahrgang 1/87, 1987

Hahn, Hermann H.

Voraussetzung für einen guten Wirkungsgrad der Fällungsreinigung

Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer insbesondere zur Phosphatelimination

Hoechst-Symposium im Werk Knapsack, 15. Juni 1982

Hahn, Hermann H.

Wassertechnologie

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987

Hollemann, Wiberg

Lehrbuch der anorganischen Chemie

Walter de Gruyter, Berlin New York, 1985

Kayser, R.

Verfahrenstechnik der Wasser- und Abwasserbehandlung

Institut für Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig, 1995

Mosebach, K. -H.

Phosphatrücklösung bei der Ausfaulung von Simultanschlämmen

Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, 1975, Band 11

Niedermeyer, R.

Auswirkung niedriger Phosphatgehalte auf den spezifischen Fällmitteleinsatz

Diplomarbeit, Lehrstuhl für Wassergüte- und Abfallwirtschaft, TU München, 1991

Nolting, B.

Simultane Stickstoff- und Phosphorelimination in einstufigen Belebungsanlagen

Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, 1989

Pöpel, H.J.

Weitergehende Abwasserreinigung -Grundlagen der chemisch-physikalischen Phosphorelimination

Institut für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt
1991

Pöpel, H.J.

Die Elimination von Phosphaten

Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 16, 1966

Pöpel, H.J.

Chemische Gesichtspunkte bei der Fällungsreinigung

Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der TU München, H. 25,
S. 1-33, 1979

Pöpel, H.J.

Chemische Gesichtspunkte bei der Fällungsreinigung

9. Abwassertechnisches Seminar, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der TU München, 1979

Schlegel, S.

Untersuchungen zur P-Elimination auf der Kläranlage Dülmen

Emschergenossenschaft und Lippeverband, 1979

Schügerl, K.

Bioreaktionstechnik, Band 1

Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer, 1985

Schüßler, H.

Phosphatelimination in kommunalen Klärwerken

Veröffentlichung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover, Heft 49, 1982

Seyfried, C.F.

Analyse und Bewertung der Untersuchungen zum Einsatz Fällungsbehandlung bei der Abwasserbehandlung

Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, 1984

Stumm, W.; Sigg, L.

Kolloidchemische Grundlagen der Phosphor-Elimination in Fällung, Flockung und Filtration
Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung, 12. Jahrgang, Nr.2/79

Wedi, D.; Niedermeyer, R.

Berechnungsvorschlag zur Phosphorfällung aus kommunalen Abwässern mit sauren Metallsalzen

gwf Abwasser, Das Gas- und Wasserfach, Verlag R. Oldenbourg, München, Nr. 11, 133. Jahrgang, 1992

Wiesmann, U.

Kinetik der aeroben Abwasserreinigung durch Abbau von organischen Verbindungen und durch Nitrifikation

Chem.-Ing.-Tech. 58 (19986) Nr.6, S. 464-474

Zachmann, H. G.

Mathematik für Chemiker

VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994

Lebenslauf

Persönliche Daten: Thorsten Waatsack
geboren am 8. März 1966 in Neuwied
verheiratet

Schulbesuch:

1972 - 1976 Grundschule Mastbruch in Paderborn
1976 – 1986 Gymnasium Schloß Neuhaus in Paderborn mit Abschluß der allgemeinen Hochschulreife

Studium und Beruf:

1987 – 1989 Grundstudium der Chemie an der Universität Hannover
26.09.1989 Diplom-Vorprüfung
1989 – 1992 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hannover
23.11.1992 Abschluß des Hauptstudiums als Diplom-Chemiker (Dipl.-Chem.)
seit März 1993 Wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr.-Ing. Warnecke
 Fachgebiet Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik
 an der Universität-GH Paderborn
seit 1. April 1996 Mitarbeiter der COLLTEC Farbaufbereitungsges. mbH & Co. KG in Bielefeld
seit 1. Januar 1999 Geschäftsführender Gesellschafter der ICG chemisch technische Produkte GmbH & Co. KG in Bad Hersfeld