

Erhöhte Biologische Phosphorelimination

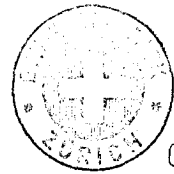
Modellierung der biologischen und chemischen Prozesse

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

MAX MAURER

Dipl. Chem. Ing. ETHZ
geboren am 24. Dezember 1966
von Oberstammheim (ZH)

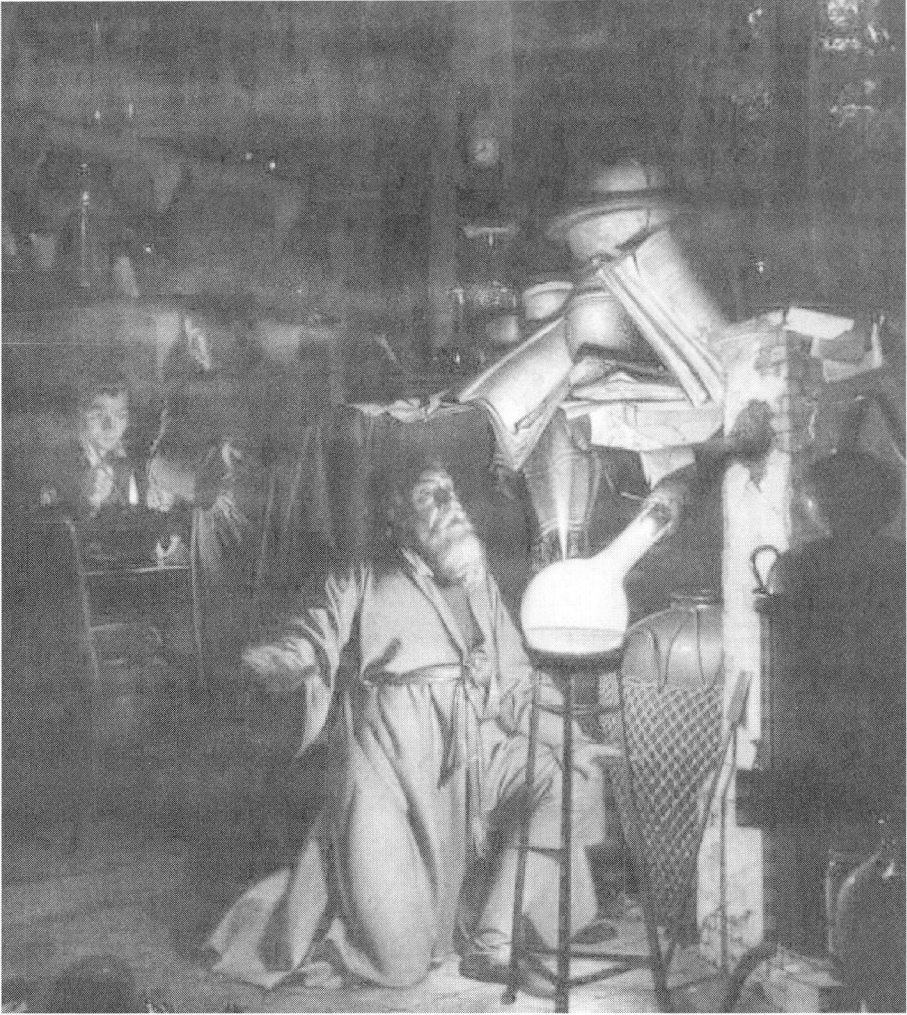


CatE

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. Willi Gujer, Referent
Dr. ir. M.C.M. van Loosdrecht, Korreferent

Aber kann ich denn wirklich wollen? [...] Also bin auch ich Sklave einer Passion, die mir abrät, freiwillig mein eigenes Gegenteil sein zu wollen. Aber wenn ich wollte, könnte ich wollen. Und dennoch tue ich es nicht. Um wieviel bin ich freier als ein Stein?

Umberto Eco, Die Insel des vorigen Tages



„Die Entdeckung des Phosphor“
Joseph Wright (1734 - 1797)

Leer - Vide - Empty

Einleitung

Die erhöhte biologische Phosphorelimination (EBPE) in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen stellt eine attraktive Alternative zur chemischen Phosphorfixierung dar. Dabei wird die Eigenschaft gewisser Organismen ausgenutzt, unter anaeroben Bedingungen Kohlenstoffverbindungen im Austausch gegen intrazelluläre Phosphate zu speichern. Steht anschließend ein Elektronenakzeptor wie Nitrat oder Sauerstoff zur Verfügung, dann können diese organischen Substanzen für das Biomassewachstum genutzt werden. Ein Teil der dabei anfallenden Energie wird für die Aufnahme von Phosphaten und die Speicherung als Polyphosphat verwendet. In dieser Phase kann diese zusätzliche Phosphorfraktion mit dem Überschussschlamm entfernt werden.

Ziel

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Brücke zwischen den unter streng kontrollierten Laborbedingungen entstandenen Erkenntnissen und der erhöhten Phosphorelimination in der Abwasserreinigung zu schlagen. Dabei sind insbesondere folgende Fragestellungen bearbeitet worden:

- Können die Eliminationskapazitäten einer Abwasserreinigungsanlage mit EBPE unter kohlenstofflimitierten Bedingungen quantitativ beschrieben werden?
- Welches sind die dafür verantwortlichen Prozesse und wie sind sie quantitativ zu beschreiben?

Pilotanlage

Grundlage für die Untersuchungen ist eine kontinuierlich mit Abwasser der Stadt Zürich gespeisten Pilotanlage. Sie zeigte ohne chemische Fällung eine durchschnittliche P-Eliminationsleistung von $5.2 \text{ g}_P \text{ m}^{-3} \text{ Zulauf}$, wobei insbesondere nach Wochenenden oder Regenperioden die Abflusskonzentrationen Spitzen aufwiesen.

Die Phosphorfraktionierung nach Psenner hat im Belebtschlamm der Pilotanlage einen maximalen organischen Phosphoranteil von $0.016 \text{ g}_P \text{ kg}^{-1}_{\text{CSB,TSS}}$ nachgewiesen. Der Rest besteht zu 60% aus mobilem Polyphosphat und 40% aus anorganischen Fällprodukten.

Biologisch induzierte Phosphor-Ausfällungen

Aufgrund der im Vergleich mit dem Stoffumsatz deutlich schnelleren Diffusionsgeschwindigkeit ist im Belebtschlamm nicht mit lokalen pH- und Stoffgradienten zu rechnen. Das dynamische Modell für die Ausfällung von Calciumphosphaten verzichtete aus diesem Grund auf Transportprozesse. Es beinhaltet eine zweistufige Fällung:

- I. Bildung von Hydroxydicalciumphosphat (HDP) als reversibler Oberflächenkomplex.
- II. Die Umkristallisation von HDP zu Hydroxyapatit (HAP).

Die Parameterschätzungen aus Versuchen mit inertisiertem Schlamm ergaben für HDP ein Löslichkeitsprodukt von $10^{-22.3} \text{ M}^5$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine Bildungsenthalpie von -71.4 kJmol^{-1} .

Biochemisches Modell

Das biochemische Modell von Mino *et al.* (1987) wird um den aeroben Aspekt erweitert. Ausserdem wird die Hypothese aufgestellt, dass Glykogen nicht nur zum Ausgleich der Re-

duktionsäquivalente, sondern auch für die Deckung des anaeroben Energiebedarfs verwendet wird.

■ Batchexperimente mit Belebtschlamm aus der Pilotanlage und ^{13}C -markiertem Acetat wurden durchgeführt. Mittels Festkörper-Kernspinnresonanz konnten die intrazelluläre Poly-(Hydroxyalkanoat)-Bildung (PHA), dessen aerobe und anoxische Umlagerung zu Glykogen und der anaerobe Einbau von Glykogen in PHA nachgewiesen werden. Die Detektion von Poly-(Hydroxyvalerat) (PHV) und der im Verhältnis zur Acetataufnahme überstöchiometrische Glykogenabbau deuten auf dessen energetische Nutzung hin. Ausserdem zeigen die Resultate, dass im Belebtschlamm Glycogen über den ENTNER-DOUDOROFF-Weg abgebaut wird.

■ Mit dem Modell kann gezeigt werden, dass der Ertragskoeffizient durch den Unterhalt eines Glykogen- und Polyphosphatpools um etwa 15% verringert wird und dass Acetat bei der Polyphosphatbildung eine spezielle Stellung einnimmt.

Stationäres und Dynamisches Modell

■ Für die stationäre Abschätzung der Eliminationskapazität von Stickstoff und Phosphor werden neben dem physiologischen Nährstoffbedarf die Prozesse Polyphosphatbildung, biologisch induzierte Calciumphosphatfällung und Denitrifikation mit Speicherstoffen als Substratquelle berücksichtigt. Alle Berechnungen werden jeweils für ein Becken durchgeführt. Auf diese Weise wird eine modulare Modellstruktur erreicht, mit der man ein beliebiges (kontinuierliches) Verfahrensschema erfassen kann.

■ Das dynamische Modell basiert auf dem weit verbreiteten Activated Sludge Model No. 2 der IAWQ. Zusätzlich wurden anoxische Prozesse für die phosphorakkumulierenden Organismen und die biologisch induzierte Fällung eingeführt. Die stöchiometrischen Koeffizienten harmonisieren mit den gemachten biochemischen Überlegungen.

■ Für beide Modelle wurde anhand von Betriebsdaten ein Parametersatz geeicht, der befriedigende Resultate ergibt.

Introduction

Enhanced biological phosphorus removal (EBPR) is an attractive possibility to remove phosphorus from waste water. The process uses the ability of certain organisms to store organic compounds under anaerobic conditions in exchange for intracellular phosphate. Providing there is an electron acceptor such as nitrate or oxygen afterwards available, the organisms are able to utilise the stored organic substances for growth. A part of the produced energy is employed to take up phosphate again and store it as polyphosphate. This phosphorus fraction can be removed together with the excess sludge.

Goal

Goal of the presented work is to build a bridge between the knowledge gained from pure laboratory systems and the enhanced phosphorus removal in waste water treatment plants.

The following questions were of special interest:

- Is it possible to give a quantitative description of the phosphorus elimination capacity of an EBPR-plant under carbon limited conditions?
- Which are the responsible processes?

Pilot Plant

Basis for the experiments was a pilot plant fed with communal waste water from the city of Zürich (CH). It showed an average phosphorus elimination capacity of $5.2 \text{ g}_P \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Influent}^{-1}$. After weekends and rainy periods distinct phosphorus peaks in the effluent were observed.

Psenner-fractionation of the activated sludge showed an organic phosphorus content of $0.016 \text{ g}_P \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{COD,TSS}}$. The rest consisted of 60% mobile polyphosphate and 40% inorganic phosphorus.

Biological Induced Phosphorus Precipitation

Diffusion rate into sludge flocs is much quicker than the transformation rates. Therefore there are no pH and concentration gradients in the activated sludge. For this reason, transport processes are neglected in the dynamic model for the precipitation of calciumphosphates. The model contains a two-step precipitation:

- I. Precipitation of a reversible surface complex ($\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$; HDP)
- II. Transformation of HDP to a stable product hydroxyapatite (HAP).

Parameter estimation from experiments with inert sludge gave a solubility product for HDP of $10^{-22.3} \text{ M}^5$ (20 °C) and a heat of formation of $-71.4 \text{ kJ mole}^{-1}$.

Biochemical Model

The biochemical model of Mino *et al.* (1987) is enhanced for aerobic and anoxic conditions. In addition a hypothesis of the anaerobic use of glycogen for the production of reduction power *and* energy (with balancing the reduction power) within the same metabolism is proposed.

Batch experiments with activated sludge from the pilot plant and ^{13}C -labeled acetate as substrate were performed. With solid state NMR the intracellular formation of PHA (poly-hydroxyalcanoates), its aerobic and anoxic conversion to glycogen and the anaerobic insertion of glycogen in PHA could be shown. The detection of PHV (poly-hydroxyvalerate) and the

overstoichiometric anaerobic breakdown of carbohydrates suggests an energetic use of glycogen. Further the results indicate that the ENTNER-DOUDOROFF-pathway is used for glycogen degradation.

••• The model shows that the maintenance of a glycogen and polyphosphate pool results in a decrease of the yield coefficient and that acetate is a special substrate for phosphorus elimination.

Steady-State and Dynamic Model

••• A steady state model for nitrogen and phosphorus was developed. It includes the physiological nutrient requirement of the biomass, formation of polyphosphate, biological induced precipitation and denitrification with storage substances as substrate. All calculations are performed in one reactor. With this modular set-up any continuous flowscheme can be considered.

••• The dynamic model bases on the Activated Sludge Model No. 2. ASM No. 2 was enhanced for the anoxic processes for the phosphorus accumulating organisms and for biologically induced precipitation. Stoichiometric coefficients were modified under the consideration of the biochemical processes.

••• For both models, a set of parameters was calibrated with the help of measured data.

ZUSAMMENFASSUNG	V
Einleitung	V
Ziel	V
Pilotanlage	V
Biologisch induzierte Phosphor-Ausfällungen	V
Biochemisches Modell	V
Stationäres und Dynamisches Modell	VI
SUMMARY	VII
Introduction	VII
Goal	VII
Pilot Plant	VII
Biological Induced Phosphorus Precipitation	VII
Biochemical Model	VII
Steady-State and Dynamic Model	VIII
INHALT	IX
DANK	XIV
<u>EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
ZUSAMMENFASSUNG	2
ZIELSETZUNG DER DISSERTATION	2
DAS CHEMISCHE ELEMENT PHOSPHOR	3
Geologie	3
Verfügbarkeit	3
Rohstoff	3
Ein limitierter Rohstoff	4
PHOSPHOR IM SCHWEIZERISCHEN ABWASSER	4
Phosphorfluss	4
Phosphatverbot	5
Gesetzliche Grundlagen	5
ERHÖHTE BIOLOGISCHE PHOSPHORELIMINATION	5
Entdeckung	5
Pionierrolle von Südafrika	5
Biologisch induzierte Fällung	6
Biochemisches Modell	6
Forschungsschwerpunkte	6
Abwasserreinigungsanlagen	6
Beitrag dieser Arbeit	7
<u>MATERIAL & METHODEN</u>	<u>9</u>
ZUSAMMENFASSUNG	10
ANALYSEMETHODEN	10
Probenaufbereitung	10
Chemikalien	10
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	10
Gelöster Phosphor / Orthophosphat	11
Totaler Phosphor	11
Kationen (Calcium, Kalium, Magnesium)	11
Ammonium	11
Nitrit / Nitrat	11
Totaler Stickstoff	11
Leitfähigkeit, pH, Gelöster Sauerstoff	12
Feststoff ¹³ C-NMR	12
Glykogen	13

Psenner Fraktionierung	13
BATCHVERSUCHE	14
SIMULATIONSSOFTWARE	14
PILOTANLAGE	14
Zulaufcharakteristik	16
Betriebsdaten	19
CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG	25
ZUSAMMENFASSUNG	26
EINLEITUNG	26
Hintergrund	26
Anorganische Phosphate	27
LOKALE KONZENTRATIONSGRADIENTEN	28
Lokale Übersättigung	28
Weisz-Modul	28
Phosphatgradienten	29
pH-Gradienten	29
Fazit	31
P-FRAKTIONEN IM SCHLAMM	31
Anorganischer Phosphor	31
Organischer Phosphor	31
P-NMR, Titration	32
FÄLLVERSUCHE	33
Ausfällung aus Lösungen	33
Ausfällung mit Belebtschlamm	33
Diskussion	36
DYNAMISCHE MODELLIERUNG	36
Modellbeschreibung	36
Parameter	38
Sensitivitätsanalyse	39
SCHLUSSFOLGERUNGEN	39
Apatitfällung	39
Temperatureinfluss	40
Biologisch induzierte Fällung	40
BIOCHEMISCHES MODELL	41
ZUSAMMENFASSUNG	42
EINLEITUNG	42
Hintergrund	42
Poly(3-Hydroxyalkanoate)	43
Glykogen	43
Polyphosphat	44
ANAEROBE PROZESSE	45
AEROBE / ANOXISCHE PROZESSE	46
KOMBINATION ANAEROB / AEROB	47
Polyphosphat als anaerobe Energiequelle	47
Glykogen als anaerobe Energiequelle	47
Hypothese für Phosphorakkumulierende Organismen	48
RESULTATE UND DISKUSSION	50
Festkörper ¹³ C-NMR	50
Batch-Versuche	52
Experimente mit 2- ¹³ C-Acetat	52
Experimente mit 1- ¹³ C-Acetat	53
Glykogen als anaerobe Energiequelle	56
SCHLUSSFOLGERUNGEN	57
Glykogen zur anaeroben Energieversorgung	57
Auswirkungen auf Y _{PAD}	57

Flexibilitätserhöhung durch Glykogen	57
Offene Fragen	58
STATIONÄRES MODELL	59
ZUSAMMENFASSUNG	60
ZEICHEN UND INDIZES	60
EINFÜHRUNG	61
Allgemeines	61
Empirische Modellansätze	62
Mechanistische Modellansätze	62
Diskussion	63
MODELLKONZEPT	63
Ziel	63
Annahmen	64
Modularer Aufbau	64
Substrat Fraktionen	64
Grundidee	65
BERECHNUNGEN	66
Bemerkung	66
Übersicht	66
1. Zulaufbedingungen und Anlagecharakteristik	67
2. Überschussschlammproduktion	67
3. Physiologischer Phosphor- und Stickstoffbedarf	68
4. Hydrolyse	68
5. Zerfall und Hydrolyse von Biomasse	68
6. Totales Substratangebot eines unbelüfteten Beckens	69
7. Nährstoff-Eliminationskapazität eines unbelüfteten Beckens	69
8. Polyphosphatspeicherung ($\Delta COD_i \geq 0$)	71
9. Speicherstoffe für Denitrifikation der PAO ($\Delta COD_i \geq 0$)	71
10. Phosphatrücklösung und Phosphataufnahme	71
11. Calciumphosphat-Ausfällungen	72
12. Sequentielle Berechnung	74
13. Aerobes Becken, Nitrifikation	75
14. Abflusskonzentrationen	75
MODELLGRENZEN	75
Nitrifikation	75
Chemische Phosphorfixierung mittels Fällmittel	75
Fermentation	76
Kinetisch bedingte Limitierung der Phosphoraufnahme	76
Schlammbehandlung	76
Inhibierungen	76
PARAMETERSCHÄTZUNG	76
Übersicht	76
Hydrolyse (k_h)	77
Reduktionsfaktoren (η_{anaerob} , η_{anoxyd})	79
Relative Standardabweichung (ξ)	79
P:CSB-Verhältnis (δ_{pCOD})	79
Polyphosphat Elimination (Y_{PAO} , i_{PP} , b_{PP})	80
Anteil denitrifizierender PAO ($\kappa_{\text{PAO,den}}$)	81
SENSITIVITÄTSANALYSE	81
Ausgangslage	81
Resultat	82
Diskussion	82
Modellparameter	82
SCHÄTZUNG DER MODELLPARAMETER	82
Ansatz	82
Resultat	82
FAZIT	84

DYNAMISCHES MODELL	85
ZUSAMMENFASSUNG	86
ZEICHEN UND INDIZES	86
EINFÜHRUNG	87
Allgemeines	87
Dynamische Modelle	88
Activated Sludge Model No 2 (ASM No 2)	88
Diskussion	89
MODELLKONZEPT	89
Ziel	89
Funktionsumfang	90
Basis	90
PROZESSE	93
Allgemeines	93
Anoxischer Substrat-Yield der heterotrophen Organismen	93
Hydrolyse, Fermentation	93
Speicherung von Poly-(Hydroxyalkanoaten), X_{PHA}	94
Polyphosphatspeicherung	95
Wachstum der phosphorakkumulierenden Organismen (PAO)	97
Zerfall partikulärer Stoffe	98
Biologische induzierte (chemische) Fällung, X_{HDP} & X_{HAP}	98
PARAMETERSCHÄTZUNG	99
Übersicht	100
Temperaturkorrektur, Methode	100
Batchversuche	100
Pilotanlage	101
Nicht identifizierte Parameter	101
RESULTATE UND DISKUSSION	103
Simulation der Batchversuche	103
Simulation der Pilotanlage	104
Biologisch Induzierte Fällung	104
Glykogen	104
Denitrifizierende PAO	105
'Wochenendeffekt'	106
Fazit	106
Offene Fragen	106
FAZIT	109
EINLEITUNG	110
Vorgehen	110
Verfahrenstechnische Integration	110
ALLGEMEINE SCHLUSSFOLGERUNGEN	110
Scale-up	110
Biochemische Prozesse	110
Chemische Prozesse	111
Modellierung	111
OFFENE FRAGEN	112
LITERATUR	113
LITERATURNACHWEIS	114
PUBLIKATIONEN	120
ANHÄNGE	121
ANHANG 1: GLYKOGENBESTIMMUNG	122
Prinzip	122
Material	122

Methode	122
Berechnung	123
ANHANG 2: MATHEMATISCHE HERLEITUNGEN	124
Diffusionskoeffizient η für Reaktion 0. Ordnung	124
Diffusionskoeffizient η für Reaktion 1. Ordnung	125
Integration einer Reaktion 2. Ordnung	125
ANHANG 3: FÄLLVERSUCHE IM ÜBERBLICK	127
ANHANG 4: ÜBERBLICK STATIONÄRES MODELL	130
ANHANG 5: ÜBERBLICK DYNAMISCHES MODELL	133
Stöchiometrie	133
Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten	135
Prozessraten	137
Kinetische Parameter	138
Standardisierte Wochen- und Tagesganglinien	140
Startbedingungen der Batchversuche	141
Resultate der Batchversuche	142
ANHANG 6: KATIONEN IN POLYPHOSPHAT	152
REGISTER	153
CURRICULUM VITAE	156

DANK

Obwohl eine Dissertation den Eindruck einer „selbständigen Originalarbeit“ erwecken muss, soll an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, dass viele Personen bei der Realisierung dieses Werkes mitgewirkt haben.

Substantiell an dieser Arbeit beteiligt waren:

Markus Engelhart (Braunschweig, D) hat, kurz nachdem die Pilotanlage eingefahren war, die Respirationsversuche und die Schlammcharakterisierung durchgeführt.

Stefan Mol (Delft, NL) nahm sich der aufwendigen und heiklen Psenner-Fraktionierung an. Seine Resultate haben zur Untersuchung der biologisch induzierten Fällung geführt.

Panja Strickner und Rolf Küenzi (ETH-Zürich) bauten die Pilotanlage um und ermittelten die Daten für das JHB-Verfahren (3. Messperiode).

Stefan Bachmann (ETH-Zürich) etablierte die Glykogenbestimmung und unterstützte mich beim Erarbeiten des biochemischen Modells.

Ihnen gilt ein ganz spezieller Dank, denn viel von ihrem handwerklichen Können, Engagement und schlussendlich von den von ihnen zusammengetragenen Resultaten sind in diese Dissertation eingeflossen.

Mit Rat und Tat unterstützten mich bei meinen analytischen Sorgen:

Irene Brunner (Unterstützung beim FIA)

Jack Eugster (Infrastruktur Labor)

Roland Hany (alle NMR-Messungen)

David Kistler (Unterhalt ICP)

Daniel Kobler (Partikelmessungen)

Ebenfalls ein grosses Dankeschön geht an die Crew der Werkstatt Tüffenwies, die mit ihrem unkomplizierten Eingreifen und den blitzschnellen Reparaturen grössere Desaster beim Betrieb der Pilotanlage verhindert haben.

Ein grosses Merci auch an:

Cecile Bernhard

Lea Boesiger

Markus Boller

Jacco Huismann

Ivana Jancarkova

Albena Kisliakova

Hansruedi Siegrist

Mary Maurer

Oskar Maurer

Irene Purtschert

Reto von Schulthess

Daniel Wild

Ebenfalls möchte ich meinem Koreferenten Mark van Loosdrecht ganz herzlich für seine Bereitschaft sich meiner Dissertation anzunehmen danken.

Nicht zuletzt gilt mein herzlichster Dank meinem geduldigen Betreuer und Referenten Willi Gujer für seine unerbittlichen Korrekturen meiner wissenschaftlichen Abkürzungen und Irrwege.

Zielsetzung
Phosphor in der Umwelt
Phosphor in der Schweiz
Geschichte

EINLEITUNG

ZUSAMMENFASSUNG

- Ziel dieser Arbeit ist es, eine Brücke zwischen den unter streng kontrollierten Laborbedingungen entstandenen Erkenntnissen und der erhöhten biologischen Phosphorelimination in der Abwasserreinigung zu schlagen. Insbesondere soll die Frage beantwortet werden, welche Prozesse unter kohlenstofflimitierten Bedingungen für die erhöhte biologische Phosphorelimination verantwortlich sind.
- Die weltweite Gewinnung von Phosphorerten, vor allem in Form von Apatiten, hat seit den sechziger Jahre rapide zugenommen. Die hauptsächliche Verwendung für Düngemittel macht Phosphor zu einem für die Welternährung wichtigen Rohstoff, dessen einfache Verfügbarkeit bei anhaltenden Abbauraten in absehbarer Zukunft abnehmen wird.
- In der Schweiz fließen jährlich rund 9000 Tonnen Phosphor in Richtung Gewässer. 75% davon werden in einer Abwasserreinigungsanlage erfasst und zu rund zwei Drittel im Klärschlamm gebunden. Dieser Anteil wird in den folgenden Jahren, durch den vertraglich vereinbarten Ausbau der Kläranlagen im Einzugsgebietes des Rheins, noch leicht ansteigen.
- Die gesetzliche Grundlage, die beinahe für die gesamte Schweiz eine erhöhte Phosphorelimination fordert, ist das eidgenössische Gewässerschutzgesetz aus dem Jahre 1971. Die daraus entstandene Verordnung schreibt für Anlagen im Einzugsgebiet von Seen oder im Geltungsbereich von internationalen Abkommen eine Reinigungsleistung von mindestens 80% und Abflusskonzentrationen von höchstens 0.8 g/m³ vor.

ZIELSETZUNG DER DISSERTATION

- Die bisherigen Erkenntnisse zur erhöhten biologischen Phosphorelimination (EBPE) lassen nur ungenügende quantitative Betrachtungen von Abwasserreinigungsanlagen unter kohlenstofflimitierten Bedingungen zu. Aufgrund der Komplexität des Verfahrens liessen sich Erfahrungen aus grosstechnischen Anlagen nur unzulänglich verallgemeinern. Resultate aus Laboranlagen mit künstlichen oder angereicherten Substraten können nur sehr bedingt auf stark schwankende Bedingungen in der Praxis übertragen werden.
- In dieser Arbeit soll versucht werden eine Brücke zwischen den unter streng kontrollierten Laborbedingungen entstandenen Erkenntnissen und der erhöhten biologischen Phosphorelimination in der Abwasserreinigung zu schlagen. Dabei sollen insbesondere folgende Fragen beantwortet werden:
 - Kann die erhöhte biologische Phosphorelimination unter 'ungünstigen' Bedingungen (verdünnter Abwasserzulauf mit grösseren Schwankungen in der Zusammensetzung) in einer Abwasserreinigungsanlage stabil etabliert werden?
 - Sind quantitative Abschätzungen bezüglich der Phosphoreliminationskapazität einer Abwasserreinigungsanlage möglich?
 - Welches sind die unter den oben erwähnten Bedingungen wesentlichen Prozesse der Phosphorelimination? Durch welche Parameter werden diese beeinflusst?

DAS CHEMISCHE ELEMENT PHOSPHOR

Geologie

■ Der Phosphor [grch. phosphoros ≡ >lichtbringend<] steht in der Häufigkeitsreihe der Elemente in der Erdkruste mit 0.08 Atomprozenten an zwölfter, beziehungsweise mit 0.12 Gewichtsprozenten an elfter Stelle. Die Gesamtmenge wird mit 10^{21} kg_p geschätzt (Kümmel und Papp, 1988).

Verfügbarkeit

■ Aufgrund der starken Phosphor-Sauerstoff Bindung ^[1] findet man den Phosphor in der Umwelt ausschliesslich in der Oxidationsstufe +V. Die wichtigsten Phosphormineralien sind die Apatite $[Ca_5(PO_4)_3]^{2+}$ mit Fluorid, Hydroxid oder Chlorid als häufigste Anionen. Natürliche anorganische Phosphate sind thermodynamisch äusserst stabil und nicht flüchtig, so dass ihre Konzentrationen in der Atmos- und Hydrosphäre klein sind. Dies und die zentrale Rolle des Elements in der Biochemie, machen den Phosphor häufig zum limitierenden Nährstoff der Primärproduzenten, was durch anthropogene Bereitstellung von phosphathaltigen Düngemitteln 'korrigiert' wird.

Rohstoff

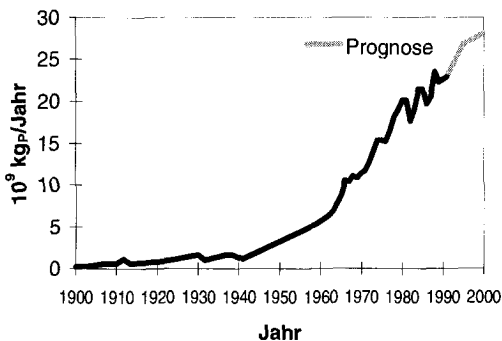


Abbildung 1: Weltweite Phosphorförderung (1900 - 1977: Ullmanns, 1979; 1979 - 1990: Van Kauwenbergh, 1992; 1990-2000: Schätzungen nach Angaben aus Van Kauwenbergh, 1992)

■ Elementarer Phosphor ('phosphor mirabilis') wurde das erste Mal 1675 von Ex-Soldat und Alchemist Hennig Brand aus Urin dargestellt (Partington, 1935). Heute werden phosphorhaltige Erze grosstechnisch mittels elektrochemischer Umwandlung zu elementarem Phosphor oder durch einen nass-chemischen Aufschluss zu Phosphorsäure für die industrielle Weiterverwendung raffiniert. Der Phosphor-Weltverbrauch steigt seit den 40er Jahren rapide an und wird für das Jahr 1990 in Kauwenbergh (1992) mit $22.6 \cdot 10^9$ kg_p angegeben (Abbildung 1). Schätzungen der vorhandenen Reserven variieren im Bereich von $1570 \cdot 10^9$ bis $3385 \cdot 10^9$ kg_p und derjenigen der Ressourcen von

$4427 \cdot 10^9$ bis $8565 \cdot 10^9$ kg_p^[2]. Definiert sind die beiden Kategorien durch die Grenzkonzentration einer profitablen Gewinnung. Diese liegt momentan bei der siebzügfachen der mittleren Konzentration in der Lithosphäre (COOK, 1976). Etwa drei Viertel des geförderten Phosphors geht in die Düngemittelproduktion, der Rest wird grösstenteils in Wasch- und Reinigungsmitteln oder in Futter- und Nahrungsmitteln verwendet.

¹ Für die flüssige Phosphorsäure (H₃PO₄) beträgt die freie Standard-Bildungsenthalpie $\Delta G_f^0 = -1123.6$ kJ Mol⁻¹; Absolute Entropie: $S^0 = 150.8$ J Mol⁻¹K⁻¹ (CRC Handbook, 1995)

² Es wurden nur die jüngsten Schätzungen (≥ 1990) berücksichtigt.

Ein limitierter Rohstoff

■ Auch ohne ausgeklügelte Verbrauchsprognosen kann aus diesen Zahlen erkannt werden, dass die mit angemessenen Mitteln gewinnbaren Phosphorreserven in absehbarer Zukunft erschöpft sein werden. Die Nutzung der reichlich vorhandenen Ressourcen ist technisch möglich, jedoch steigt dabei der Aufwand für die Gewinnung mit sinkender Mineralienkonzentration umgekehrt proportional an. Die damit verbundenen Auswirkungen auf die Nahrungsmittelproduktion machen den Phosphor zu einem mittel- und langfristig zentralen Element der Welternährung! Die Fixierung und Rückgewinnung von Phosphor aus urbanem Abwasser könnte somit in Zukunft auch eine Bedeutung als Rohstoffquelle erhalten.^[3]

PHOSPHOR IM SCHWEIZERISCHEN ABWASSER

Phosphorfluss

■ Jährlich fließen in der Schweiz etwa 9000 Tonnen Phosphor in Richtung Gewässer. Rund 1900 Tonnen davon stammen aus Erosion und Abschwemmungen der Landwirtschaft (Braun et al., 1994). Der Rest befindet sich in Abwasser und wird zum grössten Teil von einer Abwasserreinigung erfasst. 72% davon wird in Anlagen mit Phosphorfällung behandelt (BUWAL, 1994). Auf diese Weise gelingt es mehr als die Hälfte der theoretisch möglichen Gewässerbelastung mit Phosphor im Klärschlamm zu fixieren (Abbildung 2).^[4]

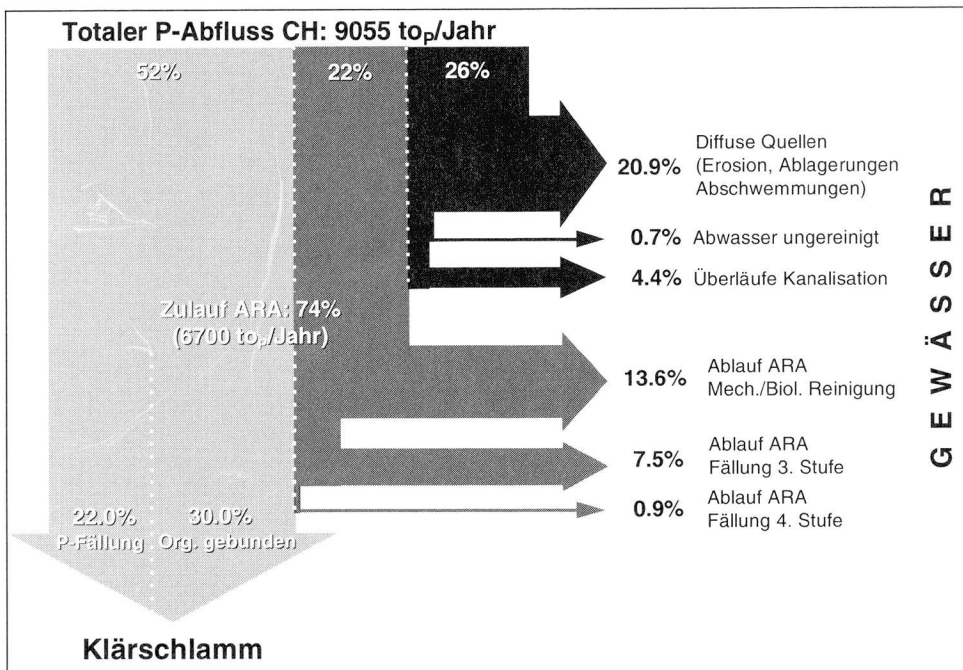


Abbildung 2: Phosphorfluss in Richtung der schweizerischen Gewässer. (Braun et al., 1994; BUWAL, 1994; Boller, 1996). Datenbasis 1990/91.

³ Jährlich werden in der Schweiz wenigstens 4700 Tonnen Phosphor in Form von Klärschlamm fixiert. Dies sind mehr als 50% der in der schweizerische Landwirtschaft in Form von Produkten und Verlusten ausgetragenen Phosphormenge.

⁴ Dieser Anteil wird in Zukunft durch den Ausbau von Anlagen im Einzugsgebiets des Rheins noch leicht ansteigen. Siehe dazu auch Fussnote ^[5].

Phosphatverbot

■ Die durchschnittliche Phosphorkonzentration im schweizerischen Abwasser hat sich durch das Waschmittel-Phosphatverbot im Jahre 1986 von rund $7.5 \text{ g}/\text{m}^3$ auf $3.7 \text{ g}/\text{m}^3$ reduziert. Dabei hat sich vor allem der Anteil Polyphosphat, das hauptsächlich als Enthärter und 'Builder' in den Waschmitteln verwendet wurde, drastisch reduziert (Boller, 1996).

Gesetzliche Grundlagen

■ Die schweizerische Verordnung über Abwassereinleitung (Bundesverordnung, 1975/91), gestützt auf das eidgenössische Gewässerschutzgesetz (Bundesgesetz, 1971), legt für den Phosphor folgendes fest:

- *Anforderungen an Einleitungen in ein Gewässer*: In Abwasserreinigungsanlagen ist eine Phosphorelimination durchzuführen, welche mindestens die folgenden Anforderungen erfüllt: a. im Einzugsgebiet von Seen: Reinigungseffekt: 80 Prozent, Abflusskonzentration $0.8 \text{ mgP}/\text{l}$. [...] Sind zum Schutz des Sees weitergehende Massnahmen erforderlich, verschärft die kantonale Behörde die Anforderungen. Bei grossen Anlagen verschärft sie diese mindestens wie folgt: Reinigungseffekt: 90 Prozent, Abflusskonzentration $0.3 \text{ mgP}/\text{l}$.

Für die Einleitung in Fliessgewässer unterhalb von Seen gelten, „wenn dies erforderlich ist“⁵, ebenfalls 80% Reinigungsleistung und Abflusswerte von $0.8 \text{ mg}/\text{l}$. Alle Angaben beziehen sich auf 24 Stundenmittelwerte.

■ Die in der Bundesverordnung erwähnten Verschärfungen sind verbindlich, falls internationale Verträge dies vorschreiben oder wenn die festgelegten Qualitätsziele für Gewässer nicht erreicht werden können. Der Vollzug unterliegt den Kantonen.

ERHÖHTE BIOLOGISCHE PHOSPHORELIMINATION

Entdeckung

■ Anfangs der sechziger Jahre erschienen die ersten Berichte über Abwasserreinigungsanlagen, die bei zeitweiliger Unterbelüftung stark streuende Phosphorablaufwerte aufwiesen (Alarcon, 1961⁶). Erste systematische Laborversuche dazu haben Levin und Shapiro (1965) durchgeführt. Sie erkannten die für den Prozess nötige temporäre anaerobe Phase und identifizierten die dadurch zusätzlich aufgetretene Phosphorelimination als ein biologisches Phänomen („luxury P-uptake“). Ihre Überlegungen zur Nutzung dieses Effektes in der Abwasserreinigung führten zum Phostrip-Prozess, in dem der Phosphor in einem Nebenstrom aus dem Schlamm 'gestrippt' und anschliessend gefällt wird.

Pionierrolle von Südafrika

■ Intensive Forschungsanstrengungen zu diesem Thema wurden in den siebziger Jahren, aufgrund der dortigen Wasserknappheit und der deshalb sehr strengen Auflagen an die Abwasserreinigung, in Südafrika gemacht. Barnard (1974) entwickelte dabei das stickstoff- und phosphoreliminierende Verfahren BARDENPHO.

⁵ Dies betrifft vor allem die Anlagen im Einzugsgebiet des Rheins. Auf Grundlage des Rhein-Ministerbeschlusses ist seit 1988 bei kommunalen ARA mit mehr als 20'000 Einwohnergleichwerten eine erhöhte Phosphorelimination erforderlich.

⁶ Aus der oft in diesem Zusammenhang erwähnten Quelle Srinath *et al.* (1959) lassen sich keine Schlüsse bezüglich einer ungewöhnlichen Phosphorelimination ziehen. Der sehr kurze Artikel erwähnt lediglich die Phosphoraufnahme durch Belebtschlamm.

Biologisch induzierte Fällung

••• Bezüglich der Mechanismen bestanden zwei grundsätzlich verschiedene Hypothesen: Einerseits die von Levin und Shapiro (1965) angedeuteten biologischen Prozesse und andererseits führten thermodynamische Überlegungen zur Stabilität von anorganischen Phosphorverbindungen zur Idee, dass Phosphat durch chemisch-physikalische Reaktionen im Belebtschlamm fixiert wird (Vacker *et al.*, 1967). Verschiedene Autoren brachten eine durch die biologischen Prozesse induzierte chemische Fällung ins Gespräch. (Lan *et al.*, 1983; Arvin, 1985b; Streichan und Schön, 1991a; Bonting, 1993).

Biochemisches Modell

■ Comeau *et al.* (1986) entwickelte, gestützt auf die Beobachtung, dass die Phosphatrücklösung proportional zu aufgenommenen Kohlenstoffverbindungen ist, ein biochemisches Modell. Darin wird der Energiebedarf für die anaerobe Speicherung von Acetat durch die Hydrolyse von Polyphosphat gedeckt. In einer aeroben Umgebung können dann die Speicherstoffe metabolisiert werden. Ein Teil der dabei anfallenden Energie wird wiederum für die Speicherung von Phosphat aufgewendet.

••• Mino *et al.* (1987) beobachteten in ihren Versuchen parallel zur Acetatspeicherung eine Abnahme der Kohlenhydratkonzentration im Schlamm. Aus diesem Grund integrierten sie Glykogen als einen weiteren an der erhöhten biologischen Phosphorelimination beteiligten Speicherstoff in das bestehende Modell.

Forschungsschwerpunkte

••• In der Folge konzentrierten sich die mechanistischen Untersuchungen vor allem auf die biologischen Belange. Dabei standen zwei Themen im Mittelpunkt:

- Die Suche nach einem Mikroorganismus, der für die erhöhte biologische Phosphorelimination auf Kläranlagen verantwortlich sein könnte. Taxonomische Untersuchungen des Belebtschlammes brachten eine ganze Anzahl von polyphosphathaltigen Bakterien zum Vorschein (Brodisch and Joyner, 1983; Kaempfer *et al.*, 1990; Streichan, 1990; Jenkins and Tandoi, 1991). Trotzdem gelang es lange⁷⁾ nicht typische Reinkulturen zu erhalten. Entweder zeigten die Isolate keine anaerobe Phosphorrücklösung oder sie verloren diese Eigenschaft nach einigen Generationen.

Wagner *et al.* (1993) konnten ausserdem nachweisen, dass die lange für die erhöhte biologische Phosphorelimination favorisierten *Acinetobacter*, in der Abwasserreinigung nicht die ihnen zugeordnete bedeutende Rolle spielen.

- Die Untersuchung der Form und Funktion von intrazellulärem Polyphosphat. Insbesondere wurde der Nachweis erbracht, dass die im Polyphosphat enthaltene Energie vom Metabolismus genutzt werden kann (Arvin and Kristensen, 1985a; Mino *et al.*, 1985; Streichan und Schoen, 1991b; Appeldoorn *et al.*, 1992; Jing *et al.*, 1992; Bonting, 1993).

Abwasserreinigungsanlagen

••• Parallel zu den eher grundlegenden Forschungsanstrengungen entstanden eine grosse Anzahl von Abwasserreinigungsanlagen, welche die Polyphosphatspeicherung im Schlamm ausnutzen. Allein in Deutschland waren 1994 rund 125 Anlagen auf eine erhöhte biologische Phosphorelimination ausgelegt. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist vor allem der

⁷⁾ Japanische Gruppen geben an, Reinkulturen isoliert zu haben. Jedoch benötigt die Kultur von Nakamura *et al.* (1991) Glukose für die Rücklösung und für Arbeit von Ubukata and Takii (1994) fehlt noch die Bestätigung, dass es eine Reinkultur ist (Wachstumsmedium: Acetat, Propionat und Aminosäuren).

Mangel an Instrumenten für die quantitative Abschätzung der Leistungsfähigkeit. Die weit entwickelten südafrikanischen Modelle (Siebritz *et al.*, 1983; Wentzel *et al.*, 1985, 1989) erwiesen sich als nicht allgemein auf mitteleuropäische Verhältnisse übertragbar. Auch verschiedene, vor allem aus Laboranlagen hervorgegangene Modellansätze (Tsuno *et al.*, 1987; Suzuki and Yoon, 1989; Röske und Schönborn, 1992; Dai und Bosch, 1993; Wiesmann *et al.*, 1993) zeigten eine nur unzulängliche allgemeine Verwendbarkeit. Insbesondere bei Anlagen, die bezüglich der Stickstoff- und Phosphorelimination kohlenstofflimitiert sind, können die Möglichkeiten und Grenzen der erhöhten biologischen Phosphorelimination nur schlecht abgeschätzt werden.

Beitrag dieser Arbeit

➔ Die vorliegende Arbeit geht vor allem auf die Aspekte der erhöhten biologischen Phosphorelimination unter kohlenstofflimitierten Bedingungen ein. Dabei werden folgende Punkte bearbeitet:

- Die bis jetzt weitgehend deskriptive Beschreibung der biologisch induzierten Fällung in Belebtschlammanlagen wird mit einem dynamischen Modell quantifiziert.
- Die biochemische Hypothese von Mino *et al.* (1987) wird um die aeroben Aspekte erweitert und verifiziert.
- Ein statisches Modell und ein dynamisches Modell fassen die quantitativen Untersuchungen mit Belebtschlamm aus einer Pilotanlage zusammen.

Analysemethoden
Pilotanlage
Batchversuche
Simulationssoftware

Material & Methoden

ZUSAMMENFASSUNG

■ Basis der Untersuchungen bildet die Pilotanlage 'Tüffenwies'. Die acht gerührten und zwei belüfteten Becken mit je 0.09 m^3 respektive 0.33 m^3 wurden kontinuierlich mit $2.5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ Abwasser der Stadt Zürich beschickt. Die darin gemessenen durchschnittlichen Phosphor und Stickstoff zu CSB-Verhältnisse betragen $0.015 \text{ g}_P \text{ g}_{\text{CSB}}^{-1}$ resp. $0.083 \text{ g}_N \text{ g}_{\text{CSB}}^{-1}$ (ohne Faulwasser). Die durchschnittliche Phosphoreliminationsleistung überschritt in jeder Untersuchungsperiode (Verfahrensschemata: UCT und JHB) $5 \text{ g}_P \text{ m}^{-3} \text{ Zufluss}$ und die Denitrifikationskapazität erreichte das theoretisch zu erwartende Maximum.

ANALYSEMETHODEN

Probenaufbereitung

■ Wo nicht anders erwähnt wurden für die Filtration WHATMAN GF/F Glasfaserfilter mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von $0.7 \mu\text{m}$ verwendet. Die Filter zeigen bezüglich der untersuchten Messparameter (Phosphor, Stickstoff und Kationen) keine negativen Einflüsse und verglichen mit $0.45 \mu\text{m}$ nur unwesentliche Abweichungen. Die filtrierten Proben wurden bei $2 - 4 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und innerhalb einer Woche analysiert. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der Messparameter, der verwendeten Methode und des zu erwartenden Fehlers.

Chemikalien

■ Alle eingesetzten Chemikalien waren von der höchsten erhältlichen analytischer Reinheit (normalerweise: p. a.) und wurden von den Firmen MERK oder FLUKA bezogen.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

■ In Anwesenheit von Quecksilber- und Silberionen für die Komplexierung von Chlorid und als Katalysator wird eine Probe mit Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert und anschließend die Konzentration colorimetrisch bestimmt. Die verwendeten Testkits der Firma HACH benötigen 2 ml Probevolumen und haben zwei Messbereiche: $0 \text{ bis } 150 \text{ g}_{\text{CSB}}/\text{m}^3$ (low range) und $0 \text{ bis } 1500 \text{ g}_{\text{CSB}}/\text{m}^3$ (high range). Der totale CSB von Belebtschlamm ist normalerweise ein Mittelwert von 3 gemessenen Proben.

Parameter	Methode	Standardabw. des Messfehlers	
		absolut	Einheiten
CSB	low range	1.5	$\text{g}_{\text{CSB}}/\text{m}^3$
	high range	10.0	$\text{g}_{\text{CSB}}/\text{m}^3$
P	FIA	0.1	g_P/m^3
	ICP	0.5	g_P/m^3
P_{tot} (Schlamm)	FIA	10	g_P/m^3
Calcium	ICP	2	$\text{g}_{\text{Ca}}/\text{m}^3$
Kalium	ICP	0.5	g_K/m^3
Magnesium	ICP	0.5	$\text{g}_{\text{Mg}}/\text{m}^3$
Ammonium	FIA	0.1	g_N/m^3
Nitrit	FIA	0.05	g_N/m^3
Nitrat	FIA	0.1	g_N/m^3
N_{tot} (Schlamm)	FIA	10	g_N/m^3
Temperatur	elektr.	0.1	$^\circ\text{C}$
pH	potentiom.	0.1	-
Sauerstoff	potentiom.	0.1	$\text{g}_{\text{O}_2}/\text{m}^3$
^{13}C	SS-NMR	0.06	relativ

Tabelle 1: Standardabweichung des Messfehler für die einzelnen Messparameter. Ausser bei P_{tot} und N_{tot} wurden allfällige Verdünnungsfehler nicht berücksichtigt!

Gelöster Phosphor / Orthophosphat

■ *Nasschemisch*: Messung des 'reaktiven Phosphors' (entspricht etwa dem Orthophosphat) nach der Ascorbinsäure-Reduktionsmethode (APHA, 1989) auf einem FIA (Flow Injection Analyzer; ASIA, ISMATEC AG, Glattbrugg). Dabei bilden Ammoniummolybdat und Kaliumantimonoxitartrat in saurem Milieu mit Orthophosphat einen Komplex, der durch Ascorbinsäure zu einer intensiv blau gefärbten Verbindung reduziert wird. Messbereich: 0.1 bis 5 $\text{g}_\text{P}/\text{m}^3$. Die Messwerte sind Mittelwerte von 2 bis 4 Einzelmessungen.

■ *ICP*: Methodenbeschreibung siehe bei 'Kationen'. Geeichter Messbereich: 2 bis 100 $\text{g}_\text{P}/\text{m}^3$.

Totaler Phosphor

■ 10 ml Abwasser oder 1 ml Belebtschlamm mit 10 ml einer 5% Kaliumperoxodisulfat-Lösung versetzt und 2 Stunden bei 121 °C im Autoklaven sauer aufgeschlossen. Danach wird die Lösung volumetrisch in einen Masskolben überführt, aufgefüllt und die gelöste Phosphatkonzentration nasschemisch (FIA, siehe oben) bestimmt. Der totale Phosphorgehalt im Schlamm ist ein Mittelwert aus 3 Proben.

Kationen (Calcium, Kalium, Magnesium)

■ Die Proben werden mit 2% konzentrierter Salpetersäure versetzt und in ein ICP (Inductively-Coupled-Plasma, SPECTROFLAME der Firma SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS) gespritzt. Folgende Wellenlängen der Emissionen wurden für die Messung der Elemente verwendet: Ca: 422.673 nm; K: 766.49 nm; Mg: 292.875 nm und 279.553; P: 213.618 nm; Na: 589.592 nm; Al: 396.152 nm; Cu: 324.754 nm; Fe: 259.94 nm; Zn: 213.856 nm. Die Messwerte sind Mittelwerte aus 3 bis 8 Einzelmessungen.

Ammonium

■ Der Probestrom wird im FIA (Flow Injection Analyzer; ASIA, ISMATEC AG, Glattbrugg) mit Natronlauge in den stark basischen Bereich gebracht und an einer Teflonmembran vorbeigeführt. Der dabei hindurchdiffundierende Ammoniak wird von einem Indikatorstrom aufgenommen und bewirkt darin eine Farbänderung, die fotometrisch gemessen wird. Messbereich: 0.1 bis 15 $\text{g}_\text{N}/\text{m}^3$, Mittelwert aus 2 bis 4 Einzelmessungen.

Nitrit / Nitrat

■ Nitrite reagieren in saurer Lösung mit Sulfanylamid, wobei Diazoniumsalze entstehen. Diese bilden mit N-(Naphtyl)-ethylendiamin einen intensiv gefärbten Azofarbstoff, der bei 559 nm detektiert werden kann. Nitrat wird an aktiviertem Cadmiumgranulat zu Nitrit reduziert und mit der selben Methode auf dem FIA bestimmt (ASIA, ISMATEC AG, Glattbrugg). Messbereich: 0.1 bis 10 $\text{g}_\text{N}/\text{m}^3$; Mittelwert aus 2 bis 4 Einzelmessungen.

Totaler Stickstoff

■ 10 ml Abwasser oder 1 ml Belebtschlamm mit 10 ml Aufschlusslösung (4% Kaliumperoxodisulfat und 0.7% Natriumhydroxid) versetzt und 2 Stunden bei 121 °C im Autoklaven basisch und sauer¹⁸⁾ aufgeschlossen. Danach wird die Lösung mit Natronlauge auf pH 8 gebracht, volumetrisch in einen Masskolben überführt, aufgefüllt und die Nitratkonzentration nasschemisch (FIA, siehe oben) bestimmt. Der totale Stickstoffgehalt im Schlamm ist ein Mittelwert aus 3 Proben.

¹⁸⁾ Durch die Reaktion entstehende Säure wird das ursprünglich basische Milieu sauer.

Leitfähigkeit, pH, Gelöster Sauerstoff

••• Die Leitfähigkeit wird mit einer 4 Elektroden Messzelle mit integrierter Temperaturkorrektur gemessen (WTW, LF 96 mit TetraCon 96). Der pH und der gelöste Sauerstoff werden mit handelsüblichen Messzellen, die regelmässig geeicht werden, bestimmt. Die pH-Statierung wurde mit einem METTLER DL25 Titrator durchgeführt.

Feststoff ^{13}C -NMR

••• Als Substrat wurde angereichertes ^{13}C -Acetat mit Reinheitsgraden von >99% der Firma GLASER AG verwendet. (65 ± 5) mg einer lyophilisierten Probe werden auf einem Bruker ASX-400 bei 100.6 MHz mit einem konventionellen 4mm MAS (magic angle spinning) Probekopf gemessen. Quantitative Spektren wurden mit ^{13}C 45° Puls und Protonenkopplung (hpdec) bei einer Spinnerrate von 10 kHz und einer Relaxationszeit von 10 Sekunden zwischen den einzelnen Pulsen erzielt. Die Spektren sind das Resultat einer Fourier-Transformation von 1000 Einzeldurchgängen.

••• Für verbesserte Signale von Methyl- und Ethylgruppen wurde die sogenannte 'cross polarisation' (cp) Sequenz verwendet. Typische Einstellungen: MAS-Spinnerrate: 6 kHz, Relaxationszeit: 5 Sek, 500 Einzeldurchgänge, Kontaktzeit: 1 oder 5 msek.

••• Alle chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die Carbonyl-Gruppe von Glycine (176.03 ppm relative zu Tetramethylsilan = 0 ppm).

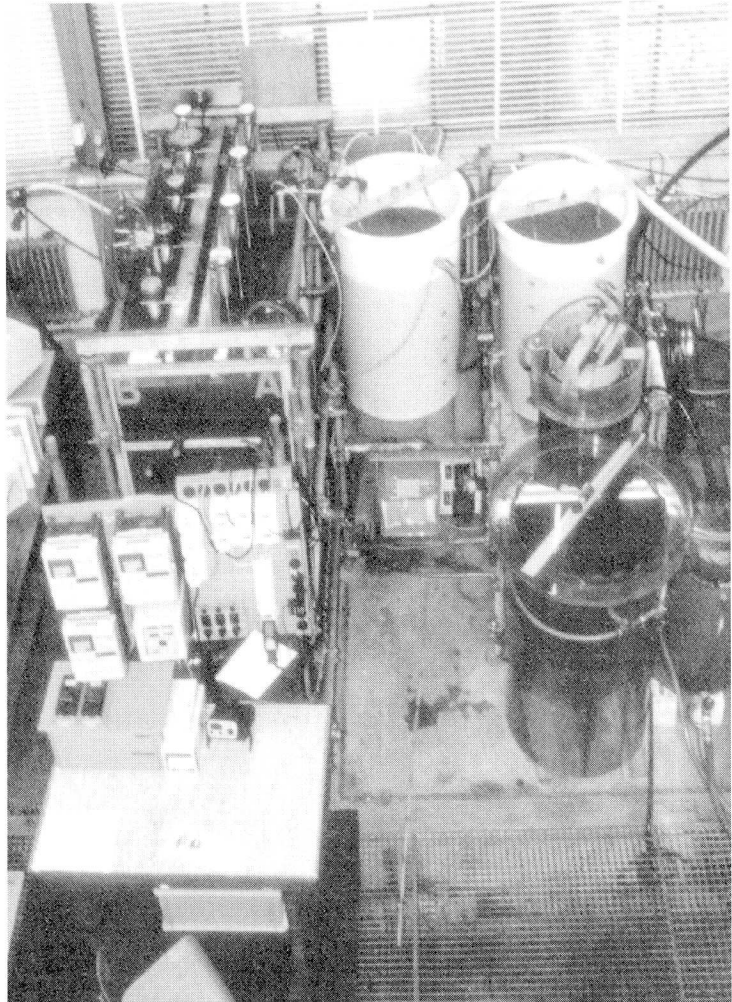


Abbildung 3: Pilotanlage Tüffenwies. Links im Vordergrund sind die elektrischen Anschlüsse und die Puppensteuerungen, links hinten die acht unbelüfteten Kompartimente, rechts hinten die beiden belüfteten Becken und rechts in der Mitte die beiden in Serie geschaltete Nachklärbecken. Die Beckenanordnung entspricht dem in Abbildung 5 ersichtlichen Verfahrensschema.

Glykogen

•••• 4 ml der Schlammprobe wird in einem verschliessbaren Pyrex-Röhrchen mit 0.4 ml 6 M Salzsäure versetzt und 2 Stunden bei 100 °C aufgeschlossen. Nach einer Neutralisation mit 0.25 ml 10 M Kaliumhydroxidlösung, Zugabe von 0.5 ml 0.9 M Phosphatpuffer und Zentrifugation (10 Minuten bei 4300 Min⁻¹) wird die Glukosekonzentration im Überstand enzymatisch gemessen (Detaillierte Anleitung im Anhang 1, S. 122).

■ Der verwendete Glukose-Kit der Firma BOEHRINGER vollzieht eine enzymatische, weitgehend quantitative Umsetzung von Glukose zu Gluconat-6-Phosphat. Die dabei entstehende NADPH Konzentration ist proportional zur ursprünglichen Glukosekonzentration und kann spektrophotometrisch bei 340 nm gemessen werden. Die Reinheit und die hohe Selektivität der in diesem Kit vorhandenen Enzyme hat sich für die Messmethode bewährt.

■ Der Aufschluss wurde mit der von Becker (1978) untersuchten Methode für Hefezellen verglichen. Dabei werden die Zellen basisch aufgeschlossen und die extrahierten Kohlenhydrate werden in einem zweiten Schritt enzymatisch zu Glucose hydrolysiert, die mit einer beliebigen Methode gemessen werden kann. Der oben verwendete saure Aufschluss ist gegenüber dieser Methode einfacher (keine zusätzliche enzymatische Hydrolyse, welche gemäss den eigenen Erfahrungen sehr sensitiv bezüglich Zeit und Temperatur ist) und zeigt eine gute Reproduzierbarkeit. Beide Methoden erfassen mit grosser Wahrscheinlichkeit neben dem Glykogen auch andere im Schlamm vorhandene Kohlenhydrate.

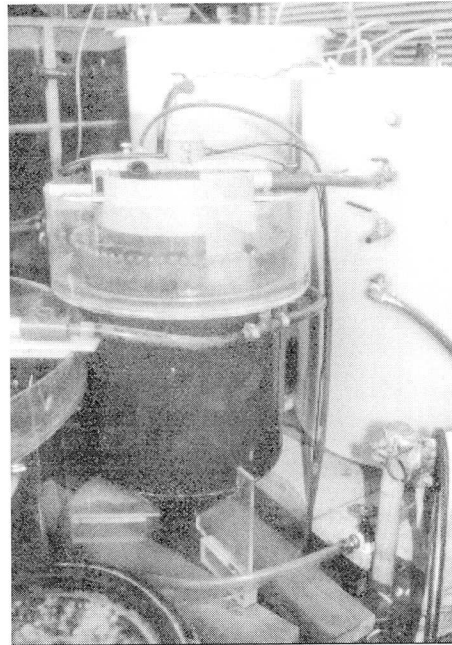


Abbildung 4: Detail der Pilotanlage: Erste Nachklärung (NKB1) mit 0.14 m² Oberfläche.

Psenner Fraktionierung

■ Um die Phosphorfractionen im Belebtschlamm zu charakterisieren wurde die modifizierte Psenner-Fraktionierung durchgeführt. Die verwendete Methode weicht nur unwesentlich^[9] von der von Röske und Schönborn (1994) beschriebenen Prozedur ab. Die ursprünglich in der Bodenanalytik entwickelte Methode bedient sich der aufeinanderfolgenden Extraktionen einer Probe unter immer drastischeren Bedingungen. In den dabei jeweils erzielten Lösungen werden die Phosphorkonzentrationen mittels der Ascorbinsäuremethode (siehe Abschnitt 'Gelöster Phosphor') mit und ohne Aufschluss ermittelt. Diejenigen ohne Aufschluss werden als 'reaktiver Phosphor' (SRP) bezeichnet und werden meistens den anorganischen Phosphaten (P_{anorg}) zugeordnet. Der Rest, der 'nichtreaktive Phosphor' (NRP), enthält die organischen Phosphorverbindungen und das Polyphosphat (P_{org} + P_{pp}). Die einzelnen Extraktionsschritte sind in Tabelle 2 aufgelistet.

⁹ Extraktion bei 20 °C und Zentrifugation bei 7500 Min⁻¹ statt bei 25 °C und 6000 Min⁻¹

Bez.	Prozedur	NRP	SRP
CW	Deion. Wasser, 10 Min., 20 °C	adsorbierte $P_{org} + P_{pp}$	adsorbierte Orthophosphate
BD	Basische Natriumdithionit-Lösung, 30 Min., 40 °C	Ev. P_{org} durch Lyse von Zellen.	Eisenphosphate
NaOH	1 M Natriumhydroxid-Lösung, 16 Std., 20 °C	Hauptmenge an $P_{org} + P_{pp}$	Aluminiumphosphate
HCl	0.5 M Salzsäure, 16 Std., 20 °C	Rest an P_{org}	Calcium- und Magnesiumphosphate, ev. auch Reste von Aluminiumphosphate
Rest	Saurer oxidativer Aufschluss	-	?

Tabelle 2: Die einzelnen Extraktionsschritte der Psenner-Fraktionierung mit deren Bezeichnungen. NRP: Nichtreaktiver Phosphor; SRP: Reaktiver Phosphor; P_{org} = organische Phosphorverbindungen; P_{anorg} = anorganische Phosphorverbindungen; P_{pp} = Polyphosphate

BATCHVERSUCHE

Der Glasreaktor für die Batchversuche besitzt ein Nutzvolumen von 3.8 Liter. Ein Magnetrührer garantierte die Durchmischung und ein Doppelmantel die Thermostatierbarkeit. Während der unbelüfteten Phasen wurde die Oberfläche mit technischem Stickstoff überströmt. Druckluft führte über einen Belüftungsstein Sauerstoff in das System. Ein Kühl-Heiz-Thermostat (JULABO FP35) gewährleistet eine konstante Temperierung und ein Respirometer (HITEC MICROSYSTEMS, UCT Chemical Engineering, Südafrika) unterstützte die Respirationmessungen.

SIMULATIONSSOFTWARE

- Für die dynamischen Berechnungen mit den mathematischen Modellen wurden zwei Simulationsprogramme verwendet:
- ASIM** Version 3.0^[10]. Ermöglicht die einfache Simulation ganzer Verfahrensschemata unter verschiedenen Bedingungen. Betriebssystemplattform: PC-DOS oder MS-DOS.
- AQUASIM** Version 1.e^[11] (Reichert, 1995): Wird für Sensitivitätsanalysen, Parameterschätzungen und Simulation von komplexeren Batch-Versuchen verwendet. Betriebssystemplattformen: UNIX, Windows 3.x (MICROSOFT), Windows 95 / NT (MICROSOFT) und Apple MacIntosh.

PILOTANLAGE

Die für die Untersuchungen in der Versuchsanstalt Tüffenwies (Zürich-Altstetten) errichtete Pilotanlage ist in *Abbildung 3* dargestellt. Der Zulauf stammt aus dem Abwasser-

¹⁰ Bezugsquelle: ASIM, Ingenieurwissenschaften, EAWAG, Überlandstrasse 133, CH-8600 Dübendorf, Schweiz.

¹¹ Bezugsquelle: AQUASIM, Abt. Informatik, EAWAG, Überlandstrasse 133, CH-8600 Dübendorf, Schweiz.

hauptsammelkanal der Stadt Zürich und hat eine kurze (30 Minuten Verweilzeit) Vorklärung durchlaufen. Das 0.1 m^3 fassende Zulaufpufferbecken wird konstant von ca. 12 bis $14 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ durchflossen.

Der eigentliche Zulauf zur Pilotanlage und die Recycleströme werden mittels frequenzgesteuerten, volumetrischen Exzenterpumpen (MOHNO-Pumpen) gewährleistet. Der Überschussschlamm wird mit einer Schlauchquetschpumpe kontinuierlich aus dem zweiten belüfteten Becken gepumpt.

Der Sauerstoff wird mittels Druckluft über Keramik-Belüftungselemente in die freistehenden aeroben Becken (je 0.33 m^3) eingetragen. Eine kontinuierliche Grundbelüftung garantiert die Durchmischung. Die Sauerstoffkonzentration des ersten Beckens ist zwischen 2.5 und $3 \text{ g}_{\text{O}_2} \text{ m}^{-3}$ geregelt^[12]. Die Belüftung des zweiten Beckens erfolgt parallel, so dass die Sauerstoffkonzentration stets zwischen 1 und $3 \text{ g}_{\text{O}_2} \text{ m}^{-3}$ liegt. Die Umwälzung in den unbelüfteten Becken (je 0.09 m^3) ist durch Tellerührer gewährleistet, die von einem steuerbaren Rührermotor angetrieben werden.

Wie in Abbildung 5 zu erkennen ist, sind die beiden Nachklärbecken in Serie geschaltet. Im regulären Betrieb vermag das erste Becken (NKB1) mit etwa 0.08 m^3 und einer Oberfläche von 0.14 m^2 die Hauptschlammfracht abzutrennen (Abbildung 4). Das zweite, mit 0.265 m^3 Inhalt und einer Oberfläche von 0.38 m^2 relativ grosse, Becken (NKB2) führt auch bei Betriebsproblemen den restlichen Schlamm wieder in die Anlage zurück.

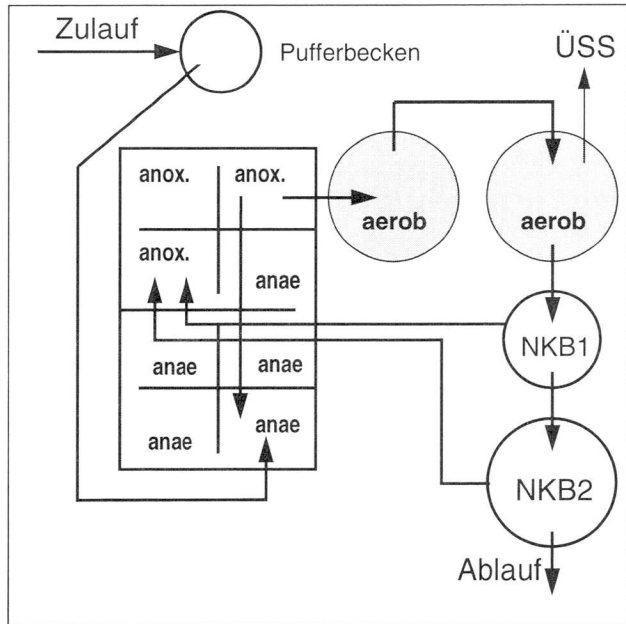


Abbildung 5: Beckenanordnung der Pilotanlage Tüffenwies. Die Zu- und Rückflüsse entsprechen dem in der ersten und zweiten Periode betriebenen UCT-Verfahren (University of Cape-Town, Südafrika). Die Nutzvolumina der einzelnen Kompartimente: unbelüftet: je 0.09 m^3 ; belüftet: je 0.33 m^3 ; NKB1: 0.14 m^3 ; NKB2: 0.38 m^3 .

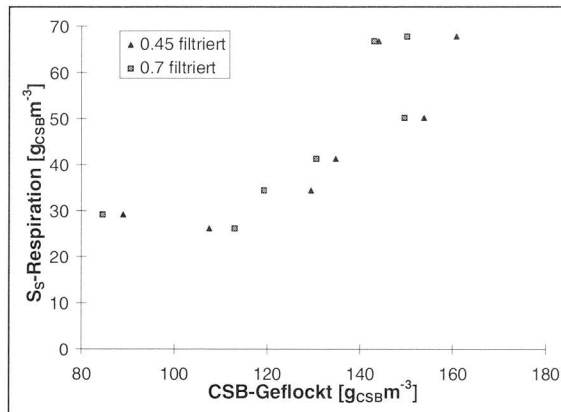


Abbildung 6: Vergleich der Respirationsmessung mit der von Mamais et al. (1993) vorgeschlagenen Messmethode für die Bestimmung des rasch abbaubaren Substrates (Basische Ausfällung von Zinkhydroxid).

¹² WTW Sauerstoff-Feldmessumformer 161TR mit Trioximatic 600-7 Sauerstoffsonde

Zulaufcharakteristik

Das zufließende Abwasser der untersuchten Perioden ist in Tabelle 3 und Abbildung 8 charakterisiert. Die N:CSB- und P:CSB-Verhältnisse im Zulauf sind bezüglich der Nährstoffelimination in einem eher ungünstigen Bereich, vor allem wenn noch die Faulwasserrückläufe aus der Schlammbehandlung berücksichtigt werden müssen. Trotz des relativ grossen Einzugsbereiches weist das Abwasser deutliche Tagesschwankungen auf (Abbildung 9). Charakteristisch ist das ausgeprägte Konzentrationsminimum morgens um sechs Uhr im Zulauf der Anlage.

Zusätzlich sind in Abbildung 7 die aus Respirationsversuchen ermittelten raschabbaubaren Anteile im Zufluss zusammengestellt. Im Durchschnitt sind rund 8 - 10% des zufließenden CSB direkt für die Mikroorganismen verfügbar. Die von Mamais *et al.* (1993) vorgeschlagene alternative Methode für die schnelle Bestimmung des raschabbaubaren Substrates^[13] hat sich nicht bewährt (siehe Abbildung 6). Alle Messungen dazu wurden aus diesem Grund mittels klassischer Respirationsversuche gemacht (Kappeler, 1993)^[14].

Versuch	Datum	Zeit	C _{CSB,0} [g _{CSB} m ⁻³]	CSB _{RR} [g _{CSB} m ⁻³]	S _S [g _{CSB} m ⁻³]
Resp5	6.1.94	13:00	312	201	45.9
Resp6	7.1.94	13:05	463	287	62.1
Resp7	11.1.94	13:05	590	329	75.3
Resp8	24.1.94	12:50	370	253	39.2
Resp9	25.1.94	12:40	345	213	43.8
Resp12	1.2.94	13:30	476	318	101.8
Resp13	3.2.94	13:00	387	293	100.2
Glyck1	1.12.95	13:00	-	203	72.1
Glyck3	6.12.95	15:00	-	308	73.0
Diplom1	01.95	03:00	150	77	25.5
Diplom1	01.95	08:00	276	75	14.6
Diplom1	01.95	10:00	482	127	51.5
Diplom1	01.95	12:00	530	206	46.6
Diplom1	01.95	14:00	568	180	69.9
Diplom1	01.95	16:00	620	206	52.7
Diplom1	01.95	18:00	627	150	41.4
Diplom1	01.95	20:00	616	231	42.4
Diplom1	01.95	23:00	462	176	48.5

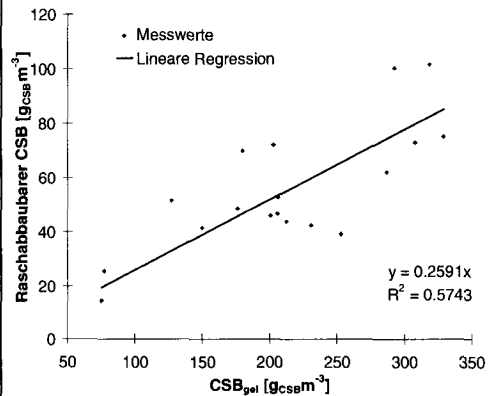


Abbildung 7: Raschabbaubarer CSB im Zulauf der Pilotanlage. Etwa 25% des filtrierte CSB oder rund 9% des totalen CSB sind direkt für die Mikroorganismen verfügbar. Links sind die Messdaten tabellarisch zusammengfasst. Die S_{S,0}-Werte wurden graphisch aus den Respirationsdaten ermittelt

	$TS_0 \cdot C_{CSB,0}^{-1}$ $\frac{g_{TS}}{g_{CSB}}$	$C_{CSB^*0} \cdot C_{CSB,0}^{-1}$ $\frac{g_{CSB^*}}{g_{CSB}}$	$C_{P,0} \cdot C_{CSB,0}^{-1}$ $\frac{g_P}{g_{CSB}}$	$C_{N,0} \cdot C_{CSB,0}^{-1}$ $\frac{g_N}{g_{CSB}}$	$C_{P,0}^* \cdot C_{P,0}^{-1}$ [-]	$S_{NH,0} \cdot C_{N,0}^{-1}$ [-]
Mittel	0.35	0.35	0.015	0.083	0.63	0.70
St.Dev.	0.064	0.065	0.004	0.024	0.22	0.18

Tabelle 3: Verhältnisse und Standardabweichung der wichtigsten Zulaufkonzentrationen. Ein * bedeutet 0.7 µm filtrierte Proben. Die Stickstoff- und Phosphordosierung ('Faulwasser') sind nicht berücksichtigt.

¹³ Basische Ausfällung von Zinkhydroxyd aus einer Abwasserprobe, anschliessende Filtration und klassische Messung des CSB.

¹⁴ Der für die Bestimmung des raschabbaubaren Substrates über die Respirationsmessung verwendete Yield beinhaltet sehr wahrscheinlich auch die Bildung von Speicherstoffen. Es ist aus diesem Grund denkbar, dass durch die Berücksichtigung dieser gespeicherten Substratfraktion die beiden Methoden besser übereinstimmen würden.

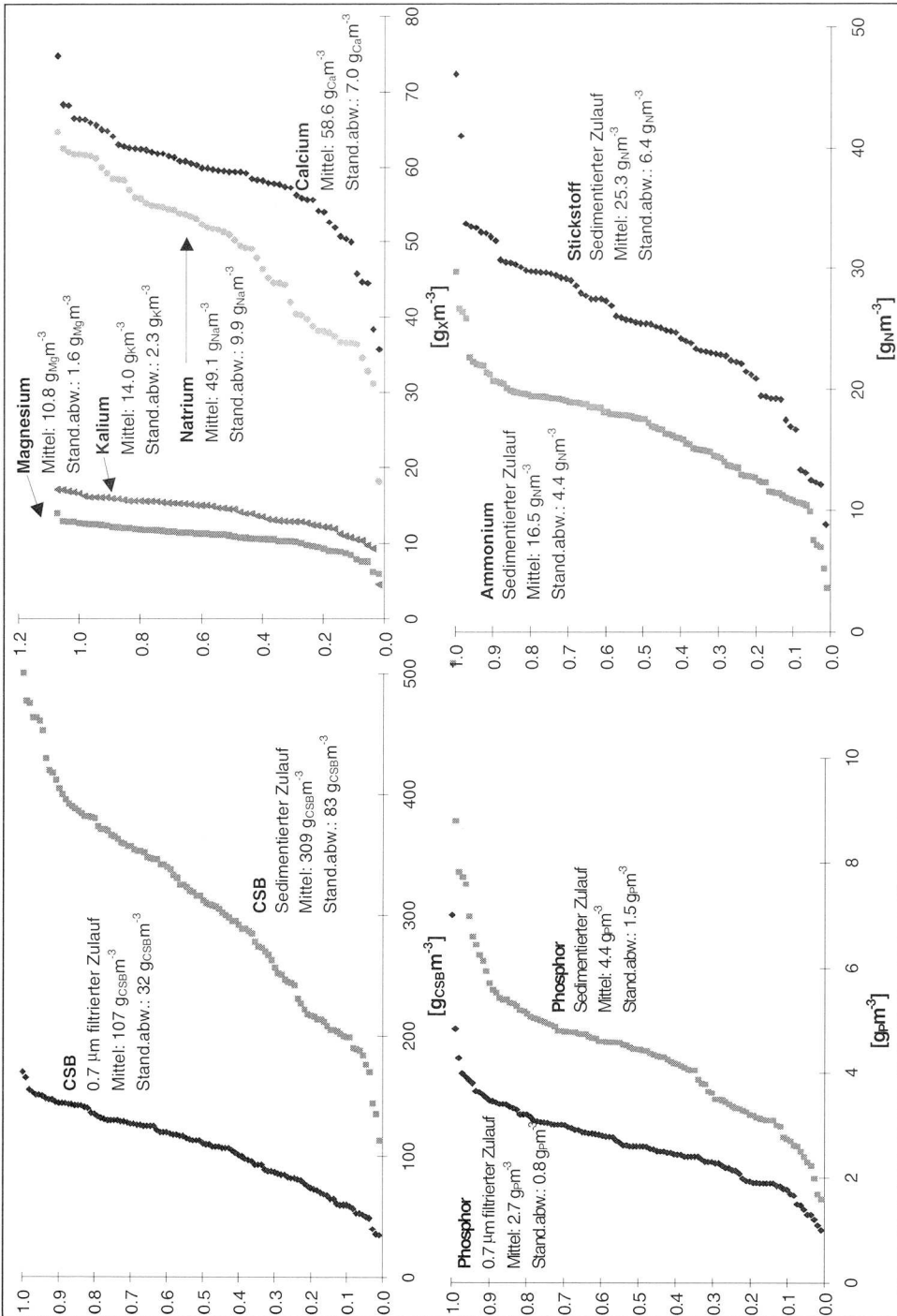


Abbildung 8: Summenkurven der wichtigsten Zulaufkonzentrationen der Pilotanlage. Die Ionenkonzentrationen wurden in 0.7 µm filtrierte Proben ermittelt. Alle Daten ohne Faulwasser (Ammoniumhydrogencarbonat-) und Phosphatzugabe.

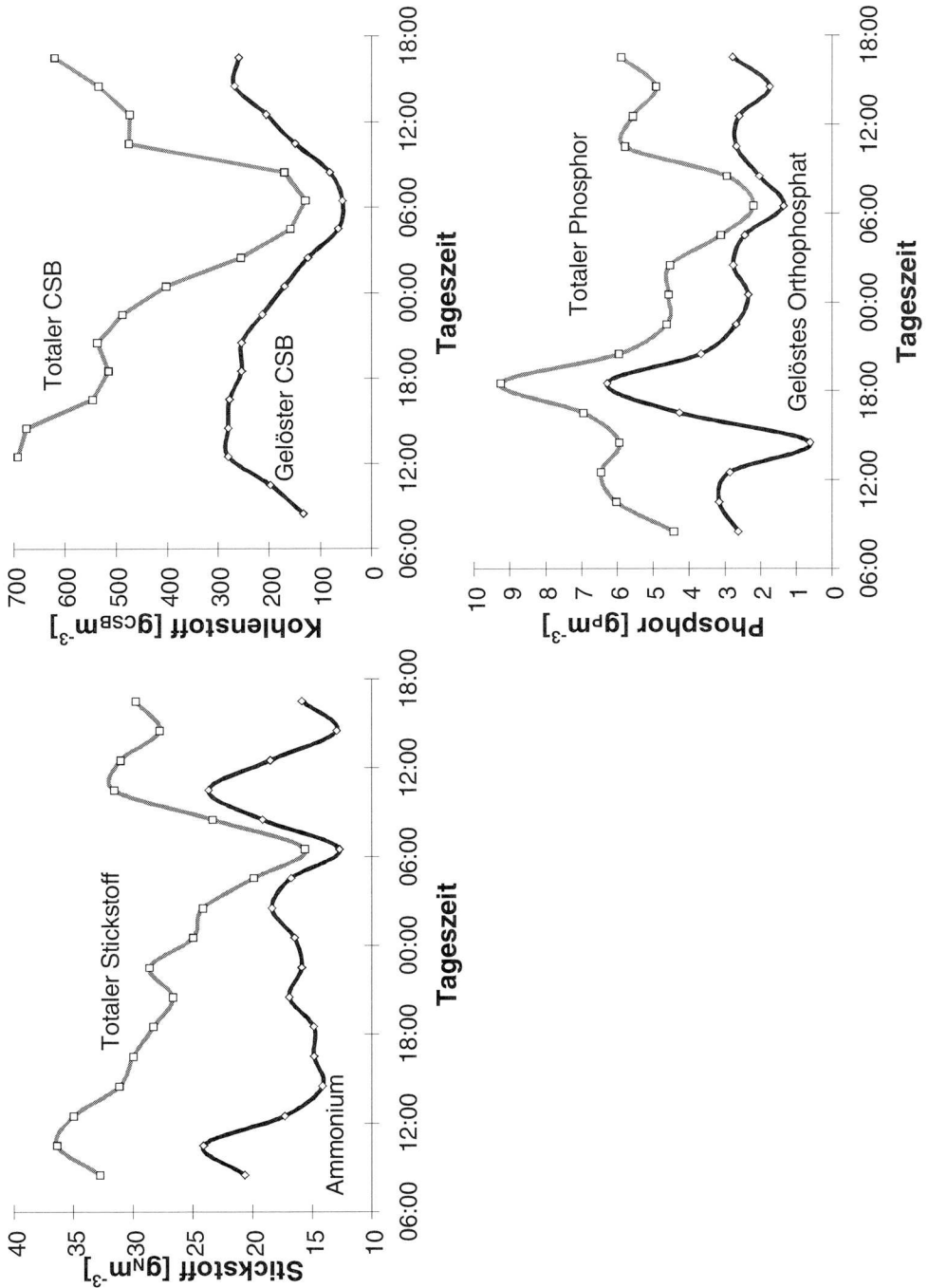


Abbildung 9: Typische CSB-, Phosphor- und Stickstoff-Zulaufkonzentrationen bei regenfreien Werktagen (Periode 2: Mi/Do, 19./20.10.94).

Betriebsdaten

Der aerobe Anlagen-
teil wurde Mitte Oktober
93 mit ca. $0.5 \text{ kg}_{\text{TSS}}$
Schlamm der ARA Wer-
dhölzli (Zürich) angefahren.
Anfangs November wurden
die unbelüfteten Becken
integriert. Eine Verweilzeit-
verteilung (mit Bromid als
Tracer) am 7.12.93 bestätigt,
dass alle Becken der Anlage
als ideal durchmischte Reak-
toren betrachtet werden
können. Kurzschlüsse,
Totzonen oder Rück-
mischungen waren keine
festzustellen. Die gleich-
zeitige Messung der Phosphor-
- und Stickstoffkomponenten
ergab das typische Konzentra-
tionsprofil eines UCT-Verfahrens-
schema. Damit kann davon
ausgegangen werden, dass
bereits ein Monat nach der
Inbetriebnahme eine ausgeprägte
biologische Phosphorelimination
vorhanden war.

In Tabelle 5 und Abbildung 13 sind die Anlagendaten und die Zu- und Ablaufwerte zusammengefasst. Sie wurden während vier Perioden mittels Tagessammelproben, vereinzelter Stichproben und einigen Tagessgängen erhoben. Ab der Periode 2 wurde zusätzlich Phosphor

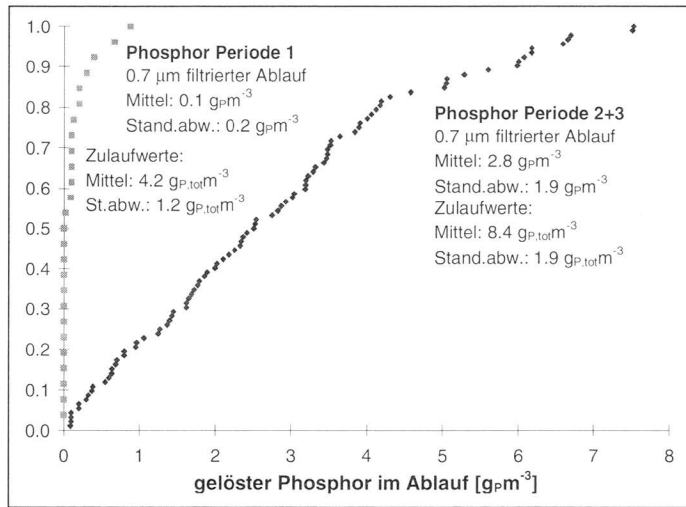


Abbildung 10: Summenkurven der Phosphorablaufkonzentrationen der Periode 1 und Perioden 2+3.

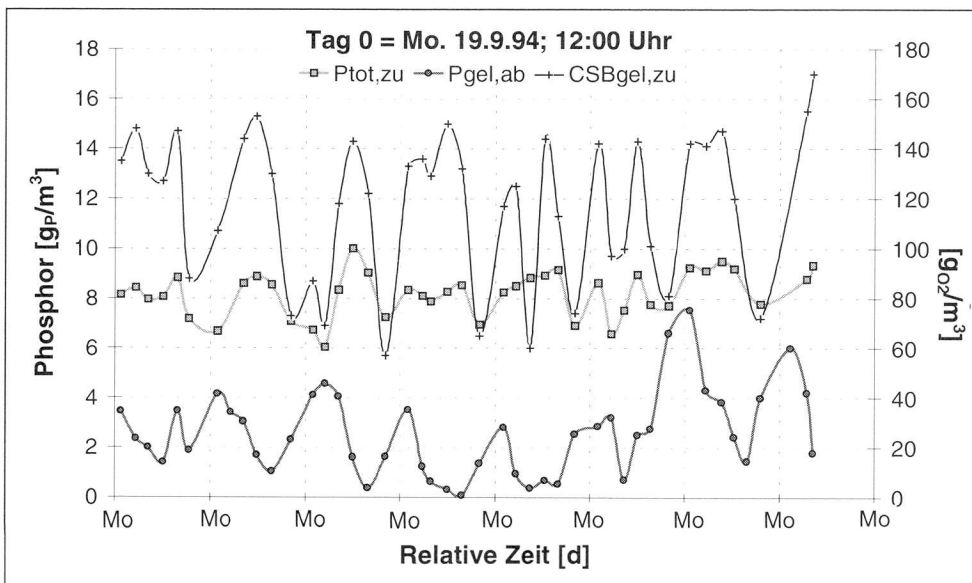


Abbildung 11: Die Phosphorkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Perioden 2 und 3.

(Natriumdihydrogen- / Dinatriumhydrogenphosphat, 1:1 Mol) in den Zulauf dosiert. Zusätzlich kam in der zeitlich direkt anschliessenden Periode 3 noch Ammonium (Ammoniumhydrogencarbonat) dazu. Abbildung 10 zeigt die Summenkurven der gelösten Phosphorkonzentration im Ablauf der Periode 1 und Perioden 2+3. Die Phosphorkonzentrationen des Zu- und Ablaufes sind in Abbildung 11 aufgetragen. Die z. T. sehr hohen Ablaufkonzentrationen sind insbesondere auf eine intensive Regenperiode um Weihnachten 94 zurückzuführen. Zusätzlich zeigen Abbildung 14 (UCT-Verfahren mit 5 anaeroben, 3 anoxischen und 2 aeroben Becken) und Abbildung 15 (JHB-Verfahren mit 2 Kompartimente für die Rücklaufschlamm-denitrifikation, 3 anaeroben, 1 anoxisches und 2 aeroben Becken) zwei typische Konzentrationsprofile durch die beiden verwendeten Verfahrensschemata

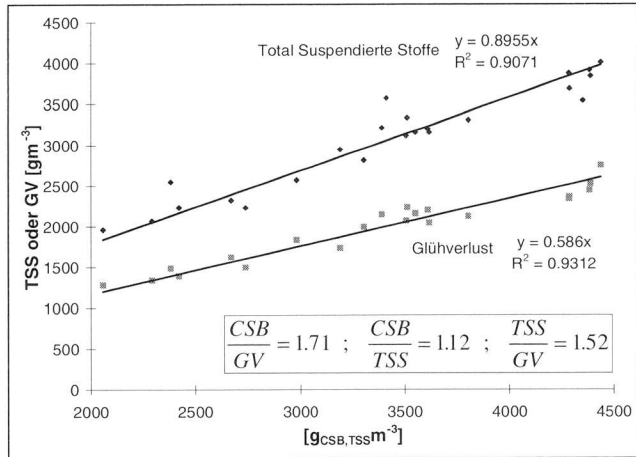


Abbildung 12: Die für die Umrechnung des für den Schlamm ermittelten CSB auf den Glühverlust (GV) und Trockengewicht (TSS) benötigten Faktoren wurden in der Periode 1 ermittelt.

••• In der ersten Periode wurden eine Reihe von Schlammkonzentrationen mittels chemischem Sauerstoffbedarf (CSB), Glühverlust (GV) und Trockengewicht (TSS) ermittelt. Die Daten sind in Abbildung 12 miteinander korreliert. Die GV und TSS des Schlammes betragen demnach 58.6% resp. 89.6% des üblicherweise ermittelten CSB. Das TSS:GV-Verhältnis von $1.52 \text{ g}_{\text{TSS}} \text{ g}_{\text{GV}}^{-1}$ stimmt gut mit den 1.50 von Sollfrank (1988) und den 1.48 von Baumann und Krauth (1991) überein.

••• Tabelle 4 listet alle gemessenen Konzentrationen an gelösten Kationen im Zu- und Ablauf auf. Trotz den zum Teil relativ grossen Standardabweichungen kann man anhand eines statistischen Tests erkennen, dass Magnesium, Kalium und Eisen hochsignifikant in der Anlage absorbiert werden. Die Elimination geringer Mengen an Aluminium ist signifikant, während statistisch die gelösten Calciumkonzentrationen stabil bleiben. Ausserdem ist ein leichtes aber hochsignifikantes Lösen von Zink in der Anlage festzustellen. Die Zunahme der Natriumkonzentration ist auf die Zudosierung der Phosphorsalze zurückzuführen.

••• Wie aus der letzten Zeile in Tabelle 5 ersichtlich ist, liegt die Summe der gemessenen Stickstoffablaufwerte unter der bei einer maximalen Denitrifikation zu erwartenden Konzentration¹⁵. Das bedeutet, dass die zwischen der anaeroben und aeroben Phase geschaltete Denitrifikation nitratlimitiert betrieben wurden, was insbesondere im UCT-Verfahren ideale Voraussetzungen für die erhöhte biologische Phosphorelimination schafft.

¹⁵ Max. denitrifizierbarer (nitrifizierte Menge N) Stickstoff $N_{\text{NO}_3} = C_{\text{N},0} - S_{\text{NO}_0} - S_{\text{NH}_e} - X_{\text{N}}$. X_{N} berechnet sich aus Gl. 21 (S. 68) und ist die Stickstoffmenge im Überschussschlamm. Die maximale Denitrifikationskapazität erhält man aus einer Bilanz über die gesamte Anlage:

$$N_{\text{deni,max}} = \frac{RS}{1 + RS} \cdot N_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_0}$$

Dabei bezeichnet RS alle Rückläufe aus der aeroben Phase. Die theoretische Stickstoffablaufkonzentration ($C_{\text{N,e}}^*$) bei maximaler Denitrifikation berechnet sich mit: $C_{\text{N,e}}^* = C_{\text{N},0} - N_{\text{deni,max}} - X_{\text{N}}$

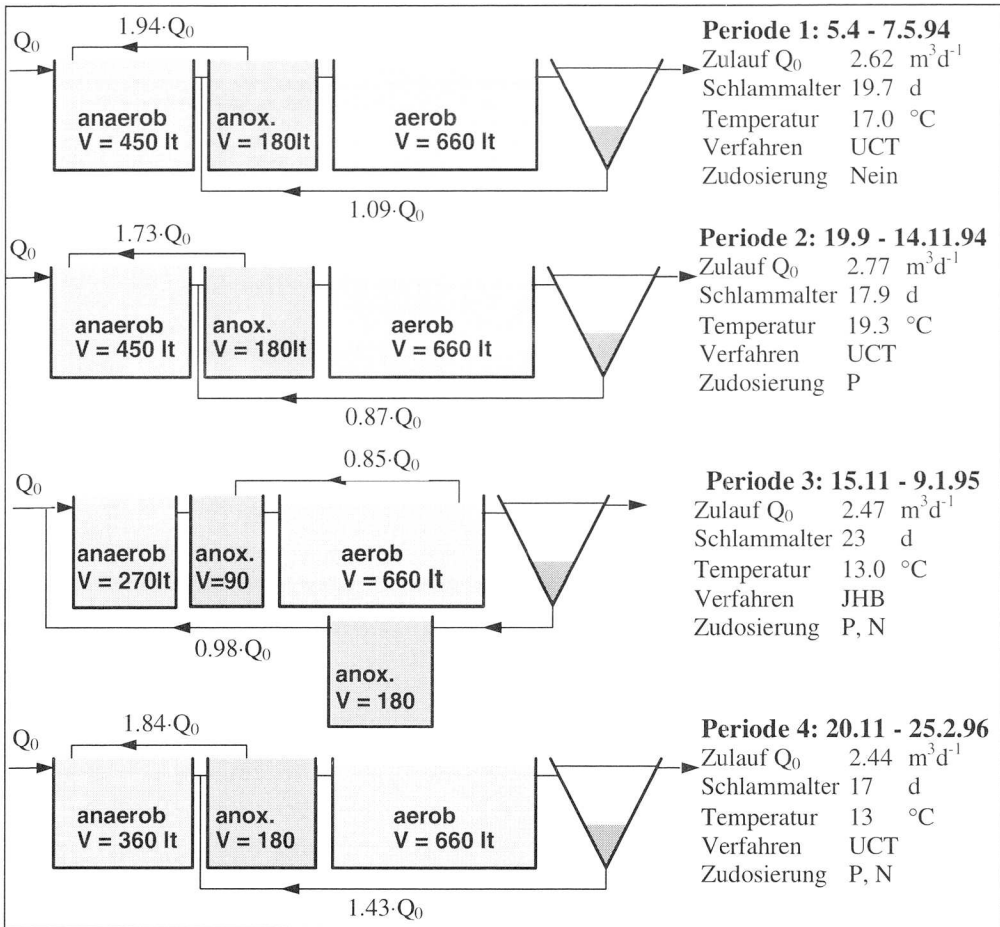


Abbildung 13: Verfahrensschemata und Anlagendaten der während den vier Messperioden. Die Zu- und Ablaufwerte sind in Tabelle 5 ersichtlich.

Ionen in Zulauf und Ablauf der Anlage (UCT, Periode 2)								
		Al	Ca	Mg/l	K	Na	Fe	Zn
Zulauf	Mittelwert	0.029	57.07	10.52	14.10	47.28	0.044	0.103
	Standard error	0.014	5.81	1.39	1.86	7.93	0.015	0.023
	Anz. Proben	38	38	38	38	38	38	38
Ablauf	Mittelwert	0.014	56.86	9.69	12.53	52.65	0.006	0.120
	Standard error	0.033	4.63	1.32	1.39	6.93	0.004	0.034
	Anz. Proben	37	37	37	37	37	37	37
Differenz		-0.01	-0.21	-0.83	-1.58	5.37	-0.04	0.02
Wert u für Test		2.51	0.18	2.65	4.16	3.13	15.22	2.60

Tabelle 4: Die Ionenkonzentrationen (in $\text{g}_{\text{stoff}}\text{m}^{-3}$) im Zu- und Ablauf der Periode 2. Falls $u > t$, dann ist Differenz zwischen Zu- und Ablauf signifikant. Signifikanzniveau: 10% $\rightarrow t = 1.65$; 5% $\rightarrow t = 1.96$; 1% $\rightarrow t = 2.58$.

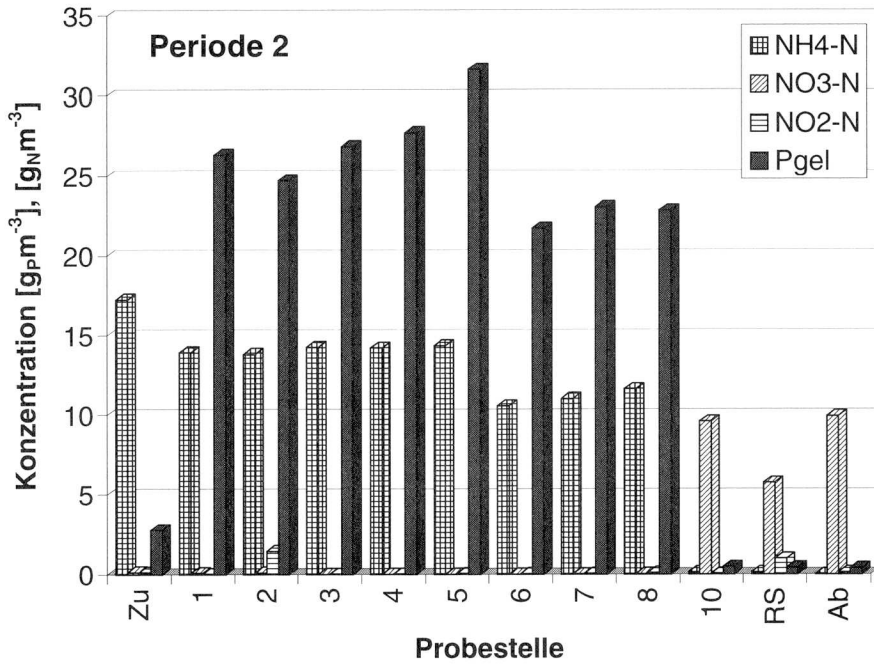


Abbildung 14: Konzentrationsprofil (Zulauf, anaerobe Becken 1-5, 'anoxische' Becken 6-8, aerobes Becken 10, Rücklaufschlamm und Ablauf) durch die Pilotanlage im UCT-Verfahren (Periode 2). Die Daten sind Durchschnittswerte (etwa 16 Punkte) eines repräsentativen Tagesgangs.

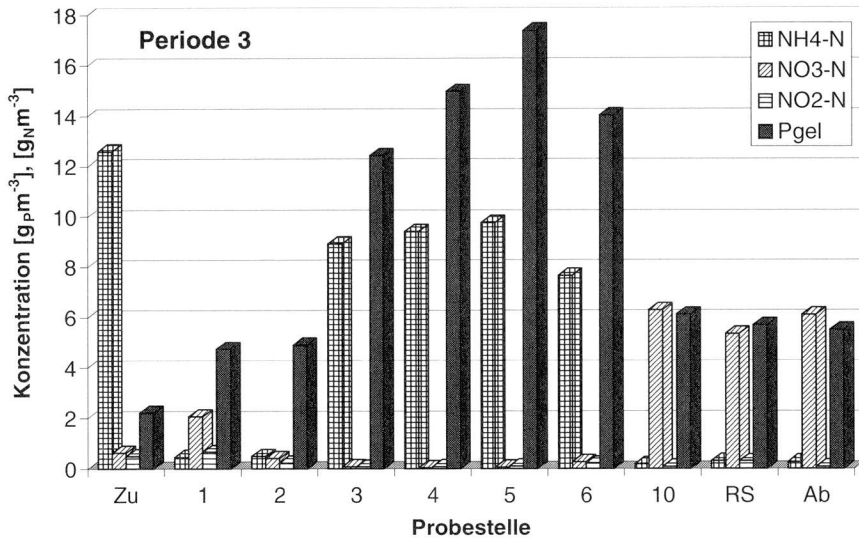


Abbildung 15: Konzentrationsprofil (Zulauf, Rücklaufschlammnitrifikation 1-2, anaerobe Becken 3-5, anoxisches Becken 6, aerobes Becken 10, Rücklaufschlamm und Ablauf) durch die Pilotanlage im JHB-Verfahren (Periode 3). Die Daten sind Durchschnittswerte (ca. 16 Punkte) eines repräsentativen Tagesgangs.

Periode			1	1	2	2	3	3	4	4
Zulauf	Bez.	Einh.	Ø	σ	Ø	σ	Ø	σ	Ø	σ
Totaler CSB	$C_{CSB,0}$	$g_{CSB} m^{-3}$	279	61	304	69	331	103	320	106
Filtrierter CSB	$C_{CSB,filtr,0}$	$g_{CSB} m^{-3}$	96	25	118	30	101	35	103	41
Abfiltr. Stoffe	TSS	$g m^{-3}$	101	17	104	21	105	28	124	33
Totaler Phosphor	$C_{P,0}$	$g_P m^{-3}$	4.2	1.2	4.2	0.9	4.8	2.0	4.3	1.4
Orthophosphat	$S_{P,0}$	$g_P m^{-3}$	2.1	0.5	2.8	0.7	2.8	0.9	2.5	1.1
Totaler Stickstoff	$C_{N,0}$	$g_N m^{-3}$	-	-	27.6	5.1	23.2	6.8	28	6.5
Ammonium	$S_{NH,0}$	$g_N m^{-3}$	12.6	2.3	19.2	3.5	16.0	4.4	18.7	5.1
Nitrat + Nitrit	$S_{NO,0}$	$g_N m^{-3}$	1.1	0.2	0.3	0.3	0.9	0.5	0.3	0.4
Calcium	$S_{Ca,0}$	$g_{Ca} m^{-3}$	-	-	57.1	5.8	*61.4	8.3	-	-
Magnesium	$S_{Mg,0}$	$g_{Mg} m^{-3}$	-	-	10.5	1.4	*11.2	2.0	-	-
Kalium	$S_{K,0}$	$g_K m^{-3}$	-	-	14.1	1.9	*13.7	3.0	-	-
Zudosierung P	$S_{P,zu}$	$g_P m^{-3}$	0.0	-	4.0	-	3.8	-	4.0	-
Zudosierung N	$S_{NH,zu}$	$g_N m^{-3}$	0.0	-	0.0	-	4.9	-	4.0	-
Ablauf	Bez.	Einh.	Ø	σ	Ø	σ	Ø	σ	Ø	σ
Filtrierter CSB	$C_{CSB,filtr,e}$	$g_{CSB} m^{-3}$	18	12	17	8	21	6	*5.6	1.3
Orthophosphat	$S_{P,e}$	$g_P m^{-3}$	0.1	0.1	2.6	1.7	3.0	2.1	2.5	1.7
Nitrat	$S_{NO,e}$	$g_N m^{-3}$	6.4	0.9	9.5	1.1	5.9	1.6	6.0	1.5
Nitrit		$g_N m^{-3}$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1
Ammonium	$S_{NH,e}$	$g_N m^{-3}$	0.1	0.1	0.1	0.1	^2.0	2.4	0.4	0.6
Calcium	$S_{Ca,e}$	$g_{Ca} m^{-3}$	-	-	56.9	4.6	*62.1	7.6	-	-
Magnesium	$S_{Mg,e}$	$g_{Mg} m^{-3}$	-	-	9.7	1.3	*10.3	1.6	-	-
Kalium	$S_{K,e}$	$g_K m^{-3}$	-	-	12.5	1.4	*11.9	1.9	-	-
N bei maximaler Denitrifikation	$C_{N,e}^*$	$g_N m^{-3}$	-	-	10.9	-	8.3	-	9.9	-

Tabelle 5: Zulauf- und Ablaufwerte der 4 Messperioden. $C_{N,e}^*$ entspricht der Stickstoffkonzentration bei maximaler Denitrifikation (abhängig von der Anlagenkonfiguration; siehe auch Fussnote 15, S. 16). Ø = Durchschnittswert der Tagessammelproben; σ = Standardabweichung. †: Daten nur aus der 1. Hälfte der 3. Periode. ^: Hohe Ammoniumablaufwerte aufgrund Belüftungsproblemen im zweiten aeroben Becken zu Beginn der Periode. *: DOC [$g m^{-3}$]

Lokale pH-Gradienten
Schlammfraktionierung
Fällversuche
Dynamisches Modell

Chemische P-Ausfällung

ZUSAMMENFASSUNG

- Der organische Phosphoranteil im Belebtschlamm der Pilotanlage beträgt etwa 16 $\text{g}_\text{P}/\text{kg}_{\text{CSB}}$. Der Rest besteht aus 60% mobilem Polyphosphat und 40% anorganischen Fallprodukten. Diese sind kinetisch äusserst stabil und lassen sich auch bei tiefen pH-Werten nicht rüchlösen.
- Aufgrund der im Vergleich mit dem Stoffumsatz deutlich schnelleren Diffusionsgeschwindigkeiten ist im Belebtschlamm nicht mit lokalen pH- oder Stoffgradienten zu rechnen. Die in der Lösung gemessenen Konzentrationen sind somit auch innerhalb der Schlammflocken gültig. Das dynamische Modell für die Ausfällung von anorganischen Phosphaten verzichtet aus diesem Grund auf Transportprozesse. Es beinhaltet, neben den Gleichgewichtsreaktionen für die Deprotonierung von Phosphorsäure, Kohlensäure und Wasser noch folgende Reaktionen: I. Bildung von Hydroxycalciumphosphat (HDP) als reversibler Oberflächenkomplex. II. Umkristallisation von HDP in Hydroxyapatit.
- Die Parameterschätzung aus Versuchen mit inertisiertem Schlamm ergaben für HDP ein Löslichkeitsprodukt von $10^{-22.3}$ (20 °C) und eine Bildungsenthalpie von -71.4 kJmol^{-1} . Falls das Löslichkeitsprodukt von HDP überschritten wird, fällt bei typischen Belebtschlammkonzentrationen von $3500 \text{ g}_{\text{TSS}}\text{m}^{-3}$ $29.3 \text{ g}_\text{P}\text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$ HAP aus.

EINLEITUNG

Hintergrund

- Bereits nach der Beschreibung der erhöhten Phosphorelimination als biologischen Prozess durch Levin und Shapiro (1965) tauchten Vermutungen auf, dass die zusätzliche Phosphorfixierung im Belebtschlamm auch durch chemisch-physikalische Phänomene zu erklären sei (Vacker *et al.*, 1967). Basis dieser Hypothese bildet die kleine Löslichkeit vieler phosphathaltiger Mineralien. Aufgrund der Konzentrationsverhältnisse in den meisten Abwasserreinigungsanlagen kommen vor allem Calcium und Magnesium als Gegenionen in Frage.
- Bezüglich des anorganischen Phosphoranteils in phosphorakkumulierenden Schlämmen gibt es einige, vor allem deskriptive, Untersuchungen (Fuhs and Chen, 1975; Arvin, 1985b; Mino *et al.* 1985; Kunst, 1991; Streichan und Schoen, 1991a; Appeldoorn *et al.*, 1992). Dabei werden gefällte Phosphoranteile von 0 bis 80% angegeben. Quantitative Einflüsse von möglichen Parametern wurden keine gefunden; qualitativ wird meistens eine starke Fällung bei 'hohen' pH- und Calciumwerten erwähnt. Auch über die Art der Produkte herrscht weitgehende Unkenntnis.
- Dieser Mangel an Kenntnissen ist vor allem auf zwei Schwierigkeiten zurückzuführen: Einerseits scheint die Kristallbildung von anorganischen Phosphaten ein überaus komplexer Vorgang zu sein, der durch Fremdionen zusätzlich noch beeinflusst wird. Andererseits ist die mögliche Produkte- und Nebenproduktepalette beinahe beliebig gross. Die im Belebtschlamm relativ kleinen Konzentrationen von schlecht bis undefinierbaren mineralischen Phosphaten entziehen sich einer bisher bekannten direkten Detektionsmethode. Extraktionen oder Fraktionierungen des Schlammes sind lediglich unspezifische Möglichkeiten die Gesamtmenge an anorganischen Phosphorverbindungen abzuschätzen.

Reaktion	Bez.	ΔH_{298}^0 kJ mol ⁻¹	pK	Temp °K	Lit
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+_{aq} + H_2PO_4^-$	$K_{S,1}$	-3.1	2.13	298	a
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+_{aq} + HPO_4^{2-}$	$K_{S,2}$	0.9	7.20	298	a
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+_{aq} + PO_4^{3-}$	$K_{S,3}$	3.5	12.32	298	a
$H_2O \rightleftharpoons H^+_{aq} + OH^-_{aq}$	K_W	13.36	14.00	298	a
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightleftharpoons 10 Ca^{2+} + 6 PO_4^{3-} + 2 OH^-$ (Hydroxyapatit)	K_{HAP}	^D (627.5)	119.0	288	b
			115.6	298	b
			111.6	308	b
			120.9	298	a
			111.8	298	a
			89.2	291	a
			81.3	313	a
$Ca_2HPO_4(OH)_2 \rightleftharpoons 2 Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2 OH^-$	K_{HDP}	^D (246.1)	27.3	298	c
			25.1	313	c
			27.0	297	a
$Ca_3(PO_4)_3OH + 3 H_2O \rightleftharpoons 2 Ca_2HPO_4(OH)_2 +$ $Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$			8.52	297	a
$CaHPO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	K_{Bru}		6.6	298	a
$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3 Ca^{2+} + 2 PO_4^{3-}$	K_{TCP}	^E (66)	27.0	298	a
$MgNH_4PO_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$	K_{Stm}		12.6	298	a

Tabelle 6: Thermodynamische Daten von Orthophosphat und einiger seiner Komplexe. Literatur: (a) Sillen and Martell, 1964; (b) Clark, 1950; (c) Rootare, 1962. ^D: Wurde aus pK-Werten abgeschätzt; ^E: Wurde aus Bildungsenthalpie abgeschätzt (CRC, 1995)

Anorganische Phosphate

■ Orthophosphat geht mit einer ganzen Reihe von Kationen stabile Komplexe ein. Bekannt sind vor allem die sehr schwerlöslichen Apatite mit der Summenformel $M_{10}(PO_4)_6X_2$. Als Kationen dienen hauptsächlich Calcium oder Magnesium, aber auch Natrium und eine ganze Reihe von selteneren Elementen werden in das Kristallgitter integriert. Für die Anionen kommen Fluorid, Hydroxid, Chlorid oder auch Carbonat in Frage (Bachra *et al.*, 1963; McConnell, 1973). Obwohl die kristalline Struktur von Hydroxyapatit bekannt ist, weisen Resultate von thermodynamischen Untersuchungen grosse Differenzen auf (siehe dazu auch Tabelle 6). Dies ist einerseits auf die für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten kleinen Konzentrationen zurückzuführen, andererseits scheint die Kristallbildung ein sehr komplexer Vorgang zu sein. Es ist möglich reine kristallisierte Apatite mit Calcium zu Phosphor-Verhältnissen von 1.3 bis 2 herzustellen. (Mooney and Aia, 1960).

■ Rootare *et al.* (1962) stellten während Lösungsversuchen von Apatit eine Verschiebung des gelösten Ca:P-Verhältnisses von 1:1 auf 5:3 fest. Dies führte zur Postulierung eines Oberflächenkomplexes, mit der Summenformel $Ca_2HPO_4(OH)_2$, der das Löslichkeitsverhalten von Apatit determiniert.

■ Ferguson (1969) untersuchte das Verhalten von Phosphaten im Faulwasser von Schlammbehandlungen. Neben der Temperatur und dem pH, spielten dabei vor allem Magnesium und Carbonat eine entscheidende Rolle. Für typische Abwasserhältnisse (Ca/Mg < 5,

$\text{Ca}/\text{CO}_3 < 1$ und $\text{pH} < 8$) postulierte er Tricalciumphosphat als bevorzugtes Fällungsprodukt. Die gemessenen Aktivitätsprodukte sind allerdings relativ gross und sinken mit steigender Temperatur. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Lösungen sich nach 24 h noch nicht im Gleichgewicht befunden haben.

••• Ammoniummagnesiumphosphat (AMP oder Struvite, MgNH_4PO_4) spielt als potentielles Fällprodukt in der Belebung eher keine Rolle. Dies hängt vor allem mit dem grossen Löslichkeitsprodukt zusammen, so dass erst bei sehr hohen Konzentrationen in der gesamten Anlage Phosphor fixiert würde (z. B. oberhalb von $\text{pH} > 7.8$, $\text{Mg} > 24 \text{ g}_{\text{Mg}}\text{m}^{-3}$, $\text{NH}_4^+ > 28 \text{ g}_{\text{N}}\text{m}^{-3}$ und Phosphat $> 31 \text{ g}_{\text{P}}\text{m}^{-3}$).

LOKALE KONZENTRATIONSGRADIENTEN

Lokale Übersättigung

•• Arvin (1979) diskutierte im Zusammenhang mit denitrifizierenden Biofilmen, dass durch pH-Gradienten lokal günstige Bedingungen für die Phosphatfällung entstehen könnten. Diese Idee der partiellen Übersättigung hat er (Arvin, 1985b) auch auf die erhöhte Phosphorelimination in Belebtschlammanlagen übertragen. Danach führt die anaerobe Phosphorrücklösung zu lokal höheren Konzentrationen als in der Lösung, so dass es zu Ausfällungen kommen kann.

Weisz-Modul

••• Damit aber signifikante Konzentrationsgradienten entstehen können, muss die Umsatzgeschwindigkeit etwa die Grössenordnung des durch die molekulare Diffusion bedingten Stoffflusses erreichen. Ob dies der Fall ist, kann mit dem in der heterogenen Reaktionstechnik entstandenen Weisz-Modul Φ abgeschätzt werden (Weisz and Prater, 1954; Weisz and Hicks, 1962):

$$\Phi = \frac{\rho}{c_0} \cdot \frac{L^2}{D} = \eta \varphi^2 \quad [-] \quad \text{Gl. 1}$$

- ρ = Beobachtete Reaktionsrate pro Volumen Katalysator [$\text{M L}^{-3} \text{T}^{-1}$]
- c_0 = Konzentration der Reaktanden im Bulk [M L^{-3}]
- L = Charakteristische Länge (Radius) des Partikels [L]
- D = Diffusionsgeschwindigkeit [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$]
- η = Diffusionsfaktor [-]
- φ = Diffusionsmodul (Thiele-Modul) [-]

Der Diffusionsfaktor η ist definiert als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Diffusion und ist eine Funktion der Katalysatorgeometrie, der Reaktionsordnung und vom Diffusionsmodul φ . Eine Reaktion 0. Ordnung ist unabhängig von der Konzentration und deshalb ist $\eta = 1$ (mathematische Herleitung in Anhang 2, S. 124). Das Diffusionsmodul φ entspricht dabei dem Verhältnis der Relaxationszeiten von Diffusion und effektiver Reaktion. Das heisst, dass die gesamte Reaktion für:

$\varphi > 1 \rightarrow$ diffusionsmaskiert ist.

$\varphi < 1 \rightarrow$ durch die effektive Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert ist.

Für Belebtschlamm kann die katalysatorspezifische Reaktionsrate ρ mit folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{bulk}} \cdot X_{\text{TS}}}{X_{\text{TS}} \cdot V_{\text{TS}}} = \frac{\rho_{\text{bulk}}}{V_{\text{TS}}} \quad \text{Gl. 2}$$

- ρ_{mik} = Spezifische Reaktionsrate pro Masse Belebtschlamm [$\text{M M}^{-1}_{\text{TS}} \text{T}^{-1}$]
- X_{TS} = Feststoffkonzentration im Belebungsbecken [M L^{-3}]
- V_{TS} = Spezifisches Schlammvolumen [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$]

••• Für die potentielle Ausfällung von Phosphor aufgrund lokaler Konzentrationsgradienten kommen zwei Situationen in Frage:

- Akkumulation von Phosphat im Flockenraum während der anaeroben Rücklösung
- Erhöhung des pH-Wertes durch eine auf die anaeroben Phase folgenden Denitrifikation.

Phosphatgradienten

••• Da Acetat im Vergleich zu den Phosphatspezies den kleineren Diffusionskoeffizienten besitzt wurde in Abbildung 16 das Diffusionsmodul für Acetat in Abhängigkeit vom Flockendurchmesser aufgetragen. Die spezifische Reaktionsrate entspricht einer Phosphatrücklösung von $200 \text{ g}_\text{P} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CSB}} \cdot \text{d}^{-1}$. Das spezifische Volumen wurde aus dem Schlammvolumenindex (nach 2 Stunden Sedimentation) abgeschätzt.

••• Aus dem Graph ist ersichtlich, dass die Diffusion erst bei relativ grossen Flocken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. 98% der Schlammflocken aus der Pilotanlage wiesen im Laserdefraktometer einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von weniger als 0.5 mm auf (80% Wert: 0.2 mm). Aus diesem Grund wird angenommen, dass sich im verwendeten Belebtschlamm keine Phosphatkonzentrationsgradienten bilden und damit Transportprozesse vernachlässigt werden können.

pH-Gradienten

••• Der zweite signifikante Fall für Konzentrationsgradienten bildet die anoxische Phosphataufnahme nach der anaeroben Phase. Dabei entsteht durch die Denitrifikation Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und durch die Polyphosphatspeicherung wird Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-) aus der Lösung entfernt (Gl. 5 in Tabelle 7).

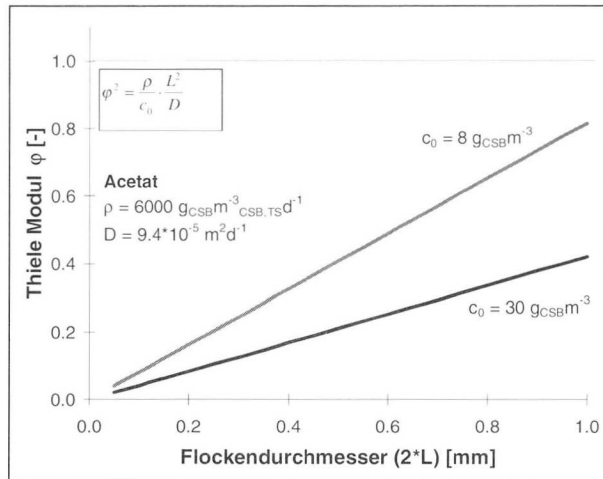


Abbildung 16: Diffusions(Tiele)-Modul φ in Abhängigkeit des Flockendurchmessers für die anaerobe Acetatspeicherung (20 °C). Annahmen (siehe Gl. 2): $V_{\text{TS}} = 0.050 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$; ρ_{Biot} der anaeroben Acetataufnahme = $100 \text{ g}_{\text{CSB}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CSB}} \cdot \text{d}^{-1}$; $\eta = 1$ (Reaktionen 0. Ordnung)

<p>Veratmen von PHB:</p> $\frac{5}{18} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{NO}_3^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{HCO}_3^- + \frac{3}{18} \text{H}_2\text{CO}_3^+ + \frac{1}{18} \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: right;">Gl. 3</p>
<p>Umwandlung von PHB zu Glykogen:</p> $\frac{10}{12} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{NO}_3^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{10}{12} \text{HCO}_3^- + \frac{3}{12} \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + \frac{10}{12} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ <p style="text-align: right;">Gl. 4</p>
<p>Polyphosphatbildung:</p> $[\text{PO}_3]_n^{n-} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow [\text{PO}_3]_{n+1}^{(n+1)-} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: right;">Gl. 5</p>
<p>wobei:</p> <p>$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ Poly-(Hydroxybutyrat)-Monomer</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ Glykogen-Monomer</p>

Tabelle 7: Gleichungen der Denitrifikation mit intrazellulärem Poly-(Hydroxybutyrat) als Substrat und der Polyphosphatbildung. Siehe dazu auch das Kapitel 'Biochemisches Modell'.

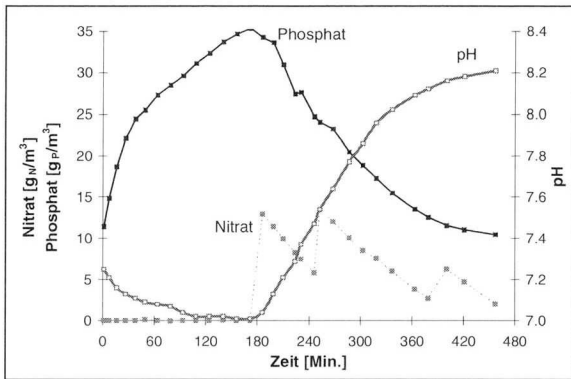


Abbildung 17: pH-Verlauf eines Batchversuches. Anaerobe Phosphatrücklösung mit Acetat; Einleiten der anoxischen Phase durch (dreimalige) Zugabe von Nitrat.

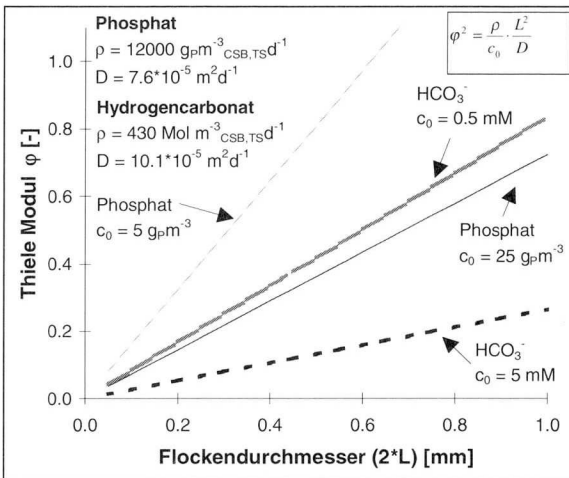


Abbildung 18: Diffusions(Tiele)-Modul ϕ in Abhängigkeit des Flockendurchmessers für die anoxische Phosphataufnahme (20 °C). Annahmen (siehe Gl. 2): $V_{TS} = 0.050 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$; Reaktionsrate der 'post-anaeroben' Hydrogencarbonatproduktion: $7.1 \text{ Mol kg}_{TS}^{-1} \text{ d}^{-1}$; ρ_{BulK} der anoxischen Phosphataufnahme = $200 \text{ g}_P \text{ kg}_{CSB}^{-1} \text{ d}^{-1}$

Beide Prozesse tragen im neutralen Bereich zu einer Erhöhung des pH-Wertes bei (siehe Abbildung 17). Vor allem die Umwandlung von Poly-(Hydroxybutyrat) (PHB) zu Glykogen (Gl. 4 in Tabelle 7) hat einen deutlichen Einfluss auf den pH-Wert, während die Oxidation von PHB (Gl. 3 in Tabelle 7) relativ pH-neutral ist.

●● Die Abschätzungen mit dem Diffusionsmodul (Abbildung 18) zeigen, dass bei höheren Konzentrationen an Phosphat oder Carbonat die Transportprozesse keine Rolle spielen^[16]. Das 'oder' ist insofern gerechtfertigt, als beide Stoffe durch das zugrundeliegende Puffersystem ($\text{H}_2\text{CO}_3^* / \text{HCO}_3^-$ und $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$) in der Lage sind, den pH zu stabilisieren. Bei tieferen Konzentrationen an Phosphat und Carbonat beginnen Transportprozesse eine Rolle zu spielen. Inwieweit sie einen signifikanten Einfluss auf den pH nehmen, kann nur mit einer detaillierteren Betrachtung abgeschätzt werden.

■● In Abbildung 19 sind pH-Profile innerhalb eines Biofilmes bei verschiedenen Carbonat- und Phosphatkonzentrationen aufgetragen.^[17] Dabei wurde angenommen, dass alles Nitrat in die Umwandlung von PHB zu Glykogen fließt. Deutlich ist zu erkennen, dass sich auch bei tiefen Konzentrationen relativ kleine Gradienten (< 0.2 pH-Einheiten) aufbauen.

¹⁶ Für den lokalen pH spielt die Diffusion von Protonen, trotz der grossen Diffusionsgeschwindigkeit, aufgrund der kleinen Konzentrationsdifferenzen nur eine untergeordnete Rolle.

¹⁷ Simuliert wurde mit dem Biofilm-Kompartiment von AQUASIM. Neben der Denitrifikation und der Phosphoraufnahme wurden die chemischen Gleichgewichte für die Dihydrogenphosphat- und Hydrogencarbonat-Deprotonierung miteinbezogen. Da die Transportbedingungen in einer Flocke günstiger sind als im Biofilm, sind dort die Gradienten weniger ausgeprägt.

Fazit

• Lediglich in weichem Wasser mit sehr kleiner Alkalinität können sich während einer anoxischen Phosphoraufnahme kleine Konzentrationsgradienten innerhalb der Flocken aufbauen. Für die in dieser Arbeit typischen Bedingungen (Alkalinität: 3 bis 5 mM und Flockendurchmesser < 0.5 mm) sind allerdings keine erhöhten Phosphor- oder pH-Werte innerhalb der Flocken zu erwarten. Im Folgenden wird aus diesem Grund auf die Betrachtung der Transportprozesse verzichtet und davon ausgegangen, dass die in der Lösung gemessenen Konzentrationen für den gesamten Raum repräsentativ sind.

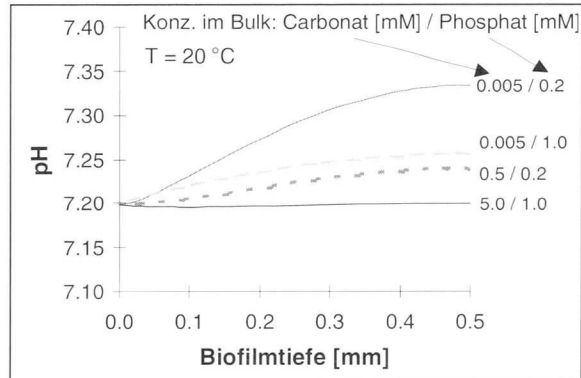


Abbildung 19: Simulation des pHs in einem Biofilm während einer anoxischen Phosphoraufnahme. Variiert wurde die Carbonat- und Phosphatkonzentrationen in der Lösung. Die Reaktionsraten entsprechen den in Abbildung 18 verwendeten.

P-FRAKTIONEN IM SCHLAMM

Anorganischer Phosphor

• Um die verschiedenen Phosphorbindungsformen erfassen zu können, wurde Belebtschlamm der Pilotanlage der Psenner-Fraktionierung unterworfen. Im Durchschnitt kann etwa 20% des totalen Phosphorgehaltes ($40 \text{ g}_P \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CSB,TS}}$) als anorganisch gebunden bezeichnet werden^[18]. Weiter zeigen die Resultate, dass Eisen als Bindungspartner nur eine untergeordnete Rolle spielt^[19].

Organischer Phosphor

• Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, dass nach einer anaeroben Phosphorrücklösung mit Substrat im Überschuss der organische Phosphorgehalt $16 \text{ g}_P \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CSB,TS}}$ beträgt. Dies entspricht etwa demjenigen von Schlämmen ohne erhöhte Phosphorelimination^[20].

Versuch	Phase	P_{bio}	P_{anorg}	P_{tot}
14.12.94	aerob	40.0	9.1	52.6
30.01.95	aerob	33.0	6.6	41.4
	anaerob	15.9	6.3	30.2
3.03.95	aerob	27.6	9.4	37.8
	anaerob	16.4	7.0	33.6

Tabelle 8: Feste anorganische und biologische (inkl. Polyphosphat) Phosphorfractionen [$\text{g}_P \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CSB,TS}}$] im Belebtschlamm der Pilotanlage. Die Werte stammen aus den verschiedenen Extraktionsschritten der Psennerfraktionierung. Der totale Phosphor wurde mittels Aufschluss ermittelt. Die anaeroben Schlämme wurden vorgängig einer Phosphorrücklösung mit Acetat im Überschuss ausgesetzt. Alle Zahlen sind Mittelwerte aus mindestens drei Messungen.

¹⁸ Summe des reaktiven Phosphors (RP) aus den B/D-, NaOH- und HCl-Fractionen.

¹⁹ Eisengehalt in der B/D-Fraktion < $0.6 \text{ g}_{\text{Fe}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CSB,TS}}$; totaler Eisengehalt im Schlamm: $3.4 \text{ g}_{\text{Fe}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CSB,TS}}$.

²⁰ Hochbelastete Anlage Tüffenwies ohne Nitrifikation: $11.4 \text{ g}_P / \text{kg}_{\text{CSB}}$ (St. Abw. = $0.4 \text{ g}_P / \text{kg}_{\text{CSB}}$)

Hochlaststufe ARA Oftringen: $15.5 \text{ g}_P / \text{kg}_{\text{CSB}}$ (St. Abw. = $0.7 \text{ g}_P / \text{kg}_{\text{CSB}}$)

Schwachlaststufe ARA Oftringen: $15.9 \text{ g}_P / \text{kg}_{\text{CSB}}$ (St. Abw. = $0.5 \text{ g}_P / \text{kg}_{\text{CSB}}$)

P-NMR, Titration

••• Als ungeeignet hatte sich die Messung des Polyphosphatanteiles im Belebtschlamm mittels Festkörper P-NMR erwiesen. Die Proben zeigten zwar die für Polyphosphat-Mittelgruppen typischen Signale um -21 ppm, die sich nach einer aeroben Phosphoraufnahme auch deutlich vergrößerten. Allerdings entsprach die Zunahme der Integrale über diese Peaks lediglich etwa 67% der aufgenommenen Phosphormenge (Abbildung 20). Damit scheint Polyphosphat auch im zweiten aufgetretenen, relativ breiten Signal um 0 ppm detektiert zu werden, das neben den anderen Phosphorverbindungen wahrscheinlich auch die Polyphosphat-Endgruppen mit einschliesst.

••• Ebenfalls nicht erfolgreich war der Versuch einer Rücklösung der anorganischen Phosphate durch eine pH-Absenkung. Die Fällprodukte liessen sich durch eine Titration auf pH = 4.2 nicht zurücklösen. Erst pH-Verschiebungen auf deutlich unter vier bewirken einen Anstieg der gelösten Phosphatkonzentrationen, wobei aber nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch zelluläre Phosphate in Lösung gingen. Es scheint, dass die im Belebtschlamm gebildeten Ausfällungen kinetisch äusserst stabil sind.

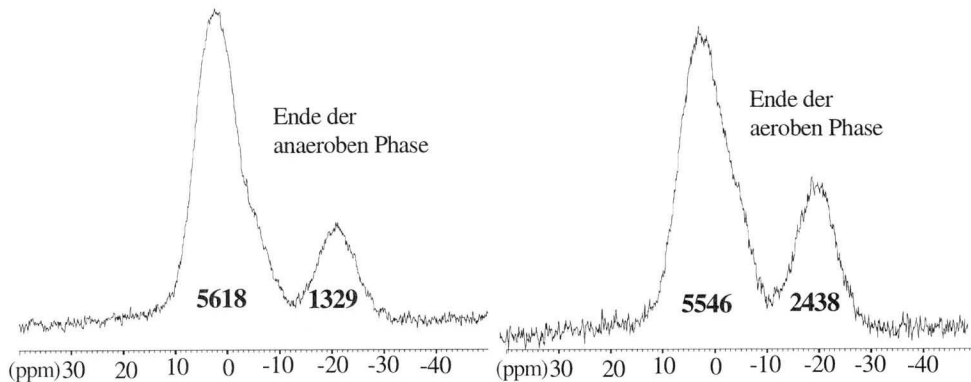


Abbildung 20: Festkörper-P-NMR zweier gefriergetrockneter Schlammproben. Die Integrale der jeweiligen Peaks sind fett gedruckt. Die Phosphoraufnahme in der aeroben Phase betrug 18.5% (38.3 g m^{-3}) bezogen auf den totalen Phosphorgehalt (206.8 g m^{-3}).

FÄLLVERSUCHE

Ausfällung aus Lösungen

Um die Dynamik der chemisch-physikalischen Phosphorfixierung zu erfassen, wurde in einer ersten Phase mit Lösungen als Startbedingung gearbeitet. Als Hintergrundmedium diente 0.45 µm filtrierter Ablauf der Pilotanlage (Alkalinität: 4 bis 5 mM) oder carbonatfreie Calcium- und Magnesiumchloridlösungen. Das Aktivitätsprodukt bezüglich Hydroxyapatit (Tabelle 6) wurde mit Kalium- oder Natriumdihydrogenphosphat auf etwa 10^{-88} M^{18} eingestellt. Anschliessend wurde der pH durch langsame Zugabe von 0.1 M Natronlauge^[21] unter intensiver Durchmischung auf pH-Werte zwischen 7 und 8 gebracht. Die Proben wurden mittels 0.2 µm Filtration und durch Zugabe von 2% konzentrierter Salpetersäure konserviert. Die dazu gemachten Versuche sind in Tabelle 9 mit 'Ablauf' und 'H₂O' bezeichnet.

Kennzeichnend für diese Versuche sind eine ausgeprägte Lag-Phase zu Beginn. Durch Zugabe von bereits produzierten Festkörpern kann diese aufgehoben werden. Ansonsten sinkt die Phosphatkonzentration mit einer maximalen Rate von 1.3 mM d⁻¹ (27 °C) bis auf unter 0.003 mM^[22] ab (Abbildung 21). Das fixierte Verhältnis von Calcium zu Phosphor beträgt in allen Versuche, unabhängig von Carbonat, $1.45 \text{ M}_{\text{Ca}} \text{ M}_{\text{P}}^{-1}$ ^[23]. Das aus einer Ionenbilanz ermittelte Produkt des in Abbildung 21 gezeigten Versuches berechnet sich mit $[\text{Ca}_{1.56} \text{ Mg}_{0.25} (\text{PO}_4)_{4.072} (\text{HPO}_4)_{0.28}]^{0.62}$.

Ausfällung mit Belebtschlamm

Ähnliche Versuche wurden auch mit suspendiertem Belebtschlamm gemacht. Die Konzentrationen entsprechen mit $2900 \text{ g}_{\text{rSS}} \text{ m}^{-3}$ etwa den Feststoffgehalten der Pilotanlage. Um den Einfluss der biologischen Vorgänge zu minimieren, wurde 8 ml lt⁻¹ konzentrierte Formaldehydlösung zugesetzt. Während dem Versuch wurde der pH gezielt verändert, um die Reaktion des Systems auf diese Störung erkennen zu können. Abbildung 22 und Abbildung 23 zeigen typische Messerien; eine Übersicht über die Versuche ist in Tabelle 9 (mit 'BB' bezeichnet) zu finden.

Serie	Temp. [°C]	Medium	$\Delta\text{Ca}:\Delta\text{P}$ [$\text{M}_{\text{Ca}} \text{ M}_{\text{P}}^{-1}$]	Korr. [-]	$\Delta\text{Mg}:\Delta\text{P}$ [$\text{M}_{\text{Mg}} \text{ M}_{\text{P}}^{-1}$]
1	17.0	BB	1.84	0.89	0.28
2	17.0	Ablauf	-	-	-
3	25.8	H ₂ O	1.54	1.00	0.14
4	21.2	BB	-	-	-
5	25.8	H ₂ O	1.30	0.95	0.06
6	27.1	H ₂ O	1.45	1.00	0.06
7	20.0	BB	2.17	0.81	0.18
8	18.3	BB	2.15	0.96	0.29
8A ^[a]	22.0	BB	1.35	1.00	0.07
8B ^[b]	18.3	BB	(-2.18)	0.94	0.16
9	18	Ablauf	1.35	0.00	0.07
10 ^[c]	22	Ablauf	1.59	0.99	0.01
11	9.5	BB	2.30	0.66	0.29
12	15.1	BB	2.31	0.68	0.22
13	9.8	BB	2.15	0.91	0.22
14	22.6	BB	2.08	0.96	0.2

Tabelle 9: Übersicht über die Fällversuche. BB = Belebtschlamm, Ablauf = Ablauf der Pilotanlage, H₂O = Ionentauscherwasser. ^[a] Belebtschlamm der hochbelasteten Versuchsanlage Tüffenwies; ^[b] tiefe Phosphatkonz.; ^[c] Mit Partikel aus Serie 9 geimpft. Die entsprechenden Abbildungen der Konzentrationen sind in Anhang 3 (S. 127) zu finden.

²¹ ca. 1 ml Min⁻¹; höhere Natronlaugekonzentrationen haben sich aufgrund mischungsmaskierten Ausfällungen nicht bewährt.

²² Detektionsgrenze

²³ Standardabweichung: $0.12 \text{ M}_{\text{Ca}} \text{ M}_{\text{P}}^{-1}$.

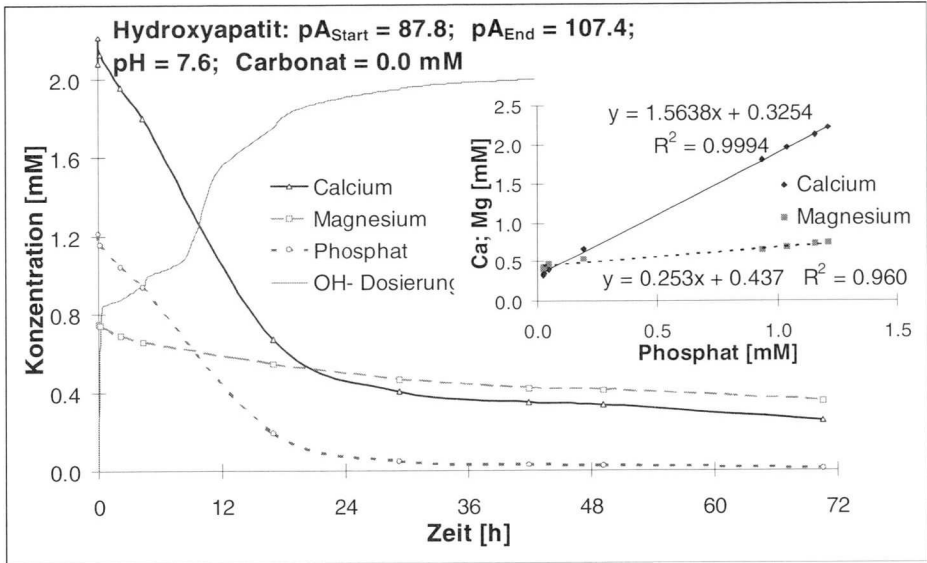


Abbildung 21: Fällversuch im Reinsystem. Als Salze werden die entsprechenden Chloride und Kaliumdihydrogenphosphat verwendet. 0.1 M Natronlauge diente der Statierung des pH-Wertes. Die Aktivitäten gelten für $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

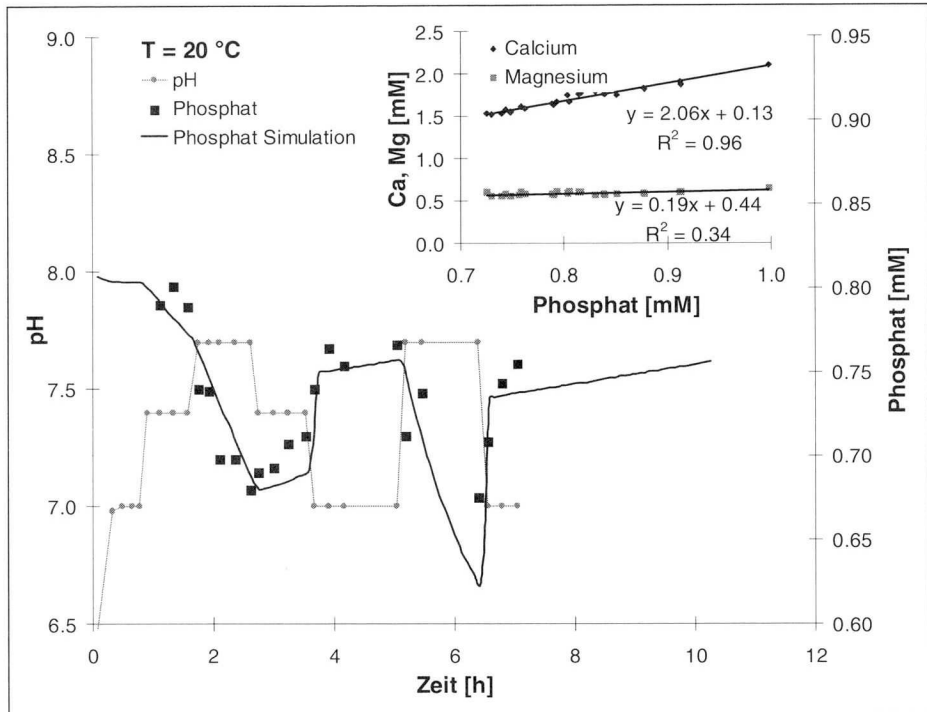


Abbildung 22: Fällversuch mit inertisiertem Schlamm. Die ausgezogenen Linien stammen aus der Simulation. Die kleine Graphik zeigt die lineare Regression der gemessenen Ca- (Mg-) versus Phosphorkonzentrationen. Temperatur: 20 °C, Ionenstärke 0.012.

■ In Abbildung 24 ist ein Versuch ohne zusätzliche Zugabe von Phosphat abgebildet. Über 24 Stunden steigt die Phosphatkonzentration leicht an. Auffallend ist die Abnahme der Calcium- und die Zunahme der Kaliumkonzentration. Die relativ konstante Magnesiumkonzentration ist ein Hinweis darauf, dass Phosphat nicht gemäss dem Anstieg der Kaliumkonzentration aus dem Schlamm rückgelöst und mit Calcium gefällt wird^[24]. Ausserdem ist das berechnete Aktivitätsprodukt für Apatit (als thermodynamisch weitaus stabilstes Produkt; $L_p = (S_{Ca})^{10} \cdot (S_{PO_4})^6 \cdot (S_{OH})^2$) mit $10^{-122.1}$ weit unter dem theoretischen Wert. Damit sind die gelösten Konzentrationen an Calcium und Phosphat so tief, dass die Ausfällung von Calciumphosphat thermodynamisch nicht möglich ist. Die Inertisierung mit Formaldehyd scheint also den intrazellulär gebundenen Phosphor weitgehend zu fixieren. Allerdings wird durch die Denaturierung der Zellen auch Kalium in die Umgebung abgegeben. Die Calciumabnahme deutet darauf hin, dass durch die pH-Regulierung der Schlamm in die Lage versetzt wird Calcium zu absorbieren^[25].

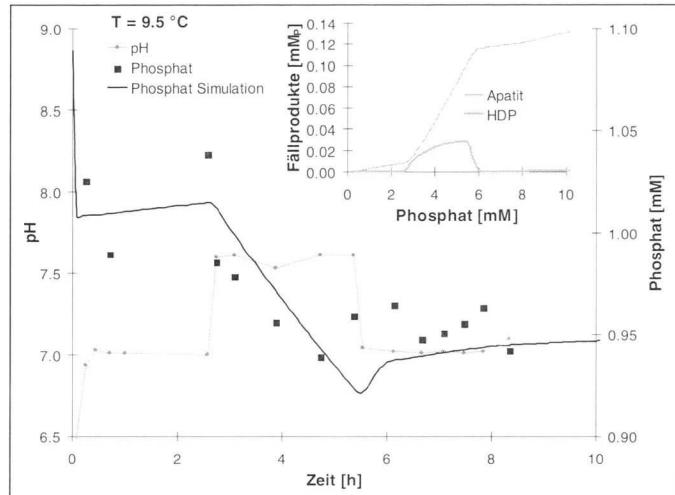


Abbildung 23: Fällversuch mit inertisiertem Schlamm. Die ausgezeichneten Linien stammen aus der Simulation. Die kleine Graphik zeigt die berechneten Konzentrationen von HDP und HAP. Temperatur: $9.5 \text{ }^\circ\text{C}$, Ionenstärke 0.012.

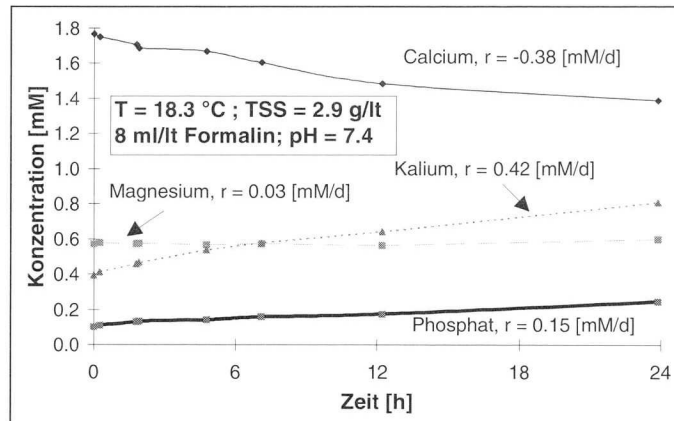


Abbildung 24: Fällversuch mit inertisiertem Schlamm. 0.1 M Natronlauge diente der Statterung des pH Wertes. Die Linien verdeutlichen den Konzentrationsverlauf; Raten sind in $[\text{mM d}^{-1}]$ angegeben.

²⁴ Wenn die gesamte Kaliumrücklösung auf Polyphosphat ($= [K_{0.33}Mg_{0.33}PO_{1.1}]_n$) zurückzuführen wäre, dann würde rund 0.42 mM/d Magnesium rückgelöst. Dies wäre nicht genug um die Ausfällung von $1.11 (0.42 \cdot 3 - 0.15) \text{ mM/d}$ zu erklären. Ausserdem wurde in keinem der Versuche mehr als $0.3 M_{Mg}/M_p$ und $0.15 M_{Mg}/M_{Ca}$ ausgefällt.

²⁵ Formaldehyd ist eine leichte Säure, so dass nach dessen Zugabe der pH wieder korrigiert werden muss. Die Veränderung der Ionenstärke und die pH-Verschiebung beeinflussen das Absorptionsverhalten der im Schlamm reichlich vorkommenden Ionentauscher (z. B. Zeolithe; Wild *et al.*, 1996)

••• Auffallender Unterschied in den Versuchen mit suspendiertem Belebtschlamm zu den reinen Lösungen, ist die ohne Verzögerung einsetzende Ausfällung von Phosphor und das dabei auftretende Ca : P-Verhältnis von $2.2 \text{ Mol}_{\text{Ca}} \text{ Mol}_{\text{P}}^{-1}$ ^[26].

Diskussion

••• Die gehemmte Kristallbildung in Lösungen ist charakteristisch für Calciumphosphate (Ferguson *et al.*, 1973; Stumm and Morgan, 1996). Diese kann beim Vorhandensein von Belebtschlamm nicht beobachtet werden. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Systemen ist auch das ausgefällte Verhältnis von Calcium zu Phosphat. Aus der Tabelle 9 (S. 33) ist ersichtlich, dass alle Versuche ohne Belebtschlamm als Hintergrundmatrix ein $\Delta\text{Ca} : \Delta\text{P}$ -Verhältnis von deutlich unter $2.0 \text{ Mol}_{\text{Ca}} \text{ Mol}_{\text{P}}^{-1}$ (im Durchschnitt 1.51) aufweisen. Dies deutet, analog zu den von Ferguson (1969) gezogenen Schlussfolgerungen, auf die Ausfällung von Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, hin. Im Gegensatz dazu scheint in den Belebtschlamm-Suspensionen eher der von Rootare *et al.* (1962) gefundene Oberflächenkomplex, $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$, aufzutreten.

••• Die Eigenschaften des Belebtschlammes beeinflussen offensichtlich das Fällverhalten der Calciumphosphate. Dies dürfte einerseits auf die grosse durch die Flocken gebildete heterogene Oberfläche zurückzuführen sein. Andererseits ist auch eine grosse Anzahl kristalliner oder kristallähnlicher Oberflächen vorhanden, wie zum Beispiel Calciumphosphate und -carbonate oder auch Zeolithe. Wild *et al.* (1996) wiesen nach, dass diese (in der Schweiz in grossen Mengen als Enthärter in Waschmitteln eingesetzten Aluminiumsilikate) für die Phosphorfixierung in der Schlammbehandlung eine grosse Rolle spielen. Die Art und Menge der im Belebtschlamm vorhandenen Oberflächen vermögen die Nukleusbildung, welche bei der homogenen Kristallisation den geschwindigkeitslimitierenden Schritt darstellt, zu umgehen.

DYNAMISCHE MODELLIERUNG

Modellbeschreibung

•• Das dynamische Modell für die Calciumphosphatbildung in biologisch phosphoreliminierenden Schlämmen basiert auf der Bildung eines reversiblen Oberflächenkomplexes. In einem Umkristallisationsprozess bildet sich daraus Apatit, das als kinetisch stabiles Endprodukt betrachtet wird. Nicht berücksichtigt werden Fällprozesse, die durch Eisen oder Aluminium ausgelöst werden.

•• Damit bedarf es, neben den Gleichgewichtsreaktionen für die Deprotonierung von Phosphorsäure, Kohlensäure und Wasser, noch folgender Reaktionen (Tabelle 11):

1. Bildung von Hydroxydi-calciumphosphat (HDP) mit folgender Stöchio-

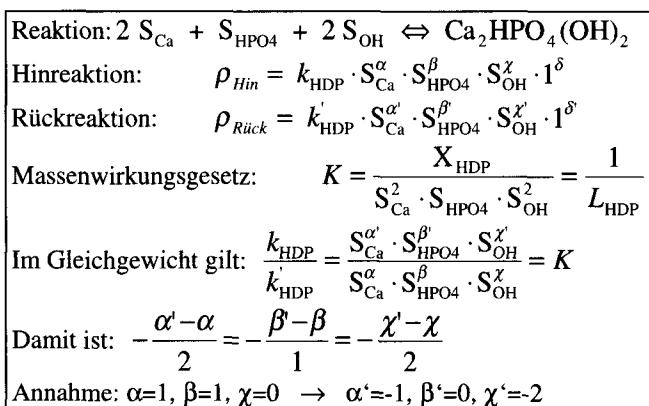


Tabelle 10: Ermittlung der Reaktionsordnung der HDP-Rücklösung. Bezeichnungen siehe Tabelle 11.

²⁶ Mit den Korrelationskoeffizienten der linearen Regressionen gewichteten Mittelwert. Standardabweichung: 0.09.

metrie: $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$. Die Fällung wird als eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich Calcium und Hydrogenphosphat angenommen. Die Raten der Hin- und Rückreaktion sind im Gleichgewicht gleich gross (Diese beiden Bedingungen definieren die Rückreaktion! Siehe dazu Tabelle 10). Der Einfluss der Oberfläche wird durch den Einbezug der Feststoffkonzentration in die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt.

- Irreversible Umkristallisation von HDP in Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, HAP). Dabei wird davon ausgegangen, dass bei Überschreiten einer Oberflächensättigung mit einer konstanten Rate HDP zu HAP umkristallisiert. Da die Aktivitäten der Festkörper gleich 1 gesetzt werden, ist dies eine Reaktion 0. Ordnung. Die Oberfläche wird vereinfacht pro-

Stoff [M]	Prozessgeschwindigkeit p										
	X_{HAP}	X_{HDP}	S_{Ca}	S_{PO_4}	S_{HPO_4}	$S_{\text{H}_2\text{PO}_4}$	S_{H^+}	S_{OH^-}	S_{CO_3}	S_{HCO_3}	$S_{\text{H}_2\text{CO}_3}$
Prozesse											
Deprot. H_2O							+1				
Prot. OH^-							-1				
Deprot. H_2CO_3							+1				
Prot. HCO_3^-							-1				
Deprot. HCO_3^-							+1				
Prot. CO_3^{2-}							-1				
Deprot. H_2PO_4^-							+1				
Prot. HPO_4^{2-}							-1				
Deprot. HPO_4^{2-}							+1				
Prot. PO_4^{3-}							-1				
Decay biomass							+1				
Precip. HDP							-2				
Sol. HDP							+2				
Precip HAP							+1				
Param.	Bezeichnung	Wert	Einh.	Param.	Bezeichnung	Wert	Einheiten				
f_i	Aktivitätskoeffizient	[^b] -		k_{GI}	Geschw. Gleichgewicht.	$10^8 \text{ [d}^{-1}\text{]}$					
K_{W}	Ionenprodukt Wasser	10^{-14} M		$k_{\text{HAP},20}$	HAP-Ausfällung bei 20°C	$0.9 \cdot 10^{-7} \text{ M m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ TSS d}^{-1}$					
$K_{\text{Carb},1}$	$K_{\text{S},1}$ von Kohlensäure	$10^{-6.3} \text{ M}$		θ_{HAP}	Temperaturkoeff. k_{HAP}	-0.042 K^{-1}					
$K_{\text{Carb},2}$	$K_{\text{S},2}$ von Kohlensäure	$10^{-10.3} \text{ M}$		$k_{\text{HDP},20}$	HDP-Ausfällung bei 20°C	$3.29 \text{ d}^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ TSS}$					
$K_{\text{Phos},2}$	$K_{\text{S},2}$ von Phosphorsäure	$10^{-7.2} \text{ M}$		θ_{HDP}	Temperaturkoeff. k_{HDP}	0.160 K^{-1}					
$K_{\text{Phos},3}$	$K_{\text{S},3}$ von Phosphorsäure	$10^{-12.3} \text{ M}$		$L_{\text{HDP},20}$	Löslichkeitsprodukt HDP	$10^{22.3} \text{ M}^5$					
b_{20}	Zerfallskonstante bei 20°C	$5.3 \cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1}$		ΔH_{HDP}	Auflösungsenthalpie HDP	71.4 kJ mol^{-1}					
θ_b	Temperaturkoeff. b	0.069 K^{-1}		K_{HDP}	Hyperboli. Koeffizient HDP	$10^{-6} \text{ M m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ TSS}$					
X_{TS}	Schlammkonzentration	2900 grssm^{-3}									

Tabelle 11: Stöchiometrie und Kinetik der Fällprozesse. Aktivität von Wasser und Festkörpern ist gleich 1. [^a]: Berechnet mit Gl. 8 und Gl. 9; [^b]: Temperaturabhängigkeit wird vernachlässigt.

portional zum Feststoffgehalt des Belebtschlammes gesetzt. Damit ist die gesamte Reaktion erster Ordnung bezüglich der Feststoffkonzentration.

3. Konstanter Zerfall der Biomasse mit einer dadurch verbundenen Freisetzung von Phosphor (Abbildung 24, S. 35).

Die Temperaturabhängigkeiten der Fällungsreaktionen sind in Tabelle 12 zusammengefasst, diejenigen der Säure-Basen Gleichgewichte sind im entsprechenden Bereich klein und werden vernachlässigt. Ausserdem sind die Aktivitäten von Festkörpern und von Wasser gleich 1.

Parameter

Das Modell besitzt 11 Zustandsgrössen und insgesamt 17 Parameter. Davon sind die sieben Parameter der Fällprozesse unbekannt und müssen aus den Versuchen geschätzt werden. Der hyperbolische Reduktionskoeffizient K_{HDP} konnte mit den durchgeführten Versuchen nicht ermittelt werden und wird mit $10^{-6} \text{ M m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ TSS}$ angenommen. Der Zerfall der Biomasse berechnet sich aus Abbildung 24 (S. 35). Dabei wird davon ausgegangen, dass während den Versuchen stetig ein Teil des organischen Phosphors hydrolysiert und in das umgebende Medium abgegeben wird^[28].

Die Resultate der Parameterschätzung mit AQUASIM sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Param.	Bezeichnung	Wert	St.Ab.	Einheiten
$k_{HAP,20}$	Geschwindigkeitskonstante für HAP-Fällung	$0.9 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-9}$	$\text{M m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ TSS d}^{-1}$
θ_{HAP}	Temperaturabhängigkeit von $k_{HAP,20}$	-0.042	0.012	K^{-1}
$k_{HDP,20}$	Geschwindigkeitskonstante für HDP-Fällung	3.29	0.39	$\text{M}^1 \text{ d}^{-1} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ TSS}$
θ_{HDP}	Temperaturabhängigkeit von $k_{HDP,20}$	0.160	0.015	K^{-1}
$pL_{HDP,20}$	$-\text{LOG}(L_{HDP,20})$, Löslichkeitsprodukt für HDP	22.3	0.02	M^5
ΔH_{HDP}	Auflösungsenthalpie von HDP	71.4	9.4	kJmol^{-1}

Tabelle 13: Die geschätzten Modellparameter für die Calciumphosphatfällung und ihre ebenfalls geschätzten Standardabweichungen.

Temperaturabhängigkeit der Kinetik^[27]:

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \theta_k \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{Gl. 6}$$

Temperaturabhängigkeit der Thermodynamik:

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Gl. 7}$$

Berechnung des Aktivitätskoeffizienten f_i :

$$\log f_i = -A \cdot z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{Gl. 8}$$

$$I = 0.5 \cdot \sum_i (S_i \cdot z_i^2) \quad \text{Gl. 9}$$

wobei:

T	Temperatur [°K]
k	Geschwindigkeitskonstante
θ_k	Temperaturkonstante für k
K	Gleichgewichtskonstante
ΔH^0	Reaktionsenthalpie [J mol ⁻¹]
R	Molare Gaskonstante 8.31 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
A	Konstante, nach Güntelberg $A = 0.5$
z	Ladung des Ions
S_i	Konzentration des Stoffes i

Tabelle 12: Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeits- und der Gleichgewichtskonstanten. Gl. 8 ist nach Güntelberg für Ionenstärken unter 0.1 gültig (Stumm and Morgan, 1996)

²⁷ Im Hinblick auf die Integration in das Belebtschlammmodell, wird auf den dort unüblichen Arrhenius-Ansatz verzichtet.

²⁸ Dieser Prozess ist nicht identisch mit der Lyse im dynamischen Modell für die erhöhte biologischen Phosphorelimination, sondern ist lediglich für diese Versuche mit inertisiertem Schlamm gültig.

Auffällig ist dabei das im Vergleich zur Literatur relativ grosse Löslichkeitsprodukt des Oberflächenkomplexes HDP. Dies deutet auf die Bildung eines Mischkristalles hin, der eine grössere Löslichkeit als die reine Spezies besitzt. Dieser Verdacht wird auch durch die relativ kleine Bildungsenthalpie (ΔH_{HDP}) bekräftigt. Bekannt ist in diesem Zusammenhang der hemmende Einfluss von Magnesium und Carbonat auf die Kristallbildung (Bachra *et al.*, 1963; Ferguson, 1969).

Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse in Abbildung 25 zeigt, dass die meisten Parameter einen relativ grossen Einfluss auf den Betrag der Ausfällung haben. Eine Parameterveränderung um 100% bewirkt Variationen der ausgefällten Phosphorkonzentration um 40% bis 100%. Ausnahmen sind die Temperaturabhängigkeit der HAP-Ausfällung (θ_{HAP}), die innerhalb eines einzelnen Versuches eine sehr kleine Sensitivität aufweist und das Löslichkeitsprodukt für HDP (L_{HDP}) das einen sehr grossen Einfluss auf die Ausfällung hat.

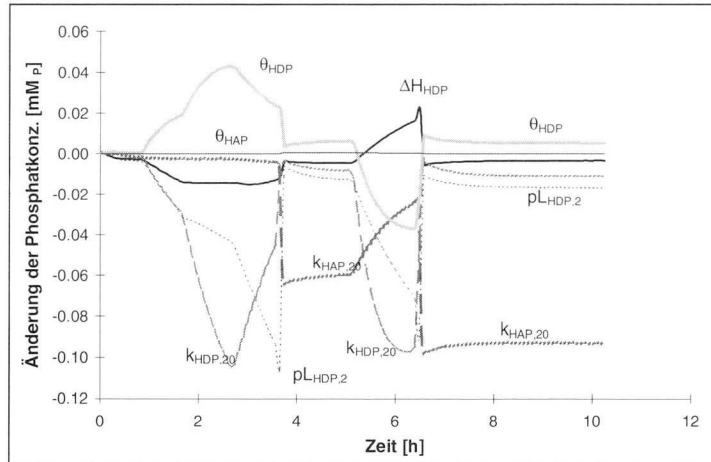


Abbildung 25: Sensitivitätsanalyse des in Abbildung 22 gezeigten Versuches. Aufgetragen ist die Veränderung der Phosphatkonzentration bei einer positiven Veränderung des entsprechenden Parameters um 100% (ausgenommen $pL_{\text{HDP},2}$ Veränderung um 1%)

Bezüglich der gesamten Phosphorkonzentration sind aufgrund des hohen Niveaus die Parameter nur wenig empfindlich. Die relative Sensitivität^[29] bewegt sich hier etwa bei 5%. Dies ist auch der Grund für die grossen Standardabweichungen der Schätzungen. Die Ausnahme bildet hier wiederum das Löslichkeitsprodukt für HDP.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Apatitfällung

Das dynamische Modell ist in der Lage, die in den Versuchen mit inertisiertem Schlamm gemachten Beobachtungen quantitativ zu erklären. Spezifisch ist dabei, dass bezüglich der Apatitfällung eine Art Schalterfunktion zu beobachten ist. Durch die relativ grosse Löslichkeit des limitierenden Oberflächenkomplexes HDP sind die Grenzkonzentrationen für die Ausfällung hoch (Abbildung 26). Werden die Bedingungen, z. B. während der anaeroben Phosphatrücklösung, erfüllt, dann können sich auch irreversibel gefällte Apatite bilden. Ihre Menge hängt, ausser in einem kleinen Bereich nahe der Grenzkonzentrationen, lediglich von der Expositionsdauer ab und ist nicht abhängig von der Konzentration oder vom pH.

²⁹ Die relative Änderung der Phosphorkonzentration bei einer relativen Veränderung des entsprechenden Parameters.

Temperatureinfluss

Wie von Kristallen im allgemeinen zu erwarten, sinkt die Löslichkeit von HDP mit der Temperatur (Abbildung 27). So befindet sich die untere Phosphatkonzentration für eine mögliche Ausfällung bei 10 °C 65% tiefer als bei 20 °C. Dies kann dazu führen, dass während dem Winterbetrieb einer Anlage mehr als im Sommer ausgefällt wird. Dies erklärt die auf Anlagen beobachtete geringere Temperaturempfindlichkeit der erhöhten Phosphorelimination (Mamais and Jenkins, 1992).

Biologisch induzierte Fällung

Die für die Ausfällung benötigten Bedingungen werden normalerweise nur während der anaeroben Phosphatrücklösung und eventuell in einer darauf folgenden anoxischen Phase erreicht (siehe auch Abbildung 17, S. 30). Damit kann von einer biologisch induzierten Fällung gesprochen werden, die eine ausgeprägte erhöhte biologische Phosphorelimination zusätzlich unterstützt.

Einen speziellen Einfluss hat der pH-Wert. Einerseits ist er für die Bildung des Oberflächenkomplex HDP eine wichtigsten Einflussgrößen. Andererseits beeinflusst er auch die Menge Phosphor, die bei der anaeroben Substratspeicherung an die Umgebung abgegeben wird (siehe dazu Gl. 65 auf S. 94). Ein hoher pH hat somit einen doppelten Einfluss auf die biologisch induzierte Fällung: Er erhöht die Chance der Oberflächenkomplex-Bildung durch eine erhöhte Phosphatkonzentration und durch die Verkleinerung der Grenzkonzentration.

Die gemachten Überlegungen gelten nicht für die Phosphorfixierung durch Eisen oder Aluminium. Sollten durch den Einsatz entsprechender Fällmittel auf der Anlage oder durch spezifische Abwasserbedingungen diese Prozesse eine Rolle spielen, muss auf andere Untersuchungen zurückgegriffen werden.

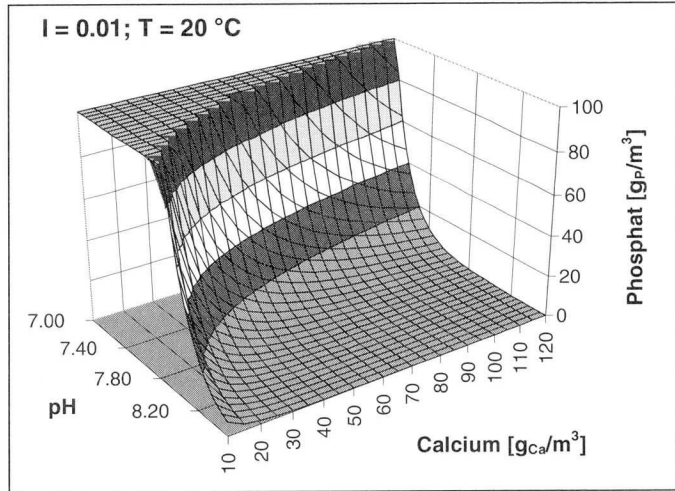


Abbildung 26: Grenzkonzentration für die Ausfällung von anorganischen Phosphaten. Alle Konzentrationen oberhalb dieser Fläche führen zu Ausfällungen. Ionenstärke = 0.01; Temperatur = 20 °C.

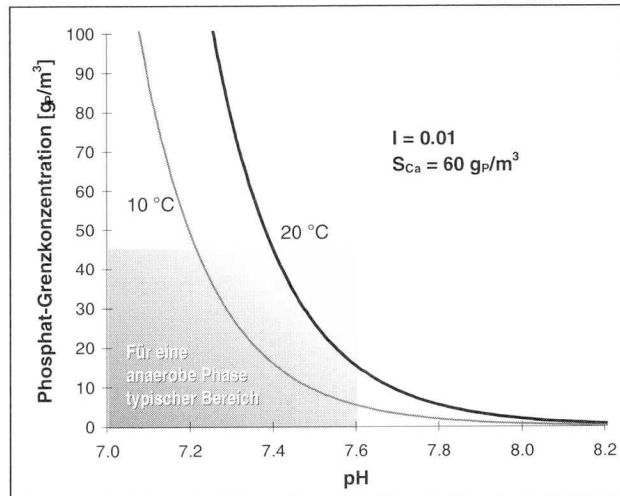


Abbildung 27: Temperaturabhängigkeit der Grenzkonzentration für die Ausfällung von anorganischen Phosphaten. Ionenstärke = 0.01; Calciumkonzentration = 60 g_P/m³.

Glykogen & PHA
Anaerob • Aerob • Anoxisch
Festkörper-NMR
Substrat Yield

ZUSAMMENFASSUNG

- Ein biochemisches Modell des anaeroben und aeroben Kohlenstoffflusses in phosphorakkumulierenden Organismen (PAO) wird diskutiert. Es basiert auf der Annahme, dass die für die anaerobe Speicherung von Poly-(Hydroxyalkanoaten) (PHA) benötigten Reduktionsäquivalente aus dem Abbau von intrazellulärem Glykogen stammen. Energie wird dabei nicht nur durch die Hydrolyse von Polyphosphat, sondern auch durch die Umwandlung von Glykogen zu Poly-(Hydroxyvalerat) (PHV) gewonnen. Glykogen und Polyphosphat werden unter aeroben oder anoxischen Bedingungen wieder regeneriert.
- Batchexperimente mit Belebtschlamm aus der Pilotanlage wurden durchgeführt. Als Substrat diente dabei ^{13}C -markiertes Acetat, das mittels Festkörper-Kernspinnresonanz auch als intrazelluläre Produkte verfolgt und identifiziert werden konnte. Es zeigte sich, dass für die PHA-Bildung Glykogen in PHB umgewandelt wird. Der Nachweis von PHV und der im Verhältnis zur Acetataufnahme überstöchiometrische Glykogenabbau deutet auf dessen energetische Nutzung hin. Ausserdem zeigen die Resultate, dass im Belebtschlamm Glykogen über den ENTNER-DOUDOROFF-Weg abgebaut wird.
- Aus dem Modell folgt, dass der Ertragskoeffizient Y_{PAO} durch den Unterhalt eines Glykogen- und Polyphosphatpools verkleinert wird. Mit Acetat als Monosubstrat berechnet sich eine Abminderung von Y_{PAO} um 15.2%. Ausserdem kann gezeigt werden, dass die anaerobe Energieproduktion mittels Hydrolyse von Polyphosphat und Glykogen im selben Metabolismus ablaufen. Allerdings kann Polyphosphat bei stark oxidierten Substraten nur teilweise oder nicht durch Glykogen ersetzt werden, was die besondere Stellung von Acetat für die erhöhte biologische Phosphorelimination erklärt.

EINLEITUNG

Hintergrund

- Die mikrobiologischen Modelle und Untersuchungen zur erhöhten biologischen Phosphorelimination konzentrieren sich auf die anaerobe Phase. Comeau *et al.* (1986) und Mino *et al.* (1987) präsentierten biochemische Hypothesen, die die anaerobe Phosphatrücklösung mit der Speicherung von kurzkettigen Fettsäuren verband. Die beiden Modelle unterscheiden sich im wesentlichen in der Quelle der Reduktionsäquivalente, die für die Bildung von Hydroxyalkanoaten aus Acetat oder Propionat benötigt werden. Comeau *et al.* schlagen die Oxidation eines Teils des Substrates im TCA-Zyklus vor. Die Gruppe um Mino beobachteten in ihren Versuchen parallel zur PHA-Bildung eine Abnahme der Kohlenhydratkonzentration im Schlamm. Sie folgerten daraus, dass der Abbau von Glykogen die für die PHA-Bildung benötigten Elektronen liefert.
- Die Tatsache, dass diese Beobachtung auch in weiteren Untersuchungen (Arun *et al.*, 1989; Liu *et al.*, 1994; Smolders *et al.*, 1994a) gemacht wurde, favorisiert die zweite Hypothese. Damit sind insgesamt drei Speicherprodukte an der erhöhten biologischen Phosphorelimination beteiligt. Interessant ist in diesem Zusammenhang vor allem das Verhalten der Kohlenstoffverbindungen, die in den verschiedenen Phasen abgebaut, synthetisiert und umgelagert werden. Im folgenden werden die biochemischen Wechselwirkungen von PHA und Glykogen unter anaeroben und aeroben respektive anoxischen Bedingungen diskutiert.

Poly(3-Hydroxyalkanoate)

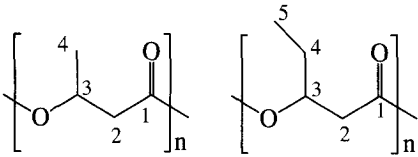


Abbildung 28: Formen von PHA: Links Poly-(3-Hydroxybutyrat), PHB; Rechts Poly-(3-Hydroxyvalerat), PHV.

••• Poly-(β-Hydroxyalkanoate) (PHA) sind chloroformlösliche Lipide, die in vielen Bakterien akkumuliert werden. Die chemische Struktur der zwei wichtigsten Vertreter ist in Abbildung 28 dargestellt: Poly-(3-Hydroxybutyrat) (PHB) und Poly-(3-Hydroxyvalerat) (PHV). In fakultativ und strikt aeroben Bakterien wird PHA während der Limitierung durch einen verfügbaren externen Elektronenakzeptors angehäuft. PHA kann dabei als ein intrazelluläres Gärungsprodukt, also als

Elektronensenke, angesehen werden. Ausserdem spielt PHA auch als Kohlenstoff- und Energiereserve eine wichtige Rolle (Dawes and Senior, 1973).

••• Vertiefte Erkenntnisse über die Bildung sind vor allem für PHB vorhanden. Die biochemische Synthese geht über die Kondensation von zwei Acetyl-CoA^[30] zu Acetoacetyl-CoA. Dieses wird in einem weiteren Schritt mit NAD(P)H₂^[31] zu 3-Hydroxybutyryl-CoA reduziert und anschliessend polymerisiert. Der Abbau erfolgt über 3-Hydroxybutyrat und Acetoacetat wiederum zu Acetoacetyl-CoA. Regulatorisch wirken neben den Edukten und Produkten auch NADH₂ (Abbildung 30).

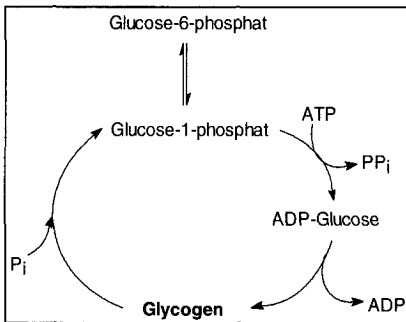


Abbildung 29: Schematischer Auf- und Abbau von Glykogen.

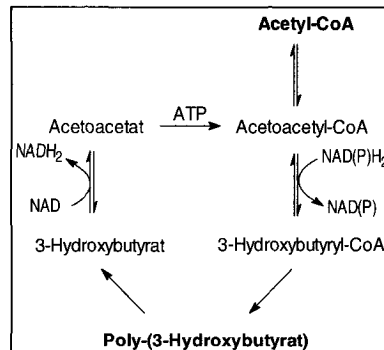


Abbildung 30: Schematischer Auf- und Abbau von PHB aus aktiviertem Acetat.

Glykogen

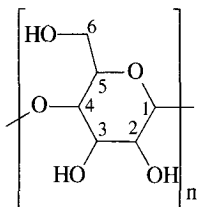


Abbildung 31: Glykogen

••• Glykogen ist, wie die Stärke, ein Polysaccharid, das sich von der α-D-Glucose^[32] ableitet. In Bakterien (Prokaryonten) sind sie vor allem über die Kohlenstoffatome in 1- und 4-Stellung polykondensiert. Der intrazelluläre Auf- und Abbau (Abbildung 29) erfolgt über Glucose-1-phosphat, das vor der Polymerisation mit Hilfe eines ATP aktiviert wird. In Prokaryonten spielen für die Regulation vor allem AMP, Glucose-6-phosphat, Fructose-1,6-diphosphat und NADPH₂ eine wichtige Rolle (Dawes and Senior, 1973).

³⁰ Enzymatisch aktiviertes Acetat

³¹ Molekül für den zellinternen Elektronentransport.

³² 'Traubenzucker', C₆H₁₂O₆

Polyphosphat

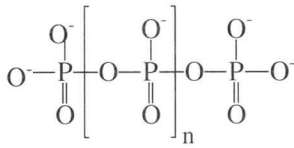
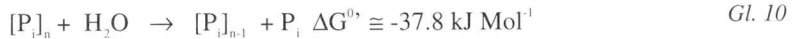


Abbildung 32: Struktur von linearem Polyphosphat.

••• Polyphosphat ist ebenfalls ein weit verbreiteter Speicherstoff in Mikroorganismen, der sich innerhalb der Zelle in mikroskopisch nachweisbaren „Volutin“-Granula konzentriert. Neben der Rolle als Phosphorreserve („phosphate overplus“, Harold, 1963) kann Polyphosphat auch als Energielieferant dienen (Streichan und Schoen, 1991b; Bonting, 1993). Es wird vermutet, dass vor der Etablierung von ATP als allgemeiner biochemischer Energieträger, Polyphosphat diese Aufgabe innehatte.

••• Die Hydrolyse der Anhydridbindung ist stark exergonisch (Dawes and Senior, 1973):



Es gibt verschiedene Enzyme, die in der Lage sind diese Energie durch die Phosphorylierung von AMP, ADP oder Glucose zu nutzen. Bonting (1993) konnte zeigen, dass die Polyphosphat:AMP Phosphotransferase ($[P]_n + AMP \rightarrow [P]_{n-1} + ADP$) in den verwendeten *Acinetobacter*-Reinkulturen die Polyphosphathydrolyse katalysiert. In den Untersuchungen einer weiteren phosphorakkumulierenden Reinkultur von Shinjoh et al. (1994) wies die Polyphosphat-Glucokinase ($[P]_n + Glucose \rightarrow [P]_{n-1} + Glucose\text{-}6\text{-phosphat}$) die grösste Aktivität auf.

••• Über die Bildung von Polyphosphat ist relativ wenig bekannt. Die reversible ATP-Polyphosphat-Phosphotransferase³³ kann bei hohen intrazellulären ATP Konzentrationen den Aufbau katalysieren (Dawes and Senior, 1973). Ausserdem ist noch eine Substratphosphorylierung von Polyphosphat durch Glycerat-1,3-bisphosphat (ein Intermediärprodukt des Glucoseabbaus) möglich.

••• Da Polyphosphat eine ionische Struktur besitzt (siehe Abbildung 32), müssen die Ladungen mittels Kationen in den Granula kompensiert werden. Bei der Phosphatrücklösung in das umgebende Medium werden diese Ionen ebenfalls von der Zelle ausgeschieden. Arvin und Kristensens (1985) ermittelten für Belebtschlamm pro Mol Phosphor 0.23 Mol Kalium, 0.32 Mol Magnesium und 0.065 Mol Calcium. Eigene Messungen ergaben 0.32 Mol Kalium und 0.31 Mol Magnesium (Standardabweichung: 0.08 resp. 0.07 Mol Mol⁻¹, siehe Anhang 6). Bonting (1993) zeigte in verschiedenen Chemostatversuchen mit dem *Acinetobacter* Stamm 210A, dass Kalium für die Polyphosphatspeicherung essentiell ist, Magnesium bei Mangel aber auch durch Calcium ersetzt werden kann. Die detaillierteren Untersuchungen von Granula in Belebtschlamm von Röske et al. (1995) weisen auf zwei verschiedene Typen hin. Die kalium- und magnesiumhaltigen Polyphosphate, die während den anaeroben Phasen aufgelöst werden und calciumdotierte Granula, die weitgehend stabil zu sein scheinen.

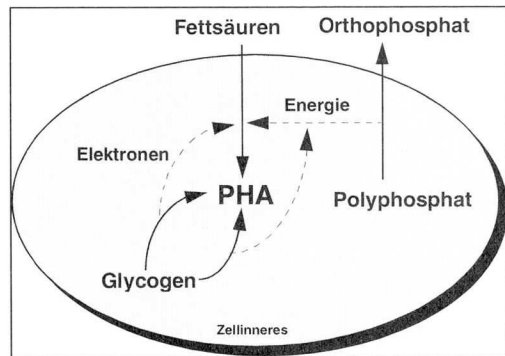


Abbildung 33: PAO-Metabolismus unter anaeroben Bedingungen: Aufnahme von externem Substrat unter Phosphatrücklösung und intrazelluläre Glykogenumwandlung für die Elektronenbilanz und zur Energiegewinnung.

³³ Entspricht in der entgegengesetzten Reaktionsrichtung der Polyphosphat-Kinase

ANAEROBE PROZESSE

• Folgende Vereinfachungen wurden für die weiteren Ausführungen gemacht: ATP wird lediglich als Energieäquivalent und nicht als Stoff betrachtet. Die für den Transport von zwei Elektronen benötigten Moleküle (z. B. NADH_2 oder FADH_2) werden mit "H₂" bezeichnet. Ausserdem wird Wasser als Produkt üblicherweise vernachlässigt und Nitrat steht stellvertretend für alle als Elektronenakzeptor verwendeten Stickoxide (N_2O , NO , NO_2^- und NO_3^-).

• Eine vereinfachte Übersicht der anaeroben Prozesse ist in Abbildung 33 gegeben. Unter anaeroben Bedingungen wird Acetat aufgenommen, aktiviert und polymerisiert. Die parallel dazu ablaufende Umwandlung von Glykogen in PHB produziert die nötigen Reduktionsäquivalente und einen Teil der Energie (Abbildung 34A). Aus sechs Acetat und einem Glykogen-Monomer (Mino *et al.*, 1987) werden vier PHB-Monomere und zwei Kohlendioxid produziert. Die Aufnahme von Essigsäure benötigt wegen dem damit verbundenen Pro-

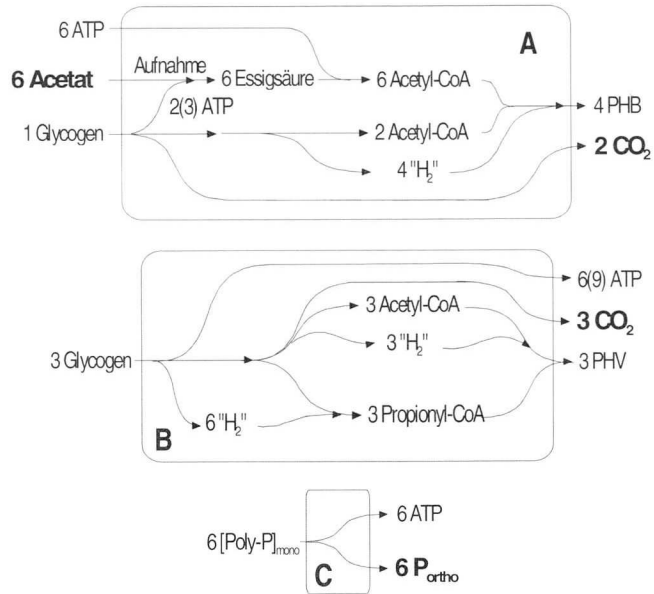


Abbildung 34: Schematische Darstellung der anaeroben Prozesse. Angenommen wird der ED-Abbaupfad für Glykogen (EMP-Weg in Klammern). Die Aufnahme von Acetat benötigt Energie, während der Export von Orthophosphat energieneutral abläuft.

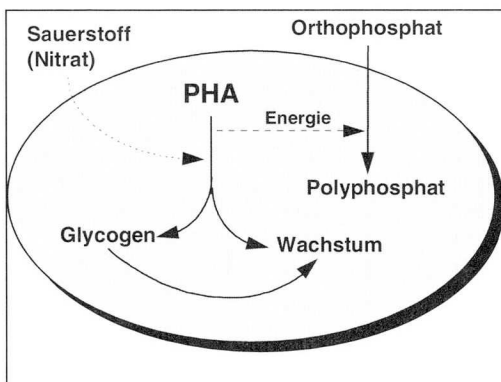


Abbildung 35: Aerobe (anoxische) Prozesse in einem phosphorakkumulierenden Organismus: Phosphataufnahme, Wachstum und Glykogenbildung.

tonentransport etwa 0.3 ATP^[34].

• Für die Bereitstellung der zusätzlich benötigten Energie stehen die Hydrolyse von Polyphosphat (Abbildung 34C) oder die Umwandlung von Glykogen in PHV (Abbildung 34B) zur Verfügung. Die Menge ATP, die in der zweiten Reaktion frei werden, hängen vom biochemischen Abbauweg des Glykogens ab. Der ENTNER-DOUDOROFF-Weg (ED) liefert pro Mol Glykogen-Monomere zwei Mol ATP, der EMBDEN-MEYERHOF-PARNAS-Weg (EMP) drei ATP. Liu *et al.* (1994) zeigten in ihren Experimenten, dass Organismen existieren, die Acetat lediglich mittels Glykogenabbau aufnehmen und speichern können.

³⁴ Der exakte Wert ist vom externen pH abhängig (Smolders *et al.*, 1994a).

AEROBE / ANOXISCHE PROZESSE

• Eine schematische Übersicht der aeroben respektive anoxischen Prozesse ist in Abbildung 35. Unter aeroben oder anoxischen Bedingungen wird das anaerob gebildete PHB wiederum zu aktiviertem Acetat (Acetyl-CoA) abgebaut, wobei pro Monomer 2 ATP benötigt werden und 2 Elektronen anfallen (Dawes and Senior, 1973). Weitere 4 Elektronen resultieren aus dem Aufbau von 2 Acetyl-CoA zu 1 L-Malat, das metabolisch gesehen relativ einfach für den Zellaufbau oder für die Glykogensynthese weiterverwendet werden kann. Diese Glyoxylat-Zyklus oder auch Krebs-Kornberg-Zyklus genannte anaplerotische Sequenz ist für das Wachstum von Mikroorganismen auf Acetat zentral (Abbildung 36A).

• Analog dazu wird PHV zu Acetyl-CoA und aktiviertem Propionat (Propionyl-CoA) oxidativ gespalten. Während jenes im bereits beschriebenen Reaktionsweg metabolisiert, wird für Propionyl-CoA die Umwandlung zu L-Malat über den reversiblen Methylmalonyl-CoA-Weg angenommen. Pro L-Malat wird dafür ein Propionyl-CoA und ein Kohlendioxid benötigt, und es werden zwei Elektronen produziert (Abbildung 36B).

• 2 L-Malat können unter Abspaltung von zwei Kohlendioxid und Verbrauch von fünf Energieäquivalenten ATP zu einem Monomer Glykogen umgewandelt werden (Abbildung 36C). Unklar ist in diesem Zusammenhang, ob der Umweg über L-Malat korrekt ist, oder ob auch eine direktere Alternative für die Produktion von Glykogen aus PHA existiert. Auch die Regeneration von Polyphosphat benötigt wiederum Energie. Smolders *et al.* bestimmten einen Bedarf von 1.2 ATP pro gebildetes Monomer Polyphosphat (Abbildung 36D).

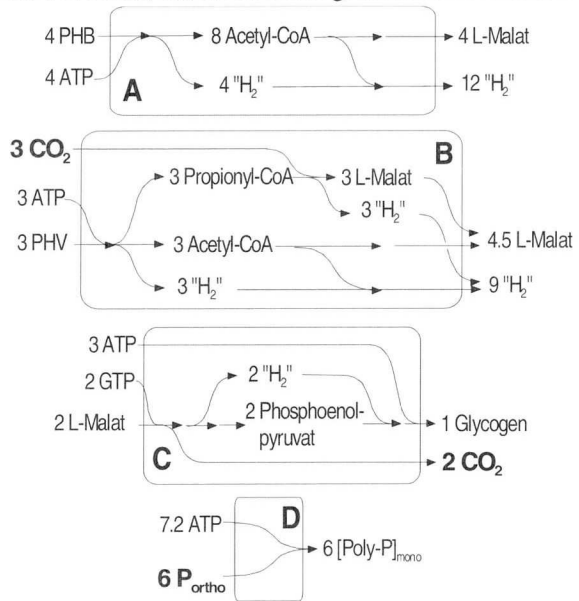


Abbildung 36: Schematische Darstellung der aeroben Prozesse

• Unter aeroben oder anoxischen Bedingungen steht Sauerstoff oder Nitrat (Nitrit) als Senke für die in den Prozessen freigewordenen Elektronen zur Verfügung (Abbildung 37A). Die Menge ATP, die pro 2 Elektronen frei werden ($Y_{P/O}$) sind vom Metabolismus, dem Elektronenakzeptor und dem Elektronenträgermolekül abhängig. Theoretisch können aerob für 2 Elektronen auf dem Niveau $NADH_2$ 3 ATP und auf dem Niveau $FADH_2$ 2 ATP erwartet werden. Roels (1983) zeigte, dass Mikroorganismen davon nur etwa 70% nutzen können. Smolders *et al.* (1994b) ermittelte in seiner angereicherten Kultur ein aerobes $Y_{P/O}$ von 1.85.

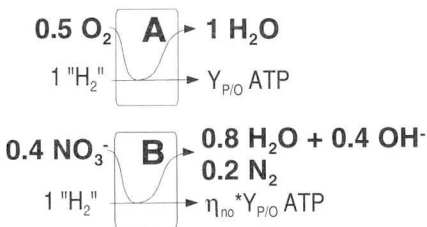


Abbildung 37: Aerobe (A) und anoxische (B) Energiegewinnung über die Atemkettenphosphorylierung. $Y_{P/O} \approx 1.9$ (Smolders, 1994b) und $\eta_{no} \approx 0.7$ (Kuba *et al.*, 1996)

■ Aus thermodynamischen und physiologischen Gründen ist die Energieausbeute mit Nitrat als Elektronenakzeptor rund 30 + 40% kleiner ($\eta_{no} = 0.6 + 0.7$) als mit Sauerstoff (Von Schulthess, 1994). Dieser Wert wird von (Kuba *et al.*, 1996) in seinen Untersuchungen mit phosphorakkumulierender Biomasse bestätigt (Abbildung 37B).

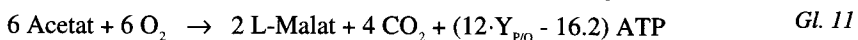
Prozess	Acetat	Phosphat	Kohlen- dioxid	Sauerstoff	Nitrat	Glycogen	PHB	PHV	Poly-P	L-Malat	ATP	"H ₂ "
1. Anaerobe PHB-Speicherung	-6		+2			-1	+4				-6	
2. Anaerober Glykogen Abbau						-3		+3			+6(9)	
3. Anaerober Poly-P Abbau		+6							-6		+6	
4. PHB Umwandlung							-4			4	-4	12
5. PHV Umwandlung			-3					-3		4.5	-3	+9
6. Glykogen Synthese			+2			+1				-2	-5	
7. Poly-P Synthese		-6							+6		-7.2	
8. Aerobe Phosphorylierung				-0.5							$Y_{p/O}$	-1
9. Anox. Phosphorylierung					-0.4						$\eta_{no} \cdot Y_{p/O}$	-1

Tabelle 14: Stöchiometrische Matrix der biochemischen Prozesse. Angenommen wird der ED-Abbauweg für Glykogen (EMP in Klammern). Anaerobe Prozesse: 1. bis 3., aerobe und anoxische Prozesse: 4. bis 9.; „H₂“ entspricht zwei Äquivalenten Elektronen; $Y_{p/O} \approx 1.9$; $\eta_{no} \approx 0.7$.

KOMBINATION ANAEROB / AEROB

Polyphosphat als anaerobe Energiequelle

■ Wird in der anaeroben Phase ausschliesslich Polyphosphat für die Deckung des Energiebedarfs verwendet und nimmt man an, dass am Ende der aeroben die für die anaerobe Phase benötigten Substanzen wieder vorhanden sind, dann resultiert daraus folgende Nettoreaktion (Abbildung 34A+C [S.45] + Abbildung 36A+C+D [S.46] + Abbildung 37A [S. 46]):

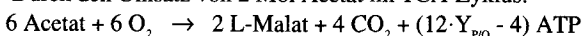


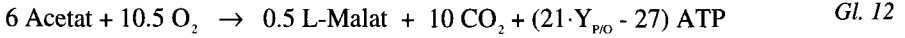
Aus 6 Mol anaerob aufgenommenem Acetat können 2 L-Malat und etwa 10 Mol ATP gebildet werden. Verglichen mit der reinen aeroben Verwertung von Acetat zu den selben Produkten^[35] entspricht dies einer Reduktion der Energieausbeute um rund 65%.

Glykogen als anaerobe Energiequelle

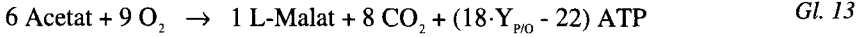
■ Wird anstelle von Polyphosphat ausschliesslich Glykogen für die anaerobe Energieversorgung über den ED-Abbauweg hydrolysiert, dann erhält man, wieder unter der Regeneration von Glykogen in der aeroben Phase, für einen ganzen anaeroben / aeroben Zyklus (Abbildung 34A+C [S.45] + Abbildung 36A+C+D [S.46] + Abbildung 37A[S. 46]):

³⁵ Durch den Umsatz von 2 Mol Acetat im TCA-Zyklus:





Analog ergibt sich für den EMP-Weg:



••• Aus Gl. 12 ist ersichtlich, dass die anaerobe Energieversorgung mittels Glykogenabbau über den ED-Weg langfristig (stationärer Zustand: $Y \leq 0.125 [\text{CSB}_{\text{PAO}} \text{CSB}_{\text{Ac}}^{-1}]$) kaum Wachstum möglich ist³⁶. Es ist aus diesem Grund einem Organismus nicht möglich ohne die zusätzliche Hilfe von Polyphosphat als anaerobe Energiequelle oder von anderen Abbauwegen (zum Beispiel: aerob verfügbares Substrat oder Glucose als zusätzliches Substrat) sich im Belebtschlamm zu akkumulieren. Die Glykolyse über den EMP-Weg (Gl. 13) ermöglicht ebenfalls nur ein sehr limitiertes Wachstum ($Y \leq 0.25 [\text{CSB}_{\text{PAO}} \text{CSB}_{\text{Ac}}^{-1}]$).

Hypothese für Phosphorakkumulierende Organismen

- Die beschriebenen Prozesse spielen für die erhöhte Phosphorelimination im Belebtschlamm eine wesentliche Rolle.
- Organismen, die an partielle Kohlenstofflimitierung adaptiert sind, können unter anaeroben Bedingungen Energie mittels Glykogenabbau (Abbildung 34B, S. 45) und Polyphosphathydrolyse (Abbildung 34C, S. 45) gewinnen. Ein Teil des anaerob verfügbaren Glykogens erzeugt die benötigten Reduktionäquivalente, ein anderer Teil wird unter Energiegewinn zu PHV umgewandelt. Unter aeroben und anoxischen Bedingungen wird PHA für das Zellwachstum und für die Regeneration des Glykogenspiegels benutzt.
- Die Notwendigkeit Polyphosphat und nicht Glykogen als anaerobe Energiequelle zu verwenden hängt stark von der Art des Substrates ab. Mit anaerob verfügbarem Acetat als einziger Kohlenstoffquelle vermag ein Organismus in einen (quasi)stationären Zustand nicht genügend Glykogen zu produzieren um die anaerobe Energieversorgung ohne Polyphosphat zu gewährleisten. Dies liegt im relativ hohen Energieaufwand begründet, der pro CSB für die Acetatspeicherung aufgewendet werden muss. Pro Mol ATP können bei Acetat 64 g_{CSB} aufgenommen werden. Hingegen sind es bei Propionat 112 g_{CSB} und bei Glucose als Substrat ergibt sich sogar ein Energieüberschuss. Dies erklärt, weshalb mit Acetat die besten Phosphor-Eliminationsleistungen zu erzielen sind.
- Der Substrat-Yield (Wachstumsertrag, Y_{PAO}) der phosphorakkumulierenden Organismen ist durch den Energieverbrauch, der durch die Regeneration von Glykogen und Polyphosphat bedingt ist, kleiner als unter strikt aeroben Bedingungen (siehe Abbildung 38). Dieser zusätzliche Energiebedarf innerhalb eines anaeroben - aeroben Zyklus (nur Polyphosphat als anaerobe Energiequelle) beträgt für 6 Acetat 7 ATP für die Regeneration von Glykogen und 1.2 ATP für

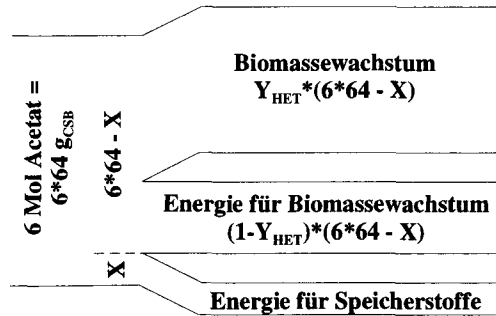


Abbildung 38: Schema des CSB-Flusses für die Berechnung des Substrat-Yields der PAO (Y_{PAO}). Dabei wird angenommen, dass der Energiebedarf für die Biomassebildung in etwa konstant ist.

³⁶ Liu *et al.* (1994) erzielten in ihrer Kultur mit Acetat und Pepton als Substrat einen Yield von 0.24 g_{Biomasse}·g_{Substrat}⁻¹ ($\approx 0.3 \text{ g}_{\text{CSB}} \text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$), was deutlich unter den Werten von phosphorakkumulierenden Organismen liegt (z. B. Smolders *et al.*, 1994b: 0.49 g_{Biomasse}·g_{Substrat}⁻¹).

diejenige von Polyphosphat. Dies entspricht $8.2/Y_{P/O}$ „H₂“ oder $4.1/Y_{P/O}$ Sauerstoff. Daraus kann der Substrat-Yield für die PAO (Y_{PAO}) im Vergleich mit dem rein aeroben Y_{HET} berechnet werden:

$$Y_{PAO} = Y_{HET} \cdot \left(1 + \frac{4.1}{Y_{P/O}} \cdot \frac{32}{6 \cdot 64} \right)^{-1} \left[\frac{CSB_{Biomass}}{CSB_{Substrate}} \right] \quad Gl. 14$$

Zieht man noch Glykogen als anaerobe Energiequelle in Betracht, dann berechnet sich für den allgemeinen Fall der zusätzliche Energiebedarf mit:

$$\frac{7 \cdot 6}{\delta_{Sub/Gly}} + 1.2 - \left(\frac{1}{\delta_{Sub/Gly}} - \frac{1}{6} \right) \cdot 0.4 \cdot 6 \quad [ATP] \quad Gl. 15$$

$\delta_{Sub/Gly}$ = Molares Verhältnis von anaerob aufgenommenem Substrat zu Glykogenverbrauch [$M_{Sub} \cdot M_{Gly}^{-1}$]

Der erste Summand entspricht dabei dem zusätzlichen Energiebedarf für den Glykogenaufbau, der Rest beschreibt denjenigen der Polyphosphatregeneration. Gl. 15 in Gl. 14 integriert ergibt für den allgemeinen Substrat-Yield der phosphorakkumulierenden Organismen:

$$Y_{PAO} = Y_{HET} \cdot \left(1 + \frac{19.8 + 0.8 \cdot \delta_{Sub/Gly}}{\delta_{Sub/Gly} \cdot Y_{P/O}} \cdot \frac{32}{6 \cdot i_{CSB/Sub}} \right)^{-1} \left[\frac{CSB_{Biomass}}{CSB_{Substrate}} \right] \quad Gl. 16$$

$i_{CSB/Sub}$ = Umrechnungsfaktor: CSB pro Mol Substrat [$\frac{g_{CSB}}{g_{Sub}} \cdot Mol^{-1}$]
Oder ausgedrückt mit dem Verhältnis Phosphor zu CSB $\delta_{P/COD}$ [$\frac{g_P}{g_{CSB}}$]:

$$Y_{PAO} = Y_{HET} \cdot \left(1 + \frac{19.8 + 0.8 \cdot \delta_{Sub/Gly}}{8 \cdot \delta_{Sub/Gly} - 12} \cdot \frac{32 \cdot \delta_{P/COD}}{Y_{P/O} \cdot 31} \right)^{-1} \left[\frac{CSB_{Biomass}}{CSB_{Substrate}} \right] \quad Gl. 17$$

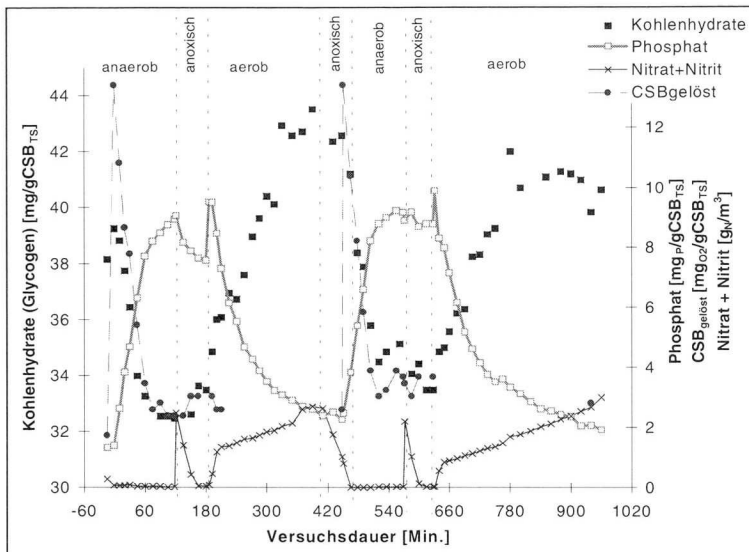


Abbildung 39: Resultate eines typischen Batchversuchs. Die Konzentrationen der Kohlenhydrate und der Phosphate sind relativ zur Belebtschlammkonzentration (CSB) angegeben. Zu Beginn der aeroben Phase wurde jeweils Phosphat zudosiert.

RESULTATE UND DISKUSSION

Festkörper ^{13}C -NMR

Die Kohlenstoff-NMR-Spektroskopie ist beschränkt auf das nicht-radioaktive ^{13}C . Natürlicherweise besteht nur rund 1.1% der natürlichen Kohlenstoffatome aus diesem Isotop. Mittels ^{13}C -angereicherten Verbindungen besteht nun die Möglichkeit das Edukt und dessen Folgeprodukte in einer Reaktionssequenz gezielt mit der NMR zu verfolgen. Dabei erscheint jedes Kohlenstoffatom als ein Signal, das abhängig von der chemischen Umgebung eine andere Verschiebung aufweist.

In den im folgenden beschriebenen Batch-Versuchen war Acetat das einzige verwendete Substrat. Markiertes Acetat war dabei in den Kohlenstoff-Positionen 1 oder 2 mit ^{13}C -Kohlenstoff angereichert.

Die chemische Verschiebung dieser Atome betragen 180.5 und 22.5 ppm. Die Konzentration der zugegebenen ^{13}C -Kohlenstoffatome entspricht etwa derjenigen der Belebtschlammatrix, jedoch konzentrieren sie sich auf wenige Verbindungen. Die Verwendung von nur einer markierten Kohlenstoffposition verhindert die Aufspaltung der NMR-Signale durch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kopplung.

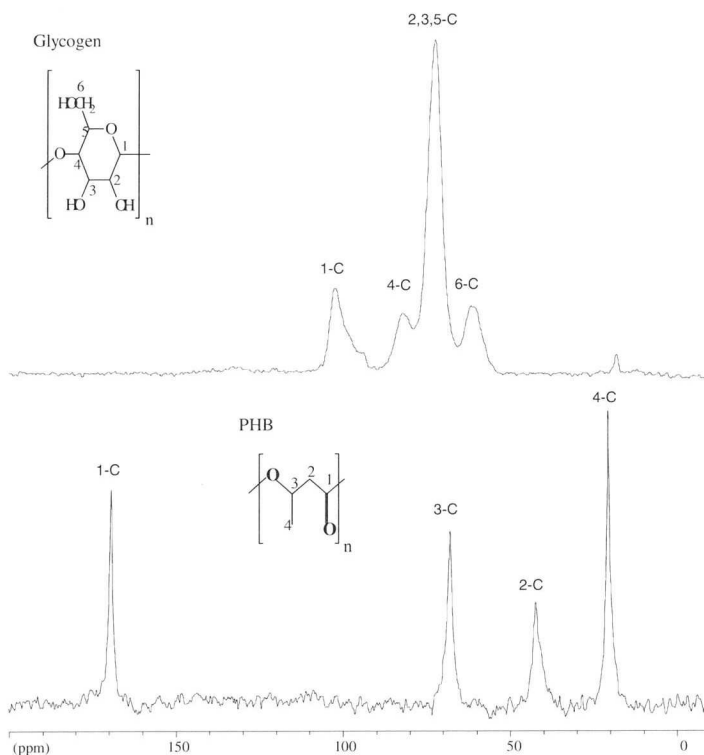


Abbildung 40: Festkörper Kohlenstoff-NMR-Spectra von reinem natürlichen Glykogen (cp) und synthetischem Poly-(3-Hydroxybutyrat) (hpdec, Relaxationszeit: 60s). Die chemischen Verschiebungen stimmen für Glykogen überein mit Sillerud and Shulman (1983) und für PHB mit Doi et al. (1986).

Versuch	2: 1. Zykl.	2: 2. Zykl.	4: 1. Zykl.	4: 2. Zykl.
TSS [$\text{g}_{\text{COD}}/\text{m}^3$]	3907	3985	4623	4341
P-Gehalt im Schlamm [$\text{mg}_P/\text{g}_{\text{COD,TSS}}$]	35	36	43	44
Acetat-Zugabe [$\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{COD,TSS}}$]	22.3	35.1	11.7	10.6
markiertes C-Atom	2	-	1	-

Tabelle 15: Experimentelle Bedingungen der Batchexperimente

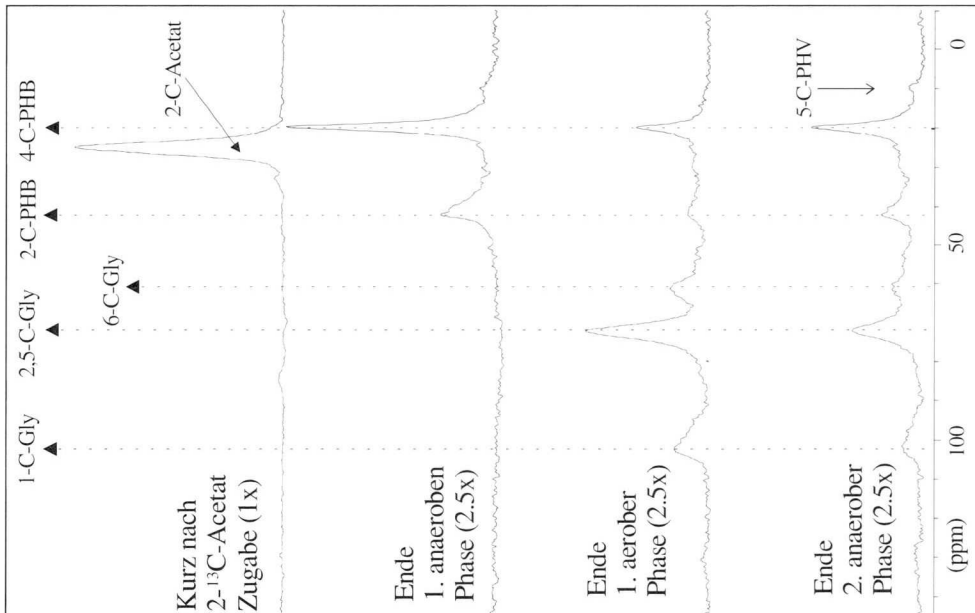


Abbildung 41: Festkörper Kohlenstoff-NMR-Spektren nach der Zugabe von $2\text{-}^{13}\text{C}$ -Acetat. Die Proben stammen kurz nach der Zugabe des markierten Acetates (Signalvergrößerung: 1x), vom Ende der ersten anaeroben, anoxischen, aeroben und der zweiten anaeroben Phase (Signalvergrößerung: 2.5x). Die Hintergrundsignale der Belebtschlammatrix wurde von allen Spektren abgezogen.

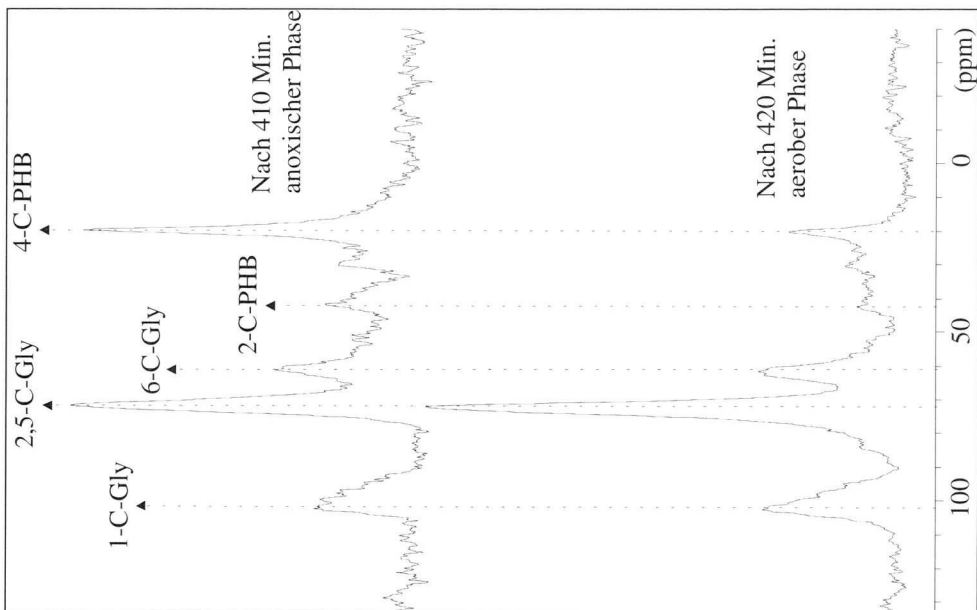


Abbildung 42: Im Anschluss an die 1. anaerobe Phase des $2\text{-}^{13}\text{C}$ -Versuches wurde ein Teil des Schlammes anoxisch, ein anderer Teil aerob gehalten. Die Festkörper- ^{13}C -NMR Spektren zeigen, dass in der anoxischen Phase weniger PHB zu Glykogen umgewandelt wurde.

Batch-Versuche

Der Schlamm aus der Pilotanlage wird in den Batch-Versuchen vier Sequenzen ausgesetzt. Nach einer Vordenitrifikation ohne Substratzugabe beginnt die Phosphorrücklösung mit der Zugabe des markierten Acetates. Nitrat beendet nach ca. zwei Stunden die anaerobe Phase und nach einer weiteren Stunde wird eine Sauerstoffkonzentration von 2.5 g_{o2}/m³ mit Druckluft eingestellt. Dieser 7 Stunden dauernde Zyklus wird daraufhin ein zweites Mal mit unmarkiertem Acetat wiederholt.

Experimente mit 2-¹³C-Acetat

Einige Spektren aus dem Versuch mit 2-¹³C-Acetat sind in Abbildung 41 zu sehen. Ende der anaeroben Phase ist das Acetat-Signal verschwunden, dafür tauchen zwei neue bei 20.7 und 42.3 ppm auf. Verglichen mit den Spektren in Abbildung 40 können diese als 2-C- und 4-C-PHB identifiziert werden. Während der anaeroben Phase vermindern sich diese zwei Peaks und drei neue erscheinen bei 61.9, 72.6 und 102.6 ppm. Diese entsprechen den Signalen von 1,2,(3),5,6-C-Glykogen^[37]. Nach einer weiteren anaeroben Phase mit unmarkiertem Acetat als Substrat kann ein deutlicher Intensitätsanstieg der PHB-Signale und eine Verminderung der restlichen beobachtet werden. Der natürliche ¹³C-Anteil kann dabei vernachlässigt werden.

Die NMR-Spektren zeigen, dass Acetat zusammen mit Glykogen zu PHB umgewandelt wird. Das geschieht offensichtlich im selben Metabolismus und favorisiert aus diesem Grund den von Mino *et al.* (1987) vorgeschlagenen Speichermechanismus. Die Integrale der Messungen sind ungefähr gleich gross (Tabelle 16). Mit der erzielten Genauigkeit von etwa 10% kann aber die anaerobe Oxidation von Acetat im TCA-Zyklus nicht ausgeschlossen werden^[38]. Die Gewinnung von Reduktionsäquivalenten über den Abbau von Glykogen scheint aber in diesem Schlamm deutlich zu überwiegen.

Wie es auch vom biochemischen Weg erwartet werden kann, bleibt die Methylgruppe im Acetat unoxidiert und erscheint als 2-C- und 4-C-PHB. Es ist bemerkenswert, dass die ¹³C-Intensität Ende der aeroben Phase derjenigen nach der anaeroben entspricht (Tabelle 16). Dies weist auf einen lediglich kleinen Respiration der aufgenommenen Substrate hin.

Die Bildung von Poly-(3-Hydroxyvalerat) aus Acetat ist nicht zu erkennen, da die chemische Verschiebung von 2-C-PHV (39 ppm) mit derjenigen von 2-C-PHB überlappt. Ende der zweiten anaeroben Phase weist jedoch ein kleiner Peak bei 10 ppm auf PHV hin^[39]. Die chemische Verschiebung deutet auf die Methylgruppe von PHV hin (Doi *et al.*, 1986) und muss vom Glykogen stammen, das in der vorhergehenden aeroben Phase gebildet wurde.

Die Spektren aus der anoxischen Phase zeigen das selbe Verhalten wie diejenigen aus den belüfteten. Aus Abbildung 39 (S. 49) ist ersichtlich, dass während der Denitrifikation eine rasche Phosphoraufnahme stattfindet. Diese Beobachtungen wurden auch in anderen Untersu-

Probenbezeichnung	Integral
Nach 2- ¹³ C-Acetat-Zugabe	≡ 10.0
Ende 1. anaerober Phase	13.0
Ende 1. aerober Phase	12.9
Ende 2. anaerober Phase	9.7
Verlängerte anoxische Phase	11.3
Verlängerte aerobe Phase	7.7

Tabelle 16: Gesamtintegral von -50 bis 250 ppm nach Abzug der Grundmatrix, normiert auf 57 mg Probeneinwaage.

³⁷ Die Signale von 2,3,5-C-Glycogen können im Feststoff-NMR nicht voneinander getrennt werden.

³⁸ Die theoretisch maximale Anteil Acetat, der oxidiert werden müsste, liegt bei 11%.

³⁹ Laut Aussage des NMR-Spezialisten (Dr. R. Hany, EMPA) ist das Signal signifikant.

chungen gemacht (Comeau *et al.*, 1987). In Abbildung 42 sind die Spektren zweier Nebenversuche zu sehen, die mit einem Teil des Schlammes aus der ersten anaeroben Phase durchgeführt wurden. Deutlich ist zu erkennen, dass nach der siebenstündigen anoxischen Phase lediglich ein Teil des verfügbaren PHB verwertet wurde. Dies deutet darauf hin, dass lediglich ein Teil der PAO Nitrat als Elektronenakzeptor nutzen können.

Experimente mit $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Acetat

Die Experimente mit $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Acetat zeigen ähnliche Resultate wie mit $2\text{-}^{13}\text{C}$ -Acetat (Abbildung 43). Die Signale von 1-C und 3-C-PHB erscheinen während der anaeroben Phase und nehmen in der aeroben wieder ab. Die Integrale der dabei entstehenden 4-C und 3-C-Glykogenpeaks sind verglichen mit der PHB-Abnahme deutlich kleiner. Dies ist auf die Produktion von Kohlendioxyd zurückzuführen (Abbildung 37C, S. 46).

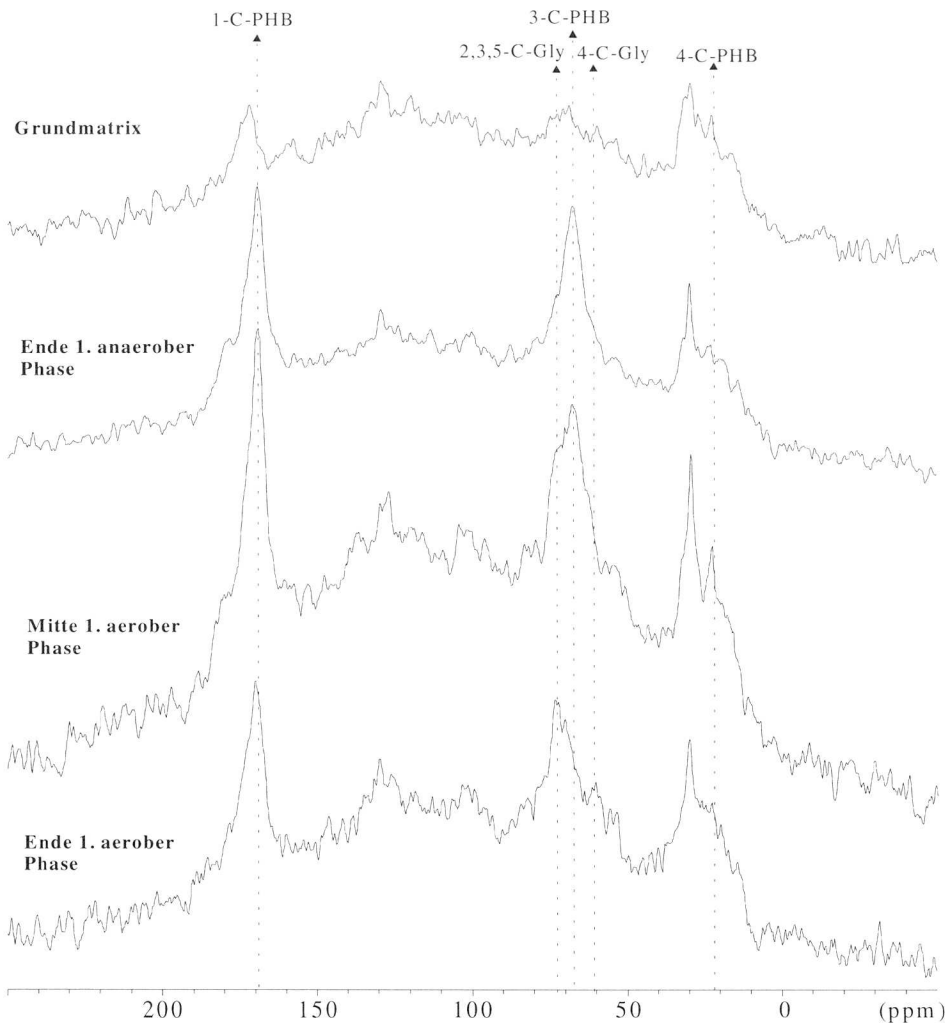


Abbildung 43: Festkörper ^{13}C -NMR-Spektren des Experimentes mit $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Acetat. Das Signal bei ca. 170 ppm ist nicht eindeutig dem 1-C-PHB zuzuordnen. In der aeroben Phase ist die Umwandlung von PHB in Glykogen an den 3-C-PHB- und 2,3,5-C-Glykogen-Peaks zu erkennen.

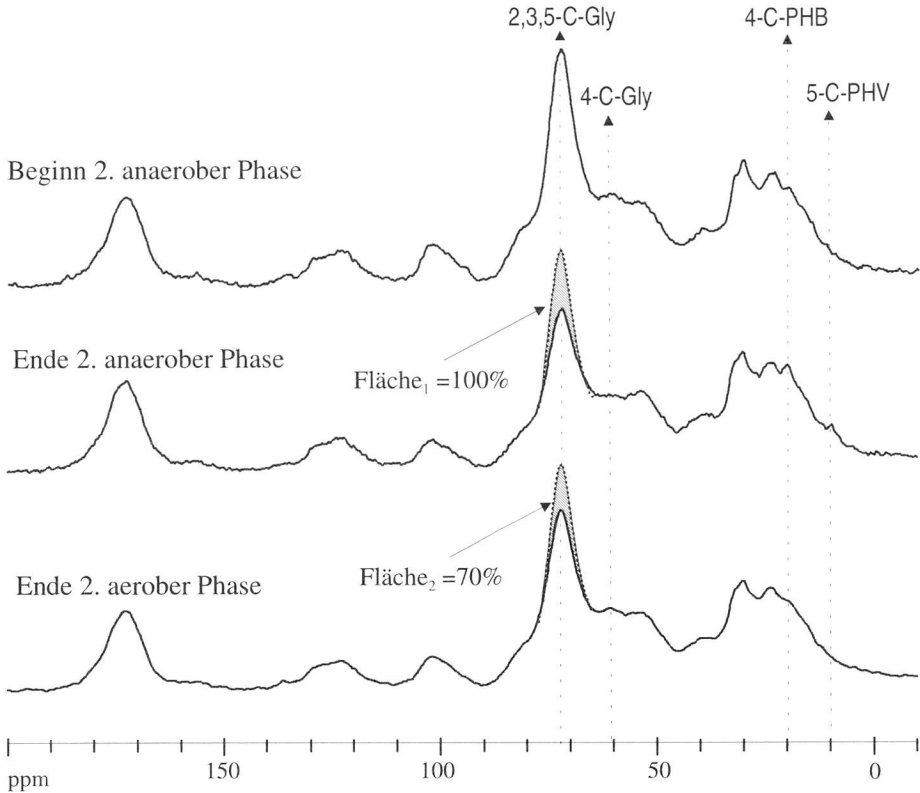


Abbildung 44: Feststoff-Kohlenstoff NMR-Spektrum (cp) des Versuches mit 1-13C-Acetat. Die Proben stammen aus dem zweiten Zyklus, dessen anaerobe Acetat-Zugabe unmarkiert war. Die Spektren zeigen Aufnahme von: Kurz vor der Zugabe von unmarkiertem Acetat, Ende der zweiten anaeroben Phase und Ende der zweiten aerober Phase. Kein Abzug des Hintergrundspektrums. Die schraffierten Flächen zeigen die Differenz zum ersten Spektrum (Beginn 2. anaerober Phase) an.

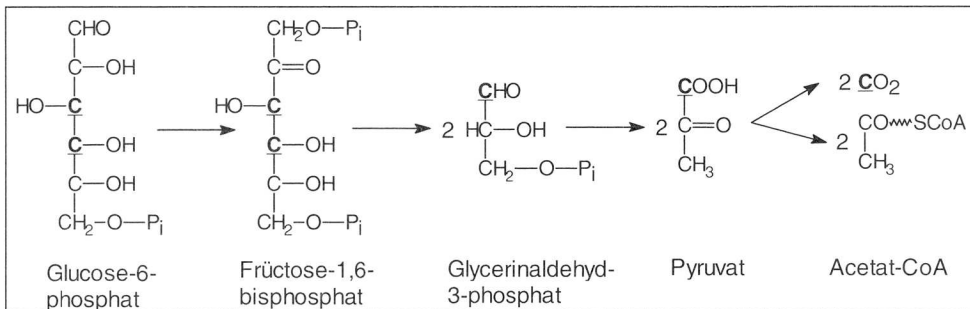


Abbildung 45: Glykogenabbau über den symmetrischen EMBDEN-MEYERHOF-PARNAS-Weg (EMP). Die fett markierten 3-C und 4-C-Kohlenstoffatome vom Glykogen werden bei der Umwandlung zu Acetyl-CoA decarboxyliert.

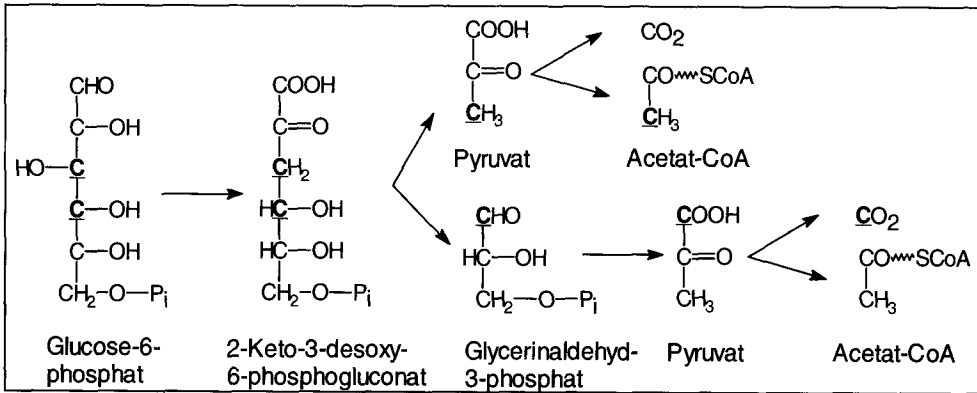


Abbildung 46: Glykogenabbau über den asymmetrischen ENTNER-DOUDOROFF-Weg (ED). Die fett markierten und unterstrichenen 3-C und 4-C-Kohlenstoffatome vom Glykogen verbleiben zur Hälfte im gebildeten Acetyl-CoA.

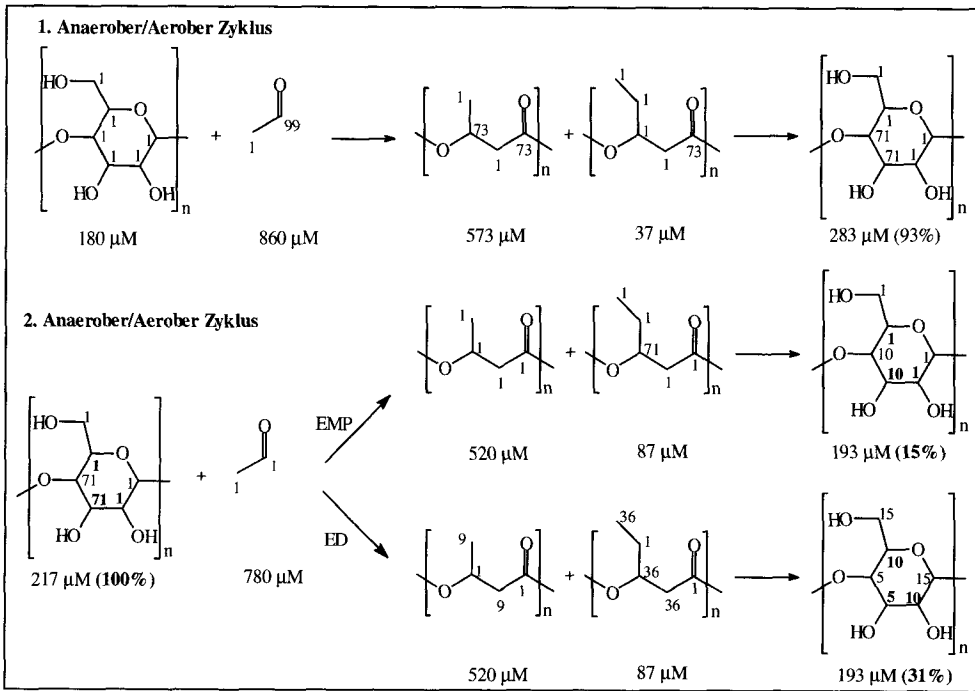


Abbildung 47: Die Verteilung von ^{13}C in Glykogen, PHB und PHV während Versuch 4. Die Konzentrationen von Glykogen und Acetat sind gemessene Werte, diejenigen von PHB und PHV sind gemäss der Stöchiometrie in Abbildung 34A/B berechnet. Die Nummern in den Molekülen geben die relative Menge ^{13}C an der spezifischen Position in Prozenten. Fett markiert sind diejenigen Kohlenstoffatome, die im Spektrum bei 72.6 ppm (2,3,5-C-Glykogen) auftreten und ihre relative Signalintensität sind unter dem Molekül in Prozenten angegeben.

••• Bemerkenswert sind die Resultate in Abbildung 44 aus dem zweiten Zyklus des Versuches 4 (Abbildung 36, S. 46). Das Signal im 2. Spektrum (Ende 2. anaerober Phase) bei 21 ppm deutet darauf hin, dass anaerob 3-C und 4-C-Glykogen in 4-C-PHB umgewandelt wird. Da im Verlauf des Glykogenabbaus über den symmetrischen EMP-Weg diese beiden spezifischen Atome decarboxyliert werden (Abbildung 45), ist dies ein deutlicher Hinweis auf die Nutzung des unsymmetrischen ED-Weg (Abbildung 46).

••• Abbildung 47 zeigt die ¹³C-Verteilung für beide Abbauege. Im ersten Zyklus wird 47% des zugegebenen ¹³C im Glykogen inkorporiert. Der Rest wurde als Kohlendioxid abgegeben oder für den Zellaufbau verwendet. Vergleicht man nun im zweiten Zyklus den ¹³C-Fluss durch die beiden Glykogenabbauege, dann beträgt die anaerob über den EMP-Weg gebildete Menge an 4-¹³C-PHB (20.7 ppm) und 5-¹³C-PHV (10 ppm) lediglich 3% resp. 1% des abgebauten 3-C und 4-C-Glykogens (72.6 ppm). Dies wäre im Spektrum nicht zu erkennen. Die Regeneration des Glykogens in der folgenden aeroben Phase würde das Signal bei 72.6 ppm lediglich um 15% der anaeroben Abminderung vergrössern. Die gemessenen 30% (Fläche₁ - Fläche₂ in Abbildung 44) und das Auftreten eines deutlichen 4-C-PHB-Peaks (Ende 2. anaerober Phase) lassen den Glykogenabbau über den ENTNER-DOUDOROFF-Weg sehr wahrscheinlich erscheinen. Dieser Abbauege liefert auch NADPH₂, das für den Aufbau von PHB benötigt wird (siehe Abbildung 30, S. 43).

Glykogen als anaerobe Energiequelle

••• Tabelle 17 listet die gemessenen Acetat zu Glykogen Verhältnisse in verschiedenen anaeroben Phasen auf. Mino *et al.* (1987) hat mit $2.9 \div 3.0 \text{ Mol}_{\text{Acetat}} \text{ Mol}_{\text{Glykogen}}^{-1}$ ähnliche tiefe Werte gefunden. Verglichen mit den $5.0 \div 5.5$ von Satoh *et al.* (1992) und dem theoretischen Wert von 6.0 sind diese jedoch deutlich zu klein. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Bedarf an Reduktionsäquivalenten für die PHA-Speicherung nicht die einzige anaerobe Verwendung der Kohlenhydrate ist. Eine weitere Bestätigung für die energetische Nutzung von Glykogen sind die deutlichen Signale der PHV-Methyl-Gruppe bei 10 ppm in den zweiten anaeroben Phasen in Abbildung 41 (S. 51) und Abbildung 44 (S. 54).

Versuch	3: 2. Zykl.	4: 1. Zykl.	4: 2. Zykl.	6: 2. Zykl.	Theor.
Glykogen Abnahme [µM]	61	38	52	34.5	1
Rückgelöstes Phosphat [µM]	265	245	213	190	6
Acetat-Zugabe [µM]	206	183	166	127	6
Acetat : Glykogen [M/M]	3.4	4.8	3.2	3.7	6.0

Tabelle 17: Anaerobe Kohlenhydratabbau (in Form von Glykogen) und Aufnahme von Acetat in verschiedenen Versuchen.

••• Das in Abbildung 39 (S. 49) erkennbare Acetat zu Glykogen Verhältnis ist in den beiden anaeroben Phasen nicht identisch. Die Kohlenhydratkonzentration nach dem ersten Zyklus ist bedeutend höher als zu Beginn. In der folgenden anaeroben Phase ist die Abnahme, bei etwa gleicher Acetatzugabe, deutlich grösser. Gemäss Gl. 12 (S. 48) ist ein Organismus ohne Polyphosphat nicht in der Lage den Glykogenpool deutlich aufzustocken. Aus diesem Grund ist eine Trennung von polyphosphat- und Glykogenakkumulierenden Organismen (PAO und GAO oder auch 'G-Bacteria' genannt) vermutlich wenig sinnvoll. Wahrscheinlicher ist die anaerobe Nutzung von Polyphosphat und Glykogen zur Energieversorgung im selben Metabolismus.

••• Gl. 12 (S. 48) legt den Schluss nahe, dass das kontinuierliche Wachstum mit Acetat auf Polyphosphat als anaerobe Energiequelle angewiesen ist. Das ist auf den relativ hohen Energiebedarf pro aufgenommenem Substrat-CSB zurückzuführen. Sinkt dieses Verhältnis, zum

Beispiel durch die Verfügbarkeit von Glucose, dann nimmt die zentrale Stellung von Polyphosphat zugunsten von Glykogen ab. Eine solche Auswaschung von Polyphosphat aus dem System wurde von Cech und Hartmann (1993) beobachtet, als sie in ihrer Laboranlage die Hälfte des Acetates im Zufluss durch Glucose ersetzen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

■ Die experimentellen Resultate decken sich weitgehend mit den im biochemischen Modell gemachten Aussagen. Anaerob aufgenommenes Acetat wird zusammen mit Glykogen in PHB umgewandelt. Unter aeroben Bedingungen wird davon wiederum ein guter Teil für die Bildung von Glykogen verwendet. Ausserdem konnte gezeigt werden, dass Glykogen über den ENTNER-DOUDOROFF-Weg abgebaut wird.

Glykogen zur anaeroben Energieversorgung

■ Das Auftreten von PHV und der zur Acetataufnahme überstöchiometrische Kohlenhydratabbau weisen auf eine energetische Nutzung von Glykogen unter anaeroben Bedingungen hin. Aus Gl. 12 (S. 48) geht hervor, dass bei Wachstum auf Acetat Polyphosphat nur unter speziellen Situationen durch Glykogen ersetzt werden kann. Diese zentrale Stellung von Polyphosphat vermindert sich, wenn anstelle von Acetat höherwertige Substrate zur Verfügung stehen. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass Acetat bezüglich der erhöhten biologischen Phosphorelimination die besten Ergebnisse zeigt (Wentzel *et al.*, 1988; Abu-Ghararah and Randall, 1991).

Auswirkungen auf Y_{PAO}

■ Der Ertragskoeffizient Y von Organismen, die einen Glykogen und Polyphosphatpool unterhalten, ist verglichen mit anderen kleiner. Diese Abminderung ist vom Substrat abhängig und berechnet sich für Acetat aus Gl. 14 (S. 49) mit 15.2%^[40]. Smolders *et al.* (1994b) stellte in seinen Messungen zwischen einer biologisch phosphoreliminierenden und einer aeroben Kultur einen Differenz im Yield von 13% fest.

Propionat benötigt pro Mol Substrat die gleiche Energiemenge für die Regeneration von Glykogen und Polyphosphat. Verglichen mit Acetat hat es aber einen deutlich höheren CSB pro Mol Substanz, womit sich die Abminderung des Ertragskoeffizient Y_{PAO} auf 9.3% verkleinert.

Flexibilitätserhöhung durch Glykogen

■ Kommunale Abwasserreinigungsanlagen sind üblicherweise grossen Schwankungen bezüglich der Menge, Konzentration, Zusammensetzung und Temperatur des zufließenden Abwassers unterworfen. Zusammen mit den verschiedenen Milieubedingungen in einer nährstoffeliminierenden Anlage sind hohe Anforderungen an die Flexibilität von Mikroorganismen gestellt. Der Einsatz von Polyphosphat, PHA und Glykogen bedeutet in diesem Zusammenhang eine deutliche Erhöhung der Freiheitsgrade unter verschiedensten Bedingungen.

■ Glykogen zum Beispiel ermöglicht unter anaeroben Bedingungen die Aufnahme und Speicherung von Substrat und kann ausserdem für die Deckung des Energiebedarf genutzt werden. Unter aeroben Bedingungen kann Glykogen während limitierten Bedingungen den Organismus mit Metaboliten und Energie versorgen.

⁴⁰ $Y_{P/O} = 1.9$; nur Polyphosphat zur anaeroben Energieversorgung

Offene Fragen

••• Die starke Interaktion von PHA, Glykogen und Polyphosphat in phosphorakkumulierenden Organismen fordert für das Verständnis der erhöhten Phosphorelimination vertiefte Erkenntnisse einiger bisher unbeachteter Phänomene in der Abwasserreinigung. Dabei nimmt das dynamische Verhalten von Speicherstoffen eine zentrale Rolle ein, insbesondere die Verknüpfungen der intrazellulären Kohlenstoffzyklen mit dem Polyphosphataufbau und dem Wachstum.

Konzept
Prozesse
Parameterschätzung
Modellgrenzen

Stationäres Modell

ZUSAMMENFASSUNG

- Das vorgestellte stationäre Modell berücksichtigt für die Berechnung der Eliminationskapazität von Stickstoff und Phosphor folgende Prozesse:
 - Physiologischer Stickstoff- und Phosphorbedarf der Biomasse
 - Polyphosphatbildung durch phosphorakkumulierende Organismen PAO
 - Substratproduktion durch Zerfall der Biomasse und Hydrolyse von partikulären Stoffen
 - Denitrifikation durch die PAO
 - Biologisch induzierte Ausfällung von Phosphor.
- Zentrales Element der Berechnungen ist die Abschätzung des bakteriell verfügbaren Kohlenstoffsubstrates in den unbelüfteten Becken. Genügt dieses für die Respiration von Nitrat und Sauerstoff, dann wird der Rest von den PAO gespeichert. Ist dies nicht der Fall, dann werden Speicherprodukte (PHA) für die Denitrifikation verwendet. Die Polyphosphatbildung ergibt sich aus dem insgesamt gebildeten PHA. Die Menge an Fällprodukten wird aus den Phosphorkonzentrationen in den Becken abgeschätzt.
- Von den insgesamt 19 Parametern können 12 unabhängig vom Modell bestimmt werden. Für die restlichen 7 wurde ein Parametersatz aus Betriebsdaten ermittelt.
- Alle Berechnungen der Prozesse werden jeweils für ein Becken durchgeführt. Auf diese Weise verfügt man über eine modulare Modellstruktur, mit der man ein beliebiges (kontinuierliches) Verfahrensschema erfassen kann.

ZEICHEN UND INDIZES

b_N	= Zerfallsgeschwindigkeit der Nitrifikanten [T^{-1}]
C_z	= Konzentration der Substanz z [$M L^{-3}$]
f_n	= Aktivitätskoeffizient eines Ions mit der Ladung n [-]
$i_{COD/TSS}$	= Umrechnungsfaktor für TSS in CSB [$M_{CSB} M_{CSB,TSS}^{-1}$]
i_N	= Org. Stickstoffgehalt des Belebtschlammes [$M_N M_{CSB,TSS}^{-1}$]
i_P	= Org. Phosphorgehalt des Belebtschlammes [$M_P M_{CSB,TSS}^{-1}$]
i_{PP}	= Polyphosphatgehalt der PAO [$M_P M_{CSB,TSS}^{-1}$]
k_{CaP}	= Geschwindigkeit der Calciumphosphatausfällung (Apatit) [$M_P M_{CSB,TS}^{-1} T^{-1}$]
k_h	= Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse [T^{-1}]
L_{HDP}	= Löslichkeitsprodukt des Oberflächenkomplexes, der die CaP-Ausfällung limitiert [$M^4 L^{-15}$]
pH	= pH-Wert = $-\log(f_i [H^+])$
Q_i	= Zufluss zum Becken i [$L^3 T^{-1}$]

S_z	= Gelöste Konzentration der Substanz z [$M L^{-3}$]
$S_{p,pre}$	= Grenzkonzentration für die CaP-Ausfällung (Gl. 46) [$M_P L^{-3}$]
T	= Temperatur [$^{\circ}C$]
X_z	= Konzentration der ungelösten (partikulären) Substanz z [$M L^{-3}$]
$\Delta X_{CaP,i,max}$	= Maximale CaP-Ausfällung in Becken i [$M_P L^{-3}$]
ΔX_{Si}	= Durch Hydrolyse in Becken i entstandenes Substrat [$M_{CSB} L^{-3}$]
Y_{COD}	= Scheinbarer Ausnützungskoeffizient (Gl. 18) [$M_{COD} M_{COD}^{-1}$]
Y_{HET}	= Ausnützungskoeffizient der heterotrophen Organismen [$M_{CSB} M_{CSB}^{-1}$]
Y_{PAO}	= Ausnützungskoeffizient der phosphorakkumulierenden Organismen [$M_{CSB} M_{CSB}^{-1}$]
α	= Linearer Koeffizient für die Phosphoraufnahme [-]
β_i	= Schlammanteil in Becken i [-]

γ_{PP}	= Polyphosphatzerfall innerhalb eines Schlammalters (Gl. 38) [-]	ξ_i	= relative Standardabweichung der Phosphorkonzentrationen in Becken i [-]
$\delta_{P/COD}$	= Anaerobe Phosphorrücklösung bei der Substrataufnahme [$M_p M_{CSB}^{-1}$]	<i>Subscripts:</i>	z, i = Stoff z in Reaktor i (Buchstaben)
ε	= Nitrifikationsgrad der Anlage [-]	Ca	= Calcium
$\Delta Z_{z,i}$	= Konzentrationsänderung von Z_z in Becken i [$M L^{-3}$]	CaP	= Calciumphosphat
$\eta_{condition}$	= Reduktionsfaktor der Hydrolyse und des Belebtschlammzerfalles unter anoxischen oder anaeroben Bedingungen [-]	N	= Stickstoff
φ	= pH-abhängiger Faktor für die fällungsaktive P-Spezies (Gl. 47) [-]	NH	= Ammonium
θ_x	= Schlammalter (Feststoff-Verweilzeit) [T]	NO	= Nitrat und Nitrit
τ_i	= Hydraulische Verweilzeit in Becken i [T]	O	= Sauerstoff
ω_i	= Anteil CaP-Ausfällungen (Gl. 48 oder Gl. 51) [-]	P	= Phosphor
		PP	= Polyphosphat
		S	= C-Substrat
		TSS	= Feststoffe
		0	= Zulauf
		e	= Ablauf
		input	= Summe aller Zuflüsse

EINFÜHRUNG

Allgemeines

■ Besonders im Hinblick auf die Dimensionierung und den Betrieb einer Anlage sind quantitative Abschätzungen bezüglich der Eliminationsleistung eines Schmutzstoffes erwünscht. Meistens genügt zu diesem Zweck das Verhalten im stationären Zustand, in dem keine Akkumulation von Stoffen in den Becken auftritt. Mit kommunalem Abwasser betriebene Anlagen erreichen in der Regel, aufgrund der periodischen Schwankungen von Menge, Konzentration und Zusammensetzung des Rohproduktes, nie eine dieser Definition entsprechende Situation. Aus diesem Grund versucht man mit Durchschnittswerten einen 'quasi-stationären' Zustand zu erfassen, in dem die durchschnittliche Stoffakkumulation etwa null ist.

■ Ziel eines mathematischen Ansatzes ist es, die gewünschte Ablaufkonzentration eines Stoffes in Funktion der wesentlichsten beeinflussenden Parameter zu erhalten. So genügt für die Abschätzung der Reinigungsleistung von suspendierten Stoffen die Verweilzeit im Vorklärbecken. Bei biologischen Prozessen werden bereits zwei Parameter benötigt: die Temperatur und ein Mass für die am Prozess beteiligte Biomasse.

■ Die erhöhte biologische Phosphorelimination besitzt aufgrund der Anzahl an möglichen Parametern und der Schwierigkeit ihren Einfluss quantitativ zu erfassen eine relativ hohe Komplexität. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich beim Versuch, die für Polyphosphatspeicherung verfügbare Menge an Kohlenstoffsubstrat abzuschätzen. Diese wird durch die Konzentration und Qualität des Zuflusses, durch Nitrat und Sauerstoffeinträge in die 'anaerobe' Zone und durch die Eigenschaften der phosphorakkumulierenden Organismen (PAO) bestimmt. Die Gratwanderung zwischen den vielen möglichen Einflussparametern und der für die Handhabung erforderlichen Einfachheit hat bereits verschiedenste Modellansätze hervorgebracht.

■ Grob können die mathematischen Modelle zur erhöhten biologischen Phosphorelimination in 3 Klassen eingeordnet werden:

- Empirische Ansätze versuchen mittels auf Erfahrung basierenden Beziehungen die Phosphoreliminationsleistung zu bestimmen (z. B. Siebritz et al., 1983; Röske und Schönborn, 1992)
- Mechanistische Ansätze lehnen sich zumeist an die vorhandenen biochemischen Modellvorstellungen an. Oft werden Prozesse aus dynamischen Modellen übernommen und vereinfacht (z. B. Wentzel et al., 1985; Scheer, 1994)
- Dynamische Modelle können auch für die Berechnung eines stationären Zustandes verwendet werden. Durch die Beachtung der zeitlichen Abhängigkeiten sind sie aber zumeist wesentlich aufwendiger aufgebaut.

Empirische Modellansätze

- Einer der ersten Ansätze wurde für das Phoredox-Verfahren entwickelt. Siebritz *et al.* (1983) schätzten den Phosphorgehalt im Belebtschlamm mit einer empirischen Formel und dem sogenannten 'propensity factor' ab. Dieser berücksichtigt die anaerobe Schlammfraktion, die Menge an raschabbaubarem Substrat im Zufluss zum anaeroben Becken und dessen Abminderung durch Nitrat und Sauerstoff.
- Röske und Schönborn (1992) arbeiten mit einer linearen Beziehung zwischen der Phosphoraufnahme und der P-Rücklösung. Diese wird wiederum mit einer linearen Abhängigkeit von der BSB₅-Schlammbelastung abgeschätzt.
- Das Modell von Wiesmann *et al.* (1993) benutzt die gleiche lineare Gesetzmässigkeit von Phosphoraufnahme zur P-Rücklösung wie Röske und Schönborn. Im Unterschied zu ihnen berechnen sie die rückgelöste Menge Phosphor mit der Aufnahmerate von Essigsäure (Monod-Ansatz).
- Dai und Bosch (1993) gehen für die Phosphorrücklösung und die -aufnahme von einer Reaktion erster Ordnung aus. Die Geschwindigkeitskonstante der Rücklösung ist dabei von der zufließenden BSB₅- und der Nitratkonzentration abhängig; die der Phosphoraufnahme vom Feststoffgehalt und der in der anaeroben Phase rückgelösten Phosphorkonzentration. Die Unzulänglichkeit des Ansatzes für die Phosphoraufnahme wird durch eine von der BSB₅-Konzentration im Zufluss abhängigen aeroben 'Verweilzeit' korrigiert.
- Jurek-Frank (1992) erhöht in einem modifizierten Hochschulansatz (Böhnke, 1989) für die Denitrifikation den Phosphorgehalt der Biomasse mit einer von Boll (1988) ermittelten empirischen Funktion (Phosphorgehalt versus Schlammalter).
- Der Vollständigkeit halber soll hier noch die Bemessungsgrundlage des deutschen Abwassertechnischen Verbandes (ATV, 1989) erwähnt werden. Diese formuliert qualitative günstige Rahmenbedingungen für die erhöhte biologische Phosphorelimination und schlägt dafür ein anaerobes Beckenvolumen von 25% vor. Für 'ungünstige' Bedingungen wird eine Vergrößerung der anaeroben Zone auf 35% empfohlen. Boll (1988) benutzt in diesem Zusammenhang statt dem Volumen die Kontaktzeit (hydraulische Verweilzeit) im anaeroben Becken: günstige Bedingungen 0.75 bis 1 Stunde, ungünstige Bedingungen 1 bis 2 Stunden.

Mechanistische Modellansätze

- Wentzel *et al.* (1985) basieren in ihrem Ansatz auf der Idee, dass die phosphorakkumulierenden Organismen (PAO) auf den unter anaeroben Bedingungen gespeicherten organischen Fettsäuren wachsen. Da die dafür erforderlichen Säuren im Abwasser nicht übermässig vorhanden sind, nehmen die Autoren eine fermentative Umwandlung von raschabbaubarem Substrat zu Essig- und Propionsäure an. Dieser Prozess limitiert die Phosphorrücklösung. Im Modell ist die Fermentation als ein Prozess erster Ordnung bezüglich

dem raschabbaubaren Substrat und der heterotrophen Biomasse formuliert. Alles auf diese Weise produzierte Substrat wird von den PAOs verwertet. Der Rest steht der heterotrophen Biomasse für das Wachstum zur Verfügung. Die Phosphoraufnahme wird dann vereinfacht als eine lineare Funktion der Phosphorrücklösung verstanden. Dabei wird der 'Achsenabschnitt' als derjenige Phosphor verstanden, der ohne erhöhte Phosphorelimination im Belebtschlamm fixiert wird.

■ Das Modell von Wentzel *et al.* (1985) erfährt durch eine Arbeitsgruppe eines Erfahrungsaustausches deutschsprachiger Hochschulen (Scheer, 1995) eine Erweiterung und Anpassung an den sogenannten 'deutschen Hochschulansatz zur Bemessung von Kläranlagen zur Stickstoffelimination' (Böhnke, 1989). Insbesondere wird dabei die Phosphorelimination mit dem Wachstum der PAO gekoppelt, der Zulauf erfährt eine detailliertere Fraktionierung und es wird eine weitere inerte Belebtschlammfraktion modelliert. Scheer (1994) ergänzte auf der Basis dieser Arbeiten die anaerobe Produktion von kurz-kettigen Fettsäuren durch die Hydrolyse von langsam abbaubarem Substrat.

Diskussion

■ Insbesondere die empirischen Modelle besitzen den Nachteil, dass sie oft nur für eine Anlagekonfiguration geeicht sind und eine mangelnde Übertragbarkeit auf andere Begebenheiten aufweisen. Erstaunlicherweise beinhaltet lediglich der älteste Ansatz von Siebritz *et al.* (1983) die anerkannterweisen wichtigsten Einflussparameter: anaerobe Schlammmenge, Nitrat- und Sauerstoffeintrag in die anaerobe Phase, die Menge raschabbaubaren Substrates im Zufluss und das Schlammalter.

■ Die von Wentzel *et al.* (1985) angenommene Fermentation als limitierender Schritt für die Phosphorrücklösung ist für kohlenstofflimitierte Bedingungen unzureichend. Die klar erkennbare Struktur dieses Ansatzes macht es aber einfach, ihn zu erweitern. Dies wurde im Rahmen einer Arbeitsgruppe (Scheer, 1995) und in der Ergänzung durch Scheer (1994) dann auch gemacht.

■ Dieses letzte Modell ist mit einem durchwegs mechanistischen Ansatz und der Berücksichtigung der oben erwähnten wichtigen Einflussparameter das konsequenteste der in der Literatur erwähnten stationären Modelle. Ausserdem konnte Scheer (1994) zeigen, dass die damit gemachten Berechnungen relativ gute Übereinstimmung mit Messwerten von gross-technischen Anlagen liefern. Allerdings brachte die Anpassung an den deutsche Hochschulansatz (Böhnke, 1989) auch die Nachteile der dort verwendeten Komplexität. Mit Berücksichtigung des Temperatureinflusses besitzt das Modell 26 stöchiometrische und kinetische Parameter.

■ In allen diskutierten Modellen fehlt die Integration der Denitrifikation. Insbesondere eine dem Phosphorrücklösebecken folgende anoxische Zone wird vom anaerob gespeicherten Substrat beeinflusst. Ausserdem wird nirgends die biologisch induzierte chemische Phosphorfällung mit einbezogen. Das folgende stationäre Modell berücksichtigt für die Berechnung der Nährstoffelimination beide Prozesse.

MODELLKONZEPT

Ziel

■ Ziel des vorgestellten Modells ist es, eine Abschätzung der biologischen Stickstoff- und Phosphorentfernung im quasistationären Zustand einer kommunalen Abwasserreinigung zu erlauben. Zu diesem Zweck werden die erhöhte biologische Phosphorelimination, die biologisch induzierte Phosphorfällung und die Denitrifikation integriert. Nicht berücksichtigt wer-

den die chemische Fällung mit Hilfsstoffen, die Nitrifikation und die Rückbelastung aus der Schlammbehandlung. Das Modell ist so gestaltet, dass diese fehlenden Komponenten bei Bedarf mit geringem Aufwand integriert werden können.

Annahmen

- Dem Modell liegen einige Grundannahmen zugrunde:
 - ① Die phosphorakkumulierenden Organismen (PAO) können lediglich auf den anaerob gespeicherten Stoffen wachsen. Dazu benötigen sie Sauerstoff oder Nitrat.
 - ② Die Substrataufnahme geschieht nur unter strikt anaeroben Bedingungen. Nitrat oder Sauerstoff werden zusammen mit raschabbaubarem Substrat von den heterotrophen Organismen vorgängig veratmet.
 - ③ Speicherstoffe werden für die Denitrifikation erst verwendet, wenn keine anderen raschabbaubaren Substanzen mehr verfügbar sind.
 - ④ Substrat stammt aus dem Zufluss, der Hydrolyse von langsam abbaubaren Stoffen aus dem Zulauf und dem Zerfall des Belebtschlammes. Fermentation und der Stoffumsatz in den Bakterien werden nicht als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet.
 - ⑤ Es treten keine Limitierungen der PAO durch Schlammalter oder toxische Substanzen (z. B. Schwermetalle) auf.
 - ⑥ Chemische Ausfällungen werden durch die biologisch bedingten erhöhten Phosphatkonzentrationen ausgelöst.

Modularer Aufbau

• Das Modell basiert auf einer modularen Struktur. Bausteine dazu sind ein belüfteter und ein unbelüfteter Reaktortyp. Abhängig vom gewünschten Verfahrensschema werden sie miteinander verbunden und sequentiell berechnet. Dabei bilden die Reaktorabflüsse die entsprechenden Zuflüsse der nächsten zu berechnenden Kompartimente. Bei internen Rückläufen ergibt sich dadurch ein iteratives Vorgehen. Eine Übersicht der in den jeweiligen Reaktortypen verwendeten Prozesse ist in Abbildung 48 gegeben.

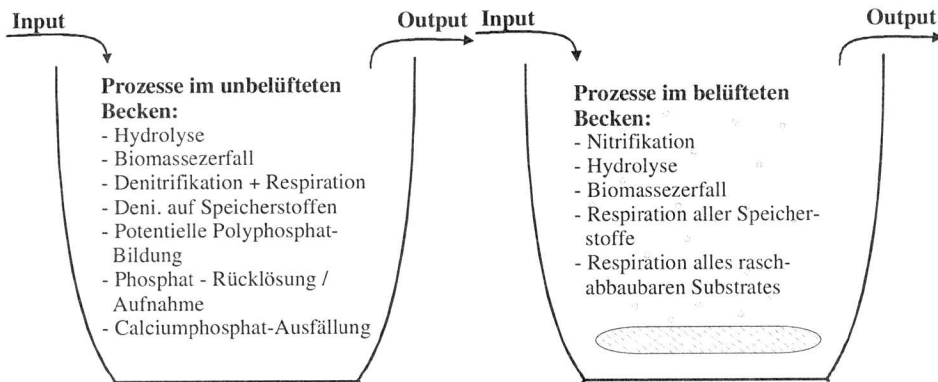


Abbildung 48: Die im jeweiligen Reaktortyp zu berechnenden Prozesse.

Substrat Fraktionen

• Das Modell unterscheidet vier verschiedene Kohlenstofffraktionen: Raschabbaubares Substrat S_s , langsam abbaubares Substrat aus dem Zufluss X_s , anaerob gebildete Speicherstoffe in den PAO X_{PHA} und das durch den Zerfall des Belebtschlammes potentiell vorhandene Substrat $CSB_{Turnover,sludge}$. Unter anaeroben oder anoxischen Bedingungen wird die verfügbare

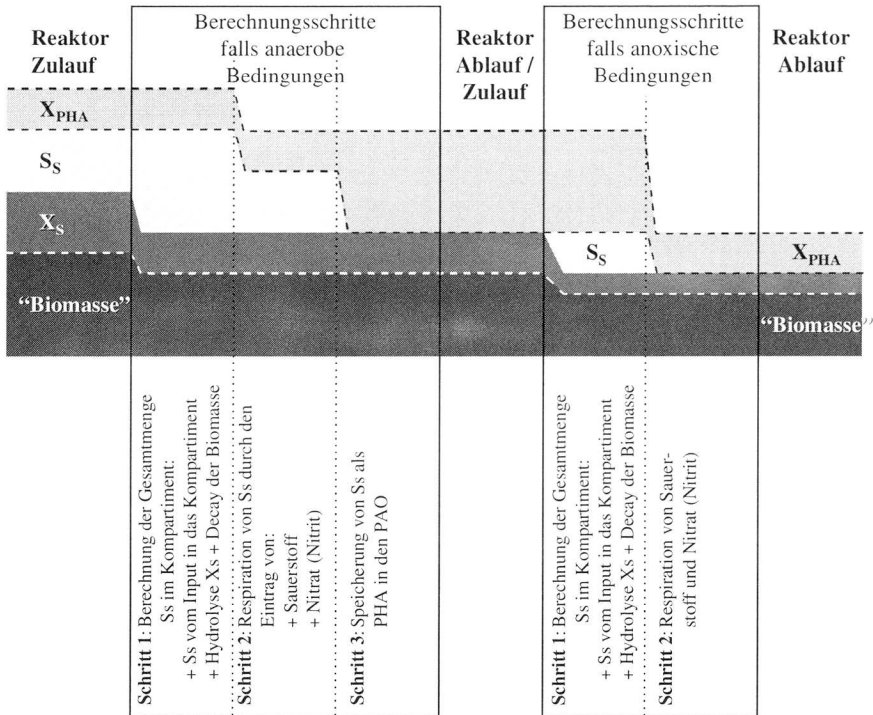


Abbildung 49: Die einzelnen Berechnungsschritte unter anaeroben und anoxischen Bedingungen und das Verhalten der vier Kohlenstofffraktionen. S_s = raschabbaubares Substrat.

Menge S_s aus den Zuläufen und den Umwandlungsprozessen abgeschätzt. Falls nicht genügend Substrat für die Respiration vorhanden ist, steht ein Teil von X_{PHA} für die Denitrifikation zur Verfügung, andernfalls wird das restliche Substrat in X_{PHA} umgewandelt (Abbildung 49). Unter aeroben Bedingungen wird S_s und X_{PHA} vollständig von den Organismen verwertet.

Grundidee

- Der Phosphor wird in diesem Modell mit dem Überschussschlamm aus dem System entfernt. Dabei werden drei Fraktionen unterschieden: Organischer Phosphor, Polyphosphat und anorganische Phosphate. Der organische Anteil ist der Phosphorgehalt eines Schlammes ohne erhöhte Phosphorelimination. Die Polyphosphatkonzentration ist proportional zur Menge der phosphorakkumulierenden Organismen (PAO) und ist damit direkt davon abhängig, wieviel raschabbaubares Substrat in den anaeroben Phasen gebildet wird.
- Raschabbaubares Substrat in den unbelüfteten Kompartimenten stammt aus dem Zufluss, der Hydrolyse von zufließendem langsam abbaubarem Substrat und dem Zerfall des Belebtschlammes. Was nicht für die Respiration von Nitrat und Sauerstoff benötigt wird, steht für die Speicherung in den PAO und damit für ihr späteres Wachstum zur Verfügung. Die durch die Rücklösung erhöhten Phosphorkonzentrationen führen zu einer irreversiblen Ausfällung von Calciumphosphaten.
- Ebenfalls raschabbaubares Substrat wird für die Denitrifikation benötigt. Bei Bedarf kann aber dafür noch ein Teil der in den PAO gespeicherten Substrate verwendet werden. Neben

diesem Prozess wird (analog zum Phosphor) noch proportional zum Überschussschlamm organischer Stickstoff entfernt.

BERECHNUNGEN

Bemerkung

Im folgenden werden die Berechnungsschritte vorgestellt. Eine kritische Diskussion der verwendeten Ansätze und ihrer Parameter findet sich im Abschnitt 'Parameterschätzung'. Ausserdem gilt:

Alle Konzentrationen beziehen sich auf die Zuflusswassermenge

Übersicht

Die Grundlage der Berechnungen ist das modulare Zusammenstellen von unbelüfteten Reaktoren. Das bedeutet, dass alle anoxischen und anaeroben Prozesse für jedes Kompartiment des Verfahrensschema berechnet werden müssen. Durch die Verknüpfung der Becken ergibt sich dadurch eine sequentielle, bei internen Rückläufen iteratives Vorgehen (Abbildung 50).

Zentrales Element des Modells ist die Abschätzung des für die PAO verfügbaren raschabbaubaren Substrates ($S_{s,i}$) in jedem einzelnen unbelüfteten Reaktor. Dabei wird berechnet, wieviel $S_{s,i}$ durch die Hydrolyse von langsam abbaubarem Substrat (aus dem Zerfall der Biomasse und durch den Zufluss in das Becken) insgesamt verfügbar ist ($\Delta COD_{turnover,i}$). Ist der Substratbedarf für die Respiration von eingetragenen Nitrat und Sauerstoff ($\Delta COD_{resp,i}$) kleiner, steht der Rest für das Wachstum der PAO und damit für die Polyphosphatspeicherung ($X_{pp,i}$) zur Verfügung. Ist dies nicht der Fall, werden eventuell im Becken vorhandene Speicherstoffe ($X_{PHA,input,i}$) für die Respiration genutzt.

Zusätzlich dazu wird die gelöste Phosphorkonzentration im Becken abgeschätzt um daraus den Betrag an biologisch induzierten Ausfällungen zu berechnen. Dies wiederholt sich für jedes unbelüftete Becken. Zusammen mit dem im Überschussschlamm vorhandenen organischen Phosphor und den Polyphosphatfraktionen ergibt sich daraus die im Prozess fixierte Phosphormenge. Analog dazu berechnet sich die Stickstoffentfernung aus der berechneten Denitrifikation und dem im Überschussschlamm fixierten organischen Stickstoff.

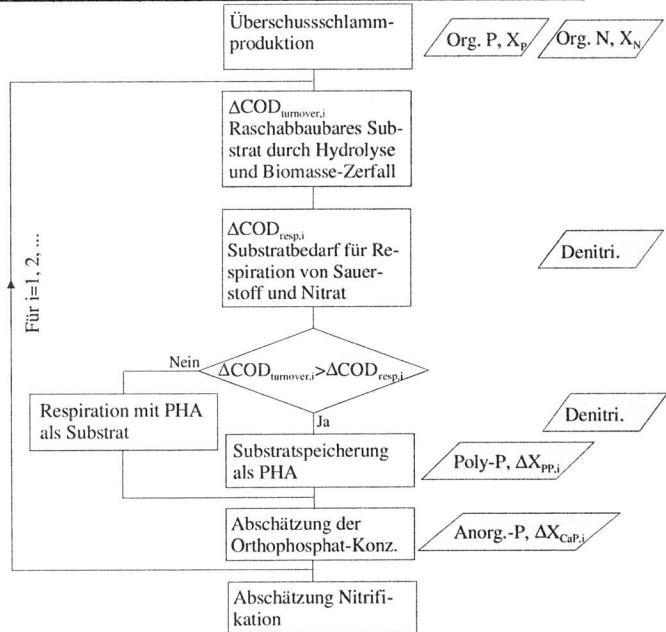


Abbildung 50: Übersicht über die Berechnungsschritte des Modells. i = Index des Reaktorkompartimentes.

1. Zulaufbedingungen und Anlagecharakteristik

Die für die Berechnungen benötigten Zulauf- und Anlagecharakteristik ist in Tabelle 18 zusammengestellt.

Temperatur	T	°C
Schlammalter, Schlammverweilzeit	θ_x	d
pH in den unbelüfteten Becken	pH _i	-
Total suspendierte Stoffe (TSS, 0.45 µm) im Zulauf	X _{TSS,0}	g _{TSS} m ⁻³
Totaler CSB im Zulauf	C _{COD,0}	g _{COD} m ⁻³
Gelöster inerter CSB im Ablauf	S _{l,e}	g _{COD} m ⁻³
Gelöster, rasch abbaubarer CSB im Zulauf	S _{s,0}	g _{COD} m ⁻³
Langsam abbaubarer CSB im Zulauf	X _{s,0}	g _{COD} m ⁻³
Nitrat- und Nitritstickstoff im Zulauf	S _{NO,0}	g _N m ⁻³
Totaler Stickstoffgehalt im Zulauf	C _{N,0}	g _N m ⁻³
Totaler Sauerstoffeintrag (z. B. vom Zulauf oder durch Oberflächeneintrag)	S _{O,0}	g _{O₂} m ⁻³
Totaler Phosphor im Zulauf	C _{p,0}	g _p m ⁻³
Gelöste Calciumkonzentration im Zulauf	S _{Ca,0}	g _{Ca} m ⁻³

Tabelle 18: Die für die Berechnungen benötigte Zulauf- und Anlagecharakteristik.

2. Überschussschlammproduktion

Die Überschussschlammproduktion einer kommunalen Abwasserreinigungsanlage wird mit dem scheinbaren Ausnutzungskoeffizienten Y_{COD} charakterisiert. Dieser kann, unter Vernachlässigung der Feststoffproduktion durch Poly- und Calciumphosphat, mit einer empirischen Formel abgeschätzt werden (modifiziert mit einem BSB₅ : CSB-Verhältnis von 2:1 nach ATV, 1991). Beispiele dazu sind in Tabelle 19 aufgelistet.

$X_{TSS,0}/C_{COD,0}$	Schlammalter θ_x [d]							
	Temp. 10 °C				Temp. 20 °C			
	5	10	15	20	5	10	15	20
0.3	0.48	0.44	0.41	0.38	0.44	0.38	0.35	0.33
0.4	0.55	0.50	0.47	0.45	0.50	0.45	0.42	0.40
0.5	0.61	0.57	0.54	0.52	0.57	0.52	0.48	0.46
0.6	0.68	0.64	0.60	0.58	0.64	0.58	0.55	0.53

Tabelle 19: Scheinbarer Ausnutzungskoeffizient Y_{COD} [g_{CSB,TSS} g⁻¹ CSB] nach Gl. 18 und Gl. 19. Bedingungen: $C_{COD,0} = 350$ g_{CSB} m⁻³, $S_{l,e} = 25$ g_{CSB} m⁻³, $i_{COD/TSS} = 1.1$ g_{CSB} g⁻¹ TSS

$$Y_{COD} = 0.6 \cdot i_{COD/TSS} \cdot \frac{C_{COD,0}}{2 \cdot (C_{COD,0} - S_{l,e})} \cdot \left(2 \cdot \frac{X_{TSS,0}}{C_{COD,0}} + 1 - \frac{0.072 \cdot F}{\frac{1}{\theta_x} + 0.08 \cdot F} \right) \quad \text{Gl. 18}$$

$$F = 1.072^{(T-15)} \quad \text{Gl. 19}$$

Y_{COD}	=	Scheinbarer Ausnutzungskoeffizient [$\text{g}_{\text{CSB}}\text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$]
$C_{COD,0}$	=	Konzentration an CSB im Zulauf [$\text{g}_{\text{CSB}}\text{m}^{-3}$]
$X_{TSS,0}$	=	Feststoffkonzentration im Zulauf [$\text{g}_{\text{TSS}}\text{m}^{-3}$]
$i_{COD/TSS}$	=	Umrechnungsfaktor für TSS in CSB im Überschussschlamm. Typischer Wert: 1.1 [$\text{g}_{\text{CSB}}\text{g}^{-1}_{\text{TSS}}$]
θ_x	=	Schlammalter (Durchschnittliche Verweilzeit des Belebtschlammes in der Belebungs) [d]
T	=	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]

3. Physiologischer Phosphor- und Stickstoffbedarf

•• Die für das Wachstum der Biomasse benötigten Nährstoffe können wie folgt abgeschätzt werden:

$$X_P = (C_{COD,0} - S_{I,e}) \cdot Y_{COD} \cdot i_P \quad \text{Gl. 20}$$

$$X_N = (C_{COD,0} - S_{I,e}) \cdot Y_{COD} \cdot i_N \quad \text{Gl. 21}$$

Y_{COD}	=	Scheinbarer Ausnutzungskoeffizient [$\text{g}_{\text{CSB,TS}}\text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$] (Gl. 18 und Gl. 19)
i_P	=	Phosphorgehalt im Überschussschlamm ohne erhöhte Phosphorelimination. Typischer Wert: 0.015 $\text{g}_P\text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$
i_N	=	Stickstoffgehalt im Überschussschlamm. Typischer Wert: 0.06 $\text{g}_N\text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$

4. Hydrolyse

• Die Menge des für die Mikroorganismen direkt verwertbaren Kohlenstoffes berechnet sich aus dem raschabbaubaren Substrat aus dem Zufluss ($S_{S,0}$), der Hydrolyse von langsam abbaubarem Substrat (X_s) und dem Zerfall der Biomasse. Die Umwandlung von X_s wird vereinfacht als eine Reaktion erster Ordnung bezüglich X_s beschrieben (Sollfrank, 1988). Die dadurch produzierte Konzentration an raschabbaubarem Substrat hängt auch vom hydraulischen Regime im Reaktor ab:

$$\Delta X_{S,i} = \eta_{condition} \cdot X_{S,input,i} \cdot (1 - h_i) \quad \text{Gl. 22}$$

h_i	=	$(1 + k_h \cdot \tau_i)^{-1}$ für Rührreaktoren oder $e^{-k_h \cdot \tau_i}$ für Röhrenreaktoren
input	=	Summe aller Zuflüsse in den Reaktor i
τ_i	=	Hydraulische Verweilzeit in Reaktor i [d] (Reaktorvolumen geteilt durch Summe aller Zuflüsse)
k_h	=	Hydrolysegeschwindigkeit [d^{-1}]. Typische Grössen: 4.6 d^{-1} bei 20 $^{\circ}\text{C}$ und 3.4 d^{-1} bei 10 $^{\circ}\text{C}$ (siehe dazu auch Abschnitt 'Parameterschätzung')
$\eta_{condition}$	=	Reduktionsfaktor für anaerobe oder anoxische Bedingungen. Typische Werte sind: $\eta_{anaerob} = 0.7$, $\eta_{anoxisch} = 0.7$ (siehe dazu auch Abschnitt 'Parameterschätzung')

5. Zerfall und Hydrolyse von Biomasse

• Die Menge an leichtabbaubarem Substrat, das durch den Zerfall und die Hydrolyse von Belebtschlamm entsteht, wird über den gesamten CSB-Umsatz in der Anlage ($COD_{Turnover,overall}$) abgeschätzt. Dabei wird angenommen, dass der gesamte Sauerstoffverbrauch in der Anlage ($(C_{COD,0} - S_{I,e}) \cdot (1 - Y_{COD})$) durch die direkte Verwertung von Kohlenstoffverbindungen in heterotrophen Organismen verursacht wird. Die dafür benötigte Substratmenge berechnet sich mit:

$$COD_{Turnover,overall} = \frac{(C_{COD,0} - S_{I,e}) \cdot (1 - Y_{COD})}{1 - Y_{HET}} \quad \text{Gl. 23}$$

Y_{COD}	=	Scheinbarer Ausnutzungskoeffizient (Gl. 18 und Gl. 19) [$\text{g}_{\text{CSB}}\text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$]
-----------	---	--

- Y_{HET} = Effektiver Substrat-Ausnutzungskoeffizient der heterotrophen nicht-polyphosphatspeichernden Bakterien. Typischer Wert: 0.63 [$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$] (Sollfrank, 1988; Wentzel *et al.*, 1989; Wanner *et al.*, 1992)
 $C_{COD,0}$ = Konzentration an CSB im Zulauf [$g_{CSB}m^{-3}$]
 S_{le} = Inerter CSB im Ablauf [$g_{CSB}m^{-3}$]

Der $COD_{Turnover,overall}$ in Gl. 23 entspricht der gesamten Summe an raschabbaubarem Substrat, das durch die Organismen im Belebtschlamm während eines Schlammalters aufgenommen wird. Zieht man davon das raschabbaubare Substrat und das hydrolysierte Substrat aus dem Zufluss ab ($S_{S,0}$ und $\Sigma\Delta X_{S,i}$) erhält man den Substratanteil, der durch Zerfall und Hydrolyse des Belebtschlammes entsteht:

$$COD_{Turnover,sludge} = COD_{Turnover,overall} - S_{S,0} - \sum_i \Delta X_{S,i} \quad Gl. 24$$

- $\Delta X_{S,i}$ = Durch Hydrolyse der langsam abbaubaren Fraktion des Zulaufes in Reaktor i entstandenes Substrat (Gl. 22) [$g_{CSB}m^{-3}$].
 $S_{S,0}$ = Raschabbaubares Substrat im Zulauf [$g_{CSB}m^{-3}$]

Für schwachbelastete Anlagen (θ_x) entspricht das hydrolysierte in etwa dem im Zulauf vorhandenen langsam abbaubaren Substrat:

$$COD_{Turnover,sludge} \cong COD_{Turnover,overall} - S_{S,0} - X_{S,0} \quad Gl. 25$$

6. Totales Substratangebot eines unbelüfteten Beckens

Wie schon erwähnt setzt sich das gesamte umgesetzte raschabbaubare Substrat aus der Hydrolyse von langsam abbaubarem Substrat ($\Delta X_{S,i}$, Gl. 22) und aus dem Zerfall der Biomasse ($COD_{Turnover,sludge}$, Gl. 24) zusammen. Für ein beliebiges, unbelüftetes Becken i ergibt das:

$$\Delta COD_{Turnover,i} = v_i \cdot S_{S,0} + \Delta X_{S,i} + \eta_{condition} \cdot \beta_i \cdot COD_{Turnover,sludge} \quad Gl. 26$$

- v_i = Anteil des Zulaufes, der in das Becken i fließt. Üblicherweise ist $v_i = 1$ oder $v_i = 0$.
 $\eta_{condition}$ = Reduktionsfaktor für anaerobe oder anoxische Bedingungen. Typische Werte sind: $\eta_{anaerob} = 0.7$, $\eta_{anoxisch} = 0.7$ (siehe dazu auch Abschnitt 'Parameterschätzung')
 β_i = Belebtschlammanteil in Reaktor i [-]

$$\beta_i = \frac{V_i \cdot X_{TSS,i}}{\sum_j (V_j \cdot X_{TSS,j})} \quad Gl. 27$$

- V_i = Volumen des Beckens i [m^3]
 $X_{TSS,i}$ = Feststoffkonzentration des Beckens i [$g_{TSS}m^{-3}$]

7. Nährstoff-Eliminationskapazität eines unbelüfteten Beckens

Die Respiration des eingetragenen Sauerstoffs und Nitrates benötigt Substrat:

$$\Delta COD_{resp,i} = \frac{S_{O,input,i} + 2.86 \cdot S_{NO,input,i}}{1 - Y_{HET}} \quad Gl. 28$$

- $S_{O,input,i}$ = Alle in das Becken i eingetragenen Sauerstoffmengen, inklusive Oberflächenbelüftung [$g_{O_2}m^{-3}$].
 Y_{HET} = Substrat-Ausnutzungskoeffizient der heterotrophen nicht-polyphosphatspeichernden Bakterien. Typischer Wert: 0.63 [$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$].

Eine Übersicht des nun folgenden Berechnungswegs ist in Abbildung 51 ersichtlich. Dabei wird abgeklärt, ob und wieviel Substrat nach der Respiration für die Speicherung in den PAO übrigbleibt. Ist zuviel Nitrat vorhanden (in unbelüfteten Becken soll die Sauerstoffkonzentration vernachlässigbar sein; $S_{O,i} = 0$), dann wird verfügbares PHA für die Denitrifi-

kation verwendet. Als Hilfsgrösse wird die Differenz zwischen dem potentiellen Substratan- gebot aus Gl. 26 und dem für die Respiration benötigten CSB eingeführt:

$$\Delta COD_i = \Delta COD_{Turnover,i} - \Delta COD_{resp,i} \quad Gl. 29$$

••• $\Delta COD_i < 0$

Ist nicht genügend Substrat verfügbar, dann werden vorhandene Speicherstoffe (X_{PHA}) für die Respiration mobilisiert. Im Gegensatz zum dynamischen Modell entspricht X_{PHA} nur dem denitrifizierbaren Anteil der Speicherstoffen; alle anderen werden nicht berücksichtigt. Ausserdem muss, wegen den unterschiedlichen Ausnützungskoeffizient der PAO und der heterotrophen Organismen ($Y_{PAO} \neq Y_{HET}$), der Substratbedarf für die Respiration auf X_{PHA} neu berechnet werden:

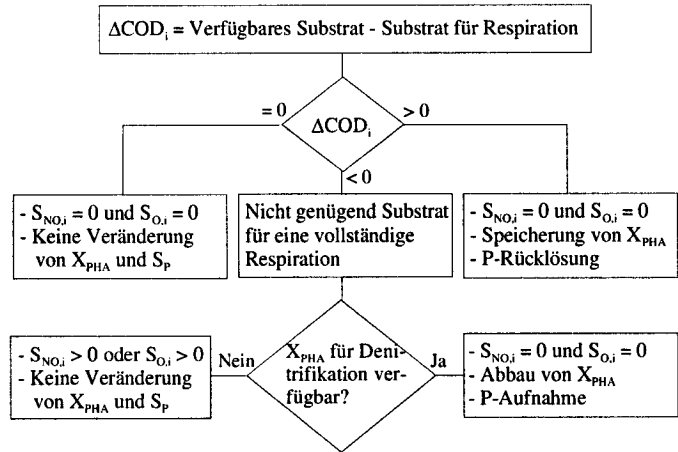


Abbildung 51: Graphische Übersicht des Vorgehens bei der Berechnung der Nährstoff-Eliminationskapazität eines Beckens.

$$\Delta COD_i^* = \Delta COD_i \cdot \frac{(1 - Y_{HET})}{(1 - Y_{PAO})} \quad Gl. 30$$

Für die Berechnung der Stoffkonzentrationen in den Becken muss zwischen zwei Fällen unterschieden werden:

- ① Es gibt nicht genügend CSB für die vollständige Respiration ($\Delta COD_i < 0$ und $-\Delta COD_i^* > X_{PHA,input,i}$):

$$\Delta X_{PHA,i} = -X_{PHA,input,i} \quad Gl. 31$$

$$\Delta S_{NO,i} = -\frac{\Delta COD_{Turnover,i} \cdot (1 - Y_{HET}) + X_{PHA,input,i} \cdot (1 - Y_{PAO}) - S_{O,input,i}}{2.86} \quad Gl. 32$$

- ② Genügend CSB für die vollständige Respiration ($\Delta COD_i < 0$ und $-\Delta COD_i^* \leq X_{PHA,input,i}$):

$$\Delta X_{PHA,i} = \Delta COD_i^* \quad Gl. 33$$

$$\Delta S_{NO,i} = -S_{NO,input,i} \quad Gl. 34$$

Für beide Fälle berechnet sich die X_{PHA} -Abnahme mit:

$$X_{PHA,i} = X_{PHA,input,i} + \Delta X_{PHA,i} \quad Gl. 35$$

••• $\Delta COD_i \geq 0$

Die Nitratkonzentration in einem solchen anaeroben Becken ist null:

$$\Delta S_{NO,i} = -S_{NO,input,i} \quad Gl. 36$$

Da genügend raschabbaubares Substrat für die vollständige Denitrifikation zur Verfügung steht, wird dieser Überschuss in den PAO gespeichert und induziert dadurch eine Phosphorrücklösung. Gleichzeitig kann die durch die Speicherung von X_{PHA} potentielle Poly-

phosphatbildung abgeschätzt werden. Diese drei Berechnungen werden in den nächsten Schritten (8. bis 10.) näher erläutert.

8. Polyphosphatspeicherung ($\Delta COD_i \geq 0$)

••• Für die Polyphosphatbildung wird davon ausgegangen, dass das gespeicherte Substrat (ΔCOD_i) für das Wachstum der PAO mit einem konstanten Polyphosphatgehalt genutzt wird. Damit berechnet sich die in einem Durchgang gebildete Polyphosphatmenge mit:

$$\Delta X_{PP,all,i} = Y_{PAO} \cdot \Delta COD_i \cdot i_{PP} \quad \text{Gl. 37}$$

- Y_{PAO} = Effektiver Substrat-Ausnutzungskoeffizient der polyphosphatspeichernden Organismen [$g_{CSB} g^{-1}_{CSB}$]
 ΔCOD_i = Das im Reaktor i gespeicherte Substrat (siehe Gl. 29) [$g_{CSB} m^{-3}$]
 $\Delta X_{PP,all,i}$ = Die durch das in Reaktor i gespeicherte Substrat (PHA) potentiell gebildete Polyphosphatmenge (ohne Zerfall) [$g_p m^{-3}$]
 i_{PP} = Polyphosphatgehalt in den PAO. Typischer Wert: $0.125 g_p g^{-1}_{CSB}$

Während eines Schlammalters zerfällt ein Teil der PAO und mit ihnen auch ein Teil des gespeicherten Polyphosphates. Dieser Anteil ist:

$$\gamma_{PP} = \frac{1}{1 + \theta_X \cdot b_{PP}} \quad \text{Gl. 38}$$

- θ_X = Schlammalter [d]
 b_{PP} = Polyphosphat-Zerfallskonstante (1. Ordnung). Typischer Wert: $0.10 d^{-1}$ für $20^\circ C$ und $0.08 d^{-1}$ für $10^\circ C$

Damit berechnet sich die durch die Substrataufnahme potentiell gebildete Polyphosphatmenge in einem Reaktor mit:

$$\Delta X_{PP,i} = \gamma_{PP} \cdot \Delta X_{PP,all,i} = \frac{Y_{PAO}}{1 + \theta_X \cdot b_{PP}} \cdot \Delta COD_i \cdot i_{PP} \quad \text{Gl. 39}$$

9. Speicherstoffe für Denitrifikation der PAO ($\Delta COD_i \geq 0$)

••• Das Modell nimmt an, dass ein Teil der phosphorakkumulierenden Organismen unter anoxischen Bedingungen ihr gespeichertes Substrat für Wachstum und Phosphoraufnahme nutzen kann. Für die Berechnungen werden nur diejenigen gespeicherten PHA-Anteile beachtet, die für die Denitrifikation verwendet werden können:

$$X_{PHA,i} = X_{PHA,input,i} + \kappa_{PAO,deni} \cdot \Delta COD_i \quad \text{Gl. 40}$$

- ΔCOD_i = Das gesamte in Reaktor i gespeicherte Substrat (siehe Gl. 29) [$g_{CSB} m^{-3}$]
 $\kappa_{PAO,deni}$ = Anteil denitrifizierender PAO [-]. Typischer Wert: 0.82.
 $X_{PHA,input,i}$ = Summe aller X_{PHA} -Einträge in den Reaktor i [$g_{CSB} m^{-3}$]

10. Phosphatrücklösung und Phosphataufnahme

••• $\Delta COD_i \geq 0$: Kann unter anaeroben Bedingungen Substrat in Form von PHA gespeichert werden, dann ist dies mit einer Phosphatrücklösung verbunden, die proportional zur aufgenommenen Substratmenge ist:

$$\Delta S_{P,i} = \delta_{P/COD} \cdot \Delta COD_i \quad \text{Gl. 41}$$

- $\Delta S_{P,i}$ = Die im Reaktor i rückgelöste Phosphatkonzentration [$g_p m^{-3}$]
 ΔCOD_i = Das gesamte in Reaktor i gespeicherte Substrat (siehe Gl. 29) [$g_{CSB} m^{-3}$]
 $\delta_{P/COD}$ = Menge rückgelöster Phosphor pro aufgenommenem CSB. Typischer Wert für Abwasser: $0.2 - 0.3 g_p g^{-1}_{CSB}$.

••••• $\Delta COD_i < 0$: Werden Speicherstoffe für die Respiration von Nitrat und Sauerstoff benötigt, dann ist dies mit einer Phosphoraufnahme verbunden, die mit folgender linearen Beziehung abgeschätzt wird:

$$\Delta S_{P,i} = (\alpha + 1) \cdot \delta_{P/COD} \cdot \Delta X_{PHA,i} \quad \text{Gl. 42}$$

- $\Delta S_{P,i}$ = Die im Reaktor i aufgenommene Phosphatkonzentration [$g_P \cdot m^{-3}$]
- $\Delta X_{PHA,i}$ = Die für die Respiration verbrauchten Speicherstoffe (X_{PHA}) in Reaktor i [$g_{CSB} \cdot m^{-3}$]
- $(\alpha + 1)$ = Linearer Koeffizient. Der Wert kann aus einer Massenbilanz oder aus Gl. 37, Gl. 41 und Gl. 42 ermittelt werden:

$$\alpha = \frac{Y_{PAO} \cdot i_{PP}}{\delta_{P/COD}} \quad \text{Gl. 43}$$

- Y_{PAO} = Effektiver Substrat-Ausnutzungskoeffizient der phosphorakkumulierenden Organismen [$g_{CSB} \cdot g^{-1}$]
- i_{PP} = Polyphosphatgehalt in den PAO. Typischer Wert: $0.125 \text{ g}_P \cdot g_{CSB}^{-1}$
- $\delta_{P/COD}$ = Faktor für den rückgelösten Phosphor pro aufgenommenem CSB. Typischer Wert für Abwasser: $0.2 - 0.3 \text{ g}_P \cdot g_{CSB}^{-1}$.

••••• Gl. 42 und Gl. 43 ergeben zusammen mit Gl. 38 die häufig in der Literatur anzutreffende lineare Beziehung zwischen der anaerob rückgelösten und der aufgenommenen Phosphorkonzentration: $S_{P,Aufgenommen} = a \cdot S_{P,Rückgelöst} + b$ (Mino *et al.*, 1985b; Wentzel *et al.*, 1985; Boll, 1988; Maier, 1990; Röske und Schönborn, 1992). In diesem Zusammenhang ist $a = (1 + \alpha/\gamma_{PP})$ und b entspricht dem physiologischen Phosphorbedarf für das Biomassewachstum.

11. Calciumphosphat-Ausfällungen

••••• Die irreversible Ausfällung von Phosphor (Apatit: $Ca_5(PO_4)_3X$, mit $X = OH^-, Cl^-, F^-$) wird als eine Umkristallisation eines reversiblen Calciumphosphat-Komplexes (HDP) beschrieben^[41]. Dessen Vorhandensein und die Feststoffmenge (als ein Mass für die verfügbare Oberflächen) bestimmen diesen Prozess:

$$r_{CaP} = k_{CaP} \cdot X_{TSS} \quad \text{Gl. 44}$$

- r_{CaP} = Reaktionsrate der Apatitausfällung [$g_P \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$]
- k_{CaP} = Geschwindigkeitskonstante für die Apatitausfällung [$g_P \cdot g_{TSS}^{-1} \cdot d^{-1}$]. Typische Werte sind: $8.4 \cdot 10^{-3}$ bei $20^\circ C$ und $12.8 \cdot 10^{-3}$ bei $10^\circ C$.
- X_{TSS} = Feststoffkonzentration im Becken [$g_{TSS} \cdot m^{-3}$]. Kann aus den Beckenvolumina, dem Schlammalter, der Überschussschlammproduktion und den Recycleströmen ermittelt werden.

••••• Die Phosphat-Grenzkonzentration für die Ausfällung des reversiblen HDP-Komplexes kann, unter Vernachlässigung der Veränderung der Calciumkonzentration, aus dem Löslichkeitsprodukt ermittelt werden (Der Faktor Q_0/Q_i ist eine Korrektur der effektiven Beckenkonzentration auf die Zulaufwassermenge.):

$$L_{HDP} = \left(\frac{f_2 \cdot S_{Ca,i}}{40.1 \cdot 1000} \right)^2 \cdot \frac{\varphi_i \cdot S_{P,pre,i}}{31 \cdot 1000} \cdot \frac{Q_0}{Q_i} \cdot 10^{2(\rho H_i - 14)} \quad \text{Gl. 45}$$

Und daraus:

$$S_{P,pre,i} = L_{HDP} \cdot 10^{2(14 - \rho H_i)} \cdot \left(\frac{40.1 \cdot 1000}{f_2 \cdot S_{Ca,i}} \right)^2 \cdot \frac{31 \cdot 1000}{\varphi_i} \cdot \frac{Q_i}{Q_0} \quad \text{Gl. 46}$$

- $S_{P,pre,i}$ = Grenzkonzentration für die HDP-Ausfällung [$g_P \cdot m^{-3}$]

⁴¹ Siehe dazu auch das Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG'.

- S_p = Orthophosphatkonzentration [$g_p \cdot m^{-3}$]
- S_{Ca} = Gelöste Calciumkonzentration [$g_{Ca} \cdot m^{-3}$]
- L_{HDP} = Löslichkeitsprodukt für den Oberflächenkomplex $(Ca_3HPO_4(OH)_2)$ [Mol^5]. Typische Werte: $10^{-22.3}$ bei $20^\circ C$, $10^{-22.5}$ bei $15^\circ C$ und $10^{-22.7}$ bei $10^\circ C$.
- Q_0 = Zulaufmenge [$m^3 d^{-1}$]
- Q_i = Durchfluss durch Reaktor i [$m^3 d^{-1}$]
- φ = Korrekturfaktor für die pH-Abhängigkeit der aktiven Phosphorspezies. Der Faktor nimmt an, dass im pH-Bereich 4 bis 9 Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-}) und Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$) die Phosphathauptspezies sind (Fehler < 2%):

$$\varphi = \frac{f_1}{f_2} \cdot 10^{(pH-pK_s)} \cdot \left(1 + \frac{f_1}{f_2} 10^{(pH-pK_s)} \right)^{-1} \quad [4 < pH < 9] \quad Gl. 47$$

Typische Werte bei einer Ionenstärke von 0.01 sind: $\varphi = 0.46$ bei $pH = 7$; $\varphi = 0.68$ bei $pH = 7.4$; $\varphi = 0.84$ bei $pH = 7.8$

pK_s = Säurekonstante für die Reaktion $H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$ ($= 7.2$, Temperatureinfluss wird vernachlässigt, Sillen and Martell, 1964)

pH = pH-Wert = $-\log(f_1 \cdot [H^+])$ wobei $[H^+]$ die Protonenkonzentration in M darstellt. [-]

f_1, f_2 = Aktivitätskoeffizienten für Ionen mit der Ladung 1 oder 2 [-] (siehe dazu auch das Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG', Tabelle 12, S. 38). Typische Werte bei einer Ionenstärke von 0.01 sind: $f_1 = 0.90$; $f_2 = 0.66$.

Wird die Grenzkonzentration durch die Phosphorrücklösung überschritten, dann bildet sich HDP und damit kann auch Phosphor als Apatit fixiert werden. Durch die Aufnahme von Phosphor in der anoxischen und aeroben Phase wird die Grenzkonzentration wieder unterschritten und HDP löst sich wieder auf. Fällprozesse, die auch in der aeroben Phase ablaufen, werden mit diesem Ansatz nicht erfasst.

•••• Die Phosphorgrenzkonzentration $S_{p,pre,i}$ wird durch die Variationen im Zulauf periodisch über- oder unterschritten. Geht man davon aus, dass diese Schwankungen Normalverteilt sind, dann kann die relative Überschreitungszeit aus der mittleren Phosphorkonzentration $S_{p,i}$ und dessen Standardabweichung $\xi \cdot S_{p,i}$ abgeschätzt werden:

$$\omega_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_u^\infty e^{-\frac{z^2}{2}} dz \quad ; \quad u = \frac{S_{p,pre,i} - S_{p,i}}{\xi \cdot S_{p,i}} \quad Gl. 48$$

Das Integral der Normalverteilung kann aus Tabellen oder aus Abbildung 52 gelesen werden. Diese Berechnung hat den Nachteil, dass ω_i von der Phosphorkonzentration im Becken ($S_{p,i}$), abhängig ist. Da keine analytische Lösung für die Integration der Gausskurve möglich ist, ergibt sich dadurch ein iteratives Vorgehen.

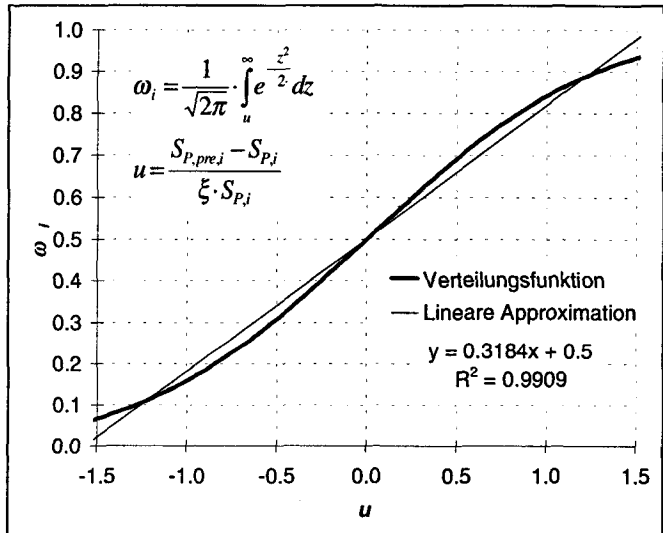


Abbildung 52: Verteilungsfunktion der in Gl. 48 verwendeten Normalverteilung.

••• Eine grobe aber meistens genügende Vereinfachung ist die Linearisierung der integrierten Gausskurve. Dadurch kann ω_i unabhängig von der Phosphorkonzentration $S_{P,i}$ berechnet werden:

$$\omega_i = a \cdot u + b \quad ; \quad u = \frac{S_{P,pre,i} - S_{P,i}}{\xi \cdot S_{P,i}} \quad ; \quad [-1.5 \leq u \leq 1.5] \quad \text{Gl. 49}$$

$$S_{P,i} = S_{P,i}^* - (1 - \omega_i) \cdot \Delta X_{CaP,i,max} \quad \text{Gl. 50}$$

Und daraus:

$$\omega_i = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot A} \quad \text{Gl. 51}$$

$$A = \Delta X_{CaP,i,max} \quad \text{Gl. 52}$$

$$B = S_{P,i}^* + \Delta X_{CaP,i,max} \cdot \left(\frac{a}{\xi} - 1 - b \right) \quad \text{Gl. 53}$$

$$C = b \cdot (\Delta X_{CaP,i,max} - S_{P,i}^*) + \frac{a}{\xi} \cdot (S_{P,i}^* - \Delta X_{CaP,i,max} - S_{P,pre,i}) \quad \text{Gl. 54}$$

$$\Delta X_{CaP,i,max} = k_{CaP} \cdot X_{TSS,i} \cdot \frac{Q_i}{Q_0} \cdot \tau_i \quad \text{maximal mögliche Ausfällung in Becken i, falls die Grenzkonzentration 100\% der Zeit überschritten würde [g}_m^{-3}].$$

$$\tau_i = \text{Hydraulische Verweilzeit in Reaktor i [d]}$$

$$S_{P,i}^* = \text{Phosphorkonzentration im Becken i ohne Ausfällung [g}_m^{-3}].$$

$$\xi = \text{Die relative Standardabweichung der Phosphorkonzentration (bezogen auf den Mittelwert) in Becken i. Vereinfacht kann hier die Standardabweichung der totalen CSB-Zuflüsse (C}_{COD,0}) verwendet werden. Typischer Wert: 0.65 [-]$$

$$a = \text{aus Abbildung 52: } a = 0.318.$$

$$b = \text{aus Abbildung 52: } b = 0.5.$$

Restliche Bezeichnungen siehe Gl. 44, Gl. 46 und Gl. 47.

Für $u < -1.5$ ist $\omega_i = 0$ und für $u > 1.5$ ist $\omega_i = 1$.

••• Vernachlässigt man die Veränderungen der Calcium- und Feststoffkonzentrationen kann die ausgefällte Apatitkonzentration in Becken i aus Gl. 44 und Gl. 48 oder Gl. 51 berechnet werden:

$$\Delta X_{CaP,i} = (1 - \omega_i) \cdot k_{CaP} \cdot X_{TSS,i} \cdot \frac{Q_i}{Q_0} \cdot \tau_i \quad \text{Gl. 55}$$

$$\omega_i = \text{Anteil der Zeit an dem die Phosphorgrenzkonzentration } S_{P,pre,i} \text{ überschritten wird (Gl. 48 oder Gl. 51) [-].}$$

$$k_{CaP} = \text{Geschwindigkeitskonstante für die Apatitausfällung [g}_P \text{g}^{-1}_{TSS} \text{d}^{-1}]. \text{ Typische Werte sind: } 8.4 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 20 \text{ }^\circ\text{C} \text{ und } 12.8 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 10 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$X_{TSS,i} = \text{Feststoffkonzentration im Becken i [g}_{TSS} \text{m}^{-3}]. \text{ Kann aus den Beckenvolumina, dem Schlammalter, der Überschussschlammproduktion und den Recycleströmen ermittelt werden.}$$

$$\tau_i = \text{Hydraulische Verweilzeit in Reaktor i [d]}$$

12. Sequentielle Berechnung

••• Die Konzentrationen im Becken i ergeben sich aus den Beckenzuflüssen und den durch die biologischen und chemischen Prozesse bedingten Veränderungen:

$$S_{P,i} = S_{P,input,i} + \Delta S_{P,i} - \Delta X_{CaP,i} \quad \text{Gl. 56}$$

$$\text{Substanz}_i = \text{Substanz}_{\text{input},i} + \Delta \text{Substanz}_i \quad \text{Gl. 57}$$

Für unbelüftete Becken ist die Sauerstoffkonzentration stets vernachlässigbar ($S_{O,i} = 0$; hingegen der Sauerstoffeintrag in das Becken ist im allgemeinen nicht vernachlässigbar, $S_{O,\text{input},i} \geq 0$).

Die Berechnungsschritte 6. bis 11. müssen für jedes unbelüftete Becken wiederholt werden. Dabei bilden gemäss dem Fliessschema die Abflusskonzentrationen der vorhergehenden Becken die Input-Konzentrationen des nachfolgenden Beckens.

13. Aerobes Becken, Nitrifikation

Die Berechnung der Nitrifikationsleistung ist nicht Bestandteil des Modells. Die Nitratproduktion wird sehr vereinfacht abgeschätzt:

$$\Delta S_{NO,\text{aerobic}} = \varepsilon \cdot (C_{N,0} - X_N) \quad \text{Gl. 58}$$

$$S_{NO,\text{aerobic}} = S_{NO,\text{input},\text{aerobic}} + \Delta S_{NO,\text{aerobic}} \quad \text{Gl. 59}$$

ε = Nitrifikationsgrad der aeroben Kompartimente [-]. Für die vollständige Nitrifikation ist $\varepsilon \approx 1$.

Unter aeroben Bedingungen wird das raschabbaubare und intrazelluläre Substrat veratmet, so dass:

$$S_{S,\text{aerobic}} = 0 ; X_{PHA,\text{aerobic}} = 0 \quad \text{Gl. 60}$$

14. Abflusskonzentrationen

Die Abflusswerte können nun aus den in den einzelnen Becken eliminierten und bei der Nitrifikation produzierten Konzentrationen ermittelt werden:

$$S_{P,e} = C_{P,0} - X_P - \sum_i \Delta X_{PP,i} - \sum_i \Delta X_{CaP,i} \quad \text{Gl. 61}$$

$$S_{NH,e} = (1 - \varepsilon) \cdot (C_{N,0} - X_N) \quad \text{Gl. 62}$$

$$S_{NO,e} = \varepsilon \cdot (C_{N,0} - X_N) + \sum_i \Delta S_{NO,i} \quad \text{Gl. 63}$$

MODELLGRENZEN

Das Modell konzentriert sich im Wesentlichen auf die biologische Phosphorelimination, die dadurch ausgelöste chemisch-physikalische Phosphorfixierung und die ebenfalls damit zusammenhängende Denitrifikation auf Speicherprodukten. Andere mögliche Aspekte wurden zugunsten der Übersicht nicht in das Modell integriert.

Nitrifikation

Quantitative Abschätzungen dazu können Gujer (1986) oder Jurek-Frank (1992) entnommen werden.

Chemische Phosphorfixierung mittels Fällmittel

Da das Modell keine Phosphorlimitierung beachtet, kann nur eine Restfällung von zu hohen Ablaufwerten (unabhängig von der biologischen Phosphorelimination) integriert werden. Die dadurch erzielte Schlammproduktion kann mit verschiedenen Ansätzen abgeschätzt werden (Gujer, 1986; Wedi *et al.*, 1995).

Fermentation

■ Sollte raschabbaubares Substrat im Zulauf in hohen Konzentrationen vorhanden sein ($>20\%$ von $C_{CSB,0}$), dann könnte dessen Umwandlung zu kurzkettigen Fettsäuren (Acetat, Propionat, etc.) der für die Phosphorrücklösung limitierende Schritt sein. Dafür müssten im Zulauf zusätzlich die Fraktionen Fermentationsprodukte und fermentierbare Substanzen charakterisiert werden. Quantitativ wird dies in Wentzel *et al.* (1985) oder Scheer (1994) diskutiert. Ist ein hoher Anteil an kurzkettigen Fettsäuren im Zufluss vorhanden, dann könnte auch die Phosphorrücklösung (bzw. Substratspeicherung) der limitierende Schritt darstellen. Die Abschätzung der nötigen Verweilzeiten sollte in diesen Fällen mit Hilfe des dynamischen Modells gemacht werden.

Kinetisch bedingte Limitierung der Phosphoraufnahme

■ Das Modell geht davon aus, dass unter anoxischen und aeroben Bedingungen genügend Zeit vorhanden ist, um die mögliche Phosphormenge aufzunehmen (siehe dazu auch Abbildung 62, S. 80). Dies ist in vollständig nitrifizierenden Anlagen und den dabei vorhandenen aeroben Verweilzeiten üblicherweise gewährleistet. Für hochbelastete Anlagen mit ev. sehr kurzen aeroben hydraulischen Verweilzeiten könnte das Modell hingegen zu optimistische Phosphorablaufwerte prognostizieren.

Schlammbehandlung

■ Das in der Belebung fixierte Polyphosphat geht in der Schlammbehandlung wieder in Lösung und wird durch die vorherrschenden Bedingungen zum grössten Teil chemisch gebunden. Rund 10-15% der zufließenden Phosphorfracht gelangt üblicherweise mit dem Faulwasser wieder in die Belebung zurück (Wild *et al.*, 1996). Analog zum Stickstoff ist diese Rückbelastung nicht automatisch im Modell integriert und muss durch erhöhte Phosphor- und Stickstoffzulaufwerte berücksichtigt werden.

Inhibierungen

■ Hascoet *et al.* (1985) dokumentierten negative Einflüsse von gewissen Schwermetallen auf die erhöhte biologische Phosphorelimination⁴². Dabei handelte es sich aber durchwegs um relativ kurzfristige Einwirkungen. Ob eine gewisse Adaptation möglich ist, wurde nicht untersucht.

PARAMETERSCHÄTZUNG

Übersicht

■ Die Modellparameter können in vier Kategorien eingeteilt werden (Tabelle 22):

① Generelle Belebtschlamm Eigenschaften

Dazu gehören der Substrat-Yield der heterotrophen Organismen (Y_{HET}), der Nährstoffgehalt (i_p, i_N) des Belebtschlammes und die Nitrifikationsleistung (ϵ). Alle diese Werte sind schlamm- und anlagespezifisch und können unabhängig von der erhöhten biologischen Phosphorelimination ermittelt werden. Die in Tabelle 22 verwendeten Werte sind für die Pilotanlage 'Tüffenwies' typisch. Weitere Informationen zu Y_{HET} und dessen Bestimmung sind in Sollfrank (1988), Wentzel *et al.* (1989) oder Wanner *et al.* (1992) zu finden. Die

⁴² Für folgende Schwermetallkonzentrationen konnten keine Beeinträchtigung der erhöhten biologischen Phosphorelimination festgestellt werden (jeweils in $g_z \cdot m^{-3}$): $Cu^{2+} \leq 1$, $Cd^{2+} \leq 10$, $Ni^{2+} \leq 5$, $Zn^{2+} \leq 5$. Für Blei konnte bis $100 g_p \cdot m^{-3}$ kein Einfluss festgestellt werden.

Parameter	Bez.	20 °C	10 °C	Einheiten
Belebtschlamm				
Substrat Yield der heterotrophen Organismen	Y_{HET}	0.63	0.63	$\text{g}_{\text{COD}}\text{g}^{-1}_{\text{COD}}$
Organischer Phosphorgehalt des Belebtschlammes	i_{P}	0.015	0.015	$\text{g}_{\text{P}}\text{g}^{-1}_{\text{COD}}$
Organischer Stickstoffgehalt des Belebtschlammes	i_{N}	0.060	0.060	$\text{g}_{\text{N}}\text{g}^{-1}_{\text{COD}}$
Nitrifikationsgrad	ϵ	1.0	1.0	[-]
Hydrolyse				
Konstante der Hydrolysegeschwindigkeit ^{1*}	k_{h}	4.6	3.4	d^{-1}
Anaerober Reduktionsfaktor	$\eta_{\text{anaerobic}}$	0.70	0.70	[-]
Anoxischer Reduktionsfaktor	η_{anoxic}	0.70	0.70	[-]
Calciumphosphatausfällung				
Anaerobe P-Rücklösung pro aufgenommenem CSB	δ_{PCOD}	0.20	0.20	$\text{g}_{\text{P}}\text{g}^{-1}_{\text{COD}}$
Geschwindigkeitskonstante der Apatitausfällung ^{1*}	k_{CAP}	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$12.8 \cdot 10^{-3}$	$\text{g}_{\text{P}}\text{g}^{-1}_{\text{TSS}}\text{d}^{-1}$
Löslichkeitsprodukt des HDP-Komplexes ^{1*}	$L_{\text{P,HDP}}$	$10^{-22.3}$	$10^{-22.7}$	M^5
Standardabweichung der P-Konzentration im anaeroben Becken	ξ	0.65	0.65	[-]
Polyphosphat Elimination				
Substrat-Yield der PAO	Y_{PAO}	0.59	0.59	$\text{g}_{\text{COD}}\text{g}^{-1}_{\text{COD}}$
Polyphosphatgehalt der PAO	i_{PP}	0.125	0.125	$\text{g}_{\text{P}}\text{g}^{-1}_{\text{COD,TSS}}$
Zerfallsgeschwindigkeit von Polyphosphat ^{1*}	b_{PP}	0.10	0.076	d^{-1}
Anteil denitrifizierender PAO	$K_{\text{PAO,deni}}$	0.82	0.82	[-]

Tabelle 22: Übersicht über die im Modell verwendeten Parameter. ^{1*}: Temperaturabhängige Grössen.

statischen Abschätzung von ϵ wird in Gujer (1986) und Jurek-Frank (1992) ausführlich diskutiert.

② Hydrolyse

Die Hydrolyse ist durch eine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante (k_{h}) und durch zwei Reduktionsfaktoren für die unterschiedlichen Milieubedingungen charakterisiert. Auf diese Parameter und die Prozesse wird später in der Parameterschätzung eingegangen.

③ Calciumphosphatfällung

Für die Berechnung der Ausfällung von Calciumphosphat (Apatit) werden vier, davon zwei temperaturabhängig, Parameter benötigt. Ausser der relativen Standardabweichung ξ und dem Verhältnis δ_{PCOD} wurden diese im Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG' (S. 36) diskutiert und bestimmt. Auf ξ und δ_{PCOD} wird noch detaillierter eingegangen.

④ Erhöhte biologische Phosphorelimination

Vier Parameter, einer davon temperaturabhängig, charakterisieren die phosphorakkumulierenden Organismen.

Hydrolyse (k_{h})

Die Hydrolysegeschwindigkeit wurde aus Respirationsversuchen mit Abwasser und Belebtschlamm aus der Pilotanlage ermittelt. Eine Übersicht der Versuche ist in Tabelle 23 gegeben, Abbildung 60 zeigt davon zwei Beispiele. Ein stark vereinfachtes dynamisches Modell (Tabelle 24) mit heterotrophem Biomassewachstum, Zerfall und Hydrolyse wurde verwendet, um die Hydrolysegeschwindigkeit abzuschätzen. Nicht diesen Prozess betreffende Parameter wurden dem Activated Sludge Model No. 1 (ASM No. 1) entnommen (Henze *et al.*, 1986).

••• Geschätzt wurde über alle Versuche gleichzeitig der Anteil der heterotrophen Organismen im Belebtschlamm zu Beginn der Simulation, die Temperaturabhängigkeit der Lyse (λ) und die entsprechenden Parameter der Hydrolyse^[43]. Dabei wurden zwei Ansätze miteinander verglichen:

- Erster Ordnung bezüglich dem hydrolysierbaren Material X_s . Dieser Ansatz lehnt sich an Sollfrank (1988) an. Parameter: k_h und Temperaturkoeffizient θ .
- Ansatz des ASM No. 1, der mit einem oberflächenlimitierten Sättigungskoeffizienten arbeitet. Parameter: k_h , Temperaturkoeffizient θ und Sättigungskoeffizient K .

••• Dabei hat sich herausgestellt, dass beide Ansätze gleich gut in der Lage sind die Messdaten zu beschreiben. Aufgrund der kleineren Parameteranzahl und der einfacheren mathematischen Handhabbarkeit wurde für das statische Modell dem ersten Hydrolyseansatz den Vorzug gegeben. Die dabei verwendete Unabhängigkeit von der Belebtschlammkonzentration wurde auch für die Hydrolyse von Stärke in den Versuchen von San Pedro *et al.* (1994) festgestellt. Die ermittelten Werte ($k_h = 4.6 \text{ d}^{-1}$, Standardabweichung: 0.3 d^{-1} ; $\theta = 0.029 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, Standardabweichung: $0.010 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) stimmen gut mit den von Sollfrank (1988) ermittelten $k_h \approx 5 \text{ d}^{-1}$ und $\theta = 0.030 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ überein.

Versuch	Schlamm $g_{CSB} m^{-3}$	Abwasser $g_{CSB} m^{-3}$	S_s $g_{CSB} m^{-3}$	T [°C]
Glyck1	1584	137	49	14
Glyck3	2104	208	49	10
Resp5	595	234	35	15
Resp6	890	308	41	15
Resp7	877	219	50	15
Resp8	994	247	26	15
Resp9	1101	148	29	15
Resp12	837	317	68	15
Resp13	1268	258	67	15

Tabelle 23: Daten der Respirationsversuche für die Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit. Der raschabbaubare Anteil S_s ist graphisch ermittelt worden.

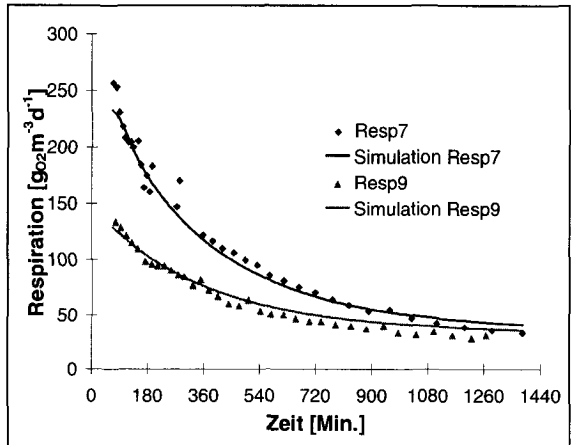


Abbildung 60: Zwei typische Respirationsversuche für die Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit. Die Linien sind Resultate aus der Simulation.

	S_o	S_s	X_s	X_{HET}	Prozessgeschwindigkeit ρ
HET-Wachstum	-0.59	-1.59		+1	$\mu_H \cdot e^{-\lambda \cdot (Temp-20)} \cdot S_s \cdot (K_s + S_s)^{-1} \cdot X_{HET}$
HET-Lyse			0.92	-1	$b_H \cdot e^{-\lambda \cdot (Temp-20)} \cdot X_{HET}$
Hydrolyse 1		+1	-1		$k_h \cdot e^{-\theta \cdot (Temp-20)} \cdot X_s$
Hydrolyse 2		+1	-1		$k_h \cdot e^{-\theta \cdot (Temp-20)} \cdot (X_s / X_{HET}) \cdot (K + X_s / X_{HET}) \cdot X_{HET}$

Tabelle 24: Stöchiometrische Matrix des vereinfachten Hydrolysemodelles. (Temp. = Temperatur [°C]; μ_H : Max. Wachstumsgeschwindigkeit HET = 6 d^{-1} ; K_s : Sättigungsbeiwert = $4 \text{ g}_{CSB} m^{-3}$; b_H : Lysegeschwindigkeit HET = 0.8 d^{-1} , λ : Temperaturkoeffizient der HET)

⁴³ Das HET-Wachstum hat keinen geschwindigkeitslimitierenden Einfluss.

Reduktionsfaktoren (η_{anaerob} , η_{anoxisch})

Die Reduktionsfaktoren η_{anaerob} und η_{anoxisch} beschreiben eine eventuelle Abhängigkeit der Hydrolyse und des Belebtschlammzerfalles von den Milieubedingungen. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Umsatz von partikulärem Substrat unter anoxischen und anaeroben Bedingungen reduziert ist.

Das Activated Sludge Model No. 2 (Gujer *et al.*, 1995) schlägt für die anoxische und anaerobe Hydrolyse eine Reduktion um 40% beziehungsweise 90% vor. Die Lysegeschwindigkeit der aktiven Biomasse wird dabei als milieuunabhängig modelliert. Simulationen der in dieser Arbeit gemachten Batchversuche deuten, insbesondere für anaerobe Bedingungen, auf höhere Werte hin^[44].

Messungen mit Schlamm und Abwasser der Kläranlage Glatt und Werdhölzli (beide Zürich, CH) ergaben für die anoxische Lyse eine Reduktion um 40%^[45] (Purtschert und Bühler, 1993) und für die Hydrolyse um 25%^[46] (Röck und Rufer, 1994).

Verlässliche Daten zum anaeroben Verhalten des Substratumsatzes sind keine in der Literatur zu finden. Lediglich San Pedro *et al.* (1994) zeigten, dass die Hydrolyse von Stärke in adaptierten Kulturen durch anaerobe oder anoxische Verhältnisse nicht vermindert wird. Aufgrund dieser Unsicherheiten und den Schwierigkeiten η_{anaerob} und η_{anoxisch} über Versuche direkt zu bestimmen, werden diese zwei Werte als Modellparameter betrachtet.

Relative Standardabweichung (ξ)

Die relative Standardabweichung ξ der Phosphorkonzentrationen in den Becken ist abhängig von den Zulaufschwankungen der verschiedenen Kohlenstofffraktionen. Ein genaues Eruiieren ist aus diesem Grund nur durch Messungen oder durch die Modellierung der Phosphorkonzentration anhand normalverteilter Eingabedaten möglich. ξ ist aus diese Grund auch eher als Eingabewert denn als Modellparameter zu betrachten. Messungen auf der Pilotanlage ergaben für ξ etwa das 1.5fache der relativen Standardabweichung der mittleren CSB-Konzentration im Zulauf. Diese betrug bei den ermittelten Tagesgängen 0.36 (Mittelwert: 376 $\text{g}_{\text{CSB}}\cdot\text{m}^{-3}$) und bei den Tagessammelpuben 0.25 (Mittelwert: 318 $\text{g}_{\text{CSB}}\cdot\text{m}^{-3}$), was einer gesamten Standardabweichung von 0.44 entspricht. Auf diese Weise ist der in Tabelle 22 angegebener Richtwert von 0.65 (= 1.5·0.44) entstanden.

P:CSB-Verhältnis (δ_{PCOD})

Das anaerobe Verhältnis von rückgelöstem Phosphor zu aufgenommenem Substrat (δ_{PCOD}) wurde bereits im Kapitel 'BIOCHEMISCHES MODELL' angesprochen

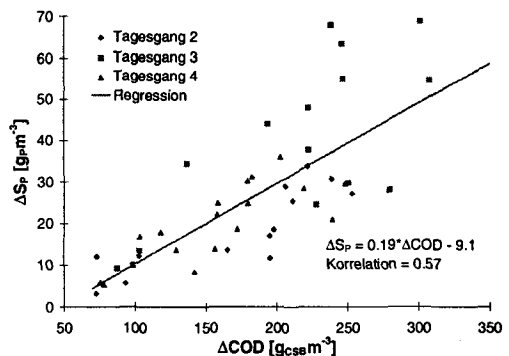


Abbildung 61: Gemessene anaerobe Phosphorrücklösung versus der (gemäss dem Modell abgeschätzten) gesamten verfügbaren raschabbaubaren Substratmenge.

⁴⁴ Siehe dazu das Kapitel 'DYNAMISCHE SIMULATION' (S. 94)

⁴⁵ Vergleich der Respirationsrate und der Nitratzehrung in über Nacht 'ausgehungertem' Belebtschlamm. Reduktion: 37%

⁴⁶ Vergleich der Respirationsrate und der Nitratzehrung in Gemischen mit Belebtschlamm und Abwasser. Reduktion: 32%, 21%.

(Abbildung 34, S. 45). $\delta_{P/COD}$ ist proportional zum Energiebedarf für die Speicherung des Substrates. Pro Mol Acetat wird etwa^[47] 1 Mol ATP benötigt und dementsprechend wird 1 Mol Phosphat aus der Zelle ausgeschieden, was einem $\delta_{P/COD}$ von 0.48 [g_P/g_{CSB}] entspricht. Dieser Wert wurde von unter anderem von Wentzel *et al.* (1985), Iwema and Meunier (1985), Mamais and Jenkins (1992) und Appeldoorn (1993) gemessen. Das gleiche molare Verhältnis für die Aufnahme von Propionat ergibt ein $\delta_{P/COD}$ von 0.28 [g_P/g_{CSB}]. Wird anstelle von Polyphosphat Glykogen für die anaerobe Energieversorgung verwendet, können diese Werte aber deutlich tiefer liegen. Z. B. ermittelten Abu-Ghararah and Randall (1991) für verschiedene Substrate einen Durchschnittswert von 0.21 [g_P/g_{CSB}], Mino *et al.* (1987) stellten für Acetat Verhältnisse von 0.14 bis 0.37 fest und Kunst (1991) erhielt in zahlreichen Versuchen mit Belebtschlamm einen Durchschnitt von 0.26. Weitere Literaturstellen mit Werten für definierte Substrate (zumeist Acetat) von 0.30 bis 0.37 sind: Iwema and Meunier (1985), Arvin and Kristensen (1985a), Comeau *et al.* (1987), Cech and Hartmann (1993)

••• Messwerte der Pilotanlage (ermittelt aus Tagesgangdaten) sind in Abbildung 61 ersichtlich. Der daraus ermittelte $\delta_{P/COD}$ -Wert von 0.20 wurde im folgenden auch für die Berechnungen (Tabelle 26) verwendet. Auswertungen der Beckenspitzenkonzentrationen der technischen Anlage Neugut (Dübendorf, Schweiz) zeigen ein durchschnittliches $\delta_{P/COD}$ von 0.27 mit einer Standardabweichung von 0.10. Für beide Berechnungen wurde das total zur Verfügung stehende rasch abbaubare Substrat (ΔCOD) mit den im Modell vorgestellten Formeln abgeschätzt.

Polyphosphat Elimination (Y_{PAO} , i_{PP} , b_{PP})

••• Die im Kapitel 'BIOCHEMISCHES MODELL' gemachten Überlegungen zum Ertragskoeffizienten zeigen, dass verglichen mit der heterotrophen Biomasse Y_{PAO} kleiner sein muss. Smolders *et al.* (1994b) bestimmten mit Acetat als einzige Kohlenstoffquelle ein Y_{PAO} von 0.53 [g_{CSB,TSS}g⁻¹_{CSB}]^[48] (). Benutzt man die Gl. 16 (S. 49) im Kapitel 'BIOCHEMISCHES MODELL' dann erhält man $Y_{PAO} = Y_{HET} \cdot 0.93$ ^[49] oder $Y_{PAO} = 0.59$.

••• Angaben zum Polyphosphatgehalt i_{PP} der PAO sind nur aus angereicherten Kulturen (synthetisches Abwasser) zu ermitteln. Die Literaturwerte bewegen sich hauptsächlich zwischen 0.09 und 0.18 g_Pg⁻¹_{TSS}. Hascoet *et al.* (1984): 0.11;

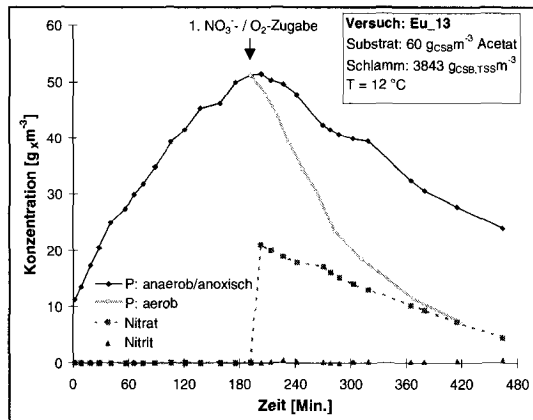


Abbildung 62: Batchversuch (Eu_13) mit Schlamm der Pilotanlage. Nach der anaeroben Phase wurde der Schlamm in zwei Hälften getrennt und mit Nitrat oder Luftsauerstoff versetzt.

⁴⁷ Smolders *et al.* (1994a) zeigten, dass der Energiebedarf für die Acetataufnahme vom pH abhängig ist.

⁴⁸ 0.47 C-Mol Biomasse pro C-Mol Acetat, umgerechnet mit einem CSB für die Biomasse von 35.88 g_{CSB}C-Mol⁻¹_{Biomasse}

⁴⁹ $Y_{PAO} = Y_{HET} \cdot \left(1 + \frac{7.8 + 0.8 \cdot \delta_{Sub/Gly}}{\delta_{Sub/Gly} \cdot Y_{P/O}} \cdot \frac{32}{6 \cdot i_{CSB/Sub}} \right)^{-1} \cdot \left[\frac{CSB_{Biomasse}}{CSB_{Substrate}} \right]$

$Y_{P/O} = 1.85 \text{ ATP/NADH}_2$; $Y_{HET} = 0.63$; $\delta_{Sub/Gly} = 6$; $i_{CSB/Sub} = 81.3$ (Versäuerungsprodukte)

Fukase *et al.* (1985): 0.11; Wentzel *et al.* (1989a): 0.17; Appeldoorn *et al.* (1992b): 0.11; Smolders *et al.* (1994b): 0.09 (alle Werte in $g_p g^{-1}_{TSS}$). Unbekannt ist allerdings, inwiefern diese unter rigiden Laborbedingungen erzeugte Polyphosphatgehalte repräsentativ für 'schmutzige' Systeme sind.

••• Über die Zerfallsgeschwindigkeit von Polyphosphat b_{pp} ist relativ wenig bekannt. Angereicherte Laborkulturen weisen auf eine relativ kleine Absterberate der PAO hin (Wentzel *et al.*, 1989a: 0.04 d^{-1} ; McClintok *et al.*, 1992: 0.06 d^{-1} ; Smolders *et al.*, 1994b: 0.06 d^{-1}). Obwohl aber ein direktes Übertragen dieser Werte auf b_{pp} nicht korrekt ist, kann daraus doch ein ebenfalls kleiner b_{pp} -Wert vermutet werden. Damit ist er wie der Polyphosphatgehalt i_{pp} ein Modellparameter, der mit Hilfe des Modells bestimmt (geeicht) werden muss.

Anteil denitrifizierender PAO ($\kappa_{PAO,deni}$)

••• Die mit dem Belebtschlamm der Pilotanlage gemachten Batch-Versuche zeigen, dass in einer anoxischen Phase, die einer anaeroben folgt, deutlich Phosphat aufgenommen wird. Wie in Abbildung 62 zu erkennen, sind verglichen mit aeroben Bedingungen die anoxischen Phosphoraufnahmeraten und das Phosphoraufnahmevermögen deutlich vermindert. Dies deutet darauf hin, dass lediglich ein Teil der PAO Nitrat oder Nitrit als Elektronenakzeptoren nutzen. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit den Aussagen von Kern-Jespersen und Henze (1993, basierend auf ähnlichen Versuchsergebnissen) und Barker und Dold (1996, abgestützt auf eine Review zu diesem Thema).

— Keine Aussagen können bezüglich den Einflussparametern auf den Anteil der denitrifizierenden PAO gemacht werden. So vermutet Streichan (1990), dass die Nitrifikation Voraussetzung für das Auftreten von denitrifizierenden PAO ist. Die Batch-Versuche zeigen Reduktionen der anoxischen Phosphoraufnahmeraten (verglichen mit der aeroben) von 0.65 bis 0.85. Für den Schlamm der Pilotanlage dürfte $\kappa_{PAO,deni}$ demnach ebenfalls in diesem Bereich liegen.

SENSITIVITÄTSANALYSE

Ausgangslage

— Eine Sensitivitätsanalyse vermittelt einen Eindruck über den Einfluss der Parameter auf den Phosphorablaufwert. Getestet wird auf zwei für den jeweiligen Parameter typischen Niveaus⁵⁰ und zwar für das JHB-Verfahrensschema mit den Durchschnittsdaten vom Winter 94 (Periode 3, Daten dazu im Kapitel 'MATERIAL UND METHODEN', S. 23). In Tabelle 25 sind die Niveaus und die Resultate zusammengestellt. Getestet werden nur Parameter, die nicht oder lediglich schlecht unabhängig bestimmt werden können. Da die 'postanaerobe' Denitrifikation im wesentlichen nicht substratlimitiert war, ist der Einfluss auf die Denitrifikation nicht feststellbar.

Param.	Einheiten	Niveau tief	Niveau hoch	Sens.
$\eta_{anaerobic}$	[-]	0.6	1.0	-1.07
η_{anoxic}	[-]	0.6	1.0	-1.32
$\delta_{p/COD}$	$g_p g^{-1}_{COD}$	0.15	0.35	-1.54
i_{pp}	$g_p g^{-1}_{COD,TSS}$	0.08	0.16	-1.57
b_{pp}	d^{-1}	0.02	0.14	-0.24
θ_{bpp}	$^{\circ}C^{-1}$	0.04	0.08	-0.24
$\kappa_{PAO,deni}$	[-]	0.6	0.9	0.0

Tabelle 25: Einstellungen und Resultat der Sensitivitätsanalyse. Die Sensitivität ist angegeben als Veränderung der Phosphorablaufkonzentration ($g_p m^{-3}$) bei der jeweiligen Veränderung des Parameters ($T = 13^{\circ}C$).

⁵⁰ Sogenanntes Siebexperiment mit 2⁷ Rechengängen.

Resultat

■ Deutlich ist der grosse Einfluss der beiden Reduktionsfaktoren $\eta_{\text{anaerobic}}$ und η_{anoxic} , des Polyphosphatgehaltes i_{pp} und $\delta_{\text{p/COD}}$ auf die Phosphoreliminationsleistung zu sehen. Hingegen spielt die Zerfallsgeschwindigkeit von Polyphosphat b_{pp} eine untergeordnete und $\kappa_{\text{PAO,deni}}$ aufgrund der Nitratlimitierung der Denitrifikation, gar keine Rolle.

Diskussion

■ Das Verhältnis $\delta_{\text{p/COD}}$ hat durch die gewählte Anlagekonfiguration (Bedingungen für eine Phosphorausfällung liegen in einem kritischen Bereich) einen wesentlichen Einfluss auf die Phosphoreliminationsleistung. Mit den vorliegenden Daten kann $\delta_{\text{p/COD}}$ nicht abgeschätzt werden. Für die weiteren Berechnungen wird der aus den Messwerten abgeschätzte Wert von 0.20 verwendet (Abbildung 61, S. 79 und Tabelle 22, S. 77).

■ Die Zerfallsgeschwindigkeit b_{pp} hängt im Modell direkt linear mit dem Polyphosphatgehalt i_{pp} der PAO zusammen (siehe Gl. 39, S. 71). Da keine der beiden Parameter für Belebtschlamm unabhängig bestimmt werden konnte, wurde b_{pp} willkürlich auf 0.10 d^{-1} gesetzt. Dies liegt oberhalb der in angereicherten Kulturen ermittelte Wert für den PAO-Zerfall, da in technischen Abwassersystemen der grössere Stress (bedingt durch die grossen Variationen) zu grösseren Sterberaten führen wird.

Modellparameter

■ Die restlichen Parameter, $\eta_{\text{anaerobic}}$, η_{anoxic} , i_{pp} , $\kappa_{\text{PAO,deni}}$ und $\theta_{\text{bpp}}^{[51]}$ sind eng mit dem Modell verknüpft (konnten also nicht durch unabhängige Methoden ermittelt werden) und werden im folgenden Modellparameter genannt.

SCHÄTZUNG DER MODELLPARAMETER

Ansatz

■ Da für eine unabhängige Schätzung von η_{anoxic} nur ungenügend Daten vorhanden sind, wurde für die Schätzung der Modellparameter $\eta_{\text{anoxic}} = \eta_{\text{anaerobic}}$ gesetzt. Neben den Daten der Pilotanlage aus den Perioden 2, 3 und 4 wurden noch 4 Anlagebeschreibungen aus der Literatur verwendet (Peter und Sanfert, 1989; Wolf und Telgmann, 1991; Baumann und Krauth, 1991). Als Optimierungskriterium wurde das Summenquadrat der Differenzen zwischen gerechneten und gemessenen Phosphorablaufkonzentrationen verwendet. Die Eingabedaten können der Tabelle 26 entnommen werden.

Resultat

■ Die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten ergibt sich mit: $\eta_{\text{anoxic}} = \eta_{\text{anaerobic}} = 0.70$, $\kappa_{\text{PAO,deni}} = 0.82$, $i_{\text{pp}} = 0.125 \text{ g P g}^{-1} \text{ CSB.TSS}$ und $\theta_{\text{bpp}} = 0.028 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Diese Werte liegen in den erwarteten Grössenordnungen. Die gerechneten und gemessenen Nitratkonzentrationen im Ablauf sind ebenfalls in Tabelle 26 aufgelistet und bieten eine Kontrolle der Modellprognosen. Die Stickstoffeliminationsleistungen werden bei der ARA

⁵¹ Temperaturkorrektur mit: $k_{T_2} = k_{T_1} \cdot e^{\theta \cdot (T_1 - T_2)}$, wobei k_{T_1} und k_{T_2} die Geschwindigkeitskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2 darstellen.

Weiblingen leicht unterschätzt, die anderen Anlagen zeigen ansonsten eine gute Übereinstimmung mit den Rechenwerten⁵².

••• Eine Überprüfung des Modells erlauben die Daten, welche im Rahmen eines anderen Projektes ebenfalls von der Pilotanlage Tüffenwies erhoben wurden (Siegrist *et al.*, unveröffentlicht). Das Verfahrensschema entspricht dem AAO-Verfahren (Beckenanordnung: anaerob, anoxisch und aerob), das keine Denitrifikation des Rücklaufschlammes vorsieht. Die berechneten Ablaufwerte sind in der letzten Spalte ('Verif.') der Tabelle 26 ersichtlich. Die

Zulauf		Peri. 2	Peri. 3	Peri. 4	UCT_3	Berlin1	Waib1	Waib2	Verif.
Totaler CSB	[g _{O2} m ⁻³]	310	330	310	400	473	304	261	359
Total suspendierte Stoffe	[g _{TS} m ⁻³]	107	100	119	120	210	127	119	131
Raschabbaubares Substr.	[g _{O2} m ⁻³]	40	43	40	48	95	61	52	36
Gelöster CSB im Ablauf	[g _{O2} m ⁻³]	15	20	15	47	55	27	31	20
Langsam abbaubares Sub.	[g _{O2} m ⁻³]	215	227	215	275	293	186	148	263
Totaler Stickstoff	[g _N m ⁻³]	27.3	28.0	30.9	45.3	56.2	51.0	42.7	32.2
Nitrat	[g _N m ⁻³]	0.3	0.8	0.3	0.6	0.0	0.5	0.5	0.3
Totaler Phosphor	[g _P m ⁻³]	8.2	8.6	8.4	8.0	9.3	6.7	5.6	8.8
Totaler Sauerstoff-Input	[g _{O2} m ⁻³]	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0
Gelöstes Calcium	[g _{Ca} m ⁻³]	57	60	57	-	-	-	-	60
Ionenstärke	[-]	0.010	0.010	0.010	-	-	-	-	0.01
Anlagedaten		Peri. 2	Peri. 3	Peri. 4	UCT_3	Berlin1	Waib1	Waib2	Verif.
Temperatur	[C]	18.6	13.0	13.0	18.7	17.0	18.0	12.3	15.4
Schlammalter	[d]	18.0	23.0	18.0	13.2	5.2	22.0	21.0	18
R1 (Rücklaufschlamm)	[-Zulauf]	1.1	1.0	1.4	0.6	0.5	0.7	0.7	1
R2 (aerob→anox.)	[-Zulauf]	0.0	0.9	0.0	2.0	0.0	2.0	2.0	2.4
R3 (anox.→anaerob)	[-Zulauf]	1.7	0.0	1.8	0.8	0.0	0.0	0.0	0
Zulaufwassermenge	[m ³ d ⁻¹]	2.8	2.5	2.5	7034	54925	8402	10718	2.1
Volumen V _{anaerob}	[m ³]	0.45	0.27	0.36	1400	2800	1350	1350	0.36
Volumen V _{anox_vor}	[m ³]	0.27	0.09	0.18	1400	0	1350	1350	0.18
Volumen V _{aerob}	[m ³]	0.65	0.65	0.65	2800	12330	3825	3825	0.56
Volumen V _{anox_rs}	[m ³]	0.05	0.23	0.05	0	0	600	600	0
Berechnungen		Peri. 2	Peri. 3	Peri. 4	UCT_3	Berlin1	Waib1	Waib2	Verif.
Phosphor im Ablauf	[g _P m ⁻³]	2.6	2.9	2.5	1.5	0.3	1.8	1.7	4.1
Nitrat im Ablauf	[g _N m ⁻³]	9.7	7.4	8.9	9.9	11.8	13.0	14.7	5.4
Messungen									
Phosphor im Ablauf	[g _P m ⁻³]	2.6	3.0	2.3	1.4	0.4	1.8	1.8	4.2
Nitrat im Ablauf	[g _N m ⁻³]	9.6	6.2	6.4	10.2	10.4	11.7	11.4	4.9

Tabelle 26: Eingabedaten und Resultate der Modellparameterschätzung. Anlageschlüssel: Peri. 2 - 4 → Pilotanlage Tüffenwies Perioden 2 - 4; UCT_3 → 3. Untersuchungsperiode, Wolf und Telgmann (1991); Berlin1 → ARA Ruhrleben, Peter und Sanfert (1989); Waib1+2 → ARA Waiblingen, Untersuchungsperioden 1 + 2, Baumann und Krauth (1991); Verif. → Pilotanlage Tüffenwies im AAO-Verfahren (3.96 - 6.96), Siegrist *et al.* (unveröffentlicht), Daten wurden nicht für die Parameterschätzung verwendet. .

⁵² Die Nitratwerte der Periode 4 sind tiefer als das mit den Rückläufen theoretisch zu erwarten wären. Dies könnte mit zeitweisen Unterbelüftungen in den Nitrifikationsbecken zusammenhängen.

Übereinstimmung der Stickstoff- und Phosphoreliminationsleistung mit den Messwerten ist gut.

FAZIT

- Das stationäre Modell ist in der Lage die Eliminationskapazität von Stickstoff und Phosphor einer kommunalen Abwasserreinigungsanlage abzuschätzen. Durch den modularen Aufbau ist die Berechnung eines beliebigen kontinuierlichen Verfahrensschema möglich. Ein weiterer Vorteil ist die Integration der Stickstoff- und Phosphorelimination in einem Modell. Dies wirkt sich vor allem durch die Beachtung der partiell „doppelten Nutzung“ der Speicherstoffe aus, was zum Beispiel in einem Denitrifikationsbecken zwischen anaerober und aerober Phase von Bedeutung ist.
- Ebenfalls eine Neuerung ist die Berücksichtigung der biologisch induzierten Fällung. Dieser Prozess verstärkt eine gut funktionierende Phosphorelimination (d. h. hohe Phosphorkonzentrationen in der anaeroben Phase) noch zusätzlich durch die Ausfällung von Calciumphosphaten. Anhaltspunkte für die minimalen Phosphorkonzentrationen in der anaeroben beziehungsweise in einer folgenden anoxischen Phase, die für die Ausfällung überschritten werden müssen, sind aus Abbildung 26 (S. 40) und Abbildung 27 (S. 40) zu entnehmen^[53]. So muss zum Beispiel bei 10 °C, pH = 7.4 und einer Calciumkonzentration von $60 \text{ g}_{\text{Ca}} \text{ m}^{-3}$ in der anaeroben / anoxischen Phase $15 \text{ g}_{\text{P}} \text{ m}^{-3}$ überschritten werden. Die Menge an ausgefälltem Phosphor hängt ausschliesslich von der Verweilzeit ab.
- Der Preis für die im Modell realisierten Freiheitsgrade sind die höheren Anforderungen an die Kenntnisse bezüglich Zulauf und die relativ aufwendige mathematische Handhabung. Der letzte Punkt bedeutet, dass für die Berechnung eines Fließschemas zumindest die Unterstützung durch ein computergestütztes Tabellenkalkulationsprogramm erforderlich ist^[54].

⁵³ Siehe dazu auch Gl. 46 auf S. 72. Dieser Gleichung kann auch entnommen werden, dass der pH den stärksten Einfluss auf die nötige Grenzkonzentration ausübt. D. h. für pH-Werte über 7.6 kann davon ausgegangen werden, dass immer eine biologisch induzierte Fällung auftritt.

⁵⁴ Alle Berechnungen in diesem Kapitel wurden mit EXCEL 5.0 der Firma MICROSOFT gemacht.

Modellstruktur
Parameterschätzung
Dynamische Simulation

Dynamisches Modell

ZUSAMMENFASSUNG

- Mit dem vorgestellten dynamischen Modell werden vor allem die Erfahrungen und Messresultate mit dem Schlamm der Pilotanlage zusammengefasst. Struktur und die Prozesse für die Nitrifikation und der heterotrophen Biomasse entsprechen dem verbreiteten 'Activated Sludge Model No. 2'. Dessen weite Verbreitung garantiert die Vergleichbarkeit über diese Arbeit hinaus.
- Um die gemachten Beobachtungen beschreiben zu können, sind zusätzlich noch anoxische Prozesse für die phosphorakkumulierenden Organismen (PAO) eingeführt worden (anoxische Polyphosphatspeicherung und anoxisches Wachstum). Ebenfalls neu ist die biologisch induzierte Fällung aus dem Kapitel 'CHEMISCHE P-FÄLLUNG'
- Die Hauptänderungen bezüglich der Stöchiometrie sind differenzierte Yieldkoeffizienten für die heterotrophen und phosphorakkumulierenden Organismen unter aeroben und anoxischen Bedingungen ($Y_{PAO} = 0.60$, Reduktion von Y unter anoxischen Bedingungen ca. 17%) und der Menge an rückgelöstem Phosphor, welche abhängig vom pH-Wert, dem Glykogenverbrauch und dem Substrat ist ($\delta_{P/COD} = 0.41 \text{ g}_P \text{ g}^{-1}_{CSB}$).
- Mit Hilfe der Daten von 18 Batchversuchen ist ein Parametersatz geschätzt worden, der das Verhalten der Pilotanlage und der Batchversuche nachvollziehen kann. Auch der Anteil der biologisch induzierten Fällung, deren kinetische Parameter aus dem Kapitel 'CHEMISCHE P-FÄLLUNG' übernommen sind, stimmen gut mit den in der Psenner-Fraktionierung ermittelten Werten überein.

ZEICHEN UND INDIZES

C_z	= Konzentration der Substanz z [M L^{-3}]	$Y_{O_2,ATP}$	= Sauerstoffbedarf für die ATP-Bildung [$\text{M}_{O_2} \text{M}^{-1}_{ATP}$]
f_n	= Aktivitätskoeffizient eines Ions mit der Ladung n [-]	Y_{PAO}	= Aerober Ausnutzungskoeffizient der phosphorakkumulierenden Organismen [$\text{M}_{CSB} \text{M}^{-1}_{CSB}$]
I	= Ionenstärke [-]	$Y_{PAO,NO}$	= Anoxischer Ausnutzungskoeffizient der phosphorakkumulierenden Organismen [$\text{M}_{CSB} \text{M}^{-1}_{CSB}$]
$i_{CSB/Sub}$	= Mol CSB pro Mol Substrat [$\text{M}_{CSB} \text{M}^{-1}$]	Y_{PIO}	= Metabolischer ATP-Gewinn pro NADH_2 [$\text{Mol}_{ATP} \text{Mol}^{-1}_{NADH_2}$]
L_{HDP}	= Löslichkeitsprodukt des Oberflächenkomplexes, der die CaP-Ausfällung limitiert [$\text{M}^5 \text{L}^{-15}$]	δ_{NO}	= Anoxischer Reduktionsfaktor für Y_{PIO} [-]
pH	= pH-Wert = $-\log(f_i \cdot [\text{H}^+])$	$\delta_{P/COD}$	= Anaerobe Phosphorrücklösung bei der Substrataufnahme [$\text{M}_P \text{M}^{-1}_{CSB}$]
S_z	= Gelöste Konzentration der Substanz z [M L^{-3}]	$\delta_{Sub/Gly}$	= Anaerobe Substrataufnahme pro Umgesetztem Glykogen [MM^{-1}]
T	= Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	φ	= pH-abhängiger Faktor für die Fällungsaktive P-Spezies (Gl. 76) [-]
X_z	= Konzentration der ungelösten (partikulären) Substanz z [M L^{-3}]	θ_x	= Schlammalter (Feststoff-Verweilzeit) [T]
$Y_{ATP,PP}$	= Energiebedarf für Polyphosphatbildung [$\text{M}_{ATP} \text{M}^{-1}_P$]	$v_{n,Z}$	= Stöchiometrischer Koeffizient für Prozess n und Stoff Z
Y_{HET}	= Aerober Ausnutzungskoeffizient der heterotrophen Organismen [$\text{M}_{CSB} \text{M}^{-1}_{CSB}$]		
$Y_{HET,NO}$	= Anoxischer Ausnutzungskoeffizient der heterotrophen Organismen [$\text{M}_{CSB} \text{M}^{-1}_{CSB}$]		
$Y_{NO,ATP}$	= Nitratbedarf für die ATP-Bildung [$\text{M}_N \text{M}^{-1}_{ATP}$]		

Indices:

z	=	Stoff z (Buchstaben)
Ac	=	Kurzkettige Fettsäuren
Ca	=	Calcium
CaP	=	Calciumphosphat
F	=	Fermentierbares Substrat
I	=	Inertes Substrat
N	=	Stickstoff
N ₂	=	Stickstoffgas
NH	=	Ammonium

NO	=	Nitrat und Nitrit oder anoxisch
O	=	Sauerstoff
P	=	Phosphor
PP	=	Polyphosphat
S	=	verwertbares Substrat
TSS	=	Feststoffe
0	=	Zulauf
e	=	Ablauf

EINFÜHRUNG**Allgemeines**

- Die Beschränkung der stationären Modelle auf konstante Zuflüsse und durchschnittliche Konzentrationen erlauben es, auf dynamische Beschreibungen der Prozesse zu verzichten. Resultat dieses vereinfachten Ansatzes sind ebenfalls durchschnittliche Ablaufwerte und damit Stofffrachten. Informationen über Konzentrationsspitzen, über die Reaktion eines Systems auf eine kurzzeitige Störung oder das Verhalten von nicht kontinuierlichen Anlagen sind nur durch den Einbezug der zeitlichen Dimension zu erhalten.
- Die Abwasserreinigung steht mit ihren 'schmutzigen' Systemen dabei vor speziellen Problemen:
 - Das Ausgangsprodukt Abwasser ist vom chemischen Standpunkt her gesehen nur in den seltensten Fällen eindeutig definierbar. Eine ausreichend genaue Charakterisierung des Abwassers ist nur im Zusammenhang mit der verwendeten Modellstruktur möglich. Typisches Beispiel dazu ist das raschabbaubare Substrat (S_c) im Activated Sludge Model No. 1 (Henze *et al.*, 1986), das nur zusammen mit dem Modell einen Sinn ergibt.
 - Die für die Umwandlungsprozesse verantwortlichen Organismen sind mit wenigen Ausnahmen nicht quantifizierbar oder nicht einmal identifizierbar. Ausserdem steht die Biomasse und die damit verbundenen Prozessgeschwindigkeiten in enger Abhängigkeit von der Abwasserzusammensetzung, den Anlagebedingungen und den auftretenden Variationen.
- Dies bedeutet, dass die Verwendung eines Modellparametersatzes unter anderen Rahmenbedingungen nur mit Vorbehalten möglich ist. Erfahrungen mit dem weit verbreiteten Activated Sludge Model No 1 (ASM No 1) haben bezüglich der Nitrifikation und Denitrifikation gezeigt, dass innerhalb der Modellgrenzen die Übertragbarkeit zumindest in der quantitativen Grössenordnung gewährleistet ist. Sind exaktere Informationen gefordert, z. B. für die Einhaltung eines Grenzwertes, dann ist die Angleichung der Parameter an die spezifischen Bedingungen unerlässlich.
- Analog zu den stationären Modellen ist in den vergangenen Jahren ebenfalls eine grössere Anzahl von dynamischen Ansätzen zur erhöhten biologischen Phosphorelimination publiziert worden. Auffallend ist, dass sie alle mechanistische Wurzeln aufweisen. Meistens basieren sie auf dem biochemischen Modell von Comeau *et al.* (1986), das die anaerobe Speicherung von Acetat mit Hilfe von Polyphosphat und das aerobe Wachstum der Organismen auf den Speicherstoffen beinhaltet. Ebenfalls gemeinsam ist die Strukturierung der Biomasse in unterschiedliche 'Funktionsgruppen', wie Nitrifikanten, heterotrophe Organismen oder phosphorakkumulierende Bakterien.

Dynamische Modelle

••• Eines der ersten ist der 1987 von Tsuno *et al.* publizierte Modellansatz, der sich stark auf bekanntes biochemisches Wissen stützt. Neben Acetat werden auch Polypepton und extrazelluläre Kohlenhydrate als anaerobe Substrate miteinbezogen. Intrazellulär werden Kohlenhydrate, Poly-(Hydroxybuttersäure), Polyphosphat und ein Stoffwechsel-Zwischenprodukt in das Modell integriert. Die Raten sind zumeist 1. Ordnung bezüglich Stoff und Biomasse. Speziell zu erwähnen ist die Polyphosphatspeicherung, welche eine Funktion der Differenz zwischen maximalem und momentanem Polyphosphatgehalt ist.

••• Suzuki and Yoon (1989) beschreiben lediglich die Phosphor- und Acetatkinetik in den von ihnen gemachten Batch-Versuchen. Dabei stützen sie sich auf das Modell von Tsuno *et al.* (1987).

••• Wentzel *et al.* (1991) erweiterten das in Südafrika erarbeitete Modell für die Nitrifikation und Denitrifikation (Dold *et al.*, 1991) um 10 Prozesse für die erhöhte biologische Phosphorelimination. Spezifisch ist dabei die Verwendung von Ammonium und Nitrat als Stickstoffquelle für das Biomassewachstum, die Verknüpfung von Wachstum und Polyphosphatspeicherung und die energetische Nutzung von Polyphosphat unter anaeroben und anoxischen Bedingungen. Wachstum und Polyphosphataufnahme durch die phosphorakkumulierenden Organismen (PAO) geschieht lediglich mit Sauerstoff als Elektronenakzeptor.

••• Pollice and Canziani (1994) stellen in ihrer Arbeit ein Modell vor, das stark an dasjenige von Wentzel *et al.* (1991) anlehnt. Ausser einigen minimalen Adaptationen an das ASM No 1 (siehe dazu das nächste Kapitel) enthält es aber keine wesentlichen Neuerungen.

••• Die Arbeit von Ante *et al.* (1995) stellt eine konsequente Weiterführung des ASM No 1 (siehe dazu das nächste Kapitel) dar. Neben den PAO und deren Speicherstoffe wurden auch eine partikuläre Phosphorfraction, anorganische Fällprodukte, eine weitere hydrolysierbare Fraktion und eine Differenzierung des raschabbaubaren Substrates integriert. Speziell ist das explizite aerobe und anoxische Wachstum der PAO auf raschabbaubarem Substrat und die zur Phosphoraufnahme proportionale Ausfällung. Nicht berücksichtigt wird eine aerobe resp. anoxische Verwertung der kurzkettigen Fettsäuren und die Denitrifikation der PAO mittels Speicherstoffe.

••• Einen interessanten Modellansatz beinhalten die Publikationen von Smolders *et al.* (1994a/b), Kuba *et al.* (1996) und die Integration der beiden Arbeiten in Murnleitner *et al.* (1996). Das in Delft (NL) entwickelte 'Metabolic Model' widerspiegelt eine mikrobiologische Sichtweise, in der beobachtbare Phänomene auf intrazelluläre Prozesse zurückgeführt werden. Entsprechend werden auch die Stoffe ATP und NADH₂ für die Energie- und Elektronenübertragung verwendet. Durch die Vernachlässigung der Konzentrationsänderungen dieser Metabolite kann ein konsistenter Satz von Gleichungen erzeugt werden. Auffällig sind dabei das Fehlen eines expliziten Wachstumsprozesses und eines entsprechenden Yieldkoeffizienten. Als einziges aller publizierten Modelle beinhaltete es Glykogen als weiteren Speicherstoff und Nitrat als nutzbaren Elektronenakzeptor für die PAO.

Activated Sludge Model No 2 (ASM No 2)

••• 1995 veröffentlichte die Arbeitsgruppe für „Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment“ das 'Activated Sludge Model (ASM) No 2' Henze *et al.*, 1995; Gujer *et al.*, 1995). Dieses erweitert das Vorgängermodell (ASM No 1, Henze *et al.*, 1986) hauptsächlich um die Prozesse für die erhöhte biologische Phosphorelimination. Ansatz und Struktur sind im wesentlichen die selben geblieben:

- Die Biomasse wird in einzelne 'Funktionsgruppen' (strukturierte Biomasse) unterteilt; z. B. in autotrophe Nitrifikanten oder heterotrophe Biomasse. Diese besitzen eine

durchschnittliche Eigenschaft, die nicht abhängig von der Geschichte der einzelnen Zelle ist.

- Zerfall (Lyse) der Organismen ist der einzige Prozess, der die Abnahme der aktiven Biomasse beschreibt.
 - Die Unterteilung der Kohlenstoffverbindungen in rasch- (S_s), langsam- (X_s) und nichtabbaubare Fraktionen (S_p , X_i), wobei ein extrazellulärer Hydrolyseprozess die Produktion des direkt verwertbaren Substrates beschreibt.
 - Die Prozessraten werden, ähnlich dem Ansatz von Monod, mit hyperbolischen Reduktionsfaktoren beschrieben.
- Um die Nitrifikation und Denitrifikation mit der erhöhten biologischen Phosphorelimination ergänzen zu können, wurden folgende Änderungen eingeführt:
- Die phosphorakkumulierenden Organismen (X_{PAO}) und die beiden intrazellulären Speicherstoffe Polyphosphat (X_{pp}) und Polyhydroxyalkanoate (PHA oder X_{PHA}) erweitern die partikulären Stoffe.
 - Die raschabbaubare Fraktion (S_s) wurde zusätzlich in fermentierbares (S_f) und fermentiertes Substrat (S_{ac}) unterteilt.
 - In allen Prozessen wurde gelöster Phosphor (S_p) in die Stoffbilanzierung mit hineingenommen.
 - Neu sind die Prozesse:
 - *Anaerobe Hydrolyse*
 - *Anaerobe Fermentation* der fermentierbaren Stoffe (S_f) durch die heterotrophe Biomasse. Dabei wird kein Wachstum angenommen.
 - *Anaerobe Aufnahme und Speicherung von fermentiertem Substrat* (S_{ac}) durch die PAO (X_{PAO}). Dabei wird Polyphosphat (X_{pp}) rückgelöst und als gelöster Phosphor (S_p) abgegeben.
 - *Aerobe Speicherung von Polyphosphat* (X_{pp}) unter Sauerstoff- und PHA-Verbrauch.
 - *Aerobes Wachstum der PAO* unter Sauerstoff- und PHA-Verbrauch.
 - *Lyse der PAO* (X_{PAO}) und deren Speicherstoffe X_{pp} und X_{PHA} .

Ausserdem wird der partikuläre Stickstoff (und Phosphor) nicht mehr als separate Fraktion sondern als Bestandteil der organischen Substanzen betrachtet.

Diskussion

■ Von besonderem Interesse sind vor allem die Modellkonzepte aus Delft (Murnleitner *et al.*, 1996) und das ASM No 2 (Henze *et al.*, 1995). Dieses vor allem wegen der zu erwartenden weiten Verbreitung, jenes aufgrund des ungewohnten Denkansatzes. Die detaillierte Analyse der beiden Modelle zeigt, dass sie in der mathematischen Konsequenz ähnliche Ergebnisse bezüglich der Parameter- und Prozessanzahl liefern. Die Hauptunterschiede liegen vor allem im didaktischen Bereich. Während das eine konsequent mikrobiologische Erkenntnisse für die Zusammenstellung der Stöchiometrie erzwingt, kann das andere durch den mehr prozessorientierten Aufbau einfacher vermittelt werden.

MODELLKONZEPT

Ziel

■ Ein dynamisches Modell soll ausgearbeitet werden, das die Erfahrungen und Messresultate mit dem Schlamm der Pilotanlage widerspiegeln kann. Damit die Vergleichbarkeit über diese Arbeit hinaus gewährleistet ist, basiert das Modell auf dem Activated Sludge Model No 2 (ASM No 2), das seinerseits von den vielen Erfahrungen mit dem ASM No 1 profitiert.

Funktionsumfang

■ Im Modell integriert sind die Nitrifikation, Denitrifikation (heterotrophe und phosphorakkumulierende Organismen), die erhöhte biologische Phosphorelimination und die biologisch induzierte Fällung. Nicht Bestandteil ist die chemische Phosphorfixierung mittels Fällmittel. Der pH beeinflusst als Eingabeparameter die Stöchiometrie und Kinetik, ist aber selber keine Zustandsvariable des Modells. Ebenfalls nicht berücksichtigt wird die Alkalinität.

■ Obwohl die Beteiligung von Glykogen am Metabolismus nachgewiesen wurde (Kapitel: 'BIOCHEMISCHES MODELL'), konnten in den Versuchen keine Limitierungen festgestellt werden (siehe Tabelle 40). Aus diesem Grund sind die für die Simulation nötigen vier Prozesse und die entsprechenden kinetischen und stöchiometrischen Veränderungen weggelassen worden. Lediglich der Substrat-Yield der PAO (Y_{PAO}) und die Menge an rückgelöstem Phosphor ($\delta_{P/COD}$) wird durch den Glykogenumsatz beeinflusst.

Basis

■ Basis des Modells ist das Activated Sludge Model No 2 (Gujer *et al.*, 1995). Um die gemachten Beobachtungen beschreiben zu können wurden folgende zusätzlichen Prozesse notwendig (Tabelle 28):

- Nitrat als Elektronenakzeptor für die PAO:
 - Anoxische Polyphosphatspeicherung
 - Anoxisches Wachstum der PAO
- Biologisch induzierte Calciumphosphatfällung^[55]:
 - Bildung des Oberflächenkomplexes HDP (Hydroxycalciumphosphat)
 - Auflösen des Oberflächenkomplexes HDP
 - Bildung des irreversiblen Fällproduktes HAP (Hydroxyapatit)

■ Ausser dem anoxischen Substrat-Yield für die heterotrophe Biomasse ($Y_{HET,NO}$) und der Prozess für die Phosphorfixierung wurde die gesamte Stöchiometrie und Kinetik des ASM No. 2 übernommen. Hingegen wurden die meisten Parameter, die im Zusammenhang mit der erhöhten biologischen Phosphorelimination stehen, einer Überarbeitung unterzogen.

Stickstoff			
$i_{N,bio}$	Stickstoffgehalt Biomasse	0.07	$g_N g_{CSB}^{-1}$
$i_{N,s}$	Stickstoffgehalt Substrate	0.047	$g_N g_{CSB}^{-1}$
$i_{N,i}$	Stickstoffgehalt inertes Material	0.05	$g_N g_{CSB}^{-1}$
Phosphor			
$i_{P,bio}$	Phosphorgehalt Biomasse	0.02	$g_P g_{CSB}^{-1}$
$i_{P,s}$	Phosphorgehalt Substrate	0.01	$g_P g_{CSB}^{-1}$
$i_{P,i}$	Phosphorgehalt inertes Material	0.01	$g_P g_{CSB}^{-1}$
Total Suspensierte Stoffe (TSS)			
$i_{TS,bio}$	Trockengewicht Biomasse	0.91	$g_{TS} g_{CSB}^{-1}$
$i_{TS,x}$	Trockengewicht part. Material	0.91	$g_{TS} g_{CSB}^{-1}$
$i_{TS,PHA}$	Trockengewicht PHA	0.62	$g_{TS} g_{CSB}^{-1}$
$i_{TS,PP}$	Trockengewicht Polyphosphat	3.34	$g_{TS} g_P^{-1}$

Tabelle 27: Die für die Berechnung der P, N und CSB Erhaltungssätze verwendeten Umrechnungsfaktoren.

⁵⁵ Siehe dazu auch das Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG' (S. 36)

	SO ₂	S _F	S _{Ac}	S _{NH}	S _{NO}	S _P	S _{N2}	S _{Ca}	X _I	X _S	X _{HET}	X _{PAO}	X _{PP}	X _{PHA}	X _{AUT}	X _{HDP}	X _{HAP}	X _{TSS}
Hydrolyse, Fermentation																		
1 Aerobe Hydrolyse		1.00								-1.00								-0.91
2 Anoxische Hydrolyse		1.00								-1.00								-0.91
3 Anaerobe Hydrolyse		1.00								-1.00								-0.91
Heterotrophe Organismen, X_{HET}																		
4 aerobes Wachstum auf S _F		-0.59	-1.59	-0.005	-0.004						1.00							0.91
5 aerobes Wachstum auf S _{Ac}		-0.59	-1.59	-0.070	-0.02						1.00							0.91
6 Anoxisches Wachstum auf S _F		-1.90	-1.90	0.019	-0.32		0.32				1.00							0.91
7 Anoxisches Wachstum auf S _{Ac}		-1.90	-1.90	-0.070	-0.32	-0.07	0.32				1.00							0.91
8 Fermentation		-1.00	1.00	0.047		0.01												
9 Zerfall				0.023		0.01			0.08	0.92	-1.00							
Phosphorakkumulierende Organismen, X_{PAO}																		
10 X _{PHA} Speicherung			-1.00			0.38							-0.38	1.00				-1.00
11 Aerobe X _{PP} Speicherung	-0.33					-1.00							1.00	-0.34				3.12
12 Anoxische X _{PP} Speicherung					-0.18	-1.00	0.18						1.00	-0.52				3.23
13 Aerobes Wachstum	-0.67			-0.070								1.00	-0.02	-1.67				0.30
14 Anoxisches Wachstum				-0.070	-0.36		0.41					1.00	-0.02	-2.04				-0.57
15 X _{PAO} -Zerfall				0.020		0.01			0.08	0.92		-1.00						
16 X _{PP} -Zerfall						1.00							-1.00					-3.34
17 X _{PHA} -Zerfall			1.00											-1.00				-0.62
Biologisch induzierte Fällung, X_{HDP} + X_{HAP}																		
18 Ausfällung von X _{HDP}						-1.00		-2.59								1.00		6.78
19 Rücklösung von X _{HDP}						1.00		2.59								-1.00		-6.78
20 Ausfällung von X _{HAP}								0.43								-1.00	1.00	-1.37
Nitrikanten, X_{AUT}																		
21 X _{AUT} Wachstum	-18.04			-4.240	4.17	-0.02											1.00	0.91
22 X _{AUT} Zerfall				0.023		0.01			0.08	0.92						-1.00		

Tabelle 28: Stöchiometrische Matrix des gesamten dynamischen Modells. Die neuen Prozesse und Stoffe sind grau hinterlegt.

Nitrifikanten, X_{AUT}			
Y _{AUT}	Substrat-Yield (Biomasse / Nitrat)	0.24	$g_{CSB} g_N^{-1}$
f _i	Anteil inerter CSB beim Zerfall	0.08	-
Heterotrophe Organismen, X_{HET}			
Y _{HET}	Aerober Substrat-Yield (Biomasse / Substrat)	0.67	$g_{CSB} g_{CSB}^{-1}$
Y _{HET,NO}	Anoxischer Substrat-Yield (Biomasse / Sub.)	0.56	$g_{CSB} g_{CSB}^{-1}$
f _i	Anteil inerter CSB beim Zerfall	0.08	-
Phosphorakkumulierende Organismen, X_{PAO}			
Y _{PAO}	Aerober Substrat-Yield (Biomasse / PHA)	0.60	$g_{CSB} g_{CSB}^{-1}$
Y _{PAO,NO}	Anoxischer Substrat-Yield (Biomasse / PHA)	0.49	$g_{CSB} g_{CSB}^{-1}$
Y _{ATP,PP}	Energiebedarf für Polyphosphatbildung	1.2	$Mol_{ATP} Mol_{PP}^{-1}$
Y _{O₂,ATP}	Sauerstoffbedarf für ATP-Bildung	8.65	$g_{O_2} Mol_{ATP}^{-1}$
δ _{N/O}	Abminderung des anoxischen Energiegewinns	0.65	-
δ _{P,COD}	Anaerobe Phosphorrücklösung pro aufgenommenem CSB (pH = 7.3; Molgewicht Substrat = 81.3 $g_{CSB} Mol^{-1}$)	0.41	$g_P g_{CSB}^{-1}$
f _i	Anteil inerter CSB beim Zerfall	0.08	-

Tabelle 29: Die Werte der in Tabelle 28 und Tabelle 30 verwendeten stöchiometrischen Koeffizienten. Herleitung der Werte im Text.

Heterotrophe Organismen, X_{HET}			
4 S _F	-1/Y _{HET}	6 S _{NO}	(1-1/Y _{HET,NO})/2.86
4 S _O	1-1/Y _{HET}	6 S _P	(1+(1/Y _{HET,NO} -1))·i _{P,s} - i _{P,bio}
4 S _P	1/Y _{HET} ·i _{P,s} - i _{P,bio}	7 S _{Ac}	-1/Y _{HET,NO}
5 S _{Ac}	-1/Y _{HET}	7 S _{NO}	(1-1/Y _{HET,NO})/2.86
5 S _O	1-1/Y _{HET}	9 X _i	f _i
6 S _F	-1/Y _{HET,NO}	9 X _s	1-f _i
Phosphorakkumulierende Organismen, X_{PAO}			
10 S _P	δ _{P,COD}	13 X _{PHA}	-1/Y _{PAO}
10 X _{PP}	δ _{P,COD}	13 X _{PP}	-i _{P,bio}
11 S _O	-1/31·Y _{ATP,PP} ·Y _{O₂,ATP}	14 S _{NO}	(1-1/Y _{PAO,NO})/2.86
11 X _{PHA}	-1/31·Y _{ATP,PP} ·Y _{O₂,ATP}	14 X _{PHA}	-1/Y _{PAO,NO}
12 S _{NO}	$\frac{Y_{ATP,PP} \cdot Y_{O_2,ATP}}{31 \cdot 2.86 \cdot \delta_{N/O}}$	14 X _{PP}	-i _{P,bio}
12 X _{PHA}	-1/31·Y _{ATP,PP} ·Y _{O₂,ATP} /δ _{N/O}	15 X _i	f _i
13 S _O	1-1/Y _{PAO}	15 X _s	1-f _i
Nitrifikanten, X_{AUT}			
21 S _{NO}	1/Y _{AUT}	22 X _i	f _i
21 S _O	-(4.57-Y _{AUT})/Y _{AUT}	22 X _s	1-f _i

Tabelle 30: Berechnung der wichtigsten stöchiometrischen Koeffizienten (Prozessnummer / Stoff). Alle anderen sind entweder in Tabelle 28 ersichtlich oder ergeben sich aus den Erhaltungssätzen für CSB, Phosphor und Stickstoff.

Allgemeines

Im folgenden werden lediglich die Punkte für das Verständnis der erhöhten biologischen Phosphorelimination diskutiert. Alles andere kann den Publikationen zum Activated Sludge Model No 1 oder No 2 (Henze *et al.*, 1986; 1995 oder Gujer *et al.*, 1995) entnommen werden. Die Stöchiometrie ist in Tabelle 27 bis Tabelle 30 zusammengestellt; die Kinetik der einzelnen Prozesse wird in den jeweiligen Unterkapiteln diskutiert. Eine Übersicht des gesamten Modells ist im Anhang 5 (S. 133ff.) zu finden.

Die Kinetik der erhöhten biologischen Phosphorelimination unterscheidet sich vom ASM No 2 vor allem in den beiden neuen anoxischen Prozessen und der Berücksichtigung der biologisch induzierten Fällung. Ansonsten sind nur geringfügige Veränderungen gemacht worden:

- Für das Wachstum der PAO wird Polyphosphat als Phosphorquelle verwendet.
- Der Zerfall der PAO und deren Speicherstoffe wird mit einer Zerfallskonstanten beschrieben.
- Bezüglich der stöchiometrischen Größen wird konsequent versucht das vorhandene biochemische Wissen umzusetzen:
 - Der Substrat-Yield der PAO ist verglichen mit den heterotrophen Organismen durch den Unterhalt eines Glykogenpools verkleinert (Kapitel 'BIOCHEMISCHES MODELL', S. 57).
 - Die Menge an rückgelöstem Phosphor hängt vom externen pH-Wert und dem umgesetzten Glykogen ab (Smolders *et al.*, 1994a und Abbildung 34, S. 45).
 - Der Substrat-Yield mit Nitrat als Elektronenakzeptor ist vermindert (Von Schulthess, 1994; Kuba *et al.*, 1996).

Anoxischer Substrat-Yield der heterotrophen Organismen

Wie bereits erwähnt wird für die Nitrifikation und die Prozesse der heterotrophen Biomasse das ASM No 2 übernommen. Lediglich der heterotrophe Substrat-Yield (Y_{HET}) erfährt für anoxische Bedingungen, analog den Überlegungen für die PAO, eine Abminderung:

$$Y_{HET,NO} = \left(1 + \frac{1 - Y_{HET}}{Y_{HET}} \cdot \frac{1}{\delta_{NIO}} \right)^{-1} = \frac{\delta_{NIO} \cdot Y_{HET}}{1 - Y_{HET} + \delta_{NIO} \cdot Y_{HET}} \quad \text{Gl. 64}$$

δ_{NIO} = Abminderung der anoxischen Energiegewinnes im Vergleich mit Sauerstoff (Y_{PO}). Typischer Wert: 0.65 [-] (Von Schulthess, 1994; Kuba *et al.*, 1996)

Diese vereinfachte Abschätzung des anoxischen Einflusses auf den Ausnutzungskoeffizienten deckt sich mit den thermodynamischen Überlegungen von Orkon *et al.* (1996). Einen ebenfalls deutlichen Unterschied zwischen Sauerstoff und Nitrat stellten Clintock *et al.* (1988) in ihren Messungen des Yields mit synthetischem Abwasser fest: 0.50 beziehungsweise 0.27

$\frac{g_{GV}}{g_{CSB}}^{-1}$

Hydrolyse, Fermentation

Die Hydrolyse und Fermentation sind von der heterotrophen Biomassekonzentration abhängig (siehe Tabelle 31) und werden als reine Umwandlungsprozesse (ohne Wachstum, etc.) formuliert. Dabei wird angenommen, dass die Fermentation im Vergleich zur Phosphoraufnahme und Hydrolyse nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Abgeleitet ist dies aus der Form der Phosphorrücklösekurve in Batchversuchen mit Abwasser als Substrat (Abbildung 63). Diese weisen typischerweise zwei klar unterscheidbare Rücklöseraten auf, wobei die erste

3 Anaerobe Hydrolyse		$k_H \cdot \eta_{fe} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{K_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{X_S / X_{HET}}{X_S / X_{HET} + K_X} \cdot X_{HET}$			
8 Fermentation		$q_{fe} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{K_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{S_F}{S_F + K_{fe}} \cdot X_{HET}$			
Parameter bei der Temperatur von		20 °C	10 °C	Einheiten	Bem
η_{NO}	Anoxischer Reduktionskoeffizient	0.7	0.7	-	④
η_{fe}	Anaerober Reduktionskoeffizient	0.3	0.3	-	④
K_{fe}	Sättigungskoeffizient Substrat	4.0	4.0	$g_{CSB} m^{-3}$	⑤

Tabelle 31: Reaktionsraten und die in der Parameterschätzung ermittelten Reduktionskoeffizienten für die Hydrolysegeschwindigkeit. ④ = Werte aus Parameterschätzung (siehe später); ⑤ = Qualitative Parameterschätzung (mit diesem Wert konnte anaerob eine bessere Simulation erzielt werden)

derjenigen mit Acetat als Substrat vergleichbar ist. Damit scheint diese Phase der Phosphorrücklösung durch die Substrataufnahme limitiert zu sein. Das Fehlen einer dritten Phase macht die Annahme der Hydrolyselimitierung plausibel. Aus diesem Grund ist lediglich der Reduktionskoeffizient für die anaerobe Hydrolysegeschwindigkeit in die Parameterschätzung mit einbezogen.

Der Sättigungsbeiwert für S_F in der Reaktionsrate für die Fermentation (K_{fe}) ist auf $4 g_{CSB} m^{-3}$ herabgesetzt (gleich gross wie K_s der heterotrophen Biomasse). Damit ist gewährleistet, dass dieser Prozess nicht geschwindigkeitslimitierend ist.

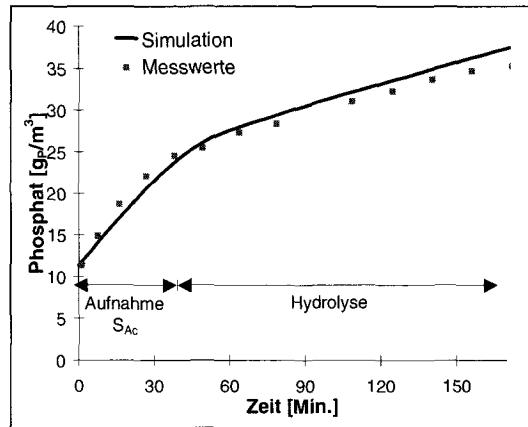


Abbildung 63: Anaerobe Rücklösung mit Abwasser. Deutlich sind zwei unterschiedliche P-Rücklöse-raten zu erkennen.

Speicherung von Poly-(Hydroxyalkanoaten), X_{PHA}

Die Reaktionsrate und die entsprechenden kinetischen Parameter sind in Tabelle 32 aufgelistet. Die Stöchiometrie der PHA-Speicherung ist durch das Verhältnis an rückgelöstem Phosphor zu aufgenommenem Substrat ($\delta_{P/COD}$) gegeben. Dieser Wert repräsentiert den Energiebedarf für die Speicherung und die Aufnahme von Substrat (S_{Ac}) und dessen Umwandlung zu PHA. Smolders *et al.* (1994a) haben gezeigt, dass er vom pH-Wert abhängig ist:

$$\delta_{P/COD,1} = 2 \cdot (0.19 \cdot pH - 0.85) \quad [Mol_P Mol_{Ac}^{-1}] \quad Gl. 65$$

Die Energie, die durch die zusätzliche anaerobe Nutzung von Glykogen zur Verfügung steht, berechnet sich mit 2 ATP pro Mol umgesetztem Monomer^[56]. Dabei wird angenommen,

⁵⁶ Zugrunde gelegt wird die Annahme, dass die PAO unter anaeroben Bedingungen auch in der Lage sind Glycogen, unter Einhaltung der Redoxbilanz, zu Poly-(Hydroxyvalerat) und Energie (ATP) umzuwandeln. Siehe dazu auch Abbildung 34 (S. 45). Vernachlässigt wird dabei, dass $\delta_{Sub/Gly}$ -Werte kleiner als 6 ebenfalls eine pH-Abhängigkeit aufweisen müssten.

dass der Glykogenumsatz für die Einhaltung der Redoxbilanz (1 Mol Glykogen-Monomer für 6 Mol Acetat oder Propionat) bereits in Gl. 65 berücksichtigt ist.

$$\delta_{P/COD,2} = 2 \cdot \left(\frac{1}{\delta_{Sub/Gly}} - \frac{1}{6} \right) \quad \text{Gl. 66}$$

$\delta_{Sub/Gly}$ = Aufgenommene Menge Substrat pro abgebautem Monomer Glykogen
 [Mol_{Sub} Mol⁻¹_{Gly}]. Typischer Wert $\delta_{Sub/Gly} = 3 \div 6$

➡ Durch die zusätzliche Nutzung von Glykogen als Energiereserve vermindert sich die Phosphorrücklösung pro aufgenommenem Substrat. Für die Umrechnung auf [g_pg⁻¹_{CSB}] muss ausserdem noch der chemische Sauerstoffbedarf eines Mol Substrates ($i_{CSB/Sub}$) berücksichtigt werden:

$$\delta_{P/COD} = (\delta_{P/COD,1} - \delta_{P/COD,2}) \cdot \frac{31}{i_{CSB/Sub}} \quad \text{Gl. 67}$$

$$\delta_{P/COD} = \left(0.19 \cdot pH - \frac{1}{\delta_{Sub/Gly}} - 0.68 \right) \cdot \frac{2 \cdot 31}{i_{CSB/Sub}} \quad \text{Gl. 68}$$

$\delta_{P/COD}$ = Rückgelöster Phosphor pro aufgenommenem CSB [g_pg⁻¹_{CSB}]. Typischer Wert: 0.41 ($\delta_{Sub/Gly} = 6$, $i_{CSB/Sub} = 81.3$, pH = 7.3)

$i_{CSB/Sub}$ = Chemischer Sauerstoffbedarf eines Mol Substrates [g_{CSB} Mol⁻¹]. Typische Werte: Acetat → 64; Primärschlamm-Versäuerungsprodukte → 81.3.

10 X _{PHA} Speicherung		$q_{PHA} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{Ac} + K_{Ac}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{X_{PP}/X_{PAO} + K_{PP,1}} \cdot X_{PAO}$			
Parameter bei der Temperatur von		20 °C	10 °C	Einheiten	Bem
q _{PHA}	Max. PHA-Bildungsgeschwindigkeit	2.2	1.6	d ⁻¹	④
K _{Ac}	Sättigungskoeffizient S _{Ac}	4.00	4.00	g _{O2} m ⁻³	①
K _{PP,1}	Sättigungskoeffizient Polyphosphat für Phosphorrücklösung	0.01	0.01	g _p g ⁻³ _{CSB}	①

Tabelle 32: Reaktionsrate mit den entsprechenden kinetischen Konstanten für die Speicherung von X_{PHA}. Der Prozess ist nicht auf anaerobe Bedingungen beschränkt. ① = ASM No 2 (Gujer et al., 1995); ④ = Werte aus Parameterschätzung

➡ Für die maximale PHA-Bildungsgeschwindigkeit (q_{PHA}) wird vereinfacht angenommen, dass die molare Aufnahmegeschwindigkeit von Acetat und Propionat (Hauptprodukte der Fermentation) in etwa gleich gross ist (Udert und Moser-Engeler, 1996). Damit berechnet sich q_{PHA} mit:

$$q_{PHA} = q_{PHA,Ac} \cdot \frac{i_{CSB/Sub}}{64} \quad \text{Gl. 69}$$

$q_{PHA,Ac}$ = Maximale Aufnahmegeschwindigkeit von Acetat [d⁻¹].

Polyphosphatspeicherung

➡ Die Polyphosphatspeicherung wird als ein vom Wachstum und der Glykogenbildung unabhängiger Prozess formuliert (Tabelle 33). Der Energiebedarf für die Aufnahme von Phosphat und Speicherung als Polyphosphat ist dabei direkt durch die Respiration von PHA gedeckt. Deren Menge berechnet sich pro Gramm Phosphor mit:

$$v_{11, X_{PHA}} = - \frac{Y_{ATP, PP} \cdot Y_{O_2, ATP}}{31} \quad \text{Gl. 70}$$

$$Y_{O_2, ATP} = \frac{32}{2} \cdot Y_{P/O} \quad \text{Gl. 71}$$

$Y_{ATP, PP}$ = Energiebedarf pro Monomer Polyphosphat [$\text{Mol}_{ATP} \cdot \text{Mol}_{PP}^{-1}$]. Typischer Wert: 1.2 (Smolders *et al.*, 1994b)

$Y_{P/O}$ = ATP-Gewinn pro zwei Elektronen (NADH_2) in der oxidativen Phosphorylierung mit Sauerstoff [$\text{Mol}_{ATP} \cdot \text{Mol}_{\text{NADH}_2}^{-1}$]. Typischer Wert: 1.85 (Smolders *et al.*, 1994b)

Der anoxische Energiebedarf ist durch die kleinere Effizienz der oxidativen Phosphorylierung etwas höher:

$$v_{12, X_{PHA}} = - \frac{Y_{ATP, PP} \cdot Y_{O_2, ATP}}{31 \cdot \delta_{N/O}} \quad \text{Gl. 72}$$

$\delta_{N/O}$ = Abminderung des anoxischen Energiegewinnes im Vergleich mit Sauerstoff ($Y_{P/O}$). Typischer Wert: 0.65 [-] (Von Schulthess, 1994; Kuba *et al.*, 1996)

11 Aerobe X_{PP} Speicherung	$q_{PP} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{X_{PHA}/X_{PAO} + K_{PHA,3}} \cdot \frac{K_{PP,max} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{PP,max} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$			
12 Anoxische X_{PP} Speicherung	$q_{PP} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{X_{PHA}/X_{PAO} + K_{PHA,4}} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot \frac{K_{PP,max} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{PP,max} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$			
Parameter bei der Temperatur von	20 °C	10 °C	Einheiten	Bem
q_{PP}	Max. PP-Bildungsgeschwindigkeit	2.1	1.4 d ⁻¹	④
K_O	Sättigungskoeffizient Sauerstoff	0.20	0.20 g _{O2} ·m ⁻³	①
K_{NO}	Sättigungskoeffizient Nitrate	0.50	0.50 g _N ·m ⁻³	①
K_P	Sättigungskoeffizient Phosphor	0.2	0.2 g _P ·m ⁻³	①
$K_{PHA,3}$	Sättigungskoeffizient PHA für aerobe Polyphosphatspeicherung	0.09	0.09 g _{CSB} ·g ⁻³ _{CSB}	④
$K_{PHA,4}$	Sättigungskoeffizient PHA für anoxische Polyphosphatspeicherung	0.3	0.3 g _{CSB} ·g ⁻³ _{CSB}	④
K_{IPP}	Inhibierungskoeffizient für Polyphosphatspeicherung	0.014	0.014 g _P ·g ⁻³ _{CSB}	④
$K_{PP,max}$	Maximaler Polyphosphatgehalt	0.12	0.12 g _P ·g ⁻³ _{CSB}	⑤
η_{NO}	Anoxischer Reduktionskoeffizient	1.0	1.0 -	④

Tabelle 33: Reaktionsraten mit den entsprechenden kinetischen Konstanten für die aerobe und anoxische Polyphosphatspeicherung. ① = ASM No 2 (Gujer *et al.*, 1995); ④ = Werte aus Parameterschätzung; ⑤ = Aus Kapitel 'STATISCHES MODELL'

Wachstum der phosphorakkumulierenden Organismen (PAO)

Um unrealistische Phosphorlimitierungen zu verhindern, wird der Phosphorbedarf für das PAO-Wachstum durch Polyphosphat gedeckt (d. h. Limitierung des Wachstums durch Polyphosphat, siehe Tabelle 34).

13	Aerobes Wachstum	$\mu_{PAO} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{X_{PP}/X_{PAO} + K_{PP,2}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{X_{PHA}/X_{PAO} + K_{PHA,1}} \cdot X_{PAO}$			
14	Anoxisches Wachstum	$\mu_{PAO} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{X_{PP}/X_{PAO} + K_{PP,2}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{X_{PHA}/X_{PAO} + K_{PHA,2}} \cdot X_{PAO}$			
Parameter bei der Temperatur von		20 °C	10 °C	Einheiten	Bem
μ_{PAO}	Max. Wachstumsgeschwindigkeit	0.50	0.36	d ⁻¹	④
η_{NO}	Anoxischer Reduktionskoeffizient	1.0	1.0	-	④
K_O	Sättigungskoeffizient Sauerstoff	0.20	0.20	g _{O2} ·m ⁻³	①
K_{NO}	Sättigungskoeffizient Nitrat	0.50	0.50	g _N ·m ⁻³	①
K_{NH}	Sättigungskoeffizient Ammonium	0.05	0.05	g _N ·m ⁻³	①
$K_{PP,2}$	Sättigungskoeffizient Polyphosphat für Wachstum	0.001	0.001	g _P g ⁻¹ _{CSB}	⑤
$K_{PHA,1}$	Sättigungskoeffizient PHA für aerobes Wachstum	0.21	0.21	g _{CSB} g ⁻¹ _{CSB}	④
$K_{PHA,2}$	Sättigungskoeffizient PHA für anoxisches Wachstum	0.3	0.3	g _{CSB} g ⁻¹ _{CSB}	④

Tabelle 34: Reaktionsraten mit den entsprechenden kinetischen Konstanten für das aerobe und anoxische Wachstum der PAO. ① = ASM No 2 (Gujer et al., 1995); ④ = Werte aus Parameterschätzung; ⑤ = Keine Phosphorlimitierung, solange Polyphosphat vorhanden.

Der Substrat-Yield wird analog den Überlegungen im Kapitel 'BIOCHEMISCHES MODELL' (S. 49) berechnet. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der Energiebedarf für die Erneuerung des Polyphosphats bereits im Modell integriert ist (Prozesse 11 und 12, Speicherung von X_{pp}). Der Energiebedarf für den Unterhalt des Glykogenpools beträgt demnach noch (7 ATP pro Monomer Glykogen):

$$\frac{3 \cdot 6}{\delta_{Sub/Gly}} [ATP] \tag{Gl. 73}$$

$\delta_{Sub/Gly}$ = Aufgenommene Menge Substrat pro abgebautem Monomer Glykogen [Mol_{Sub}·Mol⁻¹_{Gly}]. Typischer Wert $\delta_{Sub/Gly} = 3 + 6$

Und damit berechnet sich der Substrat-Yield analog zu Gl. 14 (S. 49) mit:

$$Y_{PAO} = Y_{HET} \cdot \left(1 + \frac{7 \cdot 6}{\delta_{Sub/Gly} \cdot 2 \cdot Y_{P/O}} \cdot \frac{32}{6 \cdot i_{CSB/Sub}} \right)^{-1} \cdot \left[\frac{CSB_{Biomasse}}{CSB_{Substrate}} \right] \tag{Gl. 74}$$

$Y_{P/O}$ = ATP-Gewinn pro zwei Elektronen (NADH₂) in der oxidativen Phosphorylierung mit Sauerstoff [Mol_{ATP}·Mol⁻¹_{NADH2}]. Typischer Wert: 1.85 (Smolders et al., 1994b)

$i_{CSB/Sub}$ = Chemischer Sauerstoffbedarf eines Mol Substrates [$g_{CSB} \cdot Mol^{-1}$]. Typische Werte:
 Acetat → 64; Primärschlamm-Versäuerungsprodukte → 81.3.

••• Für das anoxische Wachstum wird ebenfalls, analog Gl. 64 (S. 93), eine kleinere Energieeffizienz angenommen:

$$Y_{PAO,NO} = \left(1 + \frac{1 - Y_{PAO}}{Y_{PAO}} \cdot \frac{1}{\delta_{N/O}} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 75}$$

$\delta_{N/O}$ = Abminderung der anoxischen Energiegewinnes im Vergleich mit Sauerstoff (Y_{PO}). Typischer Wert: 0.65 [-] (Von Schulthess, 1994; Kuba *et al.*, 1996)

Zerfall partikulärer Stoffe

••• Für den Zerfall der PAO und deren Speicherstoffe wird vereinfacht angenommen, dass alle mit der selben Geschwindigkeit ablaufen (Tabelle 35).

15	X_{PAO} -Zerfall	$b_{PAO} \cdot X_{PAO}$			
16	X_{PP} -Zerfall	$b_{PAO} \cdot X_{PP}$			
17	X_{PHA} -Zerfall	$b_{PAO} \cdot X_{PHA}$			
Parameter bei der Temperatur von					
		20 °C	10 °C	Einheiten	Bem
b_{PAO}	PAO-Zerfallsgeschwindigkeit	0.06	0.04	d ⁻¹	④

Tabelle 35: Reaktionsraten mit den entsprechenden kinetischen Konstanten für den Zerfall von PAO und deren Speicherstoffe Polyphosphat und Poly-(Hydroxyalkanoate). ④ = Werte aus Parameterschätzung.

Biologische induzierte (chemische) Fällung, X_{HDP} & X_{HAP}

••• Die biologisch induzierte Fällung wird direkt dem Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG' entnommen. Die Reaktionsraten und die entsprechenden kinetischen Größen sind in Tabelle 36 aufgeführt. Allerdings muss aus dem Summenparameter S_p die für die Ausfällung aktive Spezies (Hydrogenphosphat, HPO_4^{2-}) errechnet werden. Der dafür benutzte Faktor ϕ nimmt

18	Ausfällung von X_{HDP}	$k_{HDP,pre} \cdot \phi \cdot S_p \cdot f_2 \cdot S_{Ca} \cdot X_{TSS}$			
19	Rücklösung von X_{HDP}	$k_{HDP,sol} \cdot 10^{2 \cdot (14 - pH)} \cdot \frac{1}{f_2 \cdot S_{Ca}} \cdot \frac{X_{HDP} / X_{TSS}}{X_{HDP} / X_{TSS} + K_{HDP}} \cdot X_{TSS}$			
20	Ausfällung von X_{HAP}	$k_{HAP} \cdot \frac{X_{HDP} / X_{TSS}}{X_{HDP} / X_{TSS} + K_{HDP}} \cdot X_{TSS}$			
Parameter bei der Temperatur von					
		20 °C	10 °C	Einheiten	Bem
ϕ	Phosphate-Korrekturfaktor (pH = 7.3)	0.63	0.63	-	Gl. 76
$k_{HDP,pre}$	Geschw. der HDP-Ausfällung	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$g_P g_{Ca}^{-1} d^{-1}$	②
$k_{HDP,sol}$	Geschw. der HDP-Rücklösung	$20.5 \cdot 10^{-14}$	$1.5 \cdot 10^{-14}$	$g_{Ca} m^{-3} d^{-1}$	②
k_{HAP}	Max. Geschwindigkeit der HAP Umkristallisation	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$12.8 \cdot 10^{-3}$	d ⁻¹	②
K_{HDP}	Hyperbolischer Koeffizient	0.001	0.001	$g_P g_{TSS}^{-1}$	②

Tabelle 36: Reaktionsraten mit den entsprechenden kinetischen Konstanten für die biologisch induzierte Fällung. ; ② = Siehe Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG'

an, dass im pH-Bereich 4 bis 9 Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-}) und Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-) die Hauptspezies sind (Fehler < 2%; siehe auch Gl. 47, S. 73):

$$\varphi = \frac{f_1}{f_2} \cdot 10^{(\text{pH} - \text{p}K_s)} \cdot \left(1 + \frac{f_1}{f_2} 10^{(\text{pH} - \text{p}K_s)} \right)^{-1} \quad [4 < \text{pH} < 9] \quad \text{Gl. 76}$$

- $\text{p}K_s$ = Säurekonstante für die Reaktion $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+_{\text{aq}}$ (= 7.2, Temperatureinfluss wird vernachlässigt, Sillen and Martell, 1964)
- f_1, f_2 = Aktivitätskoeffizienten für Ionen mit der Ladung 1 oder 2 [-] (siehe dazu auch das Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG', Tabelle 12, S. 38). Typische Werte bei einer Ionenstärke von 0.01 sind: $f_1 = 0.90$; $f_2 = 0.66$.

PARAMETERSCHÄTZUNG

Parameter bei der Temperatur von		20 °C	St.Ab. %		Einheit.	
$K_{PP,1}$	Sättigungskoeffizient Polyphosphat für PHA Speicherung	0.01	-		$\text{g}_P \text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$	①
K_P	Sättigungskoeffizient Phosphor	0.2	-		$\text{g}_P \text{m}^{-3}$	①
$K_{PP,2}$	Sättigungskoeffizient Polyphosphat für Wachstum	0.001	-		$\text{g}_P \text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$	⑤
$K_{PP,\text{max}}$	Maximaler Polyphosphatgehalt	0.12	-		$\text{g}_P \text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$	⑤
η_{fe}	Anaerober Reduktionskoeffizient der Hydrolysegeschwindigkeit	0.29	0.019	6.6	-	①
q_{PHA}	Max. PHA-Bildungsgeschwindigkeit	2.2	0.027	1.2	d^{-1}	①
$\delta_{\text{Sub/Gly}}$	Anaerobes Verhältnis Substrat zu Glykogen	6.1	0.316	5.2	-	①
q_{PP}	Max. PP-Bildungsgeschwindigkeit	2.1	0.170	7.9	d^{-1}	②
$K_{\text{PHA},4}$	Sättigungskoeffizient PHA für anoxische Polyphosphatspeicherung	0.3	0.032	10.7	$\text{g}_{\text{CSB}} \text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$	②
K_{IPP}	Inhibierungskoeffizient für Polyphosphatspeicherung	0.014	0.002	14.3	$\text{g}_P \text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$	②
$K_{\text{PHA},2}$	Sättigungskoeffizient PHA für anoxisches Wachstum	= $K_{\text{PHA},4}$	-	-	$\text{g}_{\text{CSB}} \text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$	②
θ_{PAO}	Temperaturkoeffizient PAO	0.032	0.003	9.4	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	① ②
μ_{PAO}	Max. Wachstumsgeschwindigkeit	0.5	0.039	7.6	d^{-1}	③
η_{NO}	Anoxischer Reduktionskoeffizient	1.0	0.096	9.6	-	③ ②
b_{PAO}	PAO-Zerfallsgeschwindigkeit	0.06	0.005	7.8	d^{-1}	④
$K_{\text{PHA},1}$	Sättigungskoeffizient PHA für aerobes Wachstum	0.21	0.057	27.4	$\text{g}_{\text{CSB}} \text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$	④
$K_{\text{PHA},3}$	Sättigungskoeffizient PHA für aerobe Polyphosphatspeicherung	0.09	0.026	29.5	$\text{g}_{\text{CSB}} \text{g}^{-1}_{\text{CSB}}$	④

Tabelle 37: Zusammenstellung der Resultate aus der Parameterschätzung. Angegeben ist der Wert für 20°C und die Standardabweichung (absolut und relativ). Legende: ① = Aus ASM No 2; ① = Schätzung aus anaeroben Phosphatkonzentrationen; ② = Schätzung aus aeroben und anoxischen Phosphatkonzentrationen, ③ = Schätzung aus anoxischen und aeroben Respirationsdaten; ④ = Schätzungen aus steady-state Berechnungen; ⑤ = Festgelegt.

Übersicht

■ In Tabelle 37 sind die kinetischen Parameter der biologischen Phosphorelimination zusammengestellt. Ihre Schätzungen basieren hauptsächlich auf einer Reihe von Batchversuchen, deren Messwerte folgendermassen verwendet wurden:

- Mit den anaeroben Phosphorkonzentrationen sind die kinetischen Grössen der PHA-Speicherung (Prozess 10) und der anaeroben Hydrolyse (Prozess 3) ermittelt worden.
- Das aerobe und anoxische Verhalten der Phosphorkonzentration diente der Anpassung der Polyphosphatspeicherung (Prozesse 11 und 12).
- Die Respiurationsdaten (Sauerstoff-, respektive Nitratverbrauch) sind in die Abschätzung des Wachstums und des anoxischen Reduktionskoeffizienten (Prozesse 13 und 14) geflossen.

Ausserdem wurden die Zerfallsgeschwindigkeit der PAO (b_{PAO}) und zwei Sättigungsbeiwerte für PHA (K_{PHA1} und K_{PHA3}) mit den durchschnittlichen Ablaufwerten der Pilotanlage abgeschätzt.

Temperaturkorrektur, Methode

■ Alle nötigen Temperaturkorrekturen wurden mit folgender Formel gemacht:

$$X_{T1} = X_{T2} \cdot e^{\theta \cdot (T1 - T2)} \quad \text{Gl. 77}$$

X_{T1}, X_{T2} = Parameter bei der Temperatur T1 oder T2
 θ = Temperaturkoeffizient. Typischer Wert: 0.032 [°C⁻¹] (siehe Tabelle 37)

■ Das Simulationsprogramm AQUASIM (Bezugsquelle: Fussnote [11], S. 14) stellte die für die Parameterschätzung benötigten Methoden zur Verfügung. Als Kriterium wird dabei das Minimum der Fehlerquadrate verwendet⁵⁷.

Batchversuche

■ Die Schätzung der meisten Parameter basieren auf Batchversuchen mit Schlamm aus der Pilotanlage. Die Versuchsbedingungen weisen eine breite Variabilität auf: zeitlich sind sie über ein Jahr verteilt, die Temperatur bewegt sich zwischen 10.5 und 20 °C, als Substrate dienen Acetat und Abwasser und als Elektronenakzeptoren

Datum	Temp	Ac/ Abw	Elek		P	Resp	Bezeich.
			O ₂	NO ₃			
1.12.94	14.0	Ac	✓	✓			13C_2
14.8.95	18.1	Ac	✓	✓	●		13C_3a
21.8.95	18.0	Ac	✓	✓	●		13C_4a
21.8.95	18.0	Ac	✓	✓	●		13C_4b
3.8.95	17.3	Ac	✓		●		Bach_1
4.12.95	13.5	W	✓		●		Gly_1a
4.12.95	13.5	W	✓		●		Gly_1b
4.12.95	13.5	Ac	✓		●		Gly_2a
4.12.95	13.5	Ac	✓		●		Gly_2b
7.12.95	10.5	W	✓		●		Gly_3
7.12.95	10.5	Ac	✓		●		Gly_4
17.11.94	20.0	Ac	✓		●		Eu_8
21.11.94	20.0	Ac	✓		●		Eu_9
7.2.95	20.0	W		✓	●	●	Eu_11a
7.2.95	20.0	W	✓		●		Eu_11b
8.2.95	12.0	W		✓	●	●	Eu_12a
8.2.95	12.0	W	✓		●	●	Eu_12b
9.2.95	12.0	Ac		✓	●	●	Eu_13a
9.2.95	12.0	Ac	✓		●	●	Eu_13b

Tabelle 38: Übersicht der für die Parameterschätzung verwendeten Batchversuche. Legende: Temp. = Temperatur in [°C]; Ac = Acetat; W = Abwasser; Elek = Eingesetzte Elektronenakzeptoren; P = Fit an die Phosphatwerte; Resp. = Fit an die Respiurationswerte.

⁵⁷ Summe aller quadrierten Differenzen von Simulations- und Messwert (Least-square method).

fungieren Sauerstoff und Nitrat. In Tabelle 38 sind die für die Parameterschätzung verwendeten Versuche zusammengestellt.

- Die Startkonzentration der PAO ergibt sich aus dem gemessenen Phosphorgehalt des Schlammes und der Annahme, dass die Polyphosphatspeicher gefüllt sind^[58].
- Um Stickstofflimitierungen durch kleine Ammoniumkonzentrationen in den simulierten Batchversuchen zu verhindern, wurde für die Parameterschätzung auch Nitrat für das Wachstum der Organismen (X_{HET} und X_{PAO}) verfügbar gemacht (Wentzel *et al.*, 1989a). Dies bedurfte zweier kleiner Änderungen in der Kinetik und der Stöchiometrie:

	N-Limitierung:	N-Verbrauch
Original	$\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}}$	$v_{NH} = -i_{N,bio}$
Änderung	$\frac{S_{NO} + S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH} + S_{NO}}$	$v_{NH} = -\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot i_{N,bio}; v_{NO} = -\left(1 - \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}}\right) \cdot i_{N,bio}$

Pilotanlage

- Die Schätzungen der Zerfallsgeschwindigkeit der PAO (b_{PAO}) und zweier Sättigungskonstanten für PHA (K_{PHA1} und K_{PHA3}) basieren auf der Simulation der Pilotanlage im UCT-Verfahren (Periode 2). Aufgrund der verfügbaren Rechenkapazität, weist die berechnete Anlage vereinfacht 8 Becken (2 anaerobe, 2 anoxische, 2 aerobe, 1 Nachklärung und 1 Schlammbett) auf. Als Eingabezulufluss dient ein durchschnittlicher Wochengang (Abbildung 64; Details in Anhang 5, S. 140). Alle Werte stammen aus den Messungen der Überwachungsperioden 2 und 3. Die Aufschlüsselung der gemessenen Summenparameter auf die einzelnen Zuluflussparameter ist in Tabelle 39 aufgelistet.

Stoff	Bemerkung	Wert	Einh.
$C_{CSB,0}$	Totaler CSB	310	$g_{CSB} m^{-3}$
$C_{N,0}$	Totaler Stickstoff	28	$g_N m^{-3}$
$C_{P,0}$	Totaler Phosphor	8.2	$g_P m^{-3}$
$S_{F,0}$	fermentierbares Sub.	10	$g_{CSB} m^{-3}$
$S_{Ac,0}$	kurzkettige Fetts.	20	$g_{CSB} m^{-3}$
$S_{NH,0}$	Ammonium	13.1	$g_N m^{-3}$
$S_{NO,0}$	Nitrat	0.5	$g_N m^{-3}$
$S_{P,0}$	Phosphat	5.0	$g_P m^{-3}$
$S_{Ca,0}$	Calcium	57	$g_{Ca} m^{-3}$
$X_{I,0}$	Inertes Substrat	25	$g_{CSB} m^{-3}$
$X_{S,0}$	abbaubares Substrat	205	$g_{CSB} m^{-3}$
$X_{HET,0}$	Het. Biomasse	30	$g_{CSB} m^{-3}$
S_{Ic}	CSB-Ablauf	20	$g_{CSB} m^{-3}$

Tabelle 39: Durchschnittliche Zuluflusswerte für die Simulation der Pilotanlage. Alle nicht aufgeführten Zuluflussparameter sind null.

Nicht identifizierte Parameter

- Eine Reihe von Parametern konnten mit dem bestehenden Datensatz nicht bestimmt werden. Dazu gehören die Sättigungsbeiwerte für Sauerstoff (K_{O_2}), Nitrat (K_{NO_2}) und Stickstoff (K_{NH_4}) der PAO. Für das Modell wurden die Größen für die heterotrophen Organismen übernommen. Diese Approximation ist für die meisten Simulationsfälle genügend.

⁵⁸ Durch die Zudosierung von Phosphat in den Zulufluss der Pilotanlage wurde eine Limitierung der Polyphosphatspeicherung durch gelösten Phosphor weitgehend vermieden. Damit berechnet sich die $X_{PAO,0}$ -Startkonzentration mit: $X_{PAO,0} = (P_{tot} - i_{P,bio} - 0.006) / K_{PP,max} \cdot X_{tot}$ (wobei: P_{tot} = Totaler Phosphorgehalt des Schlammes [$g_P g_{CSB}^{-1}$], X_{tot} = Schlammkonzentration des Versuches und 0.006 ist der geschätzte Anteil an gefälltem Phosphor)

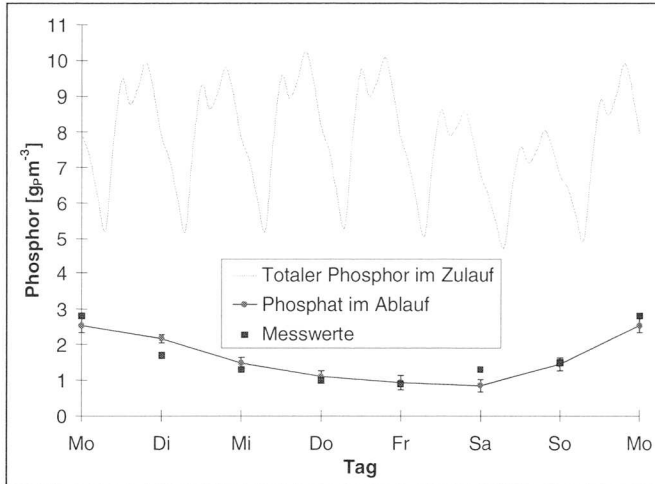


Abbildung 64:

Durchschnittlicher Wochen- gang der Phosphatkonzentration im Zulauf der Pilotanlage (Periode 2+3 mit Dosierung von $4 \text{ g}_P\text{m}^{-3}$). Die Ablaufdaten stellen Tagesmittelwerte dar (Linie dient lediglich der Visualisierung). Die Balken um die Simulationswerte sind die Standardabweichung der simulierten Phosphorkonzentrationen.

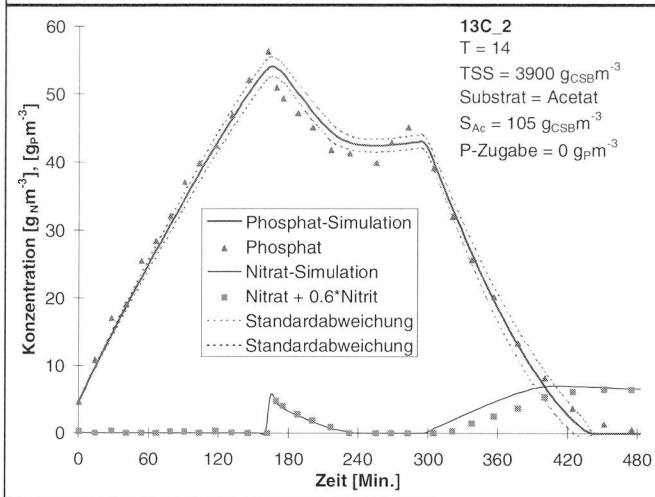


Abbildung 65:

Batchversuch 13C_2 wurde nicht für die Parameterschätzung verwendet. Die anaerobe Phase wurde durch Zugabe von Nitrat beendet, zur Zeit $t=300 \text{ Min.}$ wurde Luft eingeblasen.

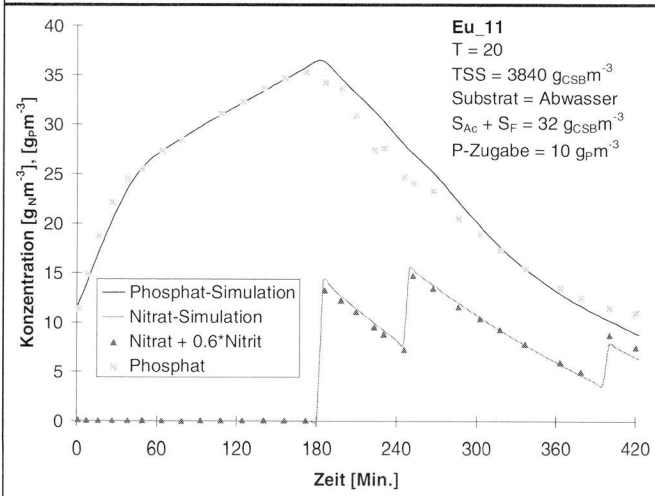


Abbildung 66:

Batchversuch mit Abwasser als Substrat und Nitrat (es wurde 3 Mal Natriumnitrat zugegeben) als Elektronenakzeptor. Die Nitritkonzentration wurde gemäss der Reduktionsstufe auf Nitrat umgerechnet.

• Ebenfalls nicht geschätzt werden konnten die meisten Sättigungskonstanten für Polyphosphat (K_{PP1} , K_{PP2} , $K_{PP,max}$ und K_p). Dies hängt primär mit der unbestimmbaren PAO-Menge im System zusammen. Für die Versuche wurde diese mit dem gemessenen totalen Phosphorgehalt gekoppelt (für die Startkonzentration X_{PAO}). Damit können auch die entsprechenden Sättigungsbeiwerte nicht mehr unabhängig ermittelt werden.

RESULTATE UND DISKUSSION

Simulation der Batchversuche

• Die in Abbildung 65 dargestellten Resultate (Batchversuch 13C_2) wurden nicht für die Parameterschätzung verwendet und dienen als Kontrolle. Das Beispiel zeigt, dass das Modell relativ gut in der Lage ist, einen Batchversuch nachzuvollziehen. Allerdings ist aus Tabelle 37 ersichtlich, dass vor allem die Parameter für die Phosphoraufnahme mit relativ grossen Fehlern behaftet sind. Das selbe zeigt sich auch in der Standardabweichung der Phosphorsimulation (Abbildung 65; die gestrichelten Linien). Während die anaerobe Phosphorrücklösung eine Standardabweichung von weniger als $1.5 \text{ g}_P \cdot \text{m}^{-3}$ ($< 3\%$) aufweist, steigt diese, vor allem gegen Ende des Versuches, maximal auf $2.2 \text{ g}_P \cdot \text{m}^{-3}$ ($\approx 20 - 50\%$) an. Dies ist hauptsächlich auf die vielen korrelierten Sättigungskonstanten (K_{IPP} , $K_{PP,max}$, $K_{P,PAO}$, K_{PHA}) zurückzuführen, die in diesem Bereich auf die Form der Kurve Einfluss nehmen (starke Korrelationen machen die Parameterschätzung ungenau).

• Abbildung 66 zeigt einen Batchversuch mit anoxischer Phosphoraufnahme (Eu_11), die auch vom Modell beschrieben wird. Die kleinere Aufnahmerate wird durch den grossen Sättigungsbeiwert für PHA ($K_{PHA,4} = 0.3 \text{ g}_{CSB} \cdot \text{g}_{CSB}^{-1}$) erzielt. Der anoxische Reduktionskoeffizient hat aus diesem Grund seine Bedeutung verloren ($\eta_{NO} = 1$).

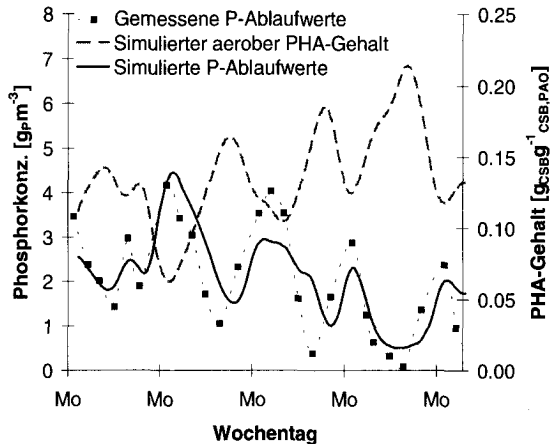


Abbildung 67: Simulierte und gemessene Phosphatkonzentrationen im Ablauf während der Überwachungsperiode 2 (UCT-Verfahren; Herbst 94). Ebenfalls aufgetragen ist der PHA-Gehalt der PAO im letzten aeroben Becken.

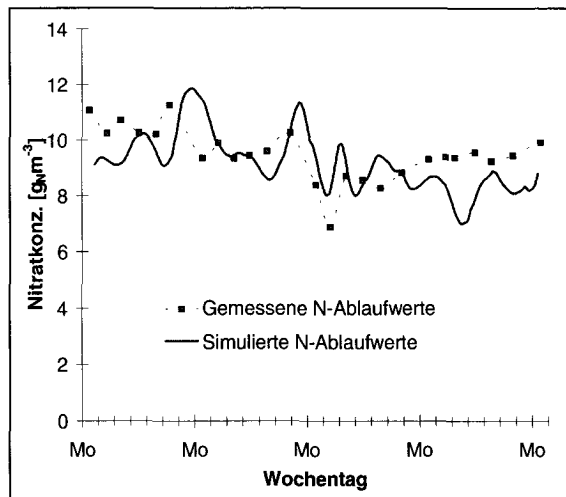


Abbildung 68: Simulierte und gemessene Nitratkonzentrationen im Ablauf der Pilotanlage (UCT-Verfahren, Periode 2).

Simulation der Pilotanlage

••• Zur Kontrolle des Parametersatzes wurde das UCT-Verfahrensschema mit den Zulaufdaten der Überwachungsperiode 2 simuliert. Den gemessenen Tagesmittelwerten wurden zu diesem Zweck ein durchschnittlicher Tagesgang (siehe dazu Abbildung 64 und Anhang 5, S. 140) überlagert. Die berechneten Ablaufwerte sind in Abbildung 67 und Abbildung 68 zu sehen.

••• Die simulierten Nitratwerte sind, verglichen mit den Messwerten, erstaunlicherweise grösseren Schwankungen unterlegen. Da die anoxische Phase, sowohl in der Pilotanlage als auch während der Simulation stets nitratlimitiert ist (resp. war) müssen die Variationen auf die Zulaufdaten zurückgeführt werden.

••• Die simulierte Reaktion der Phosphatkonzentrationen auf die Veränderungen im Zulauf sind im Betrag etwas gedämpfter aber qualitativ richtig.

Biologisch Induzierte Fällung

••• Der simulierte Gehalt an gefällten Phosphormineralien im Schlamm der Pilotanlage ist bei 18.3 °C $0.005 \text{ g}_P \text{ g}^{-1}_{\text{CSB,TSS}}$ und bei 11 °C $0.009 \text{ g}_P \text{ g}^{-1}_{\text{CSB,TSS}}$. Dies entspricht den in der Psenner-Fraktionierung gemessenen Werten⁵⁹. Da die kinetischen Daten für die Bildung von Calciumphosphat (abgesehen vom Schlamm als Hintergrundmatrix) absolut unabhängig von der Pilotanlage gewonnen wurde, kann der Ansatz als quantitativ richtig angenommen werden.

••• Die Bedingungen, welche zu einer Ausfällung von Calciumphosphaten führen, werden im Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG' (S. 39ff.) diskutiert. Für Verhältnisse wie sie in der Pilotanlage herrschten (Calciumkonzentrationen um $60 \text{ g}_{\text{Ca}} \text{ m}^{-3}$; $\text{pH} \approx 7.3$) gilt die Faustregel, dass je besser die erhöhte biologische Phosphorelimination ausgeprägt ist (d. h. je höher die anaeroben Phosphorkonzentrationen sind), desto grösser ist auch die Menge an Fällprodukten. Unter den herrschenden Umständen sind die beiden Prozesse zur Phosphorentfernung direkt miteinander gekoppelt.

••• Eine doppelten Einfluss auf die Fällung hat der pH-Wert. Einerseits vergrössert ein hoher pH die Wahrscheinlichkeit einer Ausfällung, andererseits wird durch einen höheren pH-Wert auch die Phosphorrücklösung intensiviert (durch den höheren Energiebedarf für die Acetataufnahme, siehe Gl. 65, S. 94), was ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Ausfällung hat.

Glykogen

••• Wie bereits erwähnt wurde Glykogen, trotz der nachgewiesenen Beteiligung am Metabolismus, nicht in das Modell aufgenommen. Um dessen Verhalten bezüglich der erhöhten Phosphorelimination beschreiben zu können, sind mindestens vier Prozesse (PHA-Speichern mit Glykogen als Energiequelle, aerobe + anoxische Glykogenproduktion aus PHA und Zerfall) nötig. In Tabelle 40 sind einige gemessenen Glykogenanteile zu Beginn und am Ende der anaeroben Phase der Batchversuche aufgelistet. Aus diesen Daten sind keine kohlenhydratbedingte Li-

Versuch	Glycogen Start	$\text{g}_{\text{CSB}} \text{ g}^{-1}_{\text{CSB,TSS}}$ Ende
Gly_1a	0.0386	0.0345
Gly_1b	0.0394	0.0349
Gly_2a	0.0392	0.0348
Gly_2b	0.0410	0.0342
Gly_3	0.0463	0.0417
Gly_4	0.0444	0.0399
Bach_1	0.0422	0.0320
13C_3a	0.0405	0.0349
13C_3b	0.0480	0.0347
13C_4a	0.0465	0.0385
13C_4b	0.0504	0.0386

Tabelle 40: Gemessene Glykogenanteile im Schlamm zu Beginn und am Ende der anaeroben Phase der Batchversuche (siehe auch Tabelle 38, S. 100 und Abbildung 39, S. 101).

⁵⁹ Tabelle 8 im Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG' (S. 31): 0.0063 bis $0.0094 \text{ g}_P \text{ g}^{-1}_{\text{CSB,TSS}}$

mitierungen festzustellen^[60]. Da die zusätzlichen Prozesse für die Beschreibung des Glykogens keine nachweisbaren Phänomene beschreiben, findet dieser Speicherstoff keine explizite Berücksichtigung im Modell.

•••• Allerdings beachten die stöchiometrischen Koeffizienten für die anaerobe Phosphorrücklösung und für den Substrat-Yield mit $\delta_{\text{Sub/Gly}}$ den Einfluss von Glykogen. Erstaunlich ist aber die Tatsache, dass die anaerobe Phosphorrücklösung am besten mit einem $\delta_{\text{Sub/Gly}}$ -Wert von 6^[61] nachvollzogen werden kann. Im Gegensatz dazu stehen die gemessenen anaeroben Glykogenumsätze im Kapitel 'BIOCHEMISCHES MODELL' (Tabelle 17, S. 56), die deutlich tiefere $\delta_{\text{Sub/Gly}}$ -Werte ausweisen. Mögliche Erklärungen für diese Inkonsistenz sind:

- Die Kohlenhydratmessungen wurden vor allem in Versuchen mit hoher Acetatdosierung gemacht. Es ist durchaus denkbar, dass Glykogen erst bei Polyphosphatlimitierung zum Zuge kommt. Im Gegensatz dazu ist ein guter Teil der für die Parameterschätzung verwendeten Phosphorrücklösungen deutlich nicht polyphosphatlimitiert.
- Die Hydrolyse und Fermentation liefert ein deutlich anderes Substratspektrum, als angenommen (64% Acetat, 36% Propionat).

•••• Eng damit verknüpft ist auch die ermittelte maximale Hydrolysegeschwindigkeit unter anaeroben Bedingungen ($k_H \cdot \eta_{fe}$). Da η_{fe} mit Hilfe der Phosphorrücklösung bestimmt wird, bedeutet ein grösseres $\delta_{\text{Sub/Gly}}$ eine Verkleinerung von η_{fe} . Diese anaerobe Abminderung gegenüber der anoxischen und aeroben Hydrolyse braucht in Realität jedoch nicht der Fall zu sein.

Denitrifizierende PAO

•••• Ebenfalls nicht separat modelliert wird eine denitrifizierende PAO-Fraktion. Ausser der Tatsache, dass gewisse PAO Nitrat als Elektronenakzeptor nutzen können, stehen keine weiteren Informationen zur Verfügung. Das vorliegende Modell beachtet die Möglichkeit verschiedener Organismenpopulationen mittels eines hohen anoxischen Sättigungsbeiwertes für PHA ($K_{\text{PHA},4}$).

•••• Dieser Einsatz von verschiedenen anoxischen Sättigungskonstanten für PHA hat einen unrealistisch hohen η_{NO} -Faktor zur Folge. Dieser mathematische Artefakt ist ein Hinweis auf die in dieser Hinsicht ungenügende Modellformulierung.

•••• Mit der Verwendung eines gemeinsamen anoxischen Reduktionskoeffizienten für die Polyphosphatspeicherung und das Wachstum wird vereinfacht angenommen, dass, unabhängig vom Elektronenakzeptor, der 'PHA-Fluss in die beiden Prozesse' proportional gleich gross ist. Diese Voraussetzung muss nicht mit den realen Begebenheiten übereinstimmen und kann mit den vorliegenden Daten weder bestätigt noch widerlegt werden.

•••• Trotz dieser mechanistischen Mängel des Modells ist es, wie in Abbildung 66 (S. 102) und Anhang 5 (S. 142ff) ersichtlich, in der Lage die anoxischen Batchexperimente zu beschreiben. Weitere Untersuchungen werden ergeben, ob ein komplexerer Ansatz mit einer separaten denitrifizierenden, phosphorakkumulierenden Biomasse für die Beschreibung der Beobachtung nötig ist.

⁶⁰ Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch nicht phosphorakkumulierende Organismen Glycogen beinhalten. Aus diesem Grund kann eine Limitierung der PAO durch Glycogen auftreten, ohne dass dies durch die Messung festgestellt werden kann.

⁶¹ 6 Mol Substrataufnahme pro Mol Glykogenverbrauch, was genau dem maximalen Wert für den Ausgleich der Elektronenbilanz entspricht.

‘Wochenendeffekt’

— Verschiedene Untersuchungen mit kommunalen Kläranlagen machten auf schwankende Phosphor-Eliminationsleistungen aufmerksam. Zumeist konnten diese während und nach deutlichen mittelfristigen Verminderungen der Zulaufkraft (z. B. Wochenende oder Regenperiode) festgestellt werden („Monday-peaks“: Pitmann *et al.*, 1983; Meganck *et al.*, 1985; Wolf und Telgmann, 1991; Teichfischer, 1994).

— Diese Abflussspitzen in den Phosphorkonzentrationen konnten auch in der Pilotanlage gemessen werden. Abbildung 67 (S. 103; siehe dazu auch Abbildung 11, S. 19) zeigt deutliche wöchentliche Schwankungen mit einer Spitze nach dem Wochenende und dem Minimum kurz davor. Das Modell ‘erklärt’ diese verminderte Phosphor-Aufnahmekapazität des Schlammes mit einem Absinken des aeroben PHA-Spiegels in den PAO während den Perioden mit geringen Frachten im Zulauf. In den anderen Zeiten steigt der PHA-Gehalt wieder an und damit verbessert sich auch die Phosphoraufnahme. Graphisch verdeutlicht wird das mit den gegenläufigen Kurvenverläufe der Phosphorablaufkonzentration und des PHA-Gehaltes der PAO in Abbildung 67 (S. 103). Diese Modellprognose deckt sich mit den Aussagen und Messungen von Temnink *et al.* (1996).

Fazit

— Das vorliegende Modell ist gut in der Lage das Verhalten der gelösten Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen zu beschreiben. Dies bestätigen die guten Beschreibungen der gemachten Batchversuche und der Vergleich der Messwerte mit der dynamischen Simulation der Pilotanlage. Durch die konsequente Verwendung der im ‘Activated Sludge Model No 2’ verwendeten Grundstruktur, ist ein einfacher Vergleich der Parameter und Prozesse im internationalen Umfeld gewährleistet.

Offene Fragen

— Eine ganze Reihe von beobachtete oder möglichen Phänomenen werden nicht im Modell beschrieben und sind auch nicht ohne weitere Untersuchungen zu integrieren:

- Anteil und Eigenschaften der denitrifizierenden PAO.
- Die anoxische Polyphosphatspeicherung ist von einer relativ hohen Nitritproduktion begleitet (siehe Abbildung 69). Dies deutet darauf hin, dass lediglich ein Teil der PAO Nitrit als Elektronenakzeptor nutzen können (Kern-Jespersen and Henze, 1993; Barker and Dold, 1996). Sollte dies der Fall sein, müsste dies im Modell berücksichtigt werden.
- Glykogen als weiterer Modellparameter. Wenn sich herausstellt, dass die erhöhte biologische Phosphorelimination durch glykogenlimitierte Situationen beeinträchtigt

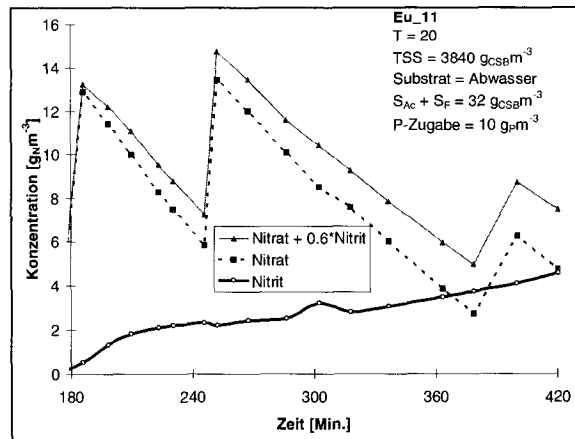


Abbildung 69: Nitritproduktion während der anoxischen Phosphoraufnahme in Versuch Eu 11 (siehe auch Abbildung 66). Die oberste Linie entspricht der für die Simulation verwendeten Nitratkonzentration, die auch die Nitritkonzentration gemäss der Redoxstufe berücksichtigt. (Die Linien dienen lediglich der Verdeutlichung des Konzentrationsverlaufes und sind keine Simulationsergebnisse).

tigt werden kann müssen auch Kohlenhydrate im Modell berücksichtigt werden. Ebenfalls untersucht werden sollte die Regulation des PHA-Verbrauches für die Glykogenbildung, Phosphoraufnahme und Wachstum. Es ist durchaus denkbar, dass der Energiebedarf für die Glykogenproduktion unter gewissen Umständen in direkter Konkurrenz zur Polyphosphatspeicherung steht.

- Anaerobe Hydrolyse und Fermentation. Wenig präzises ist über diese beiden wichtigen Prozesse der erhöhten Phosphorelimination bekannt.
- Speicherstoffe in nicht phosphorakkumulierenden Organismen. Es ist anzunehmen, dass neben den PAO auch andere Bakterien im Belebtschlamm in der Lage sind Speicherstoffe zu bilden. Abzuklären ist in diesem Zusammenhang vor allem eine mögliche Substratkonkurrenz während der anaeroben Phase oder die anoxische Nutzung von Speicherstoffen.

FIN ON LIN

Schlussbemerkungen
Übersicht

EINLEITUNG

Vorgehen

■ Gezielte Versuche mit Belebtschlamm aus einer mit Abwasser betriebenen Pilotanlage lieferten Prozesseinsichten in die erhöhte biologische Phosphorelimination in Kläranlagen. Um den Einfluss der schwankenden Schlammeigenschaften auszugleichen, wurden mechanistische Simulationsmodelle und Datensätze aus verschiedenen Betriebsperioden verwendet.

■ Parallel dazu lieferte eine Pilotanlage, die im halbtechnischen Massstab erstellt und mit Abwasser der Stadt Zürich (CH) betrieben wurde, realistische Informationen über die Leistungsfähigkeit der erhöhten biologischen Phosphorelimination. Einerseits können aus diesen Daten direkte Schlussfolgerungen für die praktische Anwendung gezogen werden, andererseits ist eine quantitative Überprüfung der aus den Laborversuchen gewonnenen Modelle möglich.

Verfahrenstechnische Integration

■ Verfahrenstechnisch konzentriert sich diese Arbeit auf schwachbelastete Belebtschlammanlagen mit vorwiegend kommunalem Abwasser. Nicht untersucht wurden hochbelastete, nicht nitrifizierende Anlagen mit kurzen Schlammverweilzeiten.

ALLGEMEINE SCHLUSSFOLGERUNGEN

Scale-up

■ Der erfolgreiche Betrieb der Pilotanlage hat gezeigt, dass die erhöhte biologische Phosphorelimination auch mit relativ verdünntem Abwasser ganzjährig in einer Anlage etabliert werden kann. Damit kann für Bedingungen, wie sie typischerweise im schweizerischen Mittelland auftreten, davon ausgegangen werden, dass ein signifikanter Anteil der Phosphorfracht im Zulauf durch biologische Prozesse eliminiert werden kann. Da die Schwankungen der CSB-Zulaufkonzentrationen einen Einfluss auf die P-Eliminationsleistung hat, kann für die Einhaltung eines Phosphor-Ablaufgrenzwertes nicht auf eine ergänzende Fällung verzichtet werden.

Biochemische Prozesse

■ Mit dem Einsatz von Festkörper-NMR können im 'schmutzigen' Belebtschlamm gezielt intrazelluläre Speicherprodukte und dessen Umformungen verfolgt werden. Einerseits gelang es damit eine der aktuellen biochemischen Hypothesen zu bestätigen, dass Glykogen für die anaeroben Substratspeicherung als Elektronenakzeptor dient. Andererseits konnte gezeigt werden, dass

- der ENTNER-DOUDOROFF Abbauweg für Glykogen vorherrscht
- unter aeroben Bedingungen zumindest ein Teil der vorher gebildeten Speicherprodukte wieder in Glykogen umgewandelt wird
- Nitrat qualitativ die gleiche Funktion wie Sauerstoff übernimmt.

■ Die biochemischen Überlegungen zu den aeroben respektive anoxischen Prozessen ergeben unter anderem, dass der zusätzliche Energiebedarf für den Unterhalt eines Glykogenpools sich in einem verminderten Substrat-Ausnutzungskoeffizient niederschlagen muss.

Chemische Prozesse

- Die Untersuchung der für die erhöhte Phosphorelimination verantwortlichen Prozesse zeigte, dass für die unerwartet hohe Phosphoreliminationsleistung der Pilotanlage nicht nur die Polyphosphatbildung durch Mikroorganismen, sondern substantiell auch eine chemische P-Fixierung verantwortlich ist.
- Versuche mit biologisch desaktiviertem Belebtschlamm ergaben, dass die Bildung der thermodynamisch stabilsten Phosphorverbindung (Hydroxyapatit) über ein Zwischenprodukt katalysiert wird. Bezüglich der Struktur dieser Verbindung sind nur Hinweise vorhanden. Hingegen zeigt das ermittelte Löslichkeitsprodukt deutlich, dass unter neutralen pH-Bedingungen die Ausfällung erst bei hohen Phosphorkonzentration auftreten kann. Da dies üblicherweise nur während einer anaeroben Phosphorrücklösung der Fall ist, ist die anorganische Phosphorfixierung von der erhöhten biologischen Phosphorelimination abhängig. Der in der Literatur verwendete Begriff der 'biologisch induzierten Fällung' ist damit gerechtfertigt.
- Aus den Versuchen liessen sich aufgrund der Abhängigkeit der Calcium- und Phosphatkonzentrationen vom pH auch kinetische Informationen gewinnen. Da betragsmässig im Belebtschlamm der Pilotanlage die biologisch induzierte Fällung etwa die Grössenordnung der Polyphosphatbildung erreicht, flossen diese Erkenntnisse in die Modellierung ein.

Modellierung

- Die Erfahrungen aus der Pilotanlage und die Resultate aus zahlreichen Batchversuchen wurden in einem statischen und einem dynamischen Modell zusammengefasst. Dabei wurde darauf geachtet, dass nur diejenigen Prozesse berücksichtigt sind, die auch aufgrund der Daten quantifizierbar waren. Auf diese Weise hat die biologisch induzierte Fällung und die anoxische Aktivität der phosphorakkumulierenden Organismen Eingang in das Modell gefunden. Nicht integriert sind Glykogen als Speicherstoff und eine spezielle 'anoxische phosphorakkumulierende' Belebtschlammfraktion.
- Beide Modelle sind in der Lage die ermittelten Datensätze zu reproduzieren. Im Rahmen dieser Arbeit konnte allerdings die Übertragbarkeit auf andere Systeme und damit die Abschätzung der Modellgrenzen nicht erarbeitet werden. Lediglich das statische Modell hat durch die zusätzliche Berücksichtigung von Literaturdaten bei der Parameterschätzung eine etwas breiter abgestützte Basis erhalten.
- Es ist zu erwarten, dass das 'Activated Sludge Model No. 2' (ASM No. 2, ein von der International Association on Water Quality entwickeltes dynamisches Modell) eine weite internationale Verbreitung finden wird. Da das in dieser Arbeit vorgestellte dynamische Modell die selbe Grundstruktur verwendet, kann es relativ einfach von den interessierten Fachkreisen gelesen werden. Die hinter den Parametern verborgenen Datensätze stehen so in einer relativ kompakten und verständlichen Art der Weiterentwicklung eines breit abgestützten dynamischen Modells für die erhöhte biologische Phosphorelimination zur Verfügung.
- Die dynamische Modellierung hat im Bereich der erhöhten biologischen Phosphorelimination eine gefährliche Grenze erreicht. Die grosse Anzahl an korrelierten Prozessen und Parametern machen die Modelle in ihrer Handhabung anspruchsvoll. Die Schwierigkeiten einer Parametereichung sind überproportional zur Modellkomplexität gestiegen, so dass sie nur noch von Experten mit Simulationserfahrung und fundierten Kenntnissen der Prozesse durchgeführt werden kann.
- Nichts desto trotz bleibt die Tatsache, dass die erhöhte biologische Phosphorelimination ein komplexes und schwierig zu erfassendes Phänomen ist. Insbesondere die für die Tätigkeit

der Ingenieure und Kläranlagenbetreiber wichtigen quantitativen Aspekte scheinen sich nur unter grossen Schwierigkeiten verallgemeinern zu lassen. Unter diesem Gesichtspunkt gesehen bleibt das erstellen von dynamischen Modellen die einzige Möglichkeit um qualitative und quantitative Untersuchungsergebnisse in einer kompakten und verständlichen Form weiterzugeben.

OFFENE FRAGEN

- Auch wenn die wichtigsten Schritte in Richtung vertieftes Verständnis der erhöhten biologischen Phosphorelimination durch die intensive internationale Forschungstätigkeit gemacht sind, fehlen doch noch einige wichtige Erkenntnisse:
 - Quantitative Beschreibung der anaeroben Hydrolyse und der Fermentation.
 - Einfluss anorganischer Oberflächen, wie Kalk oder Zeolithe, auf die Kinetik der biologisch induzierten Fällung.
 - Bedingungen für die Ausbildung einer anoxischen Polyphosphataufnahme.
 - Speicherstoffdynamik im Belebtschlamm.
- Weitere detaillierte Fragestellungen finden sich in den einzelnen Kapiteln.

Literaturnachweis
Publikationen

Literatur

LITERATURNACHWEIS

- ABU-GHARARAH Z. H. and RANDALL C. W. (1991) The effect of organic compounds on biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 23, 585-594
- ALARCON G. O. (1961) Removal of Phosphorus from Sewage. Master's Essay, The Johns Hopkins University, Baltimore.
- ANTE A, HESSE H. und VOSS H. (1995) Mikrokinetisches dynamisches Modell der Bio-P. In: Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 92 (Bio-P Konferenz, Hannover 1995)
- APHA, AWWA, WPCF (1989) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th edition, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, D. C.
- APPELDOORN Klaas J., BOOM Alfred J., KORTSTEE Gerard J.J. and ZEHNDER Alexander J.B. (1992) Contribution of precipitated phosphates and acid-soluble polyphosphate to enhanced biological phosphate removal. *Wat. Res.*, No 26, pp. 937-943
- APPELDOORN Klaas J., KORTSTEE Gerard J.J. and ZEHNDER Alexander J.B. (1992b) Biological phosphate removal by activated sludge under defined conditions. *Wat. Res.* Vol. 26, pp. 453-460
- APPELDOORN Klaas J. (1993) Ecological aspects of the biological phosphate removal from waste waters. Proefschrift Wageningen, Nederlands. ISBN 90-5485-078-7.
- ARUN Viswanath, MINO Takashi and MATSUO Tomonori (1989) Metabolism of carboxylic acids located in and around the Glycolytic pathway and the TCA cycle in the biological phosphorus removal process. *Wat. Sci. Tech.*, Vol 21, pp 363-374
- ARVIN Erik (1979) Calcium phosphate precipitation in a denitrifying biofilm - the conceptual basis. *Prog. Wat. Tech.*, Supp 1, pp. 1-17
- ARVIN Erik, KRISTENSEN G. H. (1985a) Exchange of organics, phosphate and cations between sludge and water in biological phosphorus and nitrogen removal processes. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17, pp. 147-162
- ARVIN Erik (1985b) Phosphatfällung durch biologische Phosphorentfernung. *gwf-wasser / abwasser*, Vol. 126, p. 250 - 256
- ATV (1989) Biologische Phosphorentfernung. Arbeitsbericht der ATV Arbeitsgruppe 2.6.6. *Korrespondenz Abwasser*, Vol. 36, Nr. 3, S. 337 - 348
- BACHRA Bernard N., TRAUTZ Otto R. and SIMON S. Lawrence (1963) Precipitation of Calcium Carbonates and Phosphates. I. Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonates and Phosphates under Physiological Conditions. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Vol 103, pp. 124-138
- BARKER P.S. and DOLD P.L. (1996) Denitrification behaviour in biological excess phosphorus removal activated sludge systems (Review Paper). *Wat. Res.*, Vol. 30, No. 4, pp. 769-780.
- BAUMANN P. und KRAUTH K. (1991) Untersuchungen der biologischen Phosphatelimination bei gleichzeitiger Stickstoffelimination auf der Kläranlage Waiblingen (Stuttgart), *Korrespondenz Abwasser*, 38, Nr. 2, S. 192 - 198
- BECKER Jörn Ullrich (1978) A method for Glykogen determination in whole Yeast Cells. *Analytical Biochemistry*, 86, 56-64
- BÖHNKE B. (1989) Bemessung der Stickstoffelimination in der Abwasserreinigung - Ergebnisse eines Erfahrungsaustausches der Hochschulen. *Korrespondenz Abwasser*, Heft 9, S. 1046 - 1061
- BOLL R. (1988) Zur erhöhten biologischen Phosphorelimination mit dem Belebungsverfahren. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Braunschweig, Heft 46.
- BOLLER Markus (1996) Phosphor-Reduktion im Abwasser. In: Auswirkungen der Phosphor-Reduktion of die Schweizer Gewässer. EAWAG, in Druck.
- BONTING Kees (1993) Polyphosphate metabolism in *Acinetobacter johnsonii* 210 A. Proefschrift Wageningen, Nederlands, ISBN 90-5485-077-9

- BRAUN Markus, HURNI Peter und SPIESS Ernst (1994) Phosphor und Stickstoffüberschüsse in der Landwirtschaft und Para-Landwirtschaft. Schriftenreihe der FAC Liebefeld, Nr. 18, CH-3097 Liebefeld
- BRODISCH Karin E. U. and JOYNER Sylvia J. (1983) The Role of micro-organisms other than *Acinetobacter* in biological phosphate removal in activated sludge processes", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 15, Nr. 3/4, pp. 117-125
- Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer (Gewässerschutzgesetz, GSchG) vom 24. Januar 1991, SR 840.20
- Bundesverordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975, Stand am 1. Oktober 1991, SR 814.225.21
- BUWAL (1994) Daten zum Gewässerschutz in der Schweiz. Umwelt-Materialien Nr. 22. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landwirtschaft, Bern
- CECH Jakub S. and HARTMAN Petr (1993) Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulation bacteria in enhanced biological phosphate removal systems. *Wat. Res.*, 27, No. 7, pp. 1219-1225
- CLARK J. S. (1950) Solubility Criteria for the Existence of Hydroxyapatite. *Can. J. Chem.*, 33, pp. 1696 - 1700
- CLINTOCK S.A, SHERRARD J.H., NOVACK J.T. and RANDALL C.W. (1988) Nitrate versus oxygen respiration in the activated sludge process. *J. WPCF*, Vol 60, No. 3, pp. 342-350.
- COMEAU Y., HALL, K. J., HANCOCK, R. E. W. and OLDHAM, W. K. (1986) Biochemical model for biological enhanced phosphorus removal. *Wat. Res.*, Vol 20, pp. 1511-1521
- COMEAU Y., OLDHAM W. K. and HALL K. J. (1987) Dynamics of carbon reserves in biological dephosphatation of wastewater. pp. 39-55. In: RAMADORI R. (Editor), *Biological phosphate removal from wastewaters. Proceedings of an IAWPRC specialized conference held in Rome, 1987*, Pergamon Press
- COOK Earl (1976) Limits to Exploitation of Nonrenewable Resources. *Science*, 20. Feb. 1976
- CRC (1995) *Handbook of Chemistry and Physics*. 76th edition, CRC Press
- DAI Xiaohu und BOSCH Norbert (1993) Bemessung von Belebungsanlagen zur biologischen P-Elimination anhand eines stationären Simulationsmodells. *gwf Wasser-Abwasser*, 134, Nr. 7, p. 416 - 423
- DAWES Edwin A. and SENIOR Peter J. (1973) The role and Regulation of Energy Reserve Polymers in Micro-organisms. In: ROSE A. H. and TEMPEST D. W. (1973) *Advances in Microbial Physiology*. 10, p. 136-297. Academic Press, London
- DOI Yoshiharu, KUNIOKA Masao, NAKAMURA Yoshiyuki and SOGA Kazuo (1986) Nuclear Magnetic Resonance Studies on Poly(β -hydroxybutyrate) and a Copolyester of β -Hydroxybutyrate and β -Hydroxyvalerate Isolated from *Alcaligenes eutrophus* H 16. *Macromolecules*, 19, 2860-2864
- DOLD P.L., WENTZEL M.C., BILLING A.E., EKAMA G.A. and MARAIS G.v.R. (1991) Activated sludge simulation programs. Pub. By Water Research Commission, P O Box 824, Pretoria, 0001, South Africa.
- FERGUSON John Franklin (1969) The precipitation of calcium phosphates from fresh waters and waste waters. Dissertation department of civil engineering of Stanford University.
- FERGUSON John F., JENKINS David and EASTMAN John (1973) Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline pH values. *Journal WPCF*, Vol. 45, No. 4, pp. 620 - 631
- FUHS G.W. and CHEN M. (1975) Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater. *Microb. Ecol.* 2, pp. 119-138
- FUKASE T. SHIBATA M. and MIYAJI Y. (1985) The role of anaerobic stage on biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17, pp. 69-80
- GUJER W. (1986) Nitrifikation in Belebungsanlagen. VSA Verbandsbericht Nr. 310 (Verein Schweizerischer Abwasserfachleute).
- GUJER W., HENZE M., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C. and MARAIS G.v.R (1995) The activated sludge model No. 2: Biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 31, No. 2, pp. 1-11.
- HAROLD, F. M. (1962) Depletion and Replenishment of the Inorganic Polyphosphate Pool in *Neurospora Crassa*. *J. Bact.* Vol 83, pp 1047-1057

- HAROLD, F. M. (1963) Accumulation of Inorganic Polyphosphate in *Aerobacter Aerogenes*. J. Bact. Vol 86, pp 216-221
- HASCOET M.C., FLORENTZ M. and GRANGER P. (1984) Biochemical aspects of enhanced biological phosphorus removal from wastewater. In: Proceedings of IAWPRC Post Conference Seminar on Enhanced Biological Phosphorus Removal from Wastewaters, Paris, Vol. 1, pp. 54-71
- HASCOET M. C., FLORENTZ M. and GRANGER P. (1985) Biochemical aspects of enhanced biological phosphorus removal from wastewater. Wat. Sci. Tech., Vol. 17, pp. 23-42
- HENZE M., GRADY C., GUJER W., MARAIS G. and MATSUO T. (1986) Activated Sludge Modell No. 1. IAWPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment, IAWPRC Scientific and Technical Reports No. 1.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C. and MARAIS G.v.R. (1995) Activated Sludge Model No. 2, IAWQ Scientific and Technical Reports, No. 3, IAWQ, London
- IWEMA Arthur, MEUNIER Alain (1985) Influence of nitrate on acetic acid induced biological phosphate removal. Wat. Sci. Tech., Vol. 17, pp. 289-294
- JENKINS David and TANDOI V. (1991) The applied microbiology of enhanced biological phosphate removal - accomplishments and needs. Wat. Res. Vol. 25, No. 12, pp. 1471-1478
- JING S. R., BENEFIELD L. D. and HILL W. E. (1992) Observations relating to enhanced phosphorus removal in biological systems. Wat. Res., Vol. 26, No. 2, pp. 213-223
- JUREK-FRANK Elzbieta (1992) Bemessung und Ueberprüfung von Belebungsanlagen mit weitergehender Reinigungsleistung unter berücksichtigung der Nitrifikations- und Denitrifikationsverfahren mit Einbindung der biologischen Phosphorelimination und Simultanfällung. Mitteilung des Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, 130, 1992
- KAEMPFER Peter, EISENTRAEGER Adolf, HERGT Volker und DOTT Wolfgang (1990) Untersuchungen zur bakteriellen Phosphateliminiierung. 1. Mitteilung: Bakterienflora und bakterielles Phosphatspeichungsvermögen in Abwasserreinigungsanlagen. GWF - Wasser-Abwasser, 131, Nr. 4, 156-164
- KAPPELER Jürg (1993) Populationsdynamik in Belebungsanlagen "Aerober Bläschlamm". Schriftenreihe Umwelt Nr. 183, Herausgegeben vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern.
- KERRN-JESPERSEN J.P. and HENZE M. (1993) Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions. Wat. Res., Vol 27, No. 4, pp. 617-624
- KUBA T., MURNLEITNER E., VAN LOOSDRECHT M.C.M and HEIJNEN J.J. (1996) A metabolic model for the biological phosphorus removal by denitrifying organisms. Biotechnology and Bioengineering, submitted for publication.
- KÜMMEL Rolf, PAPP Sándor (1988) Umweltchemie - Eine Einführung. Dt. Verlag für Grundstoffindung, Leipzig. 1. Auflage.
- KUNST Sabine (1991) Untersuchungen zur biologischen Phosphorelimination im Hinblick auf ihre abwassertechnische Nutzung. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswirtschaft und Abfalltechnik der Uni Hannover
- LEVIN Gilbert V. and SHAPIRO Joseph (1965) Metabolic Uptake of Phosphorus by Wastewater Organisms. Journal WPCF, Vol. 37, No. 6, pp. 800 - 821
- LIU Wen-Tso, MINO Takashi, NAKAMURA Kazunori and MATSUO Tomonori (1994) Role of Glykogen in Acetate Uptake and Polyhydroxyalkanoate Synthesis in Anaerobic-Aerobic Activated Sludge with a Minimized Polyphosphate Content. Journal of Fermentation and Bioengineering, 77, No 5, 535-540
- MAIER W. (1990) Vermehrte biologische Phosphorelimination beim einstufigen Belebungsverfahren. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 108.
- MAMAS Daniel and JENKINS David (1992) The effects of MCRT and temperature on enhanced biological phosphorus removal. Wat. Sci. Tech. Vol. 26, No. 5-6, pp. 995-965.
- MAMAS Daniel, JENKINS David and PITT Paul (1993) A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. Wat. Res., Vol. 27, No. 1, pp. 195-197

- McCLINTOCK S. A., PATTARKINE V. M. and RANDALL C. W. (1992) Comparison of yields and decay rates for a biological nutrient removal process and a conventional activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No. 9-11, pp. 2195-2198
- McCONNELL D. (1973) *Apatite. Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences*. Springer Verlag, Wien New York, ISBN 3-211-81095-1
- MEGANCK M., MALNOU D, LE FLOHIC P., FAUP G. M. and ROVEL J. M. (1985) The importance of the acidogenic microflora in biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17, 199-212.
- MINO T., KAWAKAMI T. and MATSUO T. (1985) Location of phosphorus in activated sludge and function of intracellular polyphosphates in biological phosphorus removal process. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17, pp. 93-106
- MINO T., KAWAKAMI T. and MATSUO T. (1985b) Behaviour of intracellular polyphosphat in the biological phosphorus removal process. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17, pp. 11-22
- MINO, T., ARUN, V., TSUZUKI, Y. and MATSUO, T. (1987) Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal process. In *Advances in Water Pollution Control: Biological Phosphate Removal from Wastewaters* (Edited by Ramadori R.), pp. 27-38. Pergamon Press, Oxford.
- MOONEY R.W. and AIA M.A. (1960) Alkaline Earth Phosphates. *Chem. Rev.* December, pp. 433-462.
- MURNLEITNER E., KUBA T., VAN LOOSDRECHT M.C.M. and HEIJNEN J.J (1996) An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal. *Biotechnology and Bioengineering*, submitted for publication.
- NAKAMURA Kazunori, MASUDA Kazunari and MIKAMI Eiichi (1991) Isolation of a new type of polyphosphate accumulation bacterium and its phosphate removal characteristics. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Vol. 71, No 4, 258-263
- ORKON D., Sözen S. and Artan N. (1996) The effect of heterotrophic yield on the assessment of the correction factor for the anoxic growth. *Wat. Sci. Tech.* (in press), Proceedings of the 18th IAWQ Biennial Conference in Singapore (Preprint Book2, Biological Processes, p. 361-368).
- PARTINGTON J. R. (1935-36) The Early History of Phosphorus. *Sci. Progr.*, 30, p. 402-412.
- PETER A. und SANFERT F. (1989) Betriebserfahrung mit der biologischen Phosphatentfernung in den Klärwerken von Berlin. *Korrespondenz Abwasser*, Vol. 36, Nr. 3, S. 244 - 255
- PITMAN A. R., VENTER S. L. V. and NICHOLLS H. A. (1983) Practical experience with biological phosphorus removal plants in Johannesburg. *Wat. Sci. Tech.*, Vol 15, Nr. 3/4, pp. 233-259
- POLLICE Alfieri and CANZIANI Roberto (1994) Validation of a new model for biological nutrient removal. *European Water Pollution Control*, Vol. 4, No. 6, pp. 20 - 29.
- PURTSCHERT Irene und BÜHLER Reto (1993) Denitrifikationsversuche Kläranlage Glatt. Bericht der Ingenieurwissenschaftlichen Abteilung EAWAG.
- REICHERT P. (1994) AQUASIM - A tool for simulation and data analysis of aquatic systems. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 30, Nr. 2, pp. 21-30
- ROELS J. A. (1983) *Energetics and kinetics in biotechnology*. Elsevier Biomedical Press.
- RÖCK Claudia und RUFER Reto (1994) Denitrifikationsleistung bei unterschiedlichen Betriebs- und Belastungszuständen. Versuche und Messungen auf der Kläranlage Zürich-Werdhölzli. Bericht der Ingenieurwissenschaftlichen Abteilung, EAWAG.
- RÖSKE Isolde and SCHOENBORN Christiane (1992) Berechnungsansatz für die biologische Phosphorelimination durch Bewertung prozessbestimmender Teilschritte", *GWF - Wasser-Abwasser*, 133, Nr. 5, pp. 262-270
- RÖSKE Isolde and SCHÖNBORN Christiane (1994) Interactions between chemical and advanced biological phosphorus elimination. *Wat. Res.*, Vol 28, No. 5, pp. 1103 - 1109
- RÖSKE Isolde, SCHÖNBORN Christiane und BAUER W. D. (1995) Influence of the addition of different metals to an activated sludge system on the enhanced biological phosphorus removal. Submitted in 'Internationale Revue der Gesamten Hydrobiologie' Akademie Verlag Berlin.
- ROOTARE Hillar M., DEITZ Victor R. and CARPENTER Frank G. (1962) Solubility product phenomena in hydroxyapatite water systems. *Journal of Colloid Science*, Vol. 17, 179-206

- SAN PEDRO D.C., MINO T. and MATSUO T. (1994) Evaluation of the rate of hydrolysis of slowly biodegradable COD (SBCOD) using starch as substrate under anaerobic, anoxic and aerobic conditions. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 30, No. 11, pp. 191-199.
- SCHEER Holger (1994) Vermehrte biologische Phosphorelimination - Bemessung und Modellierung in Theorie und Praxis. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover (Dissertation), Heft 88.
- SCHEER Holger (Redaktionelle Bearbeitung, 1995) Vermehrte biologische Phosphorelimination in der Abwasserreinigung. Abschlussbericht eines Erfahrungsaustausches deutschsprachiger Hochschulen. Mitteilungen der Oswald-Schulze Stiftung, Heft 19
- SHINJOH Hisashi, ONDA Kensuke, MIYA Yoichi Kamagata et al. (1993) Some properties of polyphosphate glucokinase in a polyphosphate accumulation bacterium strain NM 1. Submitted to *Wat. Res.*
- SIEBRITZ I., EKAMA G. and MARAIS G. (1983) A parametric model for biological excess phosphorus removal. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 15, pp. 127 - 152
- SILLEN Lars Gunnar and MARTELL Arthur E. (1964) Stability constants of metal-ion complexes. London The Chemical Society
- SILLERUD Laurel O., SHULMAN Robert G. (1983) Structure and metabolism of mammalian liver Glykogen monitored by carbon-13 nuclear magnetic resonance. *Biochemistry*, 22, pp 1087-1094
- SMOLDERS G. J. F., Van der MEY J., Van LOOSDRECHT M.C.M and HEIJNEN J.J. (1994a) Modell of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process; stoichiometry and pH influence. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, pp. 461-470.
- SMOLDERS G. J. F., Van der MEIJ J., Van LOOSDRECHT M.C.M and HEIJNEN J.J. (1994b) Stoichiometry of the aerobic metabolism. *Biotechnology and Bioengineering*, 44, pp. 837 - 848.
- SOLLFRANK Uwe (1988) Bedeutung organischer Fraktionen in kommunalem Abwasser im Hinblick auf die mathematische Modellierung von Belebtschlammssystemen. Dissertation der ETH Zürich, Nr. 8765
- SRINATH E. G., SASTRY C. A. and PILLAN S. C. (1959) Rapid Removal of Phosphorus from Sewage by Activated Sludge. *Experientia*, 15, pp. 339-340
- STADLER Hans-Jörg (1981) Beiträge zur Kenntnis der Carbonat-Apatite. Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe.
- STREICHAN Marlies (1990) Polyphosphatspeichernde Bakterien und biologische Phosphorelimination in Kläranlagen. Dissertation an der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, 1990
- STREICHAN Marlies und SCHOEN Georg (1991a) Periplasmic and intracytoplasmic polyphosphate and easily washable phosphate in pure cultures of sewage bacteria, *Wat. Res.* Vol. 25, No. 1, pp. 9-13
- STREICHAN Marlies, SCHOEN Georg (1991b) Polyphosphatspeichernde Bakterien. Phosphataufnahme, Phosphatrücklösung und Energiestoffwechsel von *Acinetobacter*-Stämmen. *GWF - Wasser-Abwasser*, 132, Nr. 6, 301-308
- STUMM Werner and MORGAN James J. (1996) *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, 3. ed, ISBN 0-471-51185-4
- SUZUKI M and YOON C. (1989) Kinetics of phosphorus release and uptake by microorganisms under cyclic anaerobic/aerobic conditions - experimental study. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 21, No. 12(5), pp. 1717 - 1720
- TEICHFISCHER Thomas (1994) Der Einfluss schwankender Abwasserzusammensetzungen auf die vermehrte biologische Phosphatelimination und Möglichkeiten zur Prozessstabilisierung. Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft (Dissertation). Technische Universität Braunschweig. Heft 57.
- TEMNINK H., PETERSEN B., ISAACS S. and HENZE M. (1996) Recovery of biological phosphorus removal after periods of low organic loading. *Wat. Sci. Tech.* (in press), Proceedings of the 18th IAWQ Biennial Conference in Singapore (Preprint Book 1, Nutrient removal, pp. 1-7).

- THIELE E.W. (1939) Relations between catalytic activity and size of particle. *Ind. Eng. Chem.*, Vol 31, No 7, pp. 916 - 920
- TSUNO H., SOMIYA I. and MATSUMOTO M.(1987) A kinetic model for biological phosphorus removal incorporating intracellular organics and phosphorus pools. In: RAMADORI R. (Editor) Biological phosphate removal from wastewaters. Proceedings of an IAWPRC specialized conference held in Rome, 1987, Pergamon Press, pp. 99-110
- UBUKATA Y. and TAKII S. (1994) Induction ability of excess phosphate accumulation for phosphate removing bacteria. *Wat. Res.*, 28, No. 1, 247-249
- ULLMANN (1979) *Encyklopädie der technischen Chemie*. Bd. 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim
- VACKER D., CONNELL C. H. and WELLS W. N. (1967) Phosphate removal through municipal wastewater treatment at San Antonio, Texas. *J. Wat. Poll. Contr.*, Vol. 39, pp. 750 - 771
- VAN KAUWENBERGH S. J. (1992) The Global Phosphate Rock Resource Base - Technical and Economic Considerations. In: Phosphate Fertilizer and the Environment. Proceedings of an International Workshop, IFDC
- VON SCHULTHESS R. (1994) Die Emission von Lachgas (N₂O) in denitrifizierenden Belebungsanlagen. Dissertation der ETH-Zürich, Nr. 10790
- WANNER, O., KAPPELER, J. and GUJER, W. (1992) Calibration of an Activated Sludge Model Based on Human Expertise and on a Mathematical Optimization Technique - a Comparison. *Wat. Sci. Tech.*, 25, 141-148, (Copenhagen)
- WAGNER M., ERHART R., WEDI D. und AMANN R. (1993) In-situ Nachweis der untergeordneten Rolle von *Acinetobacter* in Kläranlagen mit biologisch erhöhter Phosphatelimination. S. 91 - 100. In: HAHN Hermann H. and TRAUTH Roland: Wechselwirkungen der biologischen und chemischen Phosphorelimination, Schriftenreihe ISWW der Uni Karlsruhe, Band 68.
- WEDI D. (1995) Einsatz saurer metallhaltiger Fällungsmittel bei Anlagen mit biologischer Phosphorelimination. In: BIO-P Hannover 95, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 92.
- WEISZ P.B. and HICKS J.S (1962) The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects. *Chemical Engineering Science*, Vol. 17, pp. 265-275
- WEISZ P.B. and PRATER C.D. (1954) Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Vol. 6, pp. 143 - 196
- WENTZEL M. C., DOLD P. L., EKAMA G. A., MARAIS G. v. R. (1985) Kinetics of biological phosphorus release. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17, pp. 57-72
- WENTZEL M. C., LOEWENTHAL R. E., EKAMA G. A. MARAIS G. v. R. (1988) Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge systems - Part 1: Enhanced culture development. *Water SA*, Vol. 14, No. 2, 81-92
- WENTZEL M.C., EKAMA G.A., LOEWENTHAL R.E., DOLD P. L. and MARAIS G.v.R. (1989a) Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge systems. Part II: Experimental behaviour. *Water SA*, 15, No. 2, 71 - 88
- WENTZEL M. C., DOLD P. L., EKAMA G. A., MARAIS G. v. R. (1989) Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge systems - Part 3: Kinetic model. *Water SA*, Vol. 15, No. 2, pp. 89-98
- WIESMANN U., ROMANSKI J. und GAO Y. (1993) Zur Kinetik der biologischen Phosphatelimination. Band 3 der Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung der TU Berlin, S. 101 - 114
- WILD D., KISLIAKOVA A. and SIEGRIST H. (1996) P-Fixation by Mg, Ca and Zeolite A during stabilization of excess sludge from enhanced biological P-removal. *Wat. Sci. Tech.*, Bienale Singapore, in press
- WOLF P. und TELGMANN U.(1991) Ergebnisse grosstechnischer Versuche zur biologischen Phosphorelimination. *GWF - Wasser-Abwasser*, 132, S. 572 - 578

PUBLIKATIONEN

Im Zusammenhang mit dieser Dissertation wurden folgende Veröffentlichungen gemacht:

- MAURER M. and GUJER W. (1994) Prediction of the performance of enhanced biological phosphorus removal plants. *Wat. Sci. Tech.*, Vol 30, No. 6, pp 333-343
- MAURER M. and GUJER W. (1995) Monitoring of Microbial Phosphorus Release in Batch Experiments Using Electric Conductivity. *Wat. Res.*, Vol. 29, No. 11, pp. 2613-2617
- MAURER M. and GUJER W. (1997) Hypothesis for the Intrazellular Carbon Flow in Phosphorus Accumulating Organisms from Activated Sludge Systems. *Wat. Res.*, in press.
- MAURER M. and GUJER W. (submitted) Processes and Kinetics of Biological Induced Phosphorus Precipitation in Enhanced Biological Phosphorus Removal. Submitted in *Wat. Res.*
- MAURER M. und GUJER W. (1993) Erhöhte biologische Phosphorelimination. Unterlagen zum VSA-Weiterbildungskurs 1993, Neuauflage: 1995.
- MAURER M., WILD D, GUJER W., SIEGRIST H., KISLIAKOVA A und BRUNNER Irene (1994) Biologische Phosphorelimination: Formen der Phosphorfixierung in der Belebung und Faulung. Jahresbericht 1994 der EAWAG
- MAURER M. (1996) Phosphorelimination ohne Chemikalien. *Kommunalmagazin*, Nr. 4, S. 31 - 37
- MAURER M. und GUJER W. (1996) Erhöhte Biologische Phosphorelimination. Vortrag zur VSA Jahresversammlung 1995. *GWA*, Nr. 11.

Vorschrift Glykogen
Mathematische Herleitungen
Fällversuche
Modellüberblicke

Anhänge

ANHANG 1: GLYKOGENBESTIMMUNG

Prinzip

Die Bestimmung der Glykogenkonzentration besteht aus zwei Schritten:

1. Saurer Aufschluss der Zellen und gleichzeitige Hydrolyse des in den Zellen vorhandenen Glykogens zu Glucose.
2. Quantitative Bestimmung der Glucose mittels Hexokinase und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase. Dabei wird die Glucose in Anwesenheit von ATP durch das Enzym Hexokinase zu Glucose-6-P phosphoryliert. Anschliessend wird Glu-6-P von Glu-6-P-Dehydrogenase und NADP zu Gluconat-6-P oxidiert. Das dabei entstehende NADPH ist der Glucose-Menge äquivalent und wird aufgrund der Absorption bei 340 nm bestimmt.

Material

6 M Salzsäure (HCl) :
10 M Kaliumhydroxidlösung (KOH):
0.9 M Dihydrogenphosphatpuffer (H_2PO_4) pH 7.6:
Boehringer Glucose-Bestimmungskit (HK-Kit)
Aufschlussröhrchen (10ml)
Zentrifugenröhrchen
Heizblock
Zentrifuge
Spektrophotometer

Methode

4 ml gut gemischter Belebtschlamm wird in ein Aufschlussröhrchen gebracht.
Der Schlamm wird mit 0.4 ml HCl-Lösung versetzt und während 2 Std. im Heizblock bei 100°C aufgeschlossen
Nach dem Abkühlen wird die Suspension mit 0.25ml KOH (10M) neutralisiert und mit 0.5ml 0.9M H_2PO_4 -Puffer pH 7.6 gepuffert
Die neutralisierte Suspension wird nun in Zentrifugenröhrchen transferiert und bei 4500rpm (Tischzentrifuge) 10min. zentrifugiert.
0.3ml des Überstandes werden für die Glucosebestimmung verwendet.
1.7ml deion. Wasser und 1ml der Lösung 1 des HK-Kits werden in einer 3ml Plastikkuvette vorgelegt.
0.3ml der Aufschlusslösung werden dazugegeben und gut gemischt.
Die Absorption der Ausgangslösung wird bei 340 nm gegenüber Wasser gemessen
20µl der Suspension 2 des HK-Kits werden dazugegeben.
Nach ca. 10 min. - 15 min. (Stillstand der Reaktion abwarten) wird nochmals die Absorption der Probe gemessen.

Als Standard wird eine Glucose-Lösung (0.5g/l) von Boehringer verwendet:

1.9ml deion. Wasser
1.0ml Lsg 1
100µl Glucosestandardlsg.
20µl Suspension 2

Als Leerwert dient

2ml deion. Wasser
1ml Lsg 1

20µl Suspension 2

Berechnung

Die Glucosekonz. in den Proben wird wie folgt berechnet:

$$[\text{Glucose}] = \frac{V \cdot MG \cdot F}{\epsilon \cdot d \cdot V_p \cdot 1000} \cdot \Delta E = \frac{3.02 \cdot 180.16 \cdot 5.15}{6.3 \cdot 1 \cdot 0.3 \cdot 1000 \cdot 4} \cdot \Delta E \left[\frac{\text{g}}{\text{lt}} \right]$$

V: Testvolumen in ml*MG*: Molekulargewicht von Glucose in g/mol*F*: Verdünnungsfaktor ϵ Extinktionskoeffizient für NADPH bei 340nm in l x mmol⁻¹ x cm⁻¹*d*: Schichtdicke in cm*V_p*: Probenvolumen ΔE Absorptionsdifferenz der Lösung vor und nach Zugabe von Suspension 2

ANHANG 2: MATHEMATISCHE HERLEITUNGEN

Diffusionskoeffizient η für Reaktion 0. Ordnung

(Kapitel: 'Chemische P-Ausfällung')

Der Diffusionskoeffizient η (siehe Kapitel 'Chemische P-Ausfällung') beschreibt den Einfluss der Diffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Definiert ist er als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit mit Diffusion zu Reaktionsgeschwindigkeit ohne Diffusion. η ist dabei eine Funktion der Reaktionsordnung, der Katalysatorgeometrie und vom Thiele-Modul ϕ .

Im folgenden wird der Diffusionskoeffizient η für einen sphärischen Katalysator mit Reaktionsstellen entlang des Porenverlaufes und für eine Reaktion 0. Ordnung hergeleitet (nach Thiele, 1939).

Legende:

- x = Entfernung vom Zentrum des Katalysators (Flocke) [L]
- L = Radius des Katalysators [L]
- c = Konzentration des Reaktanden in der Lösung an der Stelle x [$M L^{-3}$]
- c_s = Konzentration der Reaktanden im Bulk [$M L^{-3}$]
- k = Effektive Geschwindigkeit der Reaktion 0. Ordnung pro effektive Katalysatoroberfläche [$M T^{-1} L^{-2}$]
- D = Diffusionsgeschwindigkeit [$L^2 T^{-1}$]
- r = Fläche der Poren pro Porenlänge [L]
- a = Fläche der Poren einer Kugelschale [L^2]
- η = Diffusionsfaktor
- ϕ = Diffusionsmodul (Thiele-Modul oder auch Hatta-Zahl) [-]

Die Diffusion durch eine Kugelschale der Dicke dx ist:

$$D \cdot d\left(a \cdot \frac{dc}{dx}\right) = D \cdot \left(\frac{dc}{da}\right) \cdot da + D \cdot a \cdot d\left(\frac{dc}{dx}\right) \quad \text{Gl. 78}$$

Aus $da = 2 \cdot a \cdot dx/x$ folgt die folgende Stoffbilanz:

$$\frac{2Da}{x} \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right) \cdot dx + Da \cdot d\left(\frac{dc}{dx}\right) = \frac{ak}{r} \cdot dx \quad \text{Gl. 79}$$

$$\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{dc}{dx} = \frac{k}{D \cdot r}$$

Aus Symmetriegründen muss im Zentrum ($x = 0$) $dc/dx = 0$ sein und an der Kugeloberfläche ($x = L$) ist die Konzentration $c = c_s$. Daraus erhält man folgende Lösung der Differentialgleichung:

$$c = \frac{k}{6 \cdot D \cdot r} \cdot x^2 + \left(c_s - \frac{k}{6 \cdot D \cdot r} \cdot L^2\right) \quad \text{Gl. 80}$$

Die Gesamtreaktion an der Oberfläche ist $D \cdot a_s \cdot (dc/dx)_s$, wobei a_s die gesamte Porenfläche an der Oberfläche darstellt.

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_s = D \cdot a_s \cdot \frac{k}{3 \cdot D \cdot r} \cdot L \quad \text{Gl. 81}$$

Die Reaktion der gesamten Porenoberfläche des Katalysators (ohne Diffusion) ist gegeben mit:

$$\frac{k \cdot a_s \cdot c_s \cdot L}{3r} \quad \text{Gl. 82}$$

Das Verhältnis von Gl. 81 zu Gl. 82 ist η :

$$\eta = \frac{D \cdot a_s \cdot \frac{k}{3 \cdot D \cdot r} \cdot L}{\frac{k \cdot a_s \cdot c_s \cdot L}{3r}} = 1 \quad \text{Gl. 83}$$

Diffusionskoeffizient η für Reaktion 1. Ordnung

(Kapitel: 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG')

Für ein sphärisches Partikel mit Reaktionsstellen entlang dem Diffusionsweg und einer Reaktion erster Ordnung gilt (Herleitung in: Thiele, 1939):

$$\eta = \frac{3}{\varphi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(\varphi)} - \frac{1}{\varphi} \right) \quad [-] \quad \text{Gl. 84}$$

Integration einer Reaktion 2. Ordnung

(Kapitel: 'Stationäres Modell', Calciumphosphat-Ausfällung)

Legende:

- S_A = Konzentration Stoff A in der Lösung [M L^{-3}]
- S_B = Konzentration Stoff B in der Lösung [M L^{-3}]
- b = Stöchiometrischer Koeffizient Stoff B [-]
- k = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 2. Ordnung [$\text{L}^3 \text{M}^{-3} \text{T}^{-1}$]

Reaktion:



für einen Batchreaktor soll folgende Umsatzrate gelten:

$$-\frac{dS_P}{dt} = r_{CaP} = k \cdot S_A \cdot S_B \quad \text{Gl. 86}$$

Umformungen:

$$X = S_A^0 - S_A = \frac{1}{b}(S_B^0 - S_B) \quad \text{Gl. 87}$$

$$S_A = S_A^0 - X \quad \text{Gl. 88}$$

$$S_B = S_B^0 - bX \quad \text{Gl. 89}$$

Und damit wird aus Gl. 86, Gl. 88 und Gl. 89:

$$\frac{dX}{dt} = k(S_A^0 - X)(S_B^0 - bX) \quad \text{Gl. 90}$$

Für die Integration gilt folgendes:

$$\frac{dx}{(A-x)(B-bx)} = -\frac{1}{B-bA} \cdot \ln\left(\frac{B-bx}{A-x}\right) \quad \text{Gl. 91}$$

Die Integration von Gl. 90 ergibt somit:

$$\ln\left(\frac{S_B^0 - bX}{S_A^0 - X}\right) - \ln\left(\frac{S_B^0}{S_A^0}\right) = -(S_B^0 - bS_A^0) \cdot k \cdot (t - t_0) \quad \text{Gl. 92}$$

$$\frac{S_B}{S_A} = \frac{S_B^0}{S_A^0} \cdot e^{-(S_B^0 - bS_A^0)k \cdot (t-t_0)} \quad \text{Gl. 93}$$

Da S_B auch aus den Anfangskonzentrationen und der aktuellen S_A -Konzentration ermittelt werden kann, gilt folgendes:

$$S_B = S_B^0 - (b \cdot (S_A^0 - S_A)) \quad \text{Gl. 94}$$

$$S_A = (S_B^0 - bS_A^0) \frac{\frac{S_B^0}{S_A^0} \cdot e^{-(S_B^0 - bS_A^0)k \cdot (t-t_0)}}{1 - b \cdot \frac{S_B^0}{S_A^0} \cdot e^{-(S_B^0 - bS_A^0)k \cdot (t-t_0)}} \quad \text{Gl. 95}$$

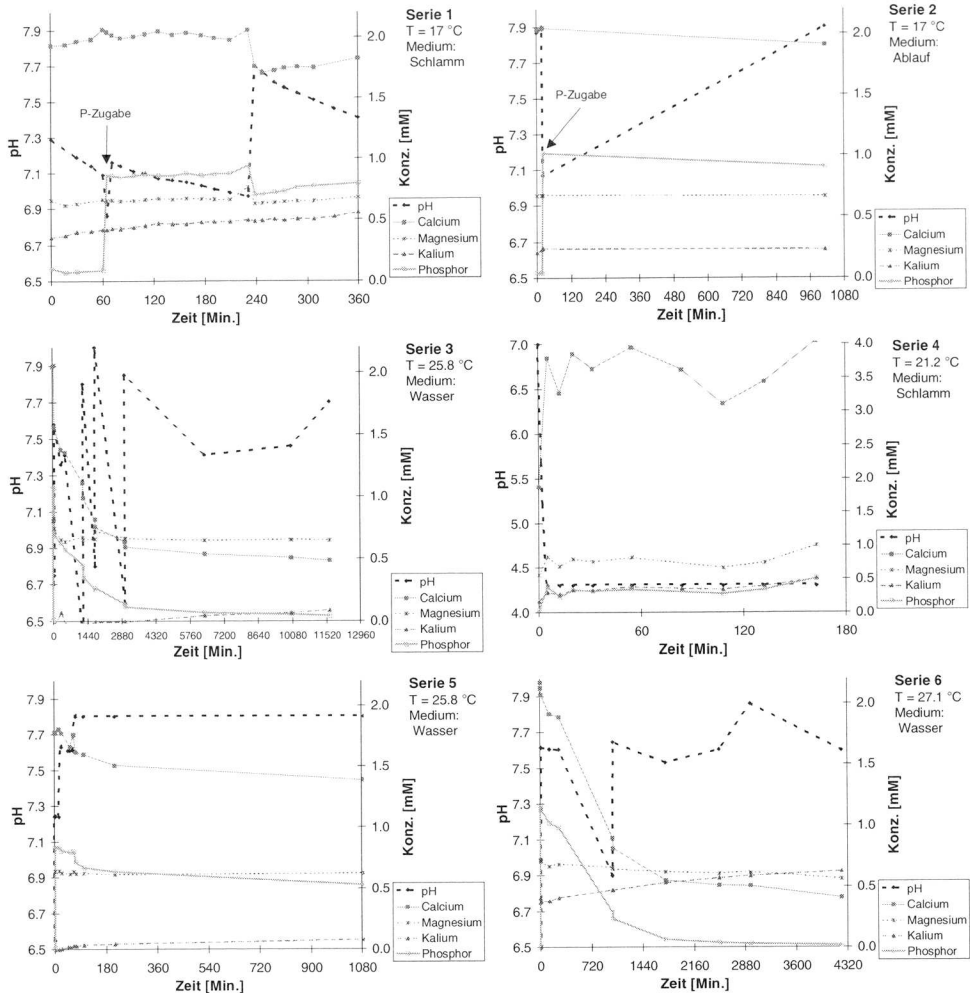
Für einen Röhrenreaktor (plug-flow) kann $(t-t_0)$ durch die Verweilzeit τ ersetzt werden.

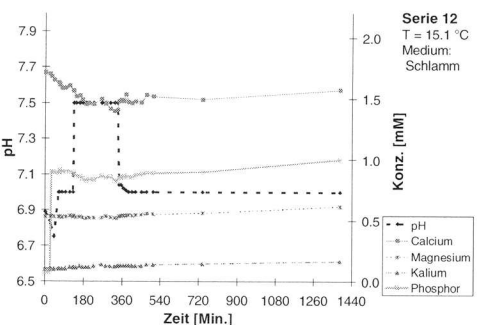
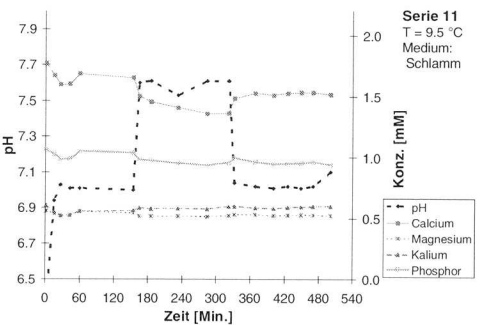
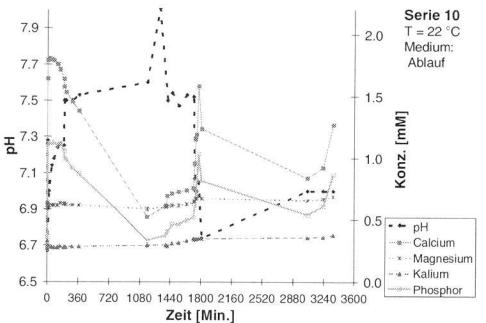
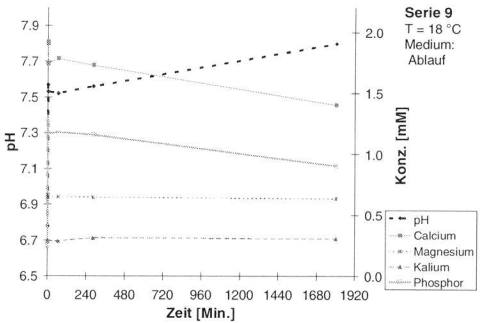
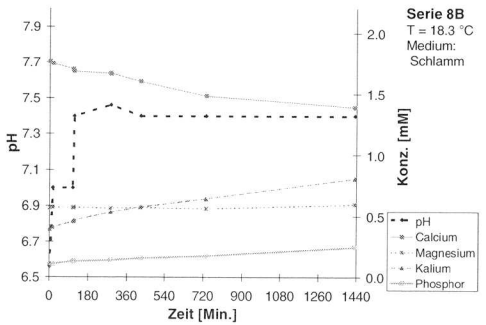
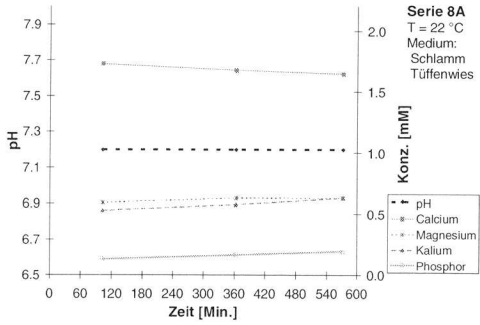
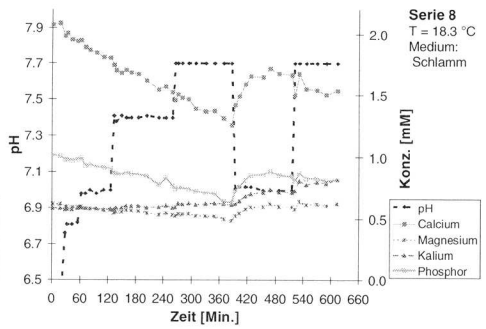
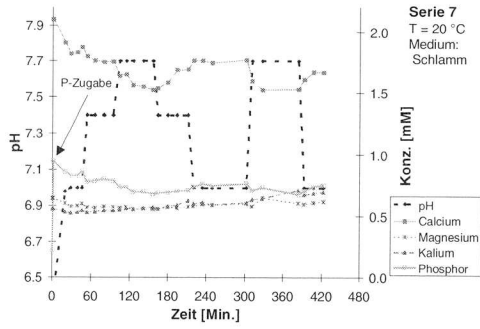
ANHANG 3: FÄLLVERSUCHE IM ÜBERBLICK

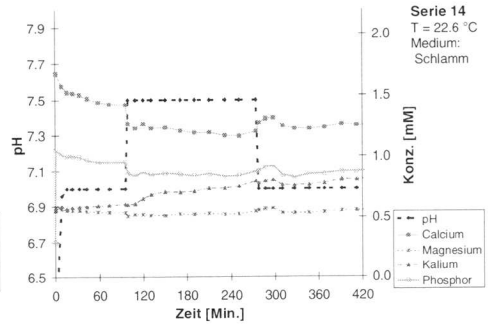
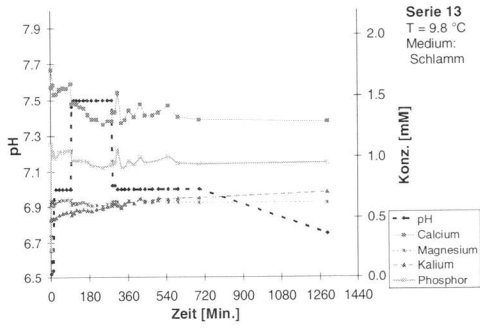
Eine Beschreibung der Versuche und ihrer Durchführung findet sich in Kapitel 'Chemische P-Ausfällung'.

Der Belebt-'Schlamm' stammten aus dem zweiten aeroben Becken der Pilotanlage und wurde mit 8 ml/l konzentrierter Formaldehydlösung inertisiert. Ausnahme bildet Serie 8A, dessen Schlamm aus der hochbelasteten technischen Versuchsanlage Tüffenwies stammten.

Mit 'Ablauf' wird filtrierter Ablauf (0.45 µm) der Pilotanlage und mit 'Wasser' Ionentauscherwasser ab der EAWAG/EMPA Hausleitung (Umkehrosiose), das durch Erhitzen auf 100 °C entgast und unter Stickstoff abgekühlt wurde, bezeichnet.

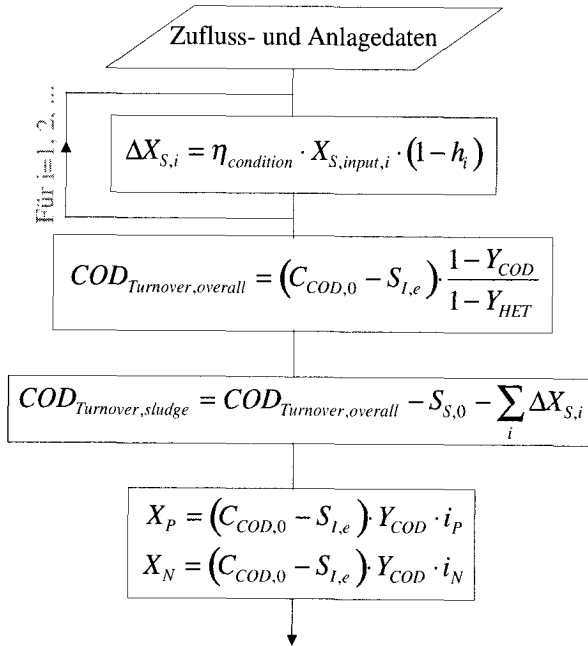




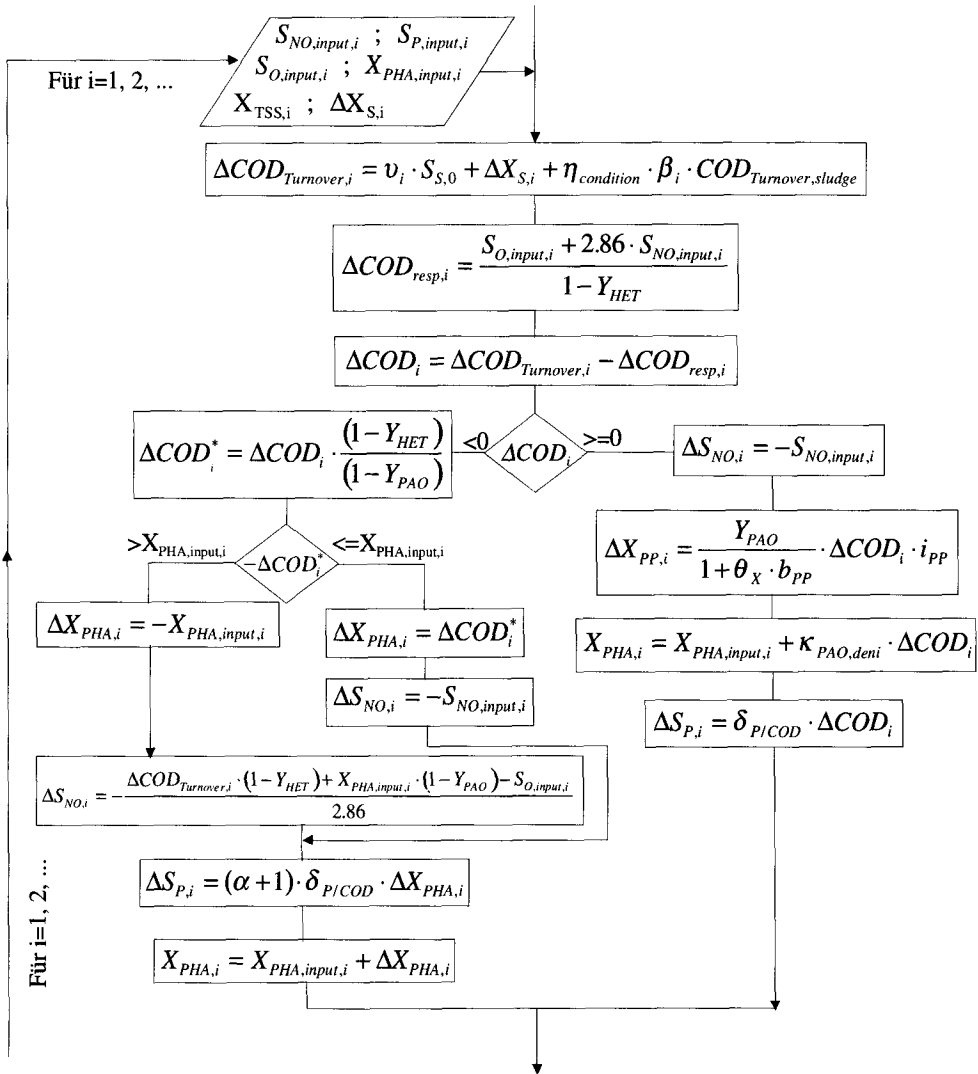


ANHANG 4: ÜBERBLICK STATIONÄRES MODELL

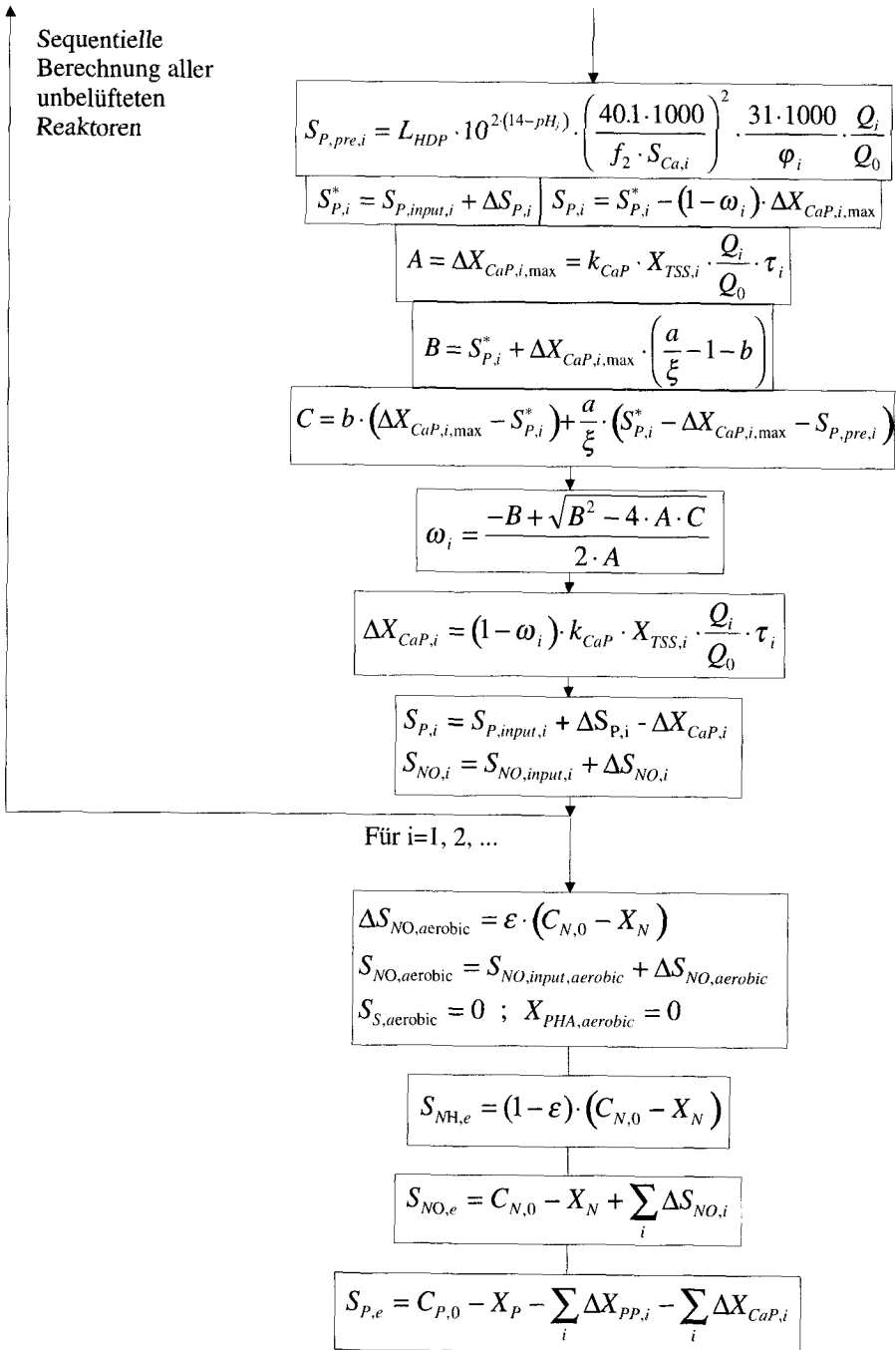
Die folgenden drei Fließschemata geben einen Überblick über die Berechnungsschritte des stationären Modells.



1. Teil des Berechnungsschemas: Abschätzung der Hydrolyse, des Biomassezerfalles und der Menge an organischem Stickstoff und Phosphor im Überschussschlamm. i = Reaktornummer.



2. Teil des Berechnungsschemas des stationären Modells. Die Prozedur wird für jedes unbelüftete Becken durchlaufen. Zentrales Element ist die Berechnung des theoretisch im Becken verfügbare raschabbaubare Substrat.



3. Teil des Berechnungsschemas .

ANHANG 5: ÜBERBLICK DYNAMISCHES MODELL

Im folgenden wird eine komplette Übersicht des dynamischen Modells dargestellt (Kapitel 'Dynamisches Modell').

Stöchiometrie

Nitrifikanten, X_{AUT}			
Y_{AUT}	Substrat-Yield (Biomasse / Nitrat)	0.24	$\frac{g_{CSB}}{g_N} g^{-1}$
f_i	Anteil inerter CSB beim Zerfall	0.08	-
Heterotrophe Organismen, X_{HET}			
Y_{HET}	Aerober Substrat-Yield (Biomasse / Substrat)	0.67	$\frac{g_{CSB}}{g_{CSB}} g^{-1}$
$Y_{HET,NO}$	Anoxischer Substrat-Yield (Biomasse / Sub.)	0.56	$\frac{g_{CSB}}{g_{CSB}} g^{-1}$
f_i	Anteil inerter CSB beim Zerfall	0.08	-
Phosphorakkumulierende Organismen, X_{PAO}			
Y_{PAO}	Aerober Substrat-Yield (Biomasse / PHA)	0.60	$\frac{g_{CSB}}{g_{CSB}} g^{-1}$
$Y_{PAO,NO}$	Anoxischer Substrat-Yield (Biomasse / PHA)	0.49	$\frac{g_{CSB}}{g_{CSB}} g^{-1}$
$Y_{ATP,PP}$	Energiebedarf für Polyphosphatbildung	1.2	$\frac{Mol_{ATP}}{Mol_{PP}}$
$Y_{O_2,ATP}$	Sauerstoffbedarf für ATP-Bildung	8.65	$\frac{g_{O_2}}{g_N} Mol^{-1}_{ATP}$
$Y_{NO,ATP}$	Nitratbedarf für ATP-Bildung	4.66	$\frac{g_N}{g_N} Mol^{-1}_{ATP}$
$\delta_{P,COD}$	Anaerobe Phosphorrücklösung pro aufgenommenem CSB (pH = 7.3; Molgewicht Substrat = 81.3 $\frac{g_{CSB}}{g_{CSB}} Mol^{-1}$)	0.41	$\frac{g_P}{g_{CSB}} g^{-1}$
f_i	Anteil inerter CSB beim Zerfall	0.08	-

Die im Modell verwendeten stöchiometrischen Koeffizienten. Herleitung der Werte im Text.

Stickstoff			
$i_{N,bio}$	Stickstoffgehalt Biomasse	0.07	$\frac{g_N}{g_{CSB}} g^{-1}$
$i_{N,s}$	Stickstoffgehalt Substrate	0.047	$\frac{g_N}{g_{CSB}} g^{-1}$
$i_{N,i}$	Stickstoffgehalt inertes Material	0.05	$\frac{g_N}{g_{CSB}} g^{-1}$
Phosphor			
$i_{P,bio}$	Phosphorgehalt Biomasse	0.02	$\frac{g_P}{g_{CSB}} g^{-1}$
$i_{P,s}$	Phosphorgehalt Substrate	0.01	$\frac{g_P}{g_{CSB}} g^{-1}$
$i_{P,i}$	Phosphorgehalt inertes Material	0.01	$\frac{g_P}{g_{CSB}} g^{-1}$

Koeffizienten für die Berechnung der Phosphor- und Stickstoff-Erhaltungssätze

	S_{O_2}	S_F	S_{Ac}	S_{NH}	S_{NO}	S_P	S_{N_2}	S_{Ca}	X_i	X_S	X_{HET}	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}	X_{AUT}	X_{HDP}	X_{HAP}	X_{TSS}	
Hydrolyse, Fermentation																			
1 Aerobe Hydrolyse		1.00								-1.00									-0.91
2 Anoxische Hydrolyse		1.00								-1.00									-0.91
3 Anaerobe Hydrolyse		1.00								-1.00									-0.91
Heterotrophe Organismen, X_{HET}																			
4 aerobes Wachstum auf S_F	-0.59	-1.59		-0.005		-0.004				1.00									0.91
5 aerobes Wachstum auf S_{Ac}	-0.59		-1.59	-0.070		-0.02				1.00									0.91
6 Anoxisches Wachstum auf S_F		-1.90		0.019	-0.32		0.32			1.00									0.91
7 Anoxisches Wachstum auf S_{Ac}		-1.90	-0.070	-0.32		-0.07	0.32			1.00									0.91
8 Fermentation		-1.00	1.00	0.047		0.01													
9 Zerfall				0.023		0.01			0.08	0.92	-1.00								
Phosphorakkumulierende Organismen, X_{PAO}																			
10 X_{PHA} Speicherung			-1.00			0.38						-0.38	1.00						-1.00
11 Aerobe X_{PP} Speicherung		-0.33				-1.00						1.00	-0.34						3.12
12 Anoxische X_{PP} Speicherung					-0.18	-1.00	0.18					1.00	-0.52						3.23
13 Aerobes Wachstum		-0.67		-0.070						1.00	-0.02	-1.67							0.30
14 Anoxisches Wachstum				-0.070	-0.36		0.41			1.00	-0.02	-2.04							-0.57
15 X_{PAO} -Zerfall				0.020		0.01			0.08	0.92		-1.00							
16 X_{PP} -Zerfall						1.00						-1.00							-3.34
17 X_{PHA} -Zerfall			1.00											-1.00					-0.62
Biologisch induzierte Fällung, X_{HDP} + X_{HAP}																			
18 Ausfällung von X_{HDP}						-1.00		-2.59								1.00			6.78
19 Rücklösung von X_{HDP}						1.00		2.59								-1.00			-6.78
20 Ausfällung von X_{HAP}								0.43								-1.00	1.00		-1.37
Nitrifikanten, X_{AUT}																			
21 X_{AUT} Wachstum		-18.04		-4.240	4.17	-0.02			0.08	0.92					1.00				0.91
22 X_{AUT} Zerfall				0.023		0.01									-1.00				

Stöchiometrische Matrix des gesamten dynamischen Modells.

Total Suspensierten Stoffe (TSS)			
$i_{TS, \text{bio}}$	Trockengewicht Biomasse	0.91	$\frac{g_{TS} g^{-1}_{CSB}}{g_{TS} g^{-1}_{CSB}}$
$i_{TS, x}$	Trockengewicht part. Material	0.91	$\frac{g_{TS} g^{-1}_{CSB}}{g_{TS} g^{-1}_{CSB}}$
$i_{TS, \text{PHA}}$	Trockengewicht PHA	0.62	$\frac{g_{TS} g^{-1}_{CSB}}{g_{TS} g^{-1}_{CSB}}$
$i_{TS, \text{PP}}$	Trockengewicht Polyphosphat	3.34	$\frac{g_{TS} g^{-1}_P}{g_{TS} g^{-1}_P}$

Koeffizienten für die Berechnung des TSS.

Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten

Geordnet nach Prozessnummer und Stoff.

Hydrolyse			
1 S_F	1	2 X_{TSS}	$-i_{TS, x}$
1 X_S	-1	3 S_F	1
1 X_{TSS}	$-i_{TS, x}$	3 X_S	-1
2 S_F	1	3 X_{TSS}	$-i_{TS, x}$
2 X_S	-1		
Heterotrophe Organismen, X_{HET} , Fermentation			
4 S_F	$-1/Y_{HET}$	6 X_{TSS}	$i_{TS, \text{bio}}$
4 S_{NH}	$1/Y_{HET} \cdot i_{N, s} - i_{N, \text{bio}}$	7 S_{Ac}	$-1/Y_{HET, NO}$
4 S_O	$1-1/Y_{HET}$	7 S_{NH}	$-i_{N, \text{bio}}$
4 S_P	$1/Y_{HET} \cdot i_{P, s} - i_{P, \text{bio}}$	7 S_{NO}	$(1-1/Y_{HET, NO})/2.86$
4 X_{HET}	1	7 S_P	$-i_{P, \text{bio}}$
4 X_{TSS}	$i_{TS, \text{bio}}$	7 X_{HET}	1
5 S_{Ac}	$-1/Y_{HET}$	7 X_{TSS}	$i_{TS, \text{bio}}$
5 S_{NH}	$-i_{N, \text{bio}}$	8 S_{Ac}	1
5 S_O	$1-1/Y_{HET}$	8 S_F	-1
5 S_P	$-i_{P, \text{bio}}$	8 S_{NH}	$i_{N, s}$
5 X_{HET}	1	8 S_P	$i_{P, s}$
5 X_{TSS}	$i_{TS, \text{bio}}$	9 S_{NH}	$i_{N, \text{bio}} - f_i \cdot i_{N, j} - (1-f_i) \cdot i_{N, s}$
6 S_F	$-1/Y_{HET, NO}$	9 S_P	$i_{P, \text{bio}} - f_i \cdot i_{P, i} - (1-f_i) \cdot i_{P, s}$
6 S_{NH}	$(1+(1/Y_{HET, NO}-1)) \cdot i_{N, s} - i_{N, \text{bio}}$	9 X_{HET}	-1
6 S_{NO}	$(1-1/Y_{HET, NO})/2.86$	9 X_I	f_i
6 S_P	$(1+(1/Y_{HET, NO}-1)) \cdot i_{P, s} - i_{P, \text{bio}}$	9 X_S	$1-f_i$
6 X_{HET}	1	9 X_{TSS}	$-i_{TS, \text{bio}} + i_{TS, x}$

Phosphorakkumulierende Organismen, X_{PAO}			
10 S_{Ac}	-1	13 X_{PP}	$-i_{P,bio}$
10 S_P	$(f_{ATP,Ac} - 1/3) \cdot 31 / Mol_{Sac}$	13 X_{TSS}	$i_{TS,bio} - 1/Y_{PAO} \cdot i_{TS,PHA} - i_{P,bio} \cdot i_{TS,PP}$
10 X_{PHA}	1	14 S_{NH}	$-i_{N,bio}$
10 X_{PP}	$-(f_{ATP,Ac} - 1/3) \cdot 31 / Mol_{Sac}$	14 S_{NO}	$(1 - 1/Y_{PAO,NO}) / 2.86$
10 X_{TSS}	$-(f_{ATP,Ac} - 1/3) \cdot 31 / Mol_{Sac} \cdot i_{TS,PP} + i_{TS,PHA}$	14 X_{PAO}	1
11 S_O	$-1/31 \cdot Y_{ATP,PP} \cdot Y_{O2,ATP}$	14 X_{PHA}	$-1/Y_{PAO,NO}$
11 S_P	-1	14 X_{PP}	$-i_{P,bio}$
11 X_{PHA}	$-1/31 \cdot Y_{ATP,PP} \cdot Y_{O2,ATP}$	14 X_{TSS}	$i_{TS,bio} - 1/Y_{PAO,NO} \cdot i_{TS,PHA} - i_{P,bio} \cdot i_{TS,PP}$
11 X_{PP}	1	15 S_{NH}	$i_{N,bio} - f_i \cdot i_{N,i} - (1-f_i) \cdot i_{N,s}$
11 X_{TSS}	$i_{TS,PP} - 1/31 \cdot Y_{ATP,PP} \cdot Y_{O2,ATP} \cdot i_{TS,PHA}$	15 S_P	$i_{P,bio} - f_i \cdot i_{P,i} - (1-f_i) \cdot i_{P,s}$
12 S_{NO}	$\frac{Y_{ATP,PP} \cdot Y_{O2,ATP}}{31 \cdot 2.86 \cdot \delta_{N/O}}$	15 X_i	f_i
12 S_P	-1	15 X_{PAO}	-1
12 X_{PHA}	$-1/31 \cdot Y_{ATP,PP} \cdot Y_{O2,ATP} / \delta_{N/O}$	15 X_s	$1-f_i$
12 X_{PP}	1	15 X_{TSS}	$-i_{TS,bio} + i_{TS,x}$
12 X_{TSS}	$i_{TS,PP} - 1/31 \cdot Y_{ATP,PP} \cdot Y_{O2,ATP} / \delta_{N/O} \cdot i_{TS,PHA}$	16 S_P	1
13 S_{NH}	$-i_{N,bio}$	16 X_{PP}	-1
13 S_O	$1 - 1/Y_{PAO}$	16 X_{TSS}	$-i_{TS,PP}$
13 X_{PAO}	1	17 S_{Ac}	1
13 X_{PHA}	$-1/Y_{PAO}$	17 X_{PHA}	-1
		17 X_{TSS}	$-i_{TS,PHA}$
Biol. Induzierte Fällung			
18 S_{ca}	$-2 \cdot 40.1/31$	19 X_{HDP}	-1
18 S_P	-1	19 X_{TSS}	-6.78
18 X_{HDP}	1	20 S_{Ca}	$40.1/3/31$
18 X_{TSS}	6.78	20 X_{HAP}	1
19 S_{Ca}	$2 \cdot 40.1/31$	20 X_{HDP}	-1
19 S_P	1	20 X_{TSS}	-1.37
Nitrifikanten, X_{AUT}			
21 S_{NH}	$-1/Y_{AUT} \cdot i_{N,bio}$	22 S_{NH}	$i_{N,bio} - f_i \cdot i_{N,i} - (1-f_i) \cdot i_{N,s}$
21 S_{NO}	$1/Y_{AUT}$	22 S_P	$i_{P,bio} - f_i \cdot i_{P,i} - (1-f_i) \cdot i_{P,s}$
21 S_O	$-(4.57 - Y_{AUT}) / Y_{AUT}$	22 X_{AUT}	-1
21 S_P	$-i_{P,bio}$	22 X_I	f_i
21 X_{AUT}	1	22 X_S	$1-f_i$
21 X_{TSS}	$i_{TS,bio}$		

Prozessraten

Geordnet nach Prozessnummer.

Hydrolyse	
1 Aerobe Hydrolyse	$k_H \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{X_S/X_{HET}}{X_S/X_{HET} + K_X} \cdot X_{HET}$
2 Anoxische Hydrolyse	$k_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{X_S/X_{HET}}{X_S/X_{HET} + K_X} \cdot X_{HET}$
3 Anaerobe Hydrolyse	$k_H \cdot \eta_{fe} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{K_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{X_S/X_{HET}}{X_S/X_{HET} + K_X} \cdot X_{HET}$
Heterotrophe Organismen, X_{HET}	
4 aerobes Wachstum auf S_F	$\mu_{HET} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_F}{S_F + K_F} \cdot \frac{S_F}{S_{Ac} + S_F} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot X_{HET}$
5 aerobes Wachstum auf S_{Ac}	$\mu_{HET} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{Ac} + K_{Ac}} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{Ac} + S_F} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot X_{HET}$
6 Anoxisches Wachstum auf S_F	$\mu_{HET} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{S_F}{S_F + K_F} \cdot \frac{S_F}{S_{Ac} + S_F} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot X_{HET}$
7 Anoxisches Wachstum auf S_{Ac}	$\mu_{HET} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{Ac} + K_{Ac}} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{Ac} + S_F} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot X_{HET}$
8 Fermentation	$q_{fe} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{K_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{S_F}{S_F + K_{fe}} \cdot X_{HET}$
9 Zerfall	$b_{HET} \cdot X_{HET}$
Phosphorakkumulierende Organismen, X_{PAO} , Fermentation	
10 X_{PHA} Speicherung	$q_{PHA} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{Ac} + K_{Ac}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{X_{PP}/X_{PAO} + K_{PP,1}} \cdot X_{PAO}$
11 Aerobe X_{PP} Speicherung	$q_{PP} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{X_{PHA}/X_{PAO} + K_{PHA,3}} \cdot \frac{K_{PP,max} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{PP,max} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
12 Anoxische X_{PP} Speicherung	$q_{PP} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{X_{PHA}/X_{PAO} + K_{PHA,4}} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot \frac{K_{PP,max} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{PP,max} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$

13 Aerobes Wachstum	$\mu_{PAO} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{X_{PP}/X_{PAO} + K_{PP,2}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{X_{PHA}/X_{PAO} + K_{PHA,1}} \cdot X_{PAO}$
14 Anoxisches Wachstum	$\mu_{PAO} \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{X_{PP}/X_{PAO} + K_{PP,2}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{X_{PHA}/X_{PAO} + K_{PHA,2}} \cdot X_{PAO}$
15 X_{PAO} -Zerfall	$b_{PAO} \cdot X_{PAO}$
16 X_{PP} -Zerfall	$b_{PAO} \cdot X_{PP}$
17 X_{PHA} -Zerfall	$b_{PAO} \cdot X_{PHA}$
Biologisch induzierte Fällung, $X_{HDP} + X_{HAP}$	
18 Ausfällung von X_{HDP}	$k_{HDP,pre} \cdot \varphi \cdot S_p \cdot f_2 \cdot S_{Ca} \cdot X_{TSS}$
19 Rücklösung von X_{HDP}	$k_{HDP,sol} \cdot \frac{1}{f_2 \cdot S_{Ca}} \cdot \frac{X_{HDP}/X_{TSS}}{X_{HDP}/X_{TSS} + K_{HDP}} \cdot X_{TSS}$
20 Ausfällung von X_{HAP}	$k_{HAP} \cdot \frac{X_{HDP}/X_{TSS}}{X_{HDP}/X_{TSS} + K_{HDP}} \cdot X_{TSS}$
Nitrifikanten, X_{AUT}	
21 X_{AUT} Wachstum	$\mu_{AUT} \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \cdot \frac{S_P}{S_P + K_P} \cdot X_{AUT}$
22 X_{AUT} Zerfall	$b_{AUT} \cdot X_{AUT}$

Kinetische Parameter

Definition und Grössen der kinetischen Parameter. Legende: ① = ASM No 2 (Gujer et al., 1995); ② = Siehe Kapitel 'CHEMISCHE P-AUSFÄLLUNG'; ③ = Eigene Messungen; ④ = Werte aus Parameterschätzung; ⑤ = Literaturwert oder Annahme

Parameter bei der Temperatur von	20 °C	10 °C	Einheiten	Bem
Hydrolyse				
k_H Maximale Hydrolysegeschwindigkeit	3.00	2.00	d ⁻¹	①
η_{NO} Anoxischer Reduktionskoeffizient	0.70	0.70	-	④
η_{fc} Anaerober Reduktionskoeffizient	0.29	0.29	-	④
K_O Sättigungskoeffizient Sauerstoff	0.20	0.20	g _{O2} ·m ⁻³	①
K_{NO} Sättigungskoeffizient Nitrate	0.50	0.50	g _N ·m ⁻³	①
K_X Sättigungskoeffizient X_s	0.10	0.30	g _{CSB} ·g ⁻¹ _{CSB}	①

Parameter bei der Temperatur von	20 °C	10 °C	Einheiten	Bem	
Heterotrophe Organismen, X_{HET}, Fermentation					
μ_{HET}	Maximale Wachstumsgeschwindigkeit	6.00	3.00	d^{-1}	①
η_{NO}	Anoxischer Reduktionskoeffizient	0.83	0.83	-	③
b_{HET}	Zerfallsgeschwindigkeit	0.40	0.20	d^{-1}	①
K_{O}	Sättigungskoeffizient Sauerstoff	0.20	0.20	$\text{g}_{\text{O}_2}\text{m}^{-3}$	①
K_{NO}	Sättigungskoeffizient Nitrate	0.50	0.50	$\text{g}_{\text{N}}\text{m}^{-3}$	①
K_{NH}	Sättigungskoeffizient Ammonium	0.05	0.05	$\text{g}_{\text{N}}\text{m}^{-3}$	①
K_{P}	Sättigungskoeffizient Phosphor	0.01	0.01	$\text{g}_{\text{P}}\text{m}^{-3}$	①
K_{F}	Sättigungskoeffizient S_{F}	4.0	4.0	$\text{g}_{\text{CSB}}\text{m}^{-3}$	①
K_{Ac}	Sättigungskoeffizient S_{Ac}	4.0	4.0	$\text{g}_{\text{CSB}}\text{m}^{-3}$	①
q_{fc}	Maximale Fermentationsgeschwindigkeit	3.0	1.5	d^{-1}	①
K_{fe}	Sättigungskoeffizient S_{F}	4.0	4.0	$\text{g}_{\text{CSB}}\text{m}^{-3}$	①
Phosphorakkumulierende Organismen, X_{PAO}					
q_{PHA}	Max. PHA-Bildungsgeschwindigkeit	2.2	1.6	d^{-1}	④
q_{PP}	Max. PP-Bildungsgeschwindigkeit	2.1	1.5	d^{-1}	④
μ_{PAO}	Max. Wachstumsgeschwindigkeit	0.50	0.36	d^{-1}	④
η_{NO}	Anoxischer Reduktionskoeffizient	0.7	0.7	-	④
b_{PAO}	PAO-Zerfallsgeschwindigkeit	0.06	0.04	d^{-1}	④
K_{O}	Sättigungskoeffizient Sauerstoff	0.20	0.20	$\text{g}_{\text{O}_2}\text{m}^{-3}$	①
K_{NO}	Sättigungskoeffizient Nitrate	0.50	0.50	$\text{g}_{\text{N}}\text{m}^{-3}$	①
K_{NH}	Sättigungskoeffizient Ammonium	0.05	0.05	$\text{g}_{\text{N}}\text{m}^{-3}$	①
K_{P}	Sättigungskoeffizient Phosphor	0.2	0.2	$\text{g}_{\text{P}}\text{m}^{-3}$	①
K_{Ac}	Sättigungskoeffizient S_{Ac}	4.00	4.00	$\text{g}_{\text{CSB}}\text{m}^{-3}$	⑤
$K_{\text{PP},1}$	Sättigungskoeffizient Polyphosphat für PHA Speicherung	0.01	0.01	$\text{g}_{\text{P}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	①
$K_{\text{PP},2}$	Sättigungskoeffizient Polyphosphat für Wachstum	0.001	0.001	$\text{g}_{\text{P}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	⑤
$K_{\text{PHA},1}$	Sättigungskoeffizient PHA für aerobes Wachstum	0.21	0.21	$\text{g}_{\text{CSB}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	④
$K_{\text{PHA},2}$	Sättigungskoeffizient PHA für anoxisches Wachstum	0.3	0.3	$\text{g}_{\text{CSB}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	④
$K_{\text{PHA},3}$	Sättigungskoeffizient PHA für aerobe Polyphosphat-Speicherung	0.09	0.09	$\text{g}_{\text{CSB}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	④
$K_{\text{PHA},4}$	Sättigungskoeffizient PHA für anoxische Polyphosphat-Speicherung	0.3	0.3	$\text{g}_{\text{CSB}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	④
K_{IPP}	Inhibierkoeffizient für Polyphosphatspeicherung	0.014	0.014	$\text{g}_{\text{P}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	④
$K_{\text{PP,max}}$	Maximaler Polyphosphatgehalt	0.12	0.12	$\text{g}_{\text{P}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	⑤

Biologisch induzierte Fällung, $X_{HDP} + X_{HAP}$				
$k_{HDP,prec}$	Geschw. der HDP-Ausfällung	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$\frac{g_P g_{Ca}}{g_P g_{Ca}} m^{-6} d^{-1}$ ②
$k_{HDP,soil}$	Geschw. der HDP-Rücklösung	10.3	0.76	$\frac{g_{Ca}}{g_{Ca}} m^{-3} d^{-1}$ ②
k_{HAP}	Max. Geschwindigkeit der HAP Umkristallisation	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$12.8 \cdot 10^{-3}$	d^{-1} ②
K_{HDP}	Hyperboli. Koeffizient	0.001	0.001	$\frac{g_P g^{-1}}{g_P g^{-1} TSS}$ ②
Nitrifikanten, X_{AUT}				
μ_{AUT}	Maximale Wachstumsgeschwindigkeit	1.00	0.35	d^{-1} ①
b_{AUT}	Zerfallsrate	0.15	0.05	d^{-1} ①
K_O	Sättigungskoeffizient Sauerstoff	0.50	0.50	$\frac{g_{O_2}}{g_{O_2}} m^{-3}$ ①
K_{NH}	Sättigungskoeffizient Ammonium	1.00	1.00	$\frac{g_N}{g_N} m^{-3}$ ①
K_P	Sättigungskoeffizient Phosphor	0.01	0.01	$\frac{g_P}{g_P} m^{-3}$ ①

Standardisierte Wochen- und Tagesganglinien

Die Werte stammen aus den Messperioden 2 + 3 und sind als Abweichungen vom Mittel angegeben.

	TSS	$C_{CSB,0}$	$C_{CSB,filtr.}$	$C_{P,0}$	$S_{P,0}$	$S_{NH,0}$	$S_{NO_3,0}$	$S_{NO_2,0}$	$C_{N,0}$
Mo	1.08	1.00	1.07	1.05	1.03	1.03	1.25	0.57	0.96
Di	1.05	1.08	1.09	1.03	1.09	1.01	1.02	1.11	0.98
Mi	1.09	1.14	1.15	1.02	1.06	1.04	1.03	0.79	1.04
Do	1.13	1.15	1.19	1.10	1.02	1.03	0.87	0.63	1.07
Fr	0.94	0.99	0.94	1.02	0.91	1.04	1.10	1.66	0.96
Sa	0.75	0.68	0.62	0.76	0.89	0.88	0.83	1.22	0.97
So	0.75	0.68	0.62	0.76	0.89	0.88	0.83	1.22	0.97
Mittel	105	319	111	4.5	25.3	2.8	0.2	0.4	17.6
	$[g_{TS} m^{-3}]$	$[g_{CSB} m^{-3}]$	$[g_{CSB} m^{-3}]$	$[g_P m^{-3}]$	$[g_P m^{-3}]$	$[g_N m^{-3}]$	$[g_N m^{-3}]$	$[g_N m^{-3}]$	$[g_N m^{-3}]$

von	bis	$C_{CSB,0}$	$C_{CSB,filtr.}$	$C_{P,0}$	$S_{P,0}$	$S_{NH,0}$	$S_{NO_3,0}$	$S_{NO_2,0}$	$C_{N,0}$
00:00	02:00	0.80	0.79	0.89	0.80	0.93	0.90	0.68	0.87
02:00	04:00	0.56	0.56	0.69	0.78	0.87	1.30	0.67	0.83
04:00	06:00	0.36	0.27	0.50	0.60	0.68	1.50	0.43	0.62
06:00	08:00	0.32	0.36	0.32	0.39	0.52	2.26	0.58	0.52
08:00	10:00	0.56	0.53	0.70	0.74	1.03	1.61	1.06	1.01
10:00	12:00	0.96	0.92	1.18	1.13	1.33	0.82	0.75	1.21
12:00	14:00	1.22	1.23	1.18	1.08	1.13	0.77	1.22	1.16
14:00	16:00	1.35	1.40	1.08	0.78	0.95	0.84	1.10	1.07
16:00	18:00	1.30	1.50	1.20	1.28	1.05	0.86	1.15	1.07
18:00	20:00	1.20	1.28	1.33	1.55	1.03	0.96	1.17	1.05
20:00	22:00	1.22	1.11	1.28	1.20	1.03	0.38	0.81	1.07
22:00	00:00	1.07	0.97	0.91	1.11	0.95	0.55	1.41	0.96
Mittel:		396.6	141.8	4.8	2.4	13.6	0.4	0.2	28.2
		$[g_{CSB} m^{-3}]$	$[g_{CSB} m^{-3}]$	$[g_P m^{-3}]$	$[g_P m^{-3}]$	$[g_N m^{-3}]$	$[g_N m^{-3}]$	$[g_N m^{-3}]$	$[g_N m^{-3}]$

Startbedingungen der Batchversuche

Die Ionenstärke wurde mit 0.01 und die autotrophe Biomasse mit 4% des gesamten suspendierten CSB (X_{tot}) angenommen.

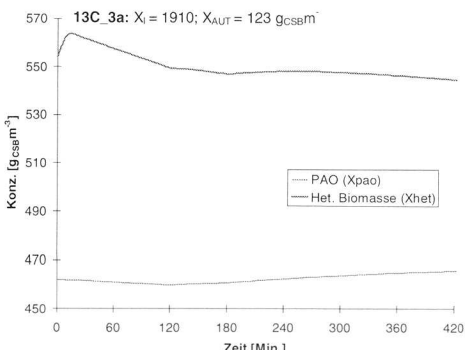
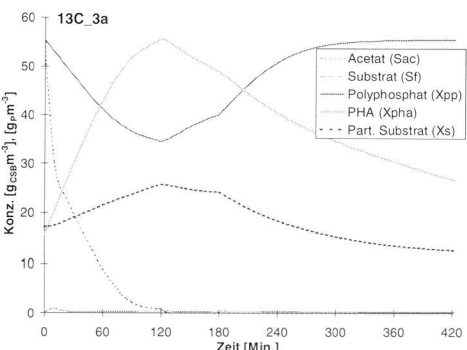
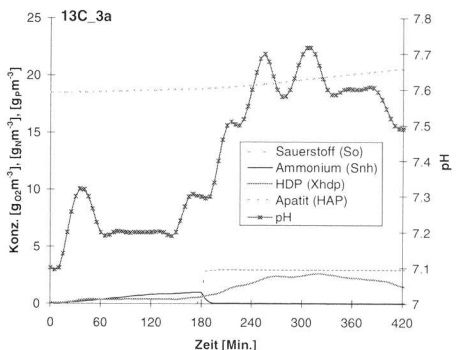
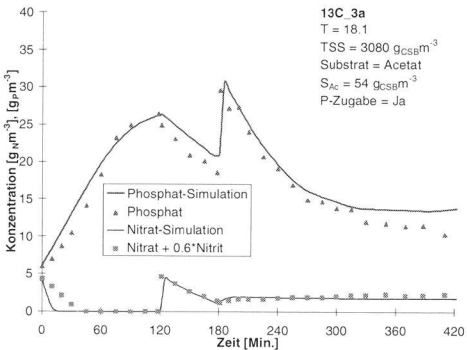
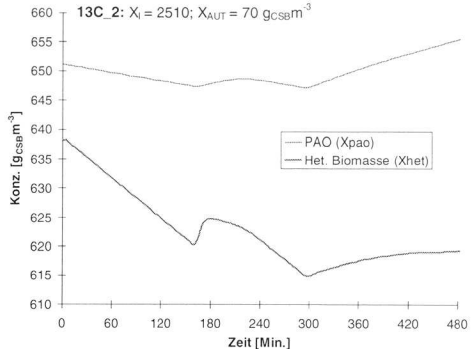
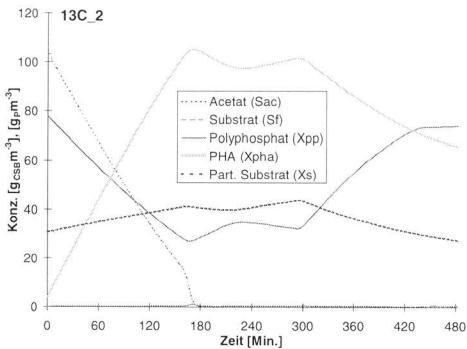
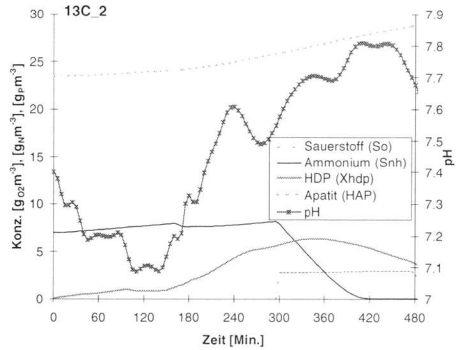
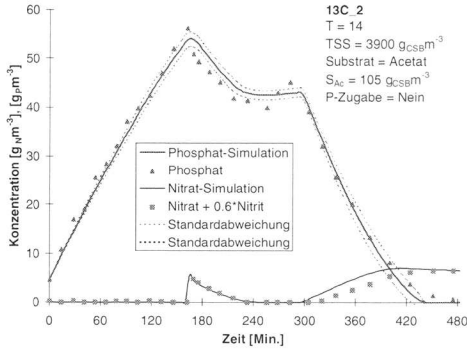
Legende:

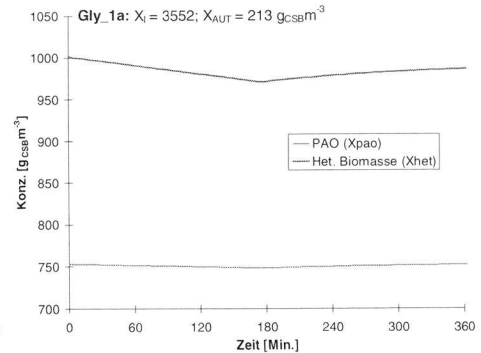
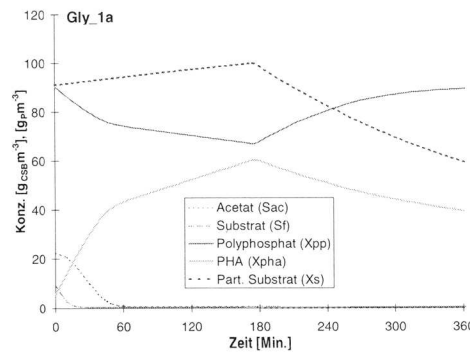
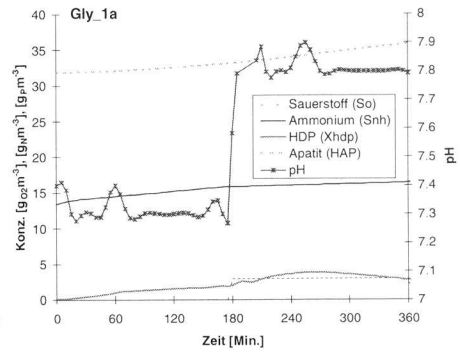
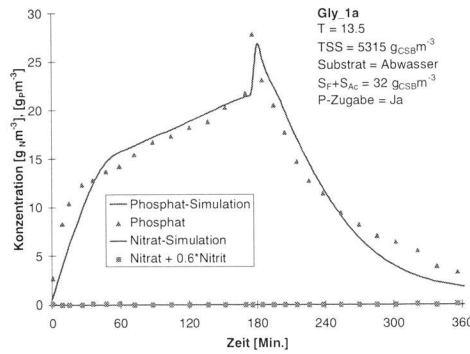
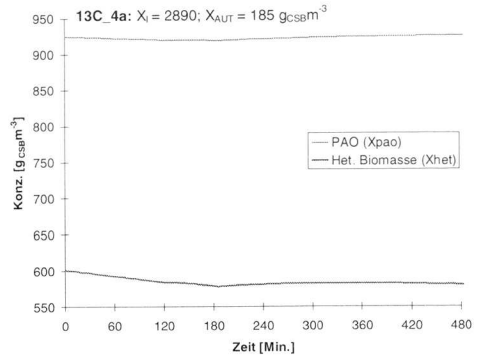
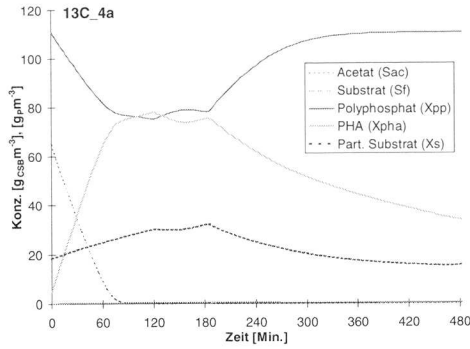
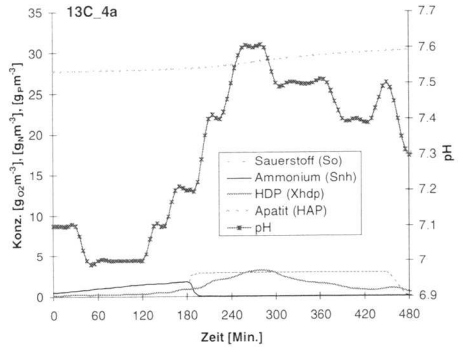
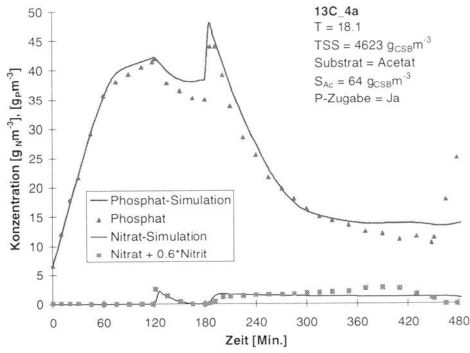
- Init_X_x Startkonzentration des Stoffes X_x
 P_tot Totale Phosphorkonzentration des Belebtschlammes [$g_P kg^{-1}_{CSB}$]
 X_tot Totale Konzentration an suspendierten Stoffen [$g_{CSB} m^{-3}$]
 CaNu AQUASIM Berechnungsnummer

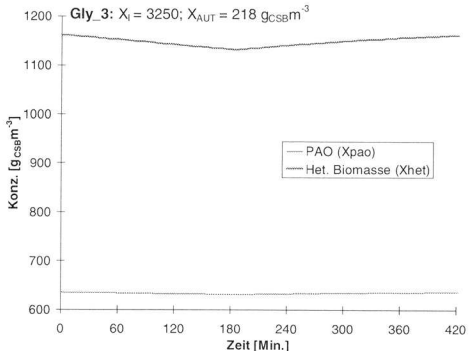
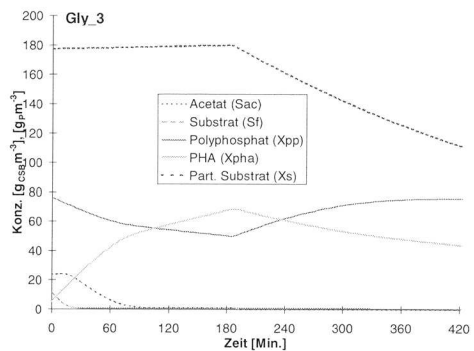
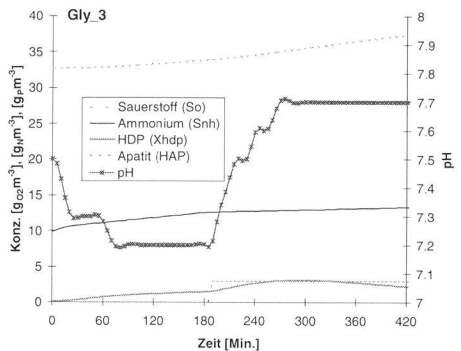
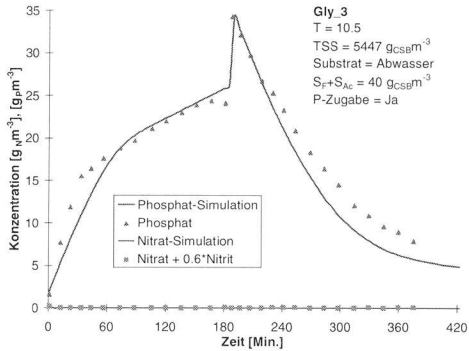
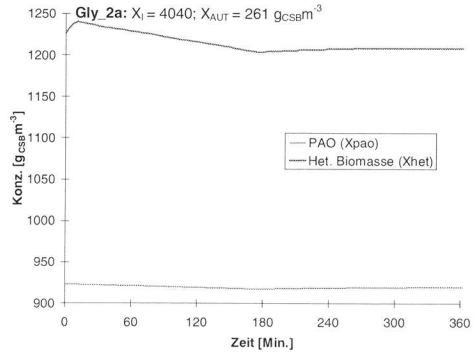
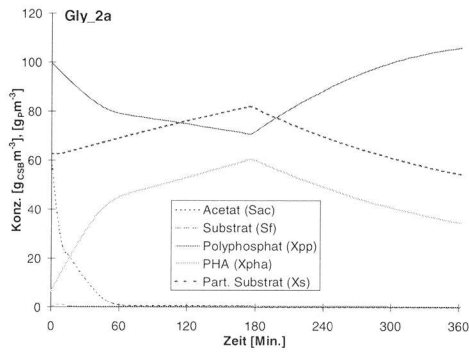
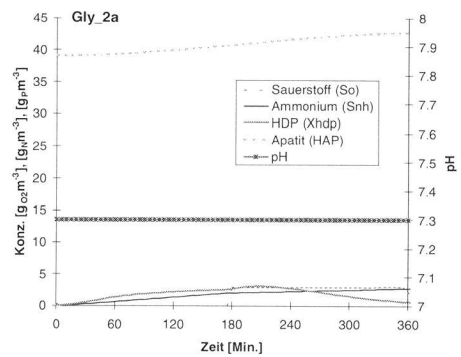
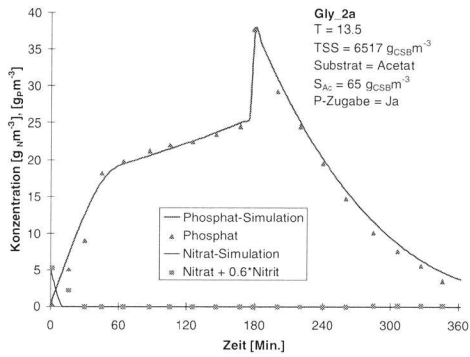
Versuch	CaNu	X_tot $g_{CSB} m^{-3}$	P_tot $g_P g_{CSB}^{-1}$	Temp °C	Init_d -	Init_S_ac $g_{CSB} m^{-3}$	Init_S_ca $g_{Ca} m^{-3}$	Init_S_f $g_{CSB} m^{-3}$	Init_S_nh $g_N m^{-3}$	Init_S_no $g_N m^{-3}$	Init_S_p $g_P m^{-3}$	Init_X_s $g_{CSB} m^{-3}$
13C_2	1	3907	0.042	14	1	105	65	0.001	5	0.2	4.6	0
13C_3a	2	3080	0.041	18.1	1	54	61	0.001	0.1	4.3	6	0
13C_4a	3	4623	0.043	18.1	1	54	59	0.001	0.5	0.1	6.5	0
13C_4b	15	4623	0.043	18.1	1	67	56.5	0.001	0.1	0.8	11	0
Bach_1	13	3121	0.038	17.3	1	80	71.4	0.001	0.1	1.2	10.5	0
Gly_1a	4	5315	0.045	13.5	0.64	25	72.6	7	13.4	0.1	0.5	40
Gly_1b	16	4637	0.043	13.5	0.64	9	64	20	15	0.1	4.3	40
Gly_2	5	6517	0.043	13.5	1	65	73	0.001	0.3	5.3	0.3	0
Gly_2b	17	6517	0.043	13.5	1	60	68.4	0.001	0.1	0.1	5	0
Gly_3	6	5447	0.047	10.5	0.64	40	72	0	9.9	0.2	1.6	95
Gly_4	7	6390	0.043	10.5	1	66.8	66.5	0.001	0.1	4.4	0.1	0
Eu_3	24	4100	0.035	12	1	58	57	0.001	0.1	2.3	1	0
Eu_8	25	3550	0.042	20	1	60	61	0.001	0.05	0.01	2.8	0
Eu_9	10	3510	0.042	20	1	73	68	0.001	3	2.5	4.4	0
Eu_11a	11	3843	0.045	20	0.64	22	60	10	8.8	0.1	11.4	45
Eu_11b	12	3843	0.045	20	0.64	22	60	10	8.8	0.1	11.4	45
Eu12	18	2964	0.036	12	0.64	16	60	7	7	1.2	9	33
Eu12b	19	2964	0.036	12	0.64	16	60	7	7	1.2	9	33
Eu13	20	4380	0.034	12	1	60.4	60	0.001	0.5	0.1	11.2	0
Eu13b	21	4380	0.034	12	1	60.4	60	0.001	0.5	0.1	11.2	0

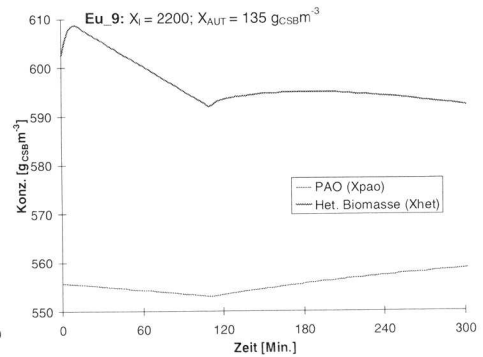
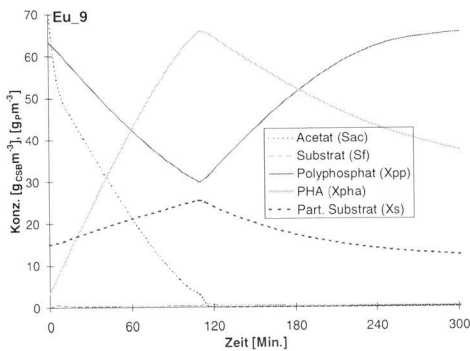
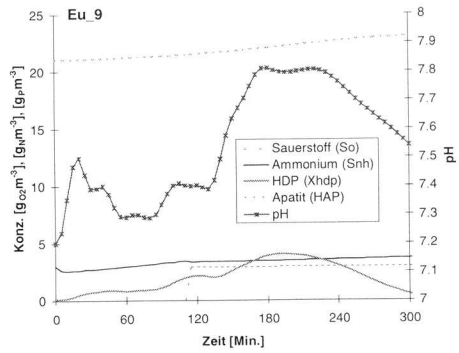
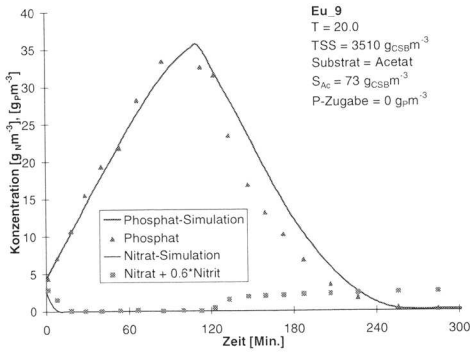
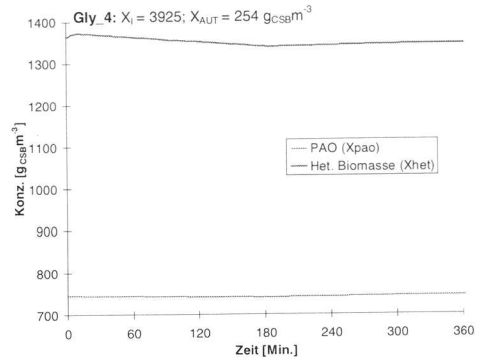
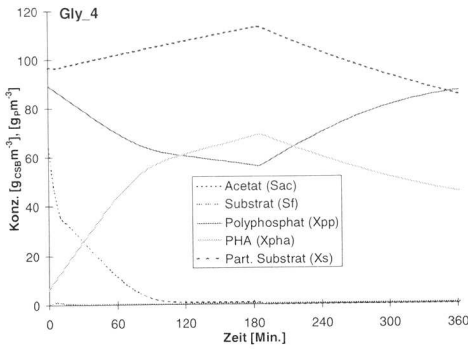
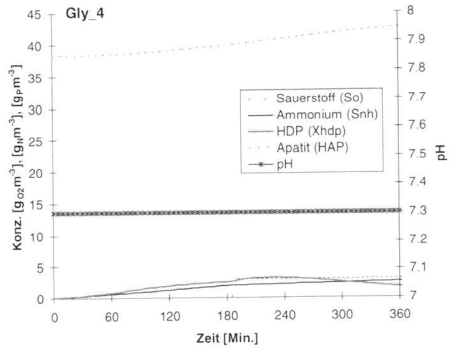
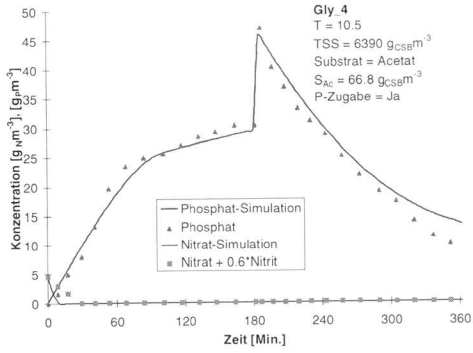
Resultate der Batchversuche

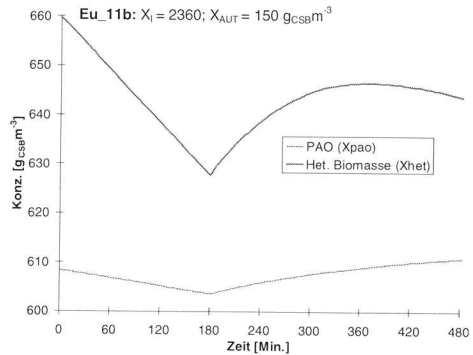
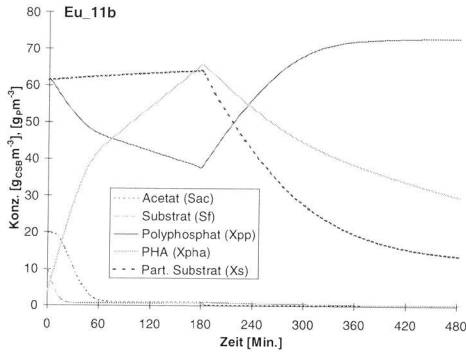
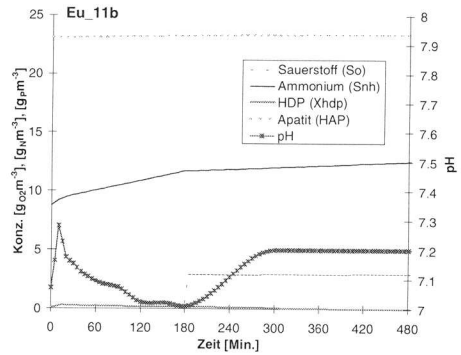
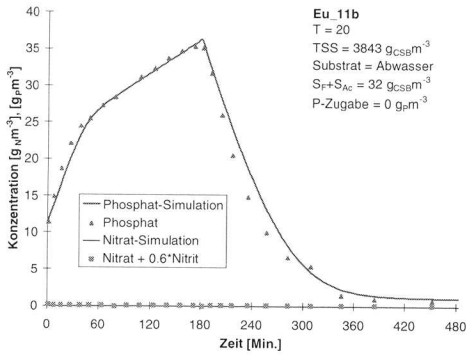
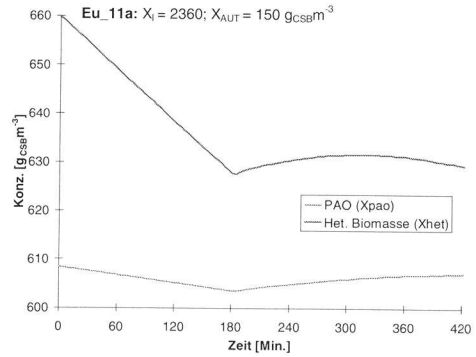
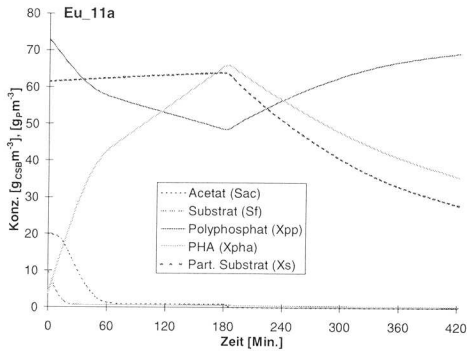
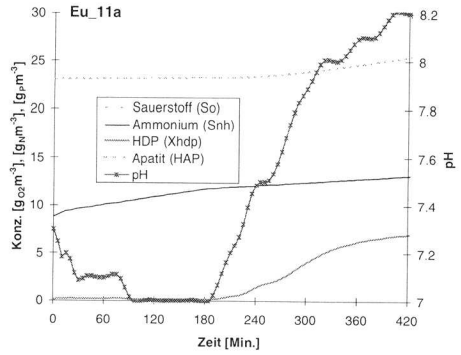
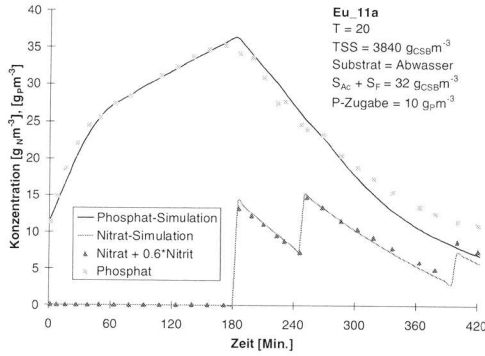
Siehe dazu auch Übersicht in Tabelle 38

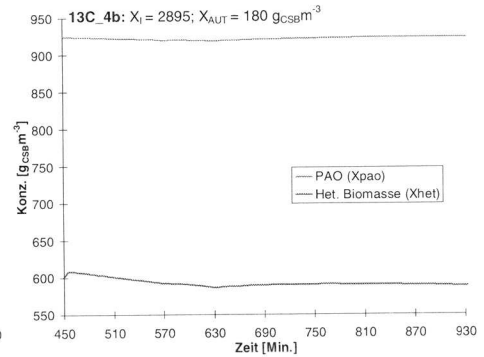
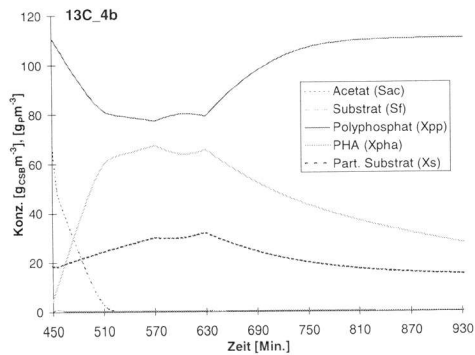
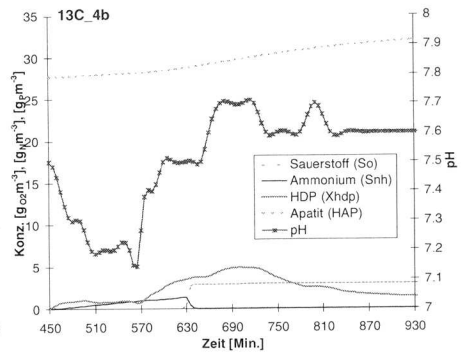
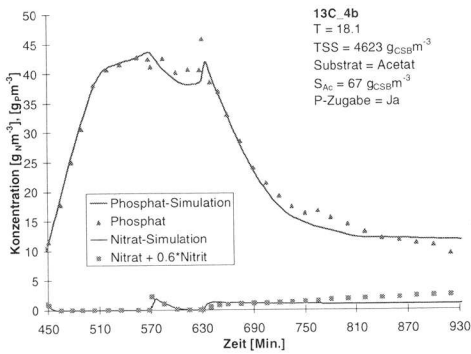
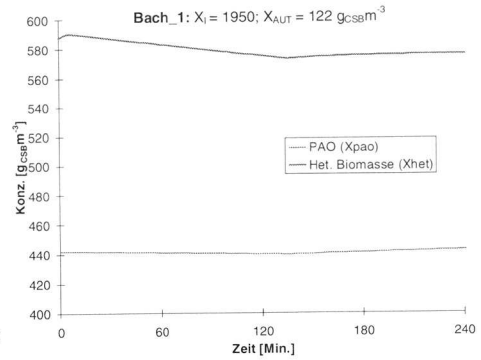
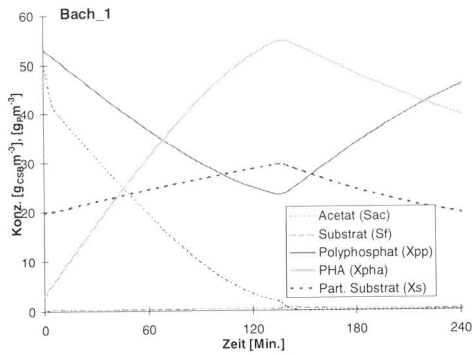
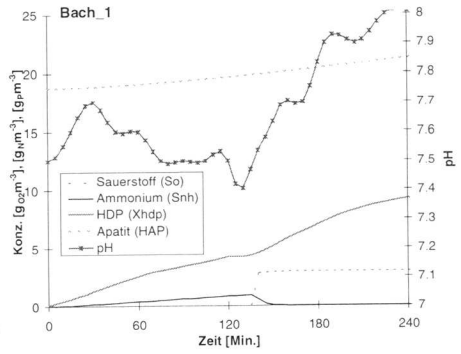
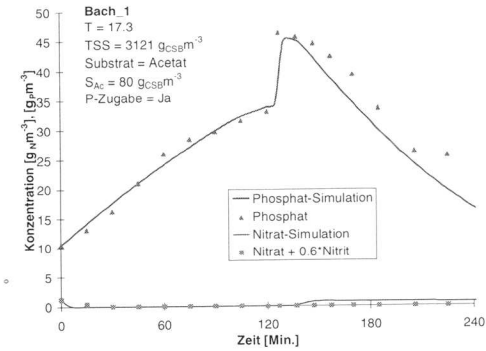


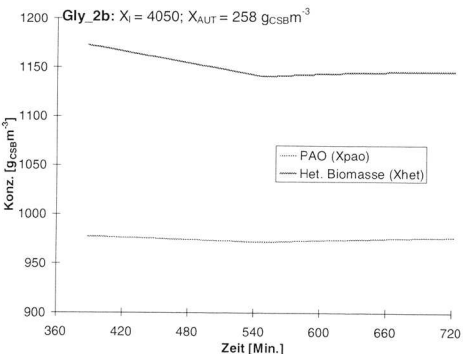
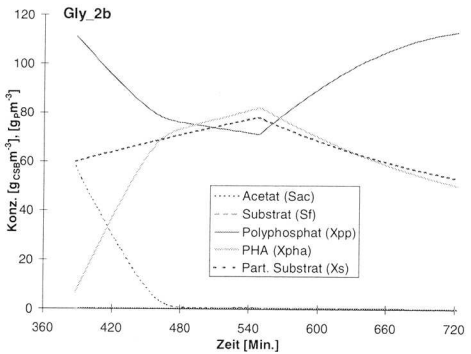
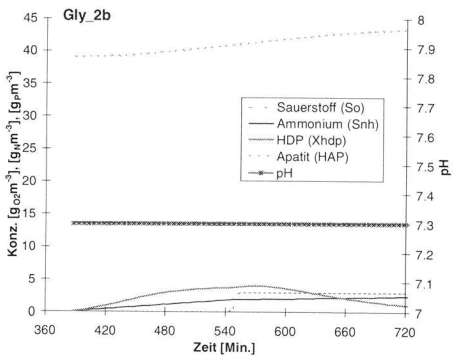
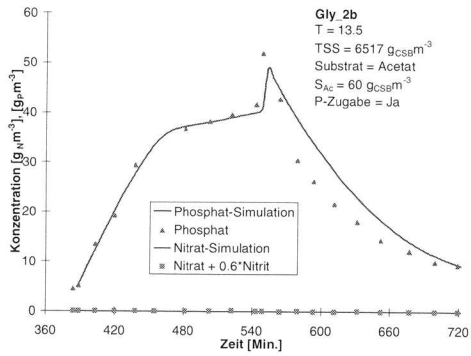
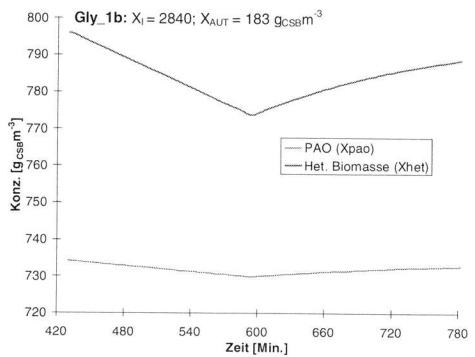
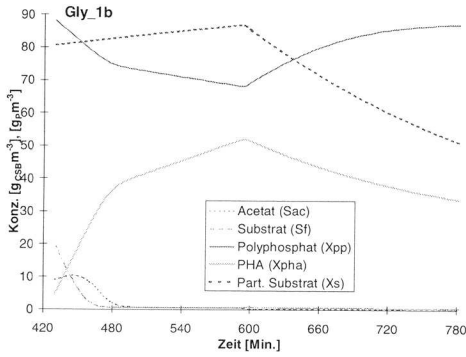
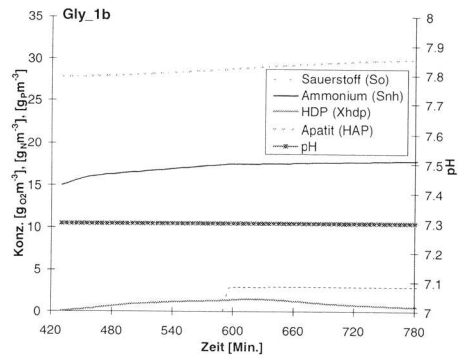
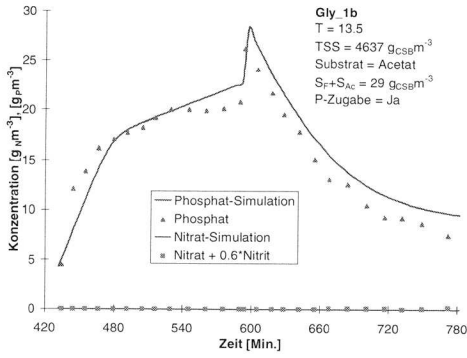


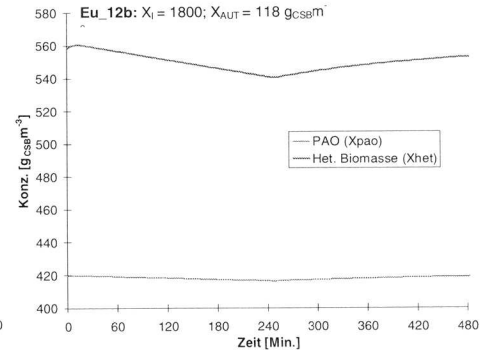
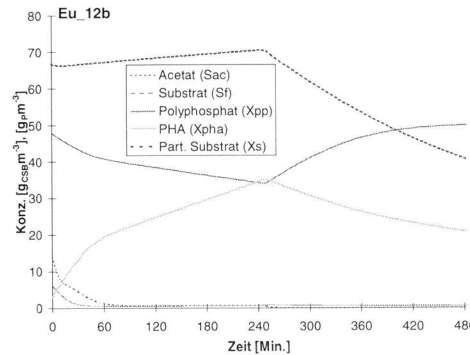
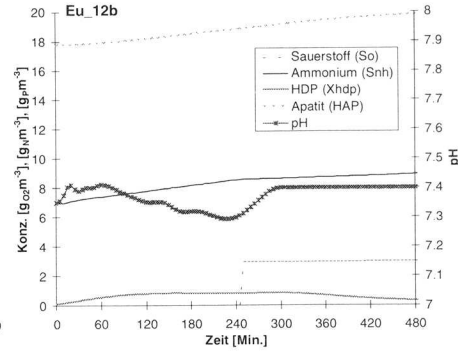
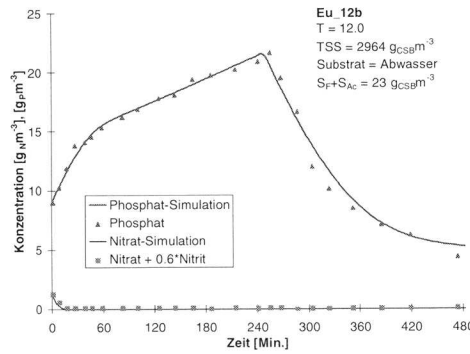
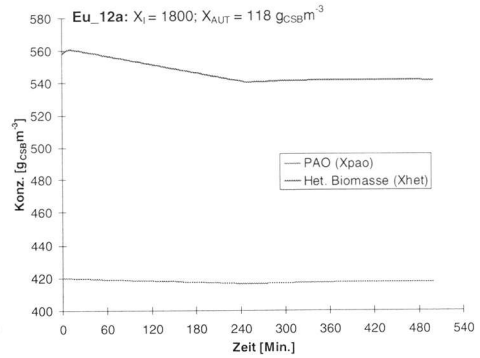
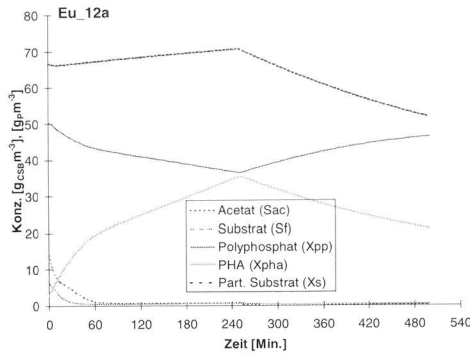
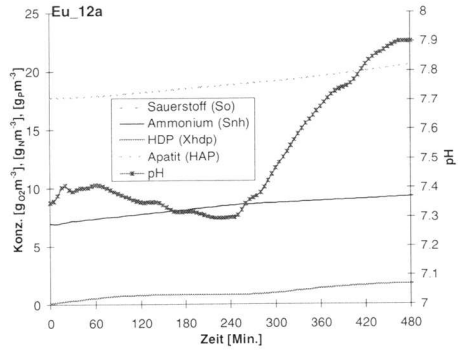
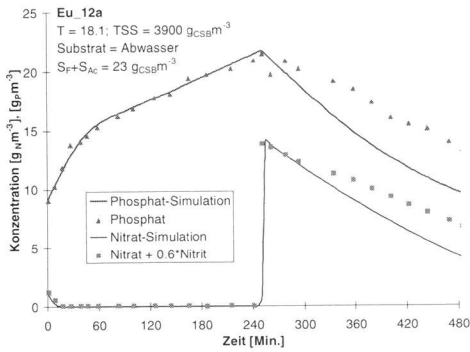


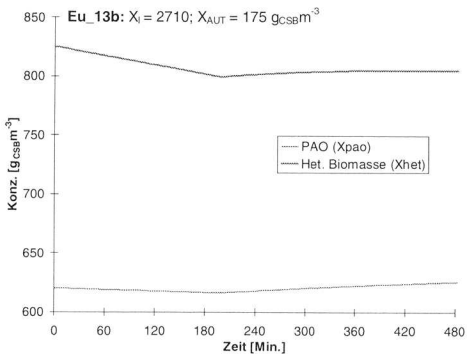
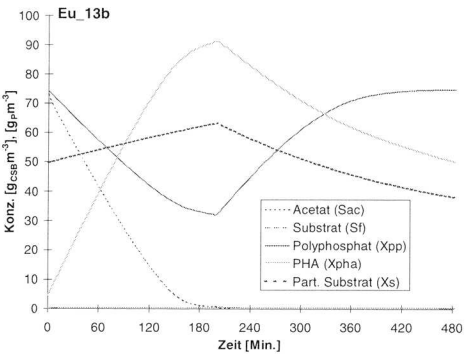
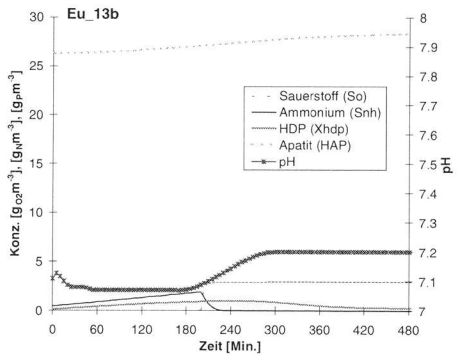
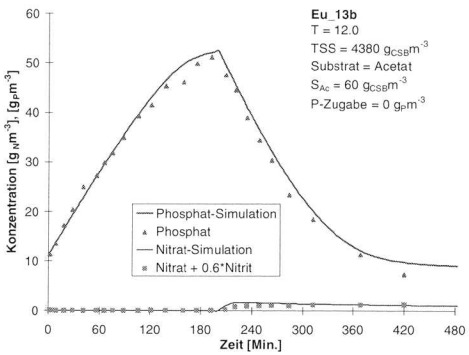
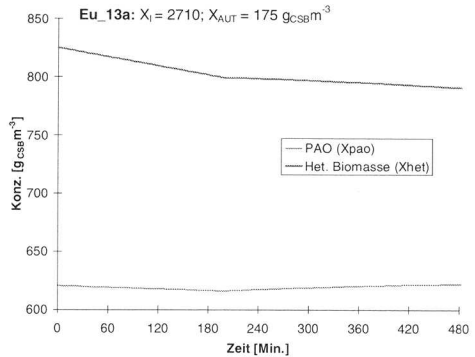
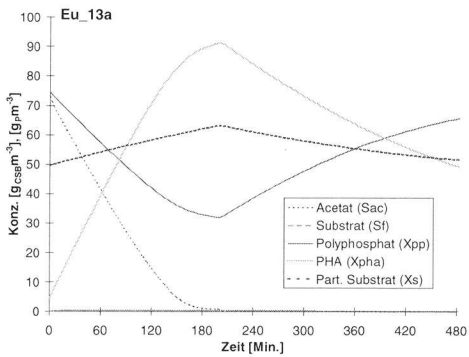
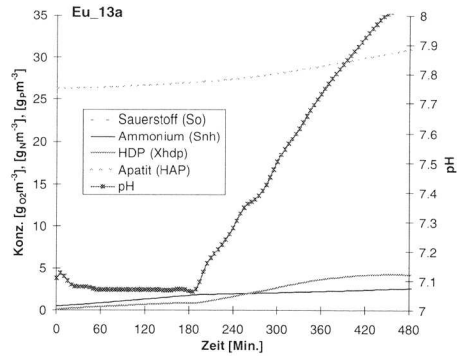
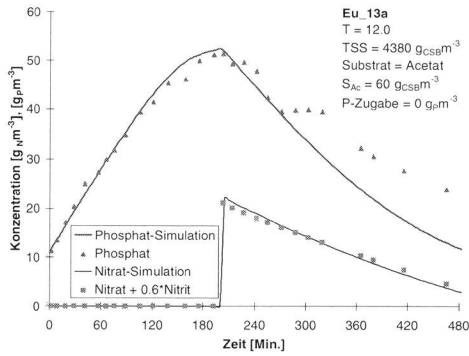


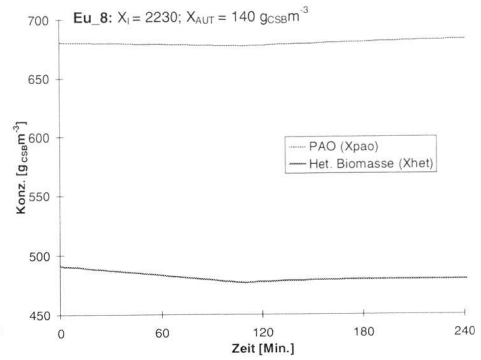
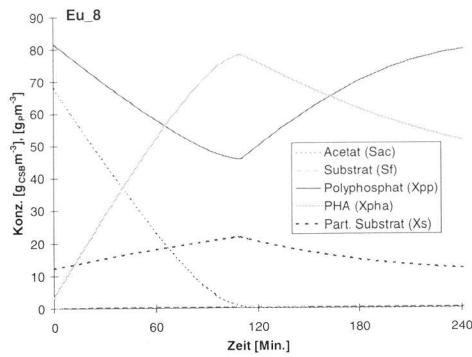
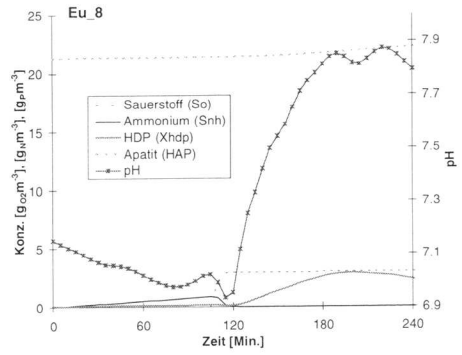
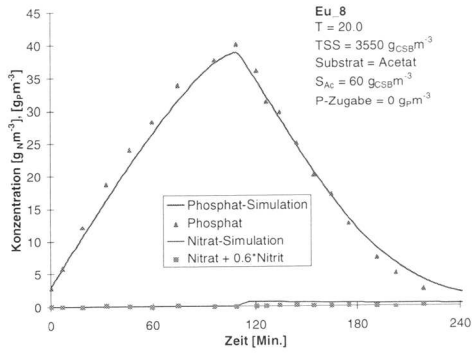












ANHANG 6: KATIONEN IN POLYPHOSPHAT

In den Batchversuchen wurde bei der Phosphorrücklösung bzw. -aufnahme die folgenden Kationen zu Phosphat Verhältnisse gemessen:

Serie	$\Delta K:\Delta P$ [g _K g ⁻¹ _P]	Corr	$\Delta K:\Delta P$ [Mol Mol ⁻¹]	$\Delta Mg:\Delta P$ [g _{Mg} g ⁻¹ _P]	Corr	$\Delta Mg:\Delta P$ [Mol Mol ⁻¹]
Eu_1	0.296	0.97	0.234	0.223	0.96	0.296
Eu_2	0.363	0.98	0.288	0.252	0.99	0.335
Eu_3	0.353	0.99	0.280	0.231	0.99	0.307
Eu_4	0.483	0.99	0.383	0.307	0.97	0.408
Eu_6	0.369	0.98	0.292	0.238	0.99	0.316
Eu_7	0.716	0.91	0.567	0.057	0.07	0.076
Eu_8	0.295	0.98	0.234	0.156	0.97	0.207
Eu_9	0.316	0.96	0.250	0.237	0.84	0.315
13C_2	0.390	0.97	0.309	0.224	0.97	0.298
13C_3	0.439	0.96	0.348	0.234	0.77	0.311
13C_4				0.237	0.92	0.315
Glyck_1	0.475	0.97	0.376	0.213	0.81	0.283
Glyck_2	0.437	0.93	0.346	0.219	0.59	0.291
Glyck_3	0.368	0.96	0.292	0.234	0.99	0.311
Glyck_3	0.356	0.97	0.282	0.216	0.99	0.287
Glyck_4	0.422	0.99	0.334	0.246	0.97	0.327
Glyck_4	0.445	0.98	0.353	0.221	0.99	0.294
Durchschnitt:			0.322			0.306
Standardabw.:			0.080			0.068

Die Werte stammen aus der linearen Regression Kationen versus Phosphat. Der angegebene Durchschnitt wurde mit den Korrelationskoeffizienten des jeweiligen Versuches gewichtet.

I¹³C-Acetat · 12

A

Abwasser · 4; 5; 10; 11; 16; 61; 62; 71; 72; 77; 78; 79;
80; 87; 93; 94; 100; 102
Acetoacetat · 43
Acinetobacter · 6; 44
Activated Sludge Model · 77; 78; 79; 86; 87; 88; 89; 90;
93; 95; 96; 97; 99; 106; 138
Aktivitäten · 38
Aktivitätskoeffizient · 38; 73; 99
Alkalinität · 31; 33; 90
Ammonium · 11
Anlagedaten · 19; 21
Apatit · 2; 3; 26; 27; 33; 35; 36; 37; 38; 39; 60; 72; 73;
77; 90; 98; 140
Apatitfällung · 39
AQUASIM · 14; 30; 141
Ascorbinsäure · 11
ASIM · 14
ATV · 62; 67
Aufschluss · 11; 13

B

Bakterien im Belebtschlamm · 6
Bardenpho · 5
Barnard · 5
Batchversuch · 14
Belüftung · 15
Betriebsdaten · 19
Biochemisches Modell · 6; 29; 41; 79; 80; 90; 93; 97;
105
Brand Henning · 3

C

Calcium · 11; 35
Carbonat · 27; 30; 31; 33; 39
Chemikalien · 10
Chemische Verschiebung · 12; 27; 35; 50; 52
Comeau · 6; 42; 53; 80; 87
cp · 12
CSB · 10; 20

D

Denaturierung · 33; 35; 127
Denitrifikation · 29; 30; 52; 60; 62; 63; 64; 65; 66; 70;
71; 75; 81; 82; 87; 88; 89; 90

Diffusion · 28; 29; 30; 124
Diffusionsfaktor · 28; 124
Diffusionsmodul · 28; 29; 30; 124

E

ED · 45; 47; 48; 55; 56
Element · 3; 4; 60; 66; 131
Elemente · 11
Embden-Meyrhof-Parnas · 45; 47; 48; 54; 56
EMP · 45; 47; 48; 54; 56
Energie · 6; 42; 44; 45; 46; 48; 57; 88; 94
Energiequelle · 47; 48; 49; 56; 104
Energiereserve · 43; 95
Energieversorgung · 47; 48; 56; 57; 80
Entner-Doudoroff · 45; 47; 48; 55; 56
Erdkruste · 3
Ertragskoeffizient · 42; 57; 80
Extraktion · 13
Exzenterpumpen · 15

F

Fällmittel · 40; 75; 90
Fällprozesse · 36; 37; 38; 73
Fällung
 Biologisch induziert · 6; 40; 138; 140
Fällversuche · 25; 33; 121; 127
Ferguson · 27; 36; 39
Fermentation · 62; 63; 64; 76; 89; 93; 94; 95; 105; 107;
135; 137; 139
Feststoff ¹³C-NMR · 12
FIA · 11
Filter · 10
Filtration · 10; 16; 33
Formaldehyd · 33; 35; 127

G

Gärungsprodukt · 43
Gausskurve · 73; 74
Gelöster Phosphor · 11
Geologie · 3
Gewässerschutzgesetz · 2; 5
Glasfaserfilter · 10
Glukose-Kit · 13
Glykogen · 6; 13
Gradienten · 28; 29; 31
Granula · 44
Grenzwert · 87
Güntelberg · 38
GV · 20

H

HACH · 10
HAP · 2; 3; 26; 27; 33; 35; 36; 37; 38; 39; 60; 72; 73; 77;
90; 98; 140
HDP · 26; 27; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 60; 72; 73; 77; 90;
98; 140
 Bildungsenthalpie · 3; 26; 27; 38; 39
hpdec · 12
Hydrolyse · 6; 13; 42; 44; 45; 60; 61; 63; 64; 65; 66; 68;
69; 77; 78; 79; 89; 93; 94; 100; 105; 107; 122; 130;
135; 137; 138
Hydroxyapatit · 2; 3; 26; 27; 33; 35; 36; 37; 38; 39; 60;
72; 73; 77; 90; 98; 140
Hydroxybutyrat · 29; 43; 50
Hydroxycalciumphosphat · 26; 27; 35; 36; 37; 38; 39;
40; 60; 72; 73; 77; 90; 98; 140

I

ICP · 11
Inertisierung · 33; 35; 127
Inhibierungen · 76
Ionenkonzentrationen · 21
Ionenstärke · 38

K

Kalium · 10; 11; 20; 23; 33; 44
Kationen · 11; 20
Kohlendioxyd · 45; 46; 47; 48; 53
Kohlenhydrate · 13
Kohlenhydratkonzentration · 6; 42; 56
Kohlenstofffraktionen · 64; 65; 79
Kohlenstoffreserve · 43; 50; 51; 54
Konzentrationsgradienten · 28; 29; 31
Kristallbildung · 26; 27; 36; 39

L

Laboranlage · 57
Laserdefraktometer · 29
Leitfähigkeit · 12
Levin und Shapiro · 5; 6; 26
Limitierung der Phosphoraufnahme · 76
Linearisierung der Gausskurve · 74
Löslichkeitsprodukt · 26; 38; 39; 60; 72; 73; 77; 86
Lyse · 14; 38; 60; 64; 65; 66; 68; 69; 71; 77; 78; 79; 82;
89; 92; 93; 98; 133; 137; 138

M

Magnesium · 10; 11; 20; 23; 26; 27; 33; 35; 39; 44
MAS · 12
Messfehler · 10
Messwerte · 11; 80; 100; 106
Mino · 6; 7; 26; 42; 45; 52; 56; 72; 80
Mischkristall · 39
Modellstruktur · 60; 85; 87
MOHNO-Pumpen · 15

N

Nachklärbecken · 15
NADH2 · 43; 45; 46; 80; 86; 88; 96; 97
Nitrat · 11
Nitrit · 11
NMR · 10
Normalverteilung · 73
Nukleusbildung · 36

O

Oberfläche · 13; 14; 15; 36; 37; 72; 124
Oberflächenkomplex · 26; 27; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 60;
72; 73; 77; 90; 98; 140
Orthophosphat · 11

P

Parameterschätzung · 26; 38; 59; 66; 76; 77; 85; 94; 95;
96; 97; 98; 99; 100; 101; 102; 103; 105; 138
PARTINGTON · 3
Perioden · 19
pH · 10; 11; 12; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34;
35; 39; 45; 60; 61; 67; 73; 80; 86; 90; 92; 93; 94; 99;
122; 133
PHB · 30
Phoredox · 62
Phosphataufnahme · 29; 30; 71
Phosphat-Grenzkonzentration · 3; 40; 60; 72; 73; 74
Phosphatrücklösung · 6; 29; 30; 39; 40; 42; 44; 71
Phosphor
 anorganisch · 16; 25; 26; 27; 29; 31; 33; 35; 36; 39;
 40; 60; 65; 72; 73; 74; 77; 84; 88; 90; 98; 99; 104;
 124; 125; 127; 138; 140
 Entdeckung · III; 5
 organisch · 31; 65; 77
 Reserven · 3
 Ressourcen · 3; 4
 Rohstoff · 2; 3; 4
 Schweiz · 4; 5
 Thermodynamische Daten · 27
 Verwendung · 3; 5; 36
Phosphor, Reserven · 3
Phosphor, Ressourcen · 3; 4
Phosphor, Rohstoff · 4
Phosphorgehalt · 11; 31; 32; 60; 62; 65; 68; 77; 90; 101;
103; 133
Phosphorlimitierung · 97
Phosphorreserve · 44
Phosphorsäure
 Entropie · 3
Pilotanlage · 14
Poly-(Hydroxyalkanoate) · 41; 42; 43; 48; 56; 57; 58; 60;
69; 71; 89; 90; 92; 94; 95; 99; 100; 101; 103; 104;
105; 133; 135; 136; 139
Poly-(Hydroxybutyrat) · 29; 30; 42; 43; 45; 46; 47; 50;
51; 52; 53; 55; 56; 57
Poly-(Hydroxyvalerat) · 42; 43; 45; 46; 47; 48; 52; 55;
56; 57
Polyphosphatbildung · 29; 60; 71; 92; 133

Polyphosphatgehalt · 60; 71; 72; 77; 80; 81; 82; 88; 96;
99; 139
Polyphosphatspeicherung · 6; 29; 44; 61; 71; 86; 88; 90;
95; 96; 99; 100; 101; 106
Proben · 10
Probenaufbereitung · 10
Psenner Fraktionierung · 13
Puffersystem · 30

R

raschabbaubaren Substrat · 16
Reinigungsleistung · 2; 5
Reinkulturen · 6; 44
Respirationsversuch · 16
Respirometer · 14
Rootare · 27; 36
Rückbelastung · 76

S

Sauerstoff · 12
Schlammbehandlung · 16; 36; 64; 76
Sensitivitätsanalyse · 39; 81
Simulationssoftware · 14
Simulationsprogramm · 14
Stärke · 43; 78; 79
Stöchiometrie · 47; 78; 91; 134
Stofffluss · 28
Strukturierte Biomasse · 87
Substrat-Yield · 42; 57; 80
Summenkurven · 20

T

Tagesschwankungen · 16
TAKII S. · 6
Taxonomische Untersuchungen · 6
Temperaturabhängigkeit · 37; 38; 39; 40; 78
Temperatureinfluss · 40; 73; 99
Temperaturkorrektur · 12; 82; 100

Titration · 32
Totaler Phosphor · 11
Totaler Stickstoff · 11
Transportprozesse · 26; 29; 30; 31
TSS · 20
Tüffenwies · 14

U

Übersättigung · 28
Überschussschlamm · 15
Überschussschlammproduktion · 67; 72; 74
Übertragbarkeit · 63; 87
UBUKATA Y. · 6
Umkristallisationsprozess · 36

V

Verfahrensschema · 12; 19; 60; 64; 66; 84
Verfahrensschemata · 21
Verordnung · 2; 5
Verweilzeitverteilung · 19
Verwendung von Phosphor · 3; 5; 36
Volutin-Granula · 44

W

Winterbetrieb · 40

Z

Zeolithe · 35; 36
Zerfall · 14; 38; 60; 64; 65; 66; 68; 69; 71; 77; 78; 79;
82; 89; 92; 93; 98; 133; 137; 138
Ziel · 1; 2; 61; 63; 89
Zulauf · 14; 16
Zulaufcharakteristik · 16
Zusammenfassung · V; 2; 10; 26; 42; 60; 86

CURRICULUM VITAE

Max Maurer

24. Dezember 1966	Geboren in St. Gallen
1972 - 78	Primarschule in Müllheim (TG)
1978 - 85	Mittelschule in Frauenfeld
1985 - 86	Zwischenjahr
1986 - 91	Chemieingenieurstudium an der ETH-Zürich
1991 - 92	Selbständigerwerbender Programmierer
1. Mai 1992	Beginn der Dissertation
August 1993	Abschluss des Nachdiplomstudiums 'Siedlungswasserbau und Gewässerschutz' an der ETH-Zürich

„Oversimplifications, progressively corrected in subsequent development are the most potent or indeed the only means toward conceptual mastery of nature.

Ludwig von Bertalanffy