



Amt für Natur und Umwelt
Uffizi per la natira e l'ambient
Ufficio per la natura e l'ambiente

Gürtelstrasse 89, 7001 Chur/Coira,

Telefon Direktwahl: +41 81 257 29 68 / Telefax: +41 81 257 21 54

E-Mail: michael.holzer@anu.gr.ch

Internet: <http://www.anu.gr.ch>

21. August 2013

Ho 2013-85

45. Tagung für das Klärwerkpersonal der Kläranlagen im Kanton Graubünden

Scuol, Motta Naluns, 21. August 2013

pH-Wert - Nitrifikation - Pufferkapazität

Michael Holzer, Abteilung Siedlungswasser

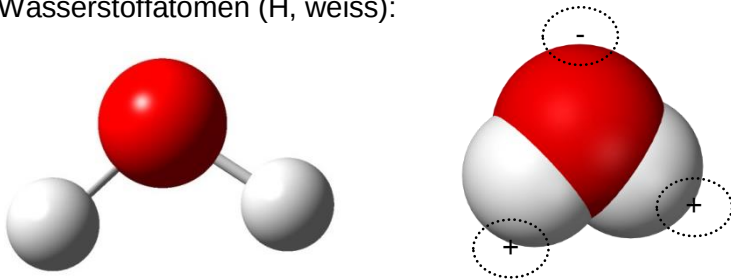
Beilage zum Tagungsbericht

Inhalt

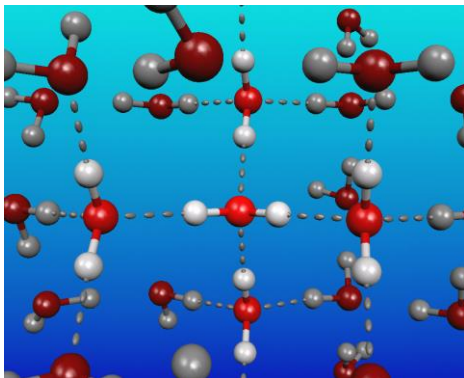
1. Wasser.....	2
2. Autoprotolyse.....	3
3. pH-Wert	3
4. Säuren und Laugen (Basen)	4
5. Nitrifikation	5
6. Denitrifikation	6
7. Puffer	7

1. Wasser

Wasser ist eine chemische Verbindung, bestehend aus einem Sauerstoffatom (O, rot) und 2 Wasserstoffatomen (H, weiss):



Das Sauerstoffatom hat die Eigenschaft, Bindungselektronen stark an sich zu ziehen. Dadurch entstehen beim Wassermolekül partielle elektrische Ladungen: negativ (-) beim Sauerstoffatom, positiv (+) bei den Wasserstoffatomen, das Wassermolekül ist ein bipolar. In flüssigem Wasser bilden sich grössere Verbände (Cluster) durch sog. Wasserstoffbrücken:

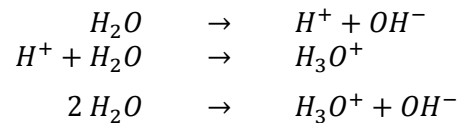


Wasser hat einige spezielle Eigenschaften (Beispiele):

- Wasser ist die einzige chemische Verbindung, welche auf der Erde natürlicherweise fest, flüssig und gasförmig vorkommt.
- Flüssiges Wasser erreicht die höchste Dichte bei 4°C.
- Die feste Form (Eis) hat eine geringere Dichte als die flüssige Form. Deshalb frieren Seen von der Oberfläche her zu. Zuvor muss der gesamte See auf 4°C abkühlen (das kalte Wasser sinkt nach unten, bis der gesamte See 4°C erreicht).
- Schmelz- und Siedepunkt sind viel höher als man es aufgrund der Zusammensetzung der chemischen Elemente erwarten würde (Grund: Bildung von Clustern durch Wasserstoffbrücken).
- Wasser hat die grösste Wärmekapazität aller Flüssigkeiten (4.18 J/g*K) und die grösste Verdampfungswärme (2'088 J/g).
- Wasser hat eine geringe elektrische Leitfähigkeit infolge der Autoprotolyse (siehe unten).

2. Autoprotolyse

In reinem Wasser trennt sich bei einigen Molekülen ein Proton (positiv geladener Kern des Wasserstoffatoms) von einem Wassermolekül. Dieses Proton kann nicht eigenständig existieren, es wird unmittelbar von einem anderen Wassermolekül aufgenommen. Es entsteht ein Hydronium-Ion H_3O^+ sowie ein Hydroxid-Ion OH^-



Diese Reaktion wird Autoprotolyse des Wassers genannt und ist reversibel (umkehrbar). Es ist ein dynamisches chemisches Gleichgewicht, Protonen wandern ständig von einem Molekül zu einem anderen.

Die Reaktion folgt dem **Massenwirkungsgesetz (MWG)** und kann mathematisch beschrieben werden (Konzentrationen in Mol/l):

$$\frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}}{(c_{H_2O})^2} = K \text{ (Konstant)}$$

Vereinfacht ergibt sich daraus:

$$c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_W \text{ (Protolysenkonstante)} = 1 \cdot 10^{-14}$$

In reinem Wasser betragen bei 20°C die effektiven Konzentrationen für H_3O^+ bzw. für OH^- 0.000'000'1 Mol/l (10^{-7} Mol/l), die Protolysenkonstante beträgt 0.000'000'000'000'01 Mol/l (10^{-14} Mol/l). Bei sehr kleinen oder sehr grossen Zahlen wird die exponentielle Schreibweise verwendet. Der Wert der Protolysenkonstante ist temperaturabhängig.

3. pH-Wert

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus (10-er Logarithmus) der H_3O^+ Konzentration:

$$\begin{array}{lcl} 0.000'000'1 \text{ Mol/l} & = & 1 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/l} \\ - \text{Log } 1 \cdot 10^{-7} & = & 7 \end{array}$$

Das "p" steht für Potenz (im mathematischen Sinn). Aus den etwas unhandlichen Exponentialzahlen (Protolysenkonstante $1 \cdot 10^{-7}$) ergeben sich einheitenbefreite (dimensionslose) einfachere Zahlen (pK_W-Wert 7).

Damit ist klar, weshalb reines Wasser den pH-Wert von 7 hat. Dies wird als pH-neutral bezeichnet. Werte über 7 sind basisch, Werte unter 7 sauer.

Der pH-Wert ist eine chemische Eigenschaft von wässrigen (und auch nicht wässrigen) Lösungen und macht eine Aussage über den Säuregehalt.

Die Berechnung von pH-Werten kann etwas unangenehm werden, da diverse Faktoren berücksichtigt werden müssen (starke oder schwache Säure, Konzentrationsbereich, Anwesenheit von andern Ionen und Stoffen usw.).

Berechnung des pH-Werts von starken Säuren:

$$pH = -\text{Log } c_{HA}$$

Berechnung des pH-Werts von schwachen Säuren:

$$pH = -\text{Log } \sqrt{c_{HA} \cdot pK_S}$$

c_{HA} : Konzentration der Säure in Mol/l

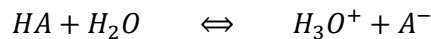
pK_S : Säurekonstante

4. Säuren und Laugen (Basen)

Per Definition ist eine Säure ein Stoff, der Protonen abgibt, eine Lauge ist ein Stoff, der Protonen aufnimmt. Wasser ist also sowohl eine Säure als auch eine Lauge! Grundsätzlich gilt dies auch bei anderen (starken und schwachen) Säuren bzw. Laugen. Hat eine Säure ein Proton abgegeben, entsteht ihre korrespondierende Lauge bzw. nimmt eine Lauge ein Proton auf, entsteht ihre korrespondierende Säure. Gibt eine starke Säure ihr Proton ab, entsteht eine schwache Lauge und umgekehrt.

Protonenabgabe und -aufnahme geschehen immer gleichzeitig. Bei einer Säure/Lauge-Reaktion ist immer die Säure, aber auch eine Lauge vorhanden. Gibt man eine Säure in Wasser, nehmen Wassermoleküle die Protonen auf, das Wassermolekül fungiert also als Lauge. Die Konzentration an Hydronium-Ionen steigt dabei an, entsprechend muss die Hydroxid-Ionen Konzentration sinken, damit das Gleichgewicht wieder stimmt.

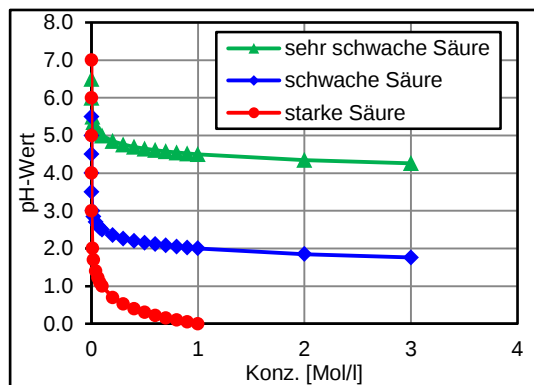
Zur Angabe der Stärke einer Säure wird der pK_S -Wert (Säurekonstante) verwendet. Diese Konstante beschreibt im Prinzip die Lage des chemischen Gleichgewichts einer Säure, analog der Autoprotolyse von Wasser. Je tiefer der pK_S -Wert, desto stärker die Säure. Bei starken Säuren (z.B. Salzsäure, Schwefelsäure) liegt der pK_S -Wert unter 1. Eine starke Säure gibt in Wasser alle Protonen an Wassermoleküle ab, sie zerfällt als vollständig in Ionen. Es entstehen gleich viele H_3O^+ -Ionen wie Säuremoleküle vorhanden sind. Bei einer schwachen Säure wird nur von einem kleinen Teil der Säuremoleküle ein Proton abgegeben und die äquivalente Anzahl an H_3O^+ Ionen generiert.



Das Gleichgewicht der obigen Reaktion liegt bei einer starken Säure rechts, bei einer schwachen Säure vorwiegend links.

Die Berechnung des pH-Werts ist für starke Säuren einfach (vollständige Protolyse: die Konzentration der Säure entspricht der Konzentration der generierten H_3O^+ Ionen). Bei schwachen Säuren muss die teilweise Protolyse berücksichtigt (pK_S) werden.

In folgendem Diagramm ist ersichtlich, wie sich der pH-Wert in Abhängigkeit der Konzentration der Säure verhält:

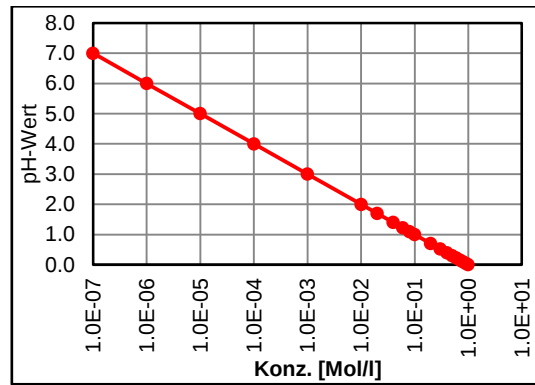


pH-Werte in Abhängigkeit der Konzentration

Des Weiteren erkennt man, dass der pH-Wert kein Indiz ist für die Konzentration einer unbekannten Säure ist.

Starke Säuren weisen bei einer Konzentration von 1 Mol/l einen pH-Wert von 0 auf. Reduziert man die Konzentration in 10-er Potenzen, steigt der pH-Wert pro 10-er Potenz um eine Einheit. Im logarithmischen Diagramm ist die Abhängigkeit des pH-Werts von der H_3O^+ - Konzentration deshalb linear:

Konzentration [Mol/l]	pH-Wert
0.000'000'1 = 10^{-7}	7
0.000'001 = 10^{-6}	6
0.000'01 = 10^{-5}	5
0.000'1 = 10^{-4}	4
0.001 = 10^{-3}	3
0.01 = 10^{-2}	2
0.1 = 10^{-1}	1
1 = 10^0	0



pH-Werte einer starken Säure in Abhängigkeit der Konzentration (logarithmische Darstellung)

Beispiel: Es wird 1 Liter einer konzentrierten starken Säure (ca. 12 Mol/l: 1 l HCl 37%, 1.19 g/cm³, M_m 36.46 g/Mol) in eine Kanalisation geleert. Bis zur ARA vermischt sich die Säure mit der Abwassermenge, die der ARA in einer Stunde zufließt. Die tägliche Abwassermenge im ARA-Zufluss beträgt rund 1'000 m³, im 14-Stunden-Mittel sind dies rund ca. 70 m³/h. Somit fließt der ARA während einer Stunde ein Abwasser mit einem pH-Wert von 4 zu! Die Quintessenz wäre eine massive Schädigung der biologischen Stufe.

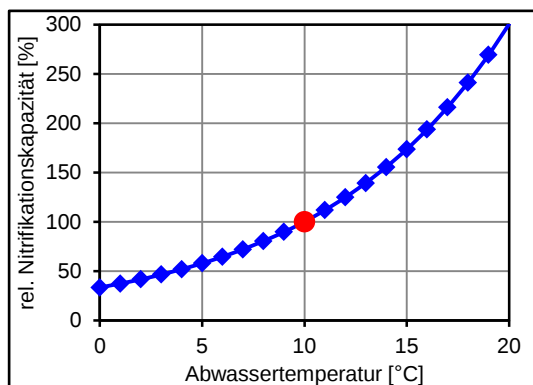
In komplexen Medien (z.B. Abwasser) beeinflusst eine grosse Anzahl an Substanzen den pH-Wert (Wasch- und Reinigungsmittel, Fällmittel, diverse organische Substanzen wie Amine, anorganische Salze, CO₂-Eintrag durch Belüftung usw.).

5. Nitrifikation

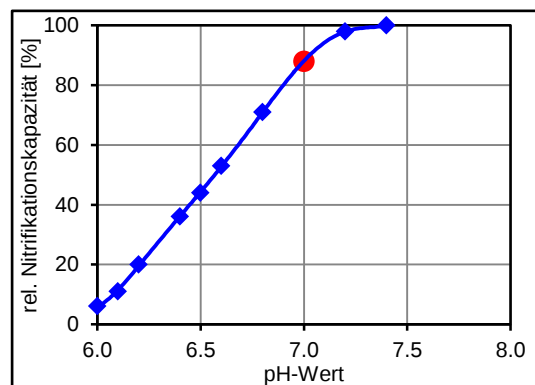
Als Nitrifikation wird die Oxidation von Ammonium NH_4^+ über die Zwischenstufe Nitrit NO_2^- zu Nitrat NO_3^- bezeichnet. Dieser biologische Prozess ist autotroph, da keine organischen Stoffe zum Stoffwechsel der Bakterien erforderlich sind.

Biologische Stufen von ARA sind in der Lage, bei geringem bis mässigem spezifischem Nährstoffangebot zu nitrifizieren. Bei Belebtschlammanlagen sollte die BSB₅-Schlammbelastung unter 0.15 kg BSB₅/kg TS bzw. das Schlammalter über ca. 10 Tagen (bei Abwassertemperaturen um 10°C) liegen. Der pH-Wert sollte zwischen 7.0 und 8.0 liegen. Die Sauerstoffversorgung muss einen Sauerstoffgehalt über 2.0 mg O₂/l gewährleisten.

Die Nitrifikation wird negativ beeinflusst durch grosse Belastungsschwankungen an NH₄-N und tiefe Abwassertemperaturen. Bereits bei einem pH-Wert unter 6.8 ist die Nitrifikationskapazität reduziert. Bei einem pH-Wert von 6.5 beträgt die Nitrifikationskapazität noch ca. 50% derjenigen bei pH 7.0, bei einem pH-Wert von 6.0 sinkt die Nitrifikationskapazität unter 10%.



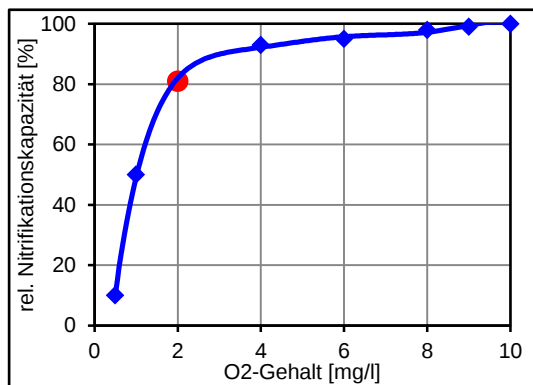
Nitrifikationskapazität in Abhängigkeit der Abwassertemperatur



Nitrifikationskapazität in Abhängigkeit des pH-Werts im Belüftungsbecken

Bei hohem O₂-Angebot verläuft die Nitrifikation am besten. Wenn bei O₂-Sättigung (je nach Abwassertemperatur ca. 8 - 10 mg O₂/l) ein Wirkungsgrad von 100% angenommen

wird, sinkt dieser bei 2 mg O₂/l auf ca. 80%. Dies ist der wirtschaftliche Betriebsbereich. Bei noch geringeren O₂-Konzentrationen reduziert sich aber der Wirkungsgrad drastisch.

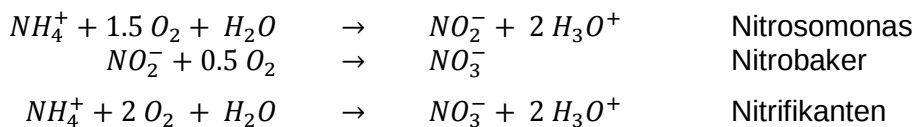


Nitrifikationskapazität in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts

Bei sessilen Verfahren (festsitzende Biomasse: Tropfkörper, Tauchtropfkörper, Festbett, Wirbelbett u.ä.) ist eine geringe BSB₅-Oberflächenbelastung nötig. Die O₂-Versorgung muss jedoch bedeutend höher sein (4 - 6 mg O₂/l). Matchentscheidend ist auch hier der pH-Bereich.

Diverse Stoffe hemmen biologische Prozesse (z.B. Desinfektionsmittel, Gifte). Je nach Konzentration dieser Stoffe im Abwasser kann eine Hemmung beobachtet werden. In der Regel reagieren die Nitrifikanten empfindlicher auf Gifte als C-abbauende Mikroorganismen.

Die Nitrifikation verläuft in 2 Stufen:



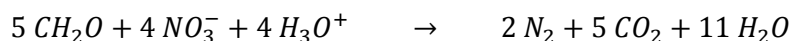
Aus den Gleichungen geht hervor, dass pro NH₄⁺-Äquivalent zwei Säure-Äquivalente gebildet werden. Sofern dieses ausreichend gepuffert bzw. neutralisiert wird, und alle anderen Betriebsbedingungen im grünen Bereich liegen, sollte einer stabilen und vollständigen Nitrifikation nichts im Weg stehen.

6. Denitrifikation

Für die Denitrifikation sind folgende Voraussetzungen nötig:

- leicht abbaubare organische Kohlenstoff-Quelle
- Sauerstoff muss als Nitrat vorhanden sein
- kein gelöster Sauerstoff vorhanden (anoxische Verhältnisse)
- pH-Wert zwischen 7 und 8
- ausreichend hohes Schlammalter (10 - 15 Tage) bzw. schwach belastete Biofilme

Denitrifikanten benötigen eine organische Kohlenstoffquelle, es sind also heterotrophe Mikroorganismen. Schematisch verläuft die Denitrifikation wie folgt ab:

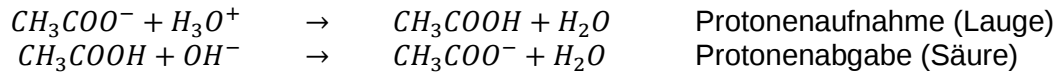


Pro NO₃⁻-Äquivalent wird ein Säure-Äquivalent benötigt. Dieses stammt summarisch aus der zuvor abgelaufenen Nitrifikation. Mit einer vollständigen Denitrifikation könnte also die Hälfte der durch die Nitrifikation gebildeten Säure Äquivalente neutralisiert werden. Da unsere ARA in der Regel nur für eine Teil-Denitrifikation gebaut wurden, resultiert im Gesamtprozess Nitrifikation/Denitrifikation ein deutlicher Überschuss an Säure.

7. Puffer

Es gibt Substanzen, die gleichzeitig als Säure oder als Lauge fungieren (z.B. Wasser, wie oben erwähnt). Ein Puffer kann demnach sowohl ein Proton abgeben, als auch eines aufnehmen. Er ändert dabei den pH-Wert nur unwesentlich bis zu einer gewissen Zugabe von Säuren bzw. Laugen. Pufferlösungen können zum Beispiel aus einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden Lauge bzw. aus einer schwachen Lauge und ihrer korrespondierenden Säure hergestellt werden. Auch mehrwertige schwache Säuren und Laugen (Säuren bzw. Laugen, die zwei oder mehr Protonen abgeben bzw. aufnehmen können) sind Puffer.

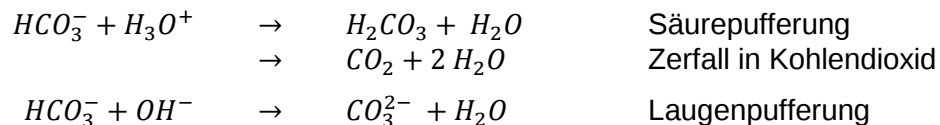
Beispiel: Essigsäure/ Acetat -Puffer CH_3COOH/CH_3COO^-



Im Trinkwasser gelöst sind immer diverse Salze. Einige davon sind die Salze der Kohlensäure H_2CO_3 , die Carbonate CO_3^{2-} bzw. Hydrogencarbonate HCO_3^- . Kohlensäure ist eine zweiwertige Säure. Es sind aber eine Vielzahl anderer Anionen (negative geladene Ionen) wie Sulfat, Chlorid oder Nitrat, mit dazugehörigen Kationen (positiv geladene Ionen) wie Natrium (Na), Kalium (K), Magnesium (Mg), Calcium (Ca) enthalten. Bei Trinkwasseruntersuchungen werden einige Duzend Parameter analysiert.

Als **Gesamthärte** wird die Summe der Konzentrationen an Erdalkalimetallen (Mg, Ca) bezeichnet. Die Kenntnis der Gesamthärte ist wichtig zur Dosierung ausreichender Mengen an Waschmittel.

Die Konzentration an Hydrogencarbonat HCO_3^- (auch Bicarbonat genannt) wird als **Carbonathärte, Säurebindevermögen, Säureverbrauch oder Pufferkapazität** bezeichnet. Die ist das relevante Puffersystem im (Ab-) Wasser. Der pH-Wert des Rohabwassers ist kein Indiz für die Säurekapazität!



Die bei der Säurepufferung entstehende Kohlensäure ist gasförmig. Sie wird in der Regel ausgestrippt. Das bei der Laugenpufferung entstehende Carbonat verbindet sich mit im Wasser vorhandenen Calciumionen und bildet schwerlöslichen Kalk.

Das System Ammoniak/Ammonium (NH_3 / NH_4^+) ist ebenfalls ein Puffersystem, welches bei der Abwasserreinigung aktiv ist. Nebst den erwähnten beiden Puffersystemen beeinflussen weitere Effekte die Gesamtpufferung bzw. den pH-Wert.

Nebst anderen wirkt auch im Blut der Carbonatpuffer, um im Blut einen exakten pH-Wert von 7.4 zu gewährleisten. Bereits eine Änderung von mehr als 0.05 Einheiten ist kritisch.

Beurteilung der Pufferkapazität

Regen- und Oberflächenwasser wird beim Fließen über Gestein und im Boden mineralisiert. In Regionen mit vorwiegend kristallinem Gestein werden nur wenige Mineralien aufgelöst. Das Quellwasser ist weich. Sind namhafte Vorkommen an Kalkgestein vorhanden, werden auch grössere Mengen an Mineralien im Wasser gelöst. Wird hauptsächlich Grundwasser als Trinkwasser eingesetzt, ist der Mineraliengehalt ebenfalls hoch, man spricht von hartem Wasser.

Härte	franz. H°	deutsche H°.	mVal/l	Vertretung
sehr weich	0 - 7.2 °fH	0 - 4 °dH	0 - 1.4 mVal/l	nur kristallin
weich	7.2 - 14.4 °fH	4 - 8 °dH	1.2 - 2.9 mVal/l	vorw. kristallin
mittelhart	14.4 - 21.6 °fH	8 - 12 °dH	2.9 - 4.3 mVal/l	Schotter-GW mit Flussinfiltration
ziemlich hart	21.8 - 32.4 °fH	12 - 18 °dH	4.3 - 6.4 mVal/l	Schotter-Grundwasser
hart	32.4 - 54 °fH	12 - 30	8.4 - 10.7 mVal/l	z.T. Molassequellen
sehr hart	> 54 °fH	> 30 °dH	> 10.7 mVal/l	Mineralquellen

Umrechnung von Härteeinheiten

1 °fH	=	0.56 °dH	=	0.2 mVal/l
1 °dH	=	1.79 °fH	=	0.36 mVal/l
1 mVal/l	=	5.0 °fH	=	2.81 °dH

Bestimmung der Pufferkapazität

Das Säurebindevermögen kann sehr einfach und günstig durch eine Titration von 100 ml Probe mit 0.1n Salzsäure (HCl) bis zum pH-Wert von 4.3 bestimmt werden. Alternativ kann auch der Indikator Methylorange eingesetzt werden, in diesem Fall wird bis zur beginnenden Orangefärbung titriert. Der Verbrauch an HCl - 0.25 ergibt die Pufferkapazität im mVal/l.

Im Handel sind auch Küvettentests diverser Hersteller für die fotometrische Bestimmung der Carbonathärte als auch der Gesamthärte erhältlich.

Mit der Titration wird die eigentliche Pufferkapazität des Wassers bestimmt, also inklusive aller mit der Pufferung beteiligten Komponenten. Der Küvettentest bestimmt i.d.R. das eigentliche Hydrogencarbonat. Somit können die Werte beider Methoden etwas differieren.

Bedeutung für die Nitrifikation

Zur Etablierung einer stabilen Nitrifikation ist unter anderem die Einhaltung des pH-Werts in einem engen Rahmen äusserst wichtig. Pro Einheit (Mol) $\text{NH}_4\text{-N}$, welches nitrifiziert wird, entstehen 2 Mol H_3O^+ - Ionen (Säure). Bei der Denitrifikation wird pro Mol $\text{NO}_3\text{-N}$ ein Mol H_3O^+ - Ionen benötigt. Da in unseren ARA der Regel keine vollständige Denitrifikation stattfindet, resultiert im Gesamtprozess der biologischen Stufe ein Überschuss von mehr als 1 Mol H_3O^+ pro Mol $\text{NH}_4\text{-N}$. Diese Säure muss neutralisiert oder besser gepuffert werden, um einen stabilen pH-Wert einzuhalten. Mit Natronlauge (NaOH) kann der pH-Wert neutralisiert werden. Dies muss geregelt erfolgen, bei einer Überdosierung steigt der pH-Wert schnell stark an. Durch den Einsatz von Kalk CaCO_3 oder gelöschtem Kalk Ca(OH)_2 wird effektiv die Pufferkapazität erhöht. Im ARA-Abfluss sollte min. 1.5 mMol/l an Pufferkapazität übrig bleiben.

Abteilung Siedlungswasser
Der Sachbearbeiter

Michael Holzer