

Nitrifikation in Festbettreaktoren und  
Denitrifikation in Festbett- und  
Schwebebettreaktoren unter  
Verwendung von Trägermaterial und  
Belebtschlamm als Wasserstoffdonatoren

**T 1997**

T 1997

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12  
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00  
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Sonderforschungsbereich 82  
Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft

Abschlußbericht zu Teilprojekt B 2

**ER**  
NITRIFIKATION IN FESTBETTREAKTOREN UND DENITRIFIKATION IN  
FESTBETT- UND SCHWEBEBETTREAKTOREN  
UNTER VERWENDUNG VON TRÄGERMATERIAL UND BELEBTSCHLAMM  
ALS WASSERSTOFFDONATOREN

von

Dr.-Ing. W.R. Müller  
Universität Stuttgart

Sprecher des Sonderforschungsbereiches  
Prof. Dr.-Ing. K.H. Hunken

September 1986

**VORBEMERKUNG:**

Wie bereits im Arbeits- und Ergebnisbericht 1981 (/5/, S.131) herausgestellt, entwickelten sich aus dem Teilprojekt B 2 zwei unterschiedliche Untersuchungsgebiete.

Dabei verlagerte sich aufgrund der positiven Versuchsergebnisse und darauf aufbauender weiterführender Fragestellungen das Hauptgewicht auf das Projekt:

- I. Nutzung biologisch abbaubarer Trägermaterialien als Wasserstoffdonatorenquelle für die Denitrifikation.

Demgegenüber ist das zweite Projekt stärker zurückgetreten:

- II. Intensivierung der Denitrifikation durch Erhöhung der Schlammbelastung bei unverminderter Nitrifikationsleistung, Vergleich der Denitrifikationsgeschwindigkeiten zwischen einem konventionellen Belebtschlamm-Denitrifikationsbecken und einem Schwebebettreaktor mit Trägermaterial zur Erhöhung der Biomassenkonzentration.

Dieser Gewichtung entsprechend werden im folgenden die Ergebnisse der beiden Arbeitsrichtungen dieses Projektes in getrennten Abschlußberichten vorgestellt.



<b>SFB 82</b>
---------------

FÜR DAS PROJEKT B2 (TEIL I UND TEIL II) AUFGEWENDETE MITTEL  
AUS DER ERGÄNZUNGS-AUSSTATTUNG

Haushalts- jahr	Personal- kosten	Sächliche Verwaltungs- ausgaben	Investi- tionen	Gesamt
1982	220 000	19 000	-	239 000
1983	240 000	20 000	-	260 000
1984	256 000	12 000	-	268 000
Summe	716 000	51 000	-	767 000

Im finanziellen Rahmen des Projektes TP B2 waren auch die Kosten für das Personal enthalten, das Dienstleistungen für andere Projekte des SFB zu erbringen hatte.

Von der Gesamtsumme von DM 716 000 für Personalaufwendungen im Finanzierungszeitraum 1982-84 entfielen DM 360 000 auf den Sektor Dienstleistungen. Nach dem Kostenverteilungsschlüssel im Finanzierungsantrag 1982-1984 standen für Arbeiten des Projektes TP B2 25% der Arbeitszeit der Dienstleistungsgruppe zur Verfügung, dies entspricht einem Betrag von DM 90 000.

Damit belaufen sich die bereinigten Kosten des Projektes auf:

Personalkosten	Sächliche Verwal- tungsausgaben	Investitionen	Gesamtsumme
446 000	51 000	-	497 000 DM

**SFB 82**

**Teil I**

**NUTZUNG BIOLOGISCH ABBAUBARER TRÄGERMATERIALIEN ALS  
WASSERSTOFFDONATOREN FÜR DIE DENITRIFIKATION**

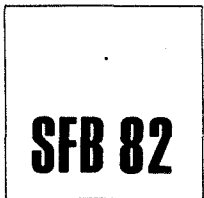
von

**Dr.-Ing. W.R. Müller & A. Sperandio**  
Universität Stuttgart

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
KURZFASSUNG	3
1. STAND DER ERKENNTNISSE UND AUSGANGSFRAGESTELLUNG ZUM ZEITPUNKT DER ANTRAGSTELLUNG	5
2. DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN, MATERIAL UND METHODEN	7
2.1 Vorstellung der bisherigen Berichte und der Ver- öffentlichungen aus dem Teilprojekt B 2 des SFB 82	7
2.2 Beschreibung des Einsatzes von Celluloseacetat und Polyhydroxibuttersäure (bisher unveröffentliche Arbeiten)	9
2.3 Zusammenfassende Darstellung von Betriebsdaten und Analysenergebnissen der Denitrifikationsversuche mit sämtlichen in Teilprojekt B 2 eingesetzten Träger- materialien	10
2.4 Vereinfachte Beschreibung der Versuchsbedingungen	17
3. ERGEBNISSE UND IHRE BEDEUTUNG	21
3.1 Denitrifikation unter Einsatz von Stroh und Holz	21
3.2 Denitrifikation unter Einsatz von Kunststoffgra- nulat	23
3.3 Ergebnisse zu einzelnen Versuchsparametern	24
4. VERGLEICHE MIT ARBEITEN AUSSERHALB DES SONDER- FORSCHUNGSBEREICHES	27
5. OFFENE FRAGEN	31
LITERATURVERZEICHNIS	37
ANHANG I	41





## KURZFASSUNG

In dem Teilprojekt B 2 des Sonderforschungsbereiches 82 wird ein neuartiges Denitrifikationsverfahren vorgestellt, bei dem in einem Festbett die Füllkörper sowohl als Aufwuchskörper als auch als Kohlenstoff- und Wasserstoffquelle für die Denitrifikanten dienen.

Der Einsatz verschiedener granulierter Naturstoffe, Kunststoffe und Verbundstoffe aus Kunst- und Naturstoffen wie z.B. Polyethylen mit Stärke ermöglicht einen Vergleich derer Vor- und Nachteile als Träger für den Biofilm und als Substratreservoir.

Die Fragen des Einflusses von gelöstem Sauerstoff im Zulauf und einer möglichen vorübergehenden Nitrit-Bildung im Ablauf werden anhand der Versuchsergebnisse diskutiert.

Die erzielten Denitrifikationsgeschwindigkeiten erreichen vergleichbare Größenordnungen mit denen in einem nachgeschalteten Belebungssystem.



**SFB 82**

## 1. STAND DER ERKENNTNISSE UND AUSGANGSFRAGESTELLUNG ZUM ZEITPUNKT DER ANTRAGSTELLUNG (1978)

Zum damaligen Zeitpunkt standen in der weitergehenden Abwasserreinigung Fragen der Suspensa-Elimination, Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphat-Entfernung im Vordergrund des Interesses.

Die Verringerung der Nitratkonzentration ist zum einen deshalb geboten, weil Nitrat wie auch Phosphat das Wachstum von Pflanzen und Algen fördert, was zu einer Eutrophierung des Gewässers führen kann, vor allem aber, weil zu hohe Nitratkonzentrationen im Trinkwasser Gesundheitsrisiken mit sich bringen: So sind die cancerogene Wirkung von Nitrosaminen - die sich aus Nitrat und Aminen bilden können - und die Verursachung von Methämoglobinämie bei einer Umsetzung von Nitrat zu Nitrit bekannt.

Das Arbeitsziel des hier vorgestellten Projekts lag darin, zu untersuchen, ob grundsätzlich die Denitrifikation unter Einsatz biologisch abbaubarer Trägermaterialien unabhängig vom Belebtschlammsystem für die Nitrat-Elimination in der weitergehenden Abwasserreinigung geeignet ist.

Zum Zeitpunkt der Antragstellung waren bereits Tropfkörper und Sandfilter als Denitrifikationseinheit bekannt, allerdings bei abweichender Verfahrensführung und verbunden mit einer externen Substratversorgung der denitrifizierenden Mikroflora über die wässrige Phase, z.B. sekundäre Methanolzugabe.

(vgl./2/,S.101-104, /5/, S.135-150)

Abweichend davon sollte in diesem Projekt die mikrobielle Nutzung von Nitrat als Wasserstoffakzeptor durch einen externen Wasserstoffdonator ermöglicht werden, der in der Matrix der Aufwuchskörper fest inkorporiert ist und nur bei Bedarf mikrobiell mobilisiert wird.

In einem geeigneten Labor-Reaktor, der in dieser Untersuchungsphase noch nicht Modell für den großtechnischen Einsatz sein konnte, wurde untersucht, ob die Trägermaterialien sowohl für das sessile Wachstum als auch als Depot der Wachstums- und Energiequelle (C- und H-Donator) für die heterotrophen Denitrifikanten geeignet sind.

Folgende Fragenkomplexe waren zu klären:

# zur Materialbeschaffung und Auswahl

Es sollten Naturstoffe, Kunststoffe und Verbundstoffe aus Natur- und Kunststoffen in feinverteilter oder granulierter Form zum Einsatz kommen. Die Beschaffung aus Land- und Forstwirtschaft, sowie aus Bereichen der Kunststoffindustrie hatte zur Aufgabe, eine möglichst breite Palette von Materialien bereitzustellen, um ihre Eignung für den Denitrifikationsprozess nach den geforderten Material- und Oberflächeneigenschaften vergleichen zu können. Gleichzeitig mit der Optimierung des sessilen Wachstums der Bakterien auf den Oberflächen waren die Materialeigenschaften der Besiedlungskörper so zu wählen, daß die Energie- und Wachstumsquelle nicht physikalisch, sondern nur mikrobiell remobilisierbar ist (Vermeidung einer Sekundär-Verschmutzung des Ablaufs.)

# zur Verfahrensführung

Es sollte in einem Versuchsreaktor der Einsatz der unterschiedlichen Materialien sowie die geeigneten Reaktionsbedingungen getestet werden, so z.B. Milieubedingungen, Versuchsdauer, Steuerung von Temperatur und Sauerstoffkonzentration.

# zur quantitativen und mikrobiologischen Charakterisierung des Bewuchses

Diese Fragen waren Aufgabe der Teilprojekte B 4 und B 5 des SFB 82. Es wird hier auf die Abschlußberichte dieser Projekte verwiesen /7/ und /8/.



## 2. DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN, MATERIAL UND METHODEN

### 2.1. Vorstellung der bisherigen Berichte und der Veröffentlichungen aus dem Teilprojekt B 2 des SFB 82

Die im Zusammenhang mit dem Teilprojekt B 2 stehenden Arbeiten, welche direkt aus dem Sonderforschungsbereich 82 hervorgegangen sind, werden im Literaturverzeichnis (/1/ - /17/) aufgeführt. Zur umfassenden Darstellung der durchgeführten Untersuchungen wird an dieser Stelle insbesondere auf folgende Berichte bzw. Veröffentlichungen verwiesen:

- /6/ Rauschmaier, R.:  
Untersuchungen zur Abbaubarkeit organischer Materialien pflanzlichen Ursprungs als Wasserstoffdonatorenquelle für die mikrobielle Denitrifikation am Beispiel von Birkenholz, erarbeitet im Teilprojekt B 2 des SFB 82, Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft, Universität Stuttgart, 1984
- /12/ Hanisch, B., Hunken, K.-H., Müller, W.R., Ottow, J.C.G., Roth, M., Schmider, F., Szwierinski, H.:  
Qualitätsverbesserung und Weiterbehandlung gereinigter Abwässer, Sonderforschungsbereich "Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft" (82), Universität Stuttgart, Sonderdruck aus: Sonderforschungsbereiche 1969-1984, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985
- /13/ Müller, W.R.:  
Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien, Schriftenreihe WAR, Band 22, Darmstadt, 1985
- /14/ Müller, W.R., Sperandio, A., Erne, M. :  
Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien in der weitergehenden Abwasserreinigung, Landwirtschaftliche Forschung 38, Stuttgart 1985
- /15/ Müller, W.R., Quadt, K.S., Sperandio, A., Twardon, F.:  
The use of plastic granules for denitrification in the biological water treatment, Site 1985, Nitrates dans les Eaux, Paris 1985

-/16/ Rauschmaier, R., Bardtke, D.:

Birkenholz als Wasserstoffdonator bei der mikrobiellen Elimination von Nitrat aus Wasser, Material und Organismen, 20.Bd., Berlin 1985

-/17/ Müller, W.R., Sperandio, A.:

Der Einsatz zweier Kunststoffgranulate für die Denitrifikation in der biologischen Wasseraufbereitung, gwf-wasser/abwasser 127, H.1, 1986

Diese vorab aufgeführten Berichte werden im Anhang dokumentiert.

Dabei werden in Bericht /6/ und der Veröffentlichung /16/ Materialeigenschaften und versuchstechnischer Einsatz von Birkenholzschrot als Trägermaterial bei der Denitrifikation diskutiert.

In der Veröffentlichung /12/ wird über den Einsatz von Stroh, Holz und PVC-Granulat berichtet. Aufbau der Versuchsanlage und Versuchsbedingungen werden erläutert sowie Betriebsdaten und Versuchsergebnisse tabellarisch vorgestellt.

Die mikrobielle Nutzung von PVC-Weichgranulat (Weichmacher Dioctylphthalat) wird differenziert beschrieben, wobei die Population der sessil wachsenden Bakterien nach Gesamtkeimzahl, Denitrifikantenkeimzahl und Anteil von Gärern aufgeschlüsselt wird.

Die im Rahmen des 6. Wassertechnischen Seminars 1984 in Darmstadt vorgetragenen Denitrifikations-Versuche mit biologisch abbaubaren Trägermaterial werden in der Veröffentlichung /13/ vorgestellt.

Die in einer Seminarreihe der Universität Hohenheim vorgetragenen Ausführungen finden sich in einer Veröffentlichung der Landwirtschaftlichen Forschung /14/ wieder.

In der Veröffentlichung eines Beitrages auf dem Kongreß "Nitrates dans les Eaux", Paris 1985, werden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kunststoffprüfung der Universität Stuttgart am Beispiel von Weich-PVC und PE-Stärke Materialeigenschaften von Kunststoffen, bei denen die organische Kohlenstoff- und Wasserstoffquelle in eine inerte Matrix inkorporiert ist, und ihr Einsatz in der mikrobiellen Denitrifikation diskutiert /15/.

Auch in der Veröffentlichung /17/ wird die Eignung von Kunststoffmaterialien beim Einsatz für das sessile Bakterienwachstum und die mikrobielle Nutzung inkorporierter organischer Stoffe beschrieben. Die Anforderungen an Kunststoffe und Möglichkeiten einer Herstellung von Kunststoffen "nach Maß", die zur Optimierung dieses Denitrifikationsverfahrens beitragen, werden behandelt. Testreihen von Kunststoffgranulaten im Labormaßstab sowie der Einsatz von Weich-PVC und PE-Stärke im Versuchsreaktor werden vorgestellt.

## 2.2 Beschreibung des Einsatzes von Celluloseacetat und Polyhydroxibuttersäure (bisher unveröffentlichte Arbeiten)

Celluloseacetat und Polyhydroxibuttersäure (PHB) wurden unter vergleichbaren Versuchsbedingungen wie bei den vorangegangenen Versuchsreihen zur Denitrifikation eingesetzt.

### Celluloseacetat:

Celluloseacetat, ein polymerisierter Essigsäureester der Cellulose wurde ausgehend von der Grundidee eingesetzt, daß die Esterbindungen durch die Bakterien aufgespalten werden können, und so die Cellulose als Kohlenstoff- und Wasserstoffdonator bei der Denitrifikation nutzbar wird.

Der Essigsäuregehalt kann im Ester zwischen 44 und 61 % schwanken. Neben der eingesetzten Cellidor-Type der Firma Bayer gibt es weitere Materialmodifikationen von Celluloseacetat, sodaß bisher aufgetretene Nachteile dieses Materials u.U. in Zukunft vermieden werden können.

Im Unterschied zu Weich-PVC und PE-Stärke, bei denen ein Additiv im Verbund mit einer inerten Kunststoff-Matrix als C- und H-Donator dient, soll bei Celluloseacetat die gesamte Verbindung gleichzeitig Träger und Substrat für die Denitrifikanten sein.

**Polyhydroxibuttersäure, PHB:**

PHB ist ein kristallines thermoplastisches Material mikrobieller Herkunft. Als Polymer von Hydroxibutyrat oder auch Hydroxivalerat ist es seinen Eigenschaften nach den Kunststoffen organischer Herkunft zuzuordnen.

Durch Steuerung der Versuchsbedingungen wird das PHB im Fermenter als Reservestoff bestimmter Bakterien (*Alcaligenes eutrophus*) gebildet und kann in granulierter Form geliefert werden. Für die vorliegenden Denitrifikationsversuche erscheint es aufgrund seiner mikrobiellen Abbaubarkeit bei gleichzeitiger Stabilität in wässrigen Systemen geeignet. Es kam hier das Material "Biopol" der Firma ICI zum Einsatz. Auch bei diesem Material sind wie bei Celluloseacetat die Aufwuchskörper gleichzeitig Träger und Substrat.

### **2.3. Zusammenfassende Darstellung von Betriebsdaten und Analyseergebnissen der Denitrifikationsversuche mit sämtlichen in Teilprojekt B 2 eingesetzten Trägermaterialien**

In folgender Tabelle 1 sind die wichtigsten Daten der Denitrifikationsversuche zusammengefaßt:

Tabelle 1: Übersicht zu den Versuchen mit unterschiedlichem Trägermaterial als Wasserstoffdonatorenquelle für die Denitrifikation im Rieselkörper und überstauten Festbett (Laborversuche)

Reaktor	Denitrifikationsgeschwindigkeiten				Anzahl Messung. in Versuchzeit	Verweilzeit in h	hydraul. Oberfl. beschick.d. Rezirkulation in m/h	Temp. ° C	pH Ber.	O2-Konz. mg/l	CSB		Anzahl Messung. in Versuchzeit	COD		TOC		Anzahl Messung. in Versuchzeit	
	V3R	V2R	V30	V20							Zul.	Abl.		Zul.	Abl.	Zul.	Abl.		
	mg/(l.h) N-N03	mg/(l.h) N-N02	mg/ (m2.h) N-N03	mg/ (m2.h) N-N02							mg/l	0		mg/l	0	mg/l	0		mg/l
(1)	(1)	(2)	(2)	(3)	(4)	(5)													
I Rieselkörper, Stroh unbehandelt	- 1.50	- 1.52	--	--	87	60.35 ± 7.33	0.06	24.93 ± 0.76	--	1.84 ± 1.01	28.71	58.14	← 9 89 →	16.94	24.25	9.74 ± 2.40	17.90 ± 6.06	4	X̄ ± S  MIN MAX
	± 0.50	± 0.54									± 5.09	± 9.45		± 5.29	± 11.74				
	- 0.35	- 0.32									23.7	47.2		5.0	6.0				
	- 2.6	- 2.8					25.5	8.8	4.5	35.9	77.8			31.0	54.0	13.2	24.0		
II Rieselkörper, Stroh 2h mit Ozon behand.	- 4.65	- 4.81	--	--	46	40.74 ± 22.62		25.62 ± 0.90	--	0.03 ± 0.06	36.00	40.50	← 2 23 →	22.17	123.00	11.01 ± 5.89	218.90 ± 206.58	5	
	± 3.20	± 3.80									± 7.07	± 3.54		± 16.51	± 301.10				
	- 1.3	- 0.32									31.0	38.0		6.0	8.0				
	-15.0	-17.8					25.0	5.7	0	41.0	43.0			63.0	1171.0	18.8	477.5		
							28.0	7.4	0.3										
III Rieselkörper, Stroh 4h mit Ozon behand.	- 3.24	- 3.08	--	--	51	65.29 ± 34.03		25.06 ± 0.36	--	2.75 ± 1.39	--	--	- 12 →	13.50	203.17	5.42 ± 0.25	26.25 ± 1.77	2	
	± 3.29	± 3.16												± 5.42	± 372.74				
	- 0.13	- 0.05												5.0	33.0				
	-13.0	-12.9					23.5	6.3	1.2					21.0	1300.0	5.6	27.5		
							26.0	7.0	6.5										
IV Rieselkörper, Fichtenholz	- 0.41	- 0.39	- 0.88	- 0.84	63	81.97 ± 36.08	0.08	24.95 ± 0.50	--	4.56 ± 1.80	--	--	- 84 →	15.56	109.46	--	--	-	
	± 0.44	± 0.40	± 0.94	± 0.87										± 4.85	± 266.21				
	0	0	0	0										5.0	5.0				
	- 1.9	- 2.2	- 4.2	- 4.7			20.0	2.8	0.4					27.0	1200.0				
							25.0	7.0	9.2										

Fortsetzung 1

Tabelle 1: Übersicht zu den Versuchen mit unterschiedlichem Trägermaterial als Wasserstoffdonatorenquelle für die Denitrifikation im Rieselkörper und überstauten Festbett (Laborversuche)

Reaktor	N-N03		N-N02		Anzahl Messung. in Versuch- zeit	Verweil- zeit in h	Versuchs- zeit in d	Bemerkungen
	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.				
	mg/l		mg/l					
I Riesel- körper, Stroh unbehandelt	47.96	34.16	1.78	1.44	89	60.35 ± 7.33	216	gehäckseltes Stroh spez. Schüttgew. 48.4 g/l Schüttvol. 1.1 l zu Beginn
	±25.51	±28.18	± 2.42	± 1.66				
	17.7	1.3	0	0				
	109.2	99.7	9.6	6.2		86.6		
II Riesel- körper, Stroh 2h mit Ozon behand.	78.41	50.58	5.69	5.11	47	40.74 ±22.62	134	gehäckseltes Stroh spez. Schüttgew. 68.7 g/l Schüttvol. 1.5 l zu Beginn
	± 8.81	±15.78	± 4.95	± 5.22				
	64.5	0	0	0.2				
	94.5	77.5	16.3	31.1		90.4		
III Riesel- körper, Stroh 4h mit Ozon behand.	71.25	43.10	0.89	1.60	53	65.29 ±34.03	210	gehäckseltes Stroh spez. Schüttgew. 64.1 g/l Schüttvol. 1.7 l zu Beginn
	±27.62	±24.07	± 2.32	± 2.86				
	29.4	0	0	0				
	125.2	75.8	10.6	18.5		124.1		
IV Riesel- körper, Fichten- holz	42.06	37.90	1.44	1.28	83	81.97 ±36.08	305	Kuben 2 cm x 2 cm x 4 cm spez. Schüttgew. 222.4 g/l Schüttvol. 1.54 l zu Beginn Füllgewicht 342.5 g
	±16.61	±16.01	± 2.41	± 5.06				
	17.7	6.5	0	0				
	66.9	64.1	9.6	34.3		180.3		

Fortsetzung 2

Tabelle 1: Übersicht zu den Versuchen mit unterschiedlichem Trägermaterial als Wasserstoffdonatorenquelle für die Denitrifikation im Rieselkörper und überstauten Festbett (Laborversuche)

Reaktor	Denitrifikationsgeschwindigkeiten				Anzahl Messung. in Versuch- zeit	Verweil- zeit in h	hydraul. Oberfl. beschick.d. Rezirkulation in m/h	Temp. ° C	pH Ber.	O <sub>2</sub> -Konz. mg/l	CSB		Anzahl Messung. in Versuch- zeit	COD		TOC		Anzahl Messung. in Versuch- zeit
	V3R	V2R	V30	V20							Zul.	Abl.		Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	
	mg/(l.h) N-N03	mg/(l.h) N-N02	mg/ (m2.h) N-N03	mg/ (m2.h) N-N02							mg/l	0		mg/l	0	mg/l	C	
(1)	(1)	(2)	(2)	(3)	(4)	(5)												
V Riesel- körper, hydro- lisier. Birken- holz, Fa.Xero- fina	- 1.35 ± 0.65	- 1.50 ± 0.69	--	--	45	88.85 ±10.34		25.23 ± 0.70	--	0.52 ± 0.52	--	--	- 22 →	17.64 ±14.50	37.46 ±23.92	8.67 ± 1.51	22.14 ± 9.69	9
	- 0.36	- 0.38				78.3	25.0	6.3	0.1					3.0	9.0	5.8	5.2	
	- 3.1	- 3.2				109.5	28.0	7.4	2.9					63.0	112.0	11.6	40.0	
VI Birken- holz- schrot, Fa.Xero- fina	- 5.15 ± 2.18	- 4.22 ± 1.70	--	--	38	80.20 ±24.16		25.00 ± 0	--	0.18 ± 0.52	81.85 ±38.26	96.97 ±37.83	← 21 6 →	11.67 ± 5.12	21.00 ± 1.67	5.07 ± 0.89	6.67 ± 1.46	7
	- 1.6	- 1.5				50.0	25.0	6.7	0		20.1	20.0		8.0	20.0	4.3	5.8	
	- 8.9	- 8.4				120.7	25.0	8.0	3.0		140.0	153.0		20.0	24.0	6.9	9.9	
VII Festbett üb.staut, PVC- Weich- granulat Körnung 3-4 mm	- 5.66 ± 3.83	- 5.40 ± 3.90	- 5.45 ± 3.71	- 5.20 ± 3.77	126	49.92 ±20.74	0.69 --	21.60 ± 4.82	--	0.40 ± 0.58	43.62 ±38.67	54.17 ±48.81	← 53 36 →	16.64 ± 8.37	15.54 ± 8.04	5.61 ± 1.57	5.50 ± 1.06	84
	0	0	0	0		7.6	1.46	10.1	6.5	0	11.0	6.0		4.0	2.0	3.9	2.1	
	-14.5	-14.5	-13.9	-13.8		112.8		26.0	8.3	3.6	146.0	165.0		38.0	32.0	11.7	9.4	
	-10.2 ± 1.5	-10.0 ± 1.6		- 9.8 ± 1.4	44	50.3 ± 9.2	0.69 --	25.2 ± 0.15	7.5 ± 0.2	0.15 ± 0.3						4.99 ± 0.62	5.31 ± 0.95	30
	- 6.8	- 6.8					1.46									4.1	3.9	
	-14.5	-14.4														6.9	9.4	

Fortsetzung 3

Tabelle 1: Übersicht zu den Versuchen mit unterschiedlichem Trägermaterial als Wasserstoffdonatorenquelle für die Denitrifikation im Rieselkörper und überstauten Festbett (Laborversuche)

Reaktor	N-N03		N-N02		Anzahl Messung. in Versuch- zeit	Verweil- zeit in h	Versuchs- zeit in d	Bemerkungen
	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.				
	mg/l		mg/l					
V Riesel- körper, hydro- lisier. Birken- holz, Fa.Xero- fina	75.16	45.96	6.66	3.62	45	88.85	131	Birkenholzschnitzel spez. Schüttgew. 224 g/l Schüttvol. 1.6 l zu Beginn Füllgewicht 358.93 g
	± 7.65	±14.16	± 4.35	± 4.62				
	62.6	6.4	0.3	0				
VI Birken- holz- schrot, Fa.Xero- fina	98.23	47.32	0.46	8.60	40	80.20	264	gemahlene Birkenholz Füllgewicht 210.7 g
	±11.26	±16.99	± 1.20	± 7.32				
	63.7	6.4	0	0.3				
VII Festbett üb.staut, PVC- Weich- granulat Körnung 3-4 mm	79.04	31.46	0.40	2.60	133	49.92	859	Zylinderförmiges Granulat Ø 3 mm, Höhe 4.2 mm spez. Schüttgew. 642.7 g/l Schüttvol. 1.47 l zu Beginn
	±44.83	±42.49	± 1.04	± 5.24				
	3.0	0	0	0				
	200.3	184.3	7.2	36.8	44	50.3	357- 567	dto.
	97.6	7.6	0.13	1.56				
±16.0	± 8.3	± 0.29	± 2.51	-	-	-	-	
44.0	0.5	0	0	-	-	-	-	
124.5	39.2	1.1	9.3	-	-	-	-	



Tabelle 1: Übersicht zu den Versuchen mit unterschiedlichem Trägermaterial als Wasserstoffdonatorenquelle für die Denitrifikation im Rieselkörper und überstauten Festbett (Laborversuche)

Reaktor	Denitrifikationsgeschwindigkeiten				Anzahl Messung. in Versuch- zeit	Verweil- zeit in h	hydraul. Oberfl. beschick.d. Rezirkula- tion in m/h	Temp. ° C	pH Ber.	O <sub>2</sub> -Konz. mg/l	CSB		Anzahl Messung. in Versuch- zeit	COD		TOC		Anzahl Messung. in Versuch- zeit
	V3R mg/(l.h)	V2R mg/(l.h)	V30 mg/ (m <sup>2</sup> .h)	V20 mg/ (m <sup>2</sup> .h)							Zul.	Abl.		Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	
	N-N03 (1)	N-N02 (1)	N-N03 (2)	N-N02 (2)							mg/l	0		mg/l	0	mg/l	0	
VIII Riesel- körper, Poly- ethylen Stärke	-22.28 ±12.91 - 0.75 -41.2	-20.08 ±11.96 - 0.75 -40.0	-16.45 ± 9.49 - 0.54 -30.1	-14.81 ± 8.76 - 0.54 -29.2	29	32.01 ±11.65 19.2 50.9	0.785	21.62 ± 4.69 15.0 25.5	-- 6.0 8.2	0.12 ± 0.21 0 0.8	14.80 ± 4.49 7.0 24.0	25.48 ±26.57 15.0 137.0	← 20 7 →	18.57 ± 3.78 10.0 20.0	18.57 ± 3.78 10.0 20.0	4.57 ± 0.90 3.5 7.9	121.33 ±332.84 5.3 1368.5	22
IX Riesel- körper, Cellul.- acetat	- 7.81 ± 4.60 - 0.46 -12.7	- 5.53 ± 4.23 - 0.46 -12.6	- 4.86 ± 2.87 - 0.29 - 8.0	- 3.45 ± 2.66 - 0.29 - 8.0	10	40.44 ± 8.02 22.7 49.0		25.39 ± 0.85 25.0 28.0	-- 5.8 7.6	0.24 ± 0.83 0 3.0	17.36 ± 3.80 9.0 24.0	404.46 ±470.11 21.0 1146.0	← 11 -	-- --	-- --	5.46 ± 1.48 4.1 7.9	98.60 ±120.26 7.6 352.9	8
X Festbett üb.staut, Poly- hydroxy- butyrat	-24.94 ±11.09 - 9.9 -47.5	-25.02 ±11.13 - 9.8 -47.5	-15.86 ± 6.72 - 6.3 -28.9	-15.91 ± 6.75 - 6.3 -28.9	9	35.97 ± 9.71 26.0 57.6	1.6 -- 12.1	25.64 ± 0.40 25.0 26.0	-- 6.9 8.0	0.03 ± 0.05 0 0.1	22.17 ± 1.59 21.2 24.0	40.63 ±10.22 30.1 50.5	← 3 -	-- --	-- --	8.38 ± 1.32 7.0 11.5	17.51 ± 4.57 10.4 23.7	10
XI Nach- geschalt. Denitri- fikations becken	- 4.7 1.9	- 4.6 1.9	-- --	-- --	20			16.4	-- 7.0 7.9	0				40.7 11.6	38.9 12.4	15.1 14.2		

Fortsetzung 5

Tabelle 1: Übersicht zu den Versuchen mit unterschiedlichem Trägermaterial als Wasserstoffdonatorenquelle für die Denitrifikation im Rieselkörper und überstauten Festbett (Laborversuche)

Reaktor	N-N03		N-N02		Anzahl Messung. in Versuch- zeit	Verweil- zeit in h	Versuchs- zeit in d	Bemerkungen
	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.				
	mg/l		mg/l					
VIII Riesel- körper, Poly- ethylen Stärke	159.18	63.94	0.03	6.08	32	32.01 ±11.65	238	Zylinderförm. Granulat, 70 % Stärkeanteil Ø 3.5 mm, Höhe 2.2 mm, Wichte 1.1 kg/l spez. Schüttgew. 817.5 g/l, Füllgew. 932 g Schüttvol. 1.2 l zu Beginn Ecological Materials Research Institute
	±28.80	±46.29	± 0.13	± 8.12				
	117.0	0	0	0				
	200.9	161.3	0.7	37.3		50.9		
IX Riesel- körper, Cellul.- acetat	146.60	70.31	0.08	20.55	11	40.44 ± 8.02	178	Zylinderförm. Granulat Ø 2.3 mm, Höhe 3 mm, Oberfläche 2.29 m <sup>2</sup> spez. Schüttgew. 817.5 g/l, Füllgew. 1144.4 g Schüttvol. 1.4 l zu Beginn Bayer, Cellidor S 15/012-200-27
	±14.36	±35.48	± 0.22	±16.48				
	131.3	10.9	0	0				
	170.6	129.0	0.7	49.0		49.0		
X Festbett üb.staut, Poly- hydroxy- butyrat	187.68	44.45	0.84	0.38	10	35.97 ± 9.71	42	Füllgewicht 651.69 g Schüttvol. 1.3 l zu Beginn, Marlborough Biopolymers Ltd.
	±25.32	±53.53	± 0.40	± 0.64				
	165.0	0	0.24	0				
	250.8	130.4	1.3	1.8		57.6		
XI Nach- geschalt. Denitri- fikations becken	18.6	6.8	1.21	1.37	20	2.47 ± 0.45	156	Feststoffgehalt i. M. 3.9 g/l  Versuchsergebnisse SFB 82, TP B2
	± 9.5	± 7.0	± 0.90	± 1.28				
	2.2	0	0	0				
	35.8	19.5	2.9	4.1		3.5		

Anmerkungen zur Auswertung und zur Analytik

- (1) Bezugsgröße der volumenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten V3R, V2R ist das Schüttvolumen des Materials
- (2) Bezugsgröße der oberflächenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten V30, V20 ist die Oberfläche des Materials  
Der Berechnung der Geschwindigkeiten wurde eine vereinfachte Reaktionsfolge der Denitrifikation  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$  zugrunde gelegt
- (3) CSB-Bestimmung: Nach DEV/DIN 38 409, Teil 41/1
- (4) COD-Bestimmung:  
R. Wagner, Bestimmung der chemischen Oxidierbarkeit nach der Dichromat-Methode (COD, Chemical Oxygen Demand) mit Hilfe des kontinuierlichen Digestors,  
Europäisches Technicon Symposium "Automation in der analytischen Chemie", Paris 2.11. bis 4.11.1966
- (5) TOC-Bestimmung:  
TOC-(Total Organic Carbon) UNOR Fa. Maihak nach Dr. Axt  
Infrarot-Gasanalysator nach Dr. Luft

xxx.xx Mittelwert

±xx.xx Standardabweichung

xxx.x minimaler Wert

xxx,x maximaler Wert

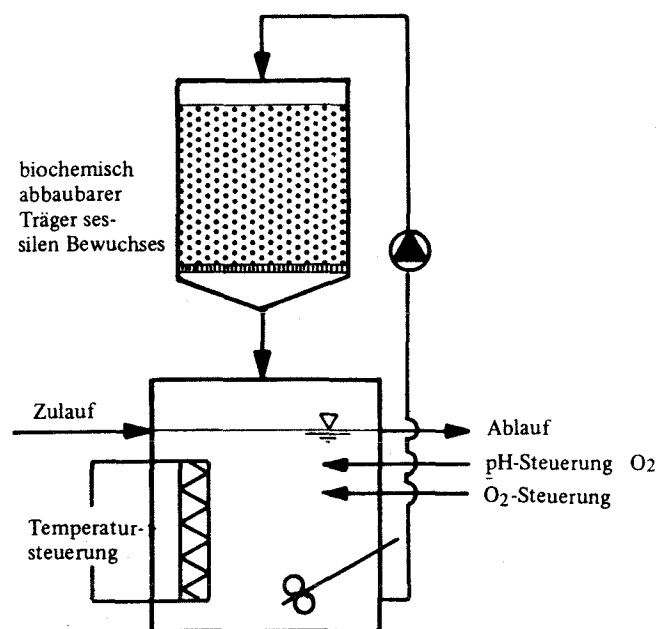
## 2.4 Vereinfachte Beschreibung der Versuchsbedingungen ( Einzelheiten sind den Veröffentlichungen im Anhang zu entnehmen )

Die Hauptvariable bei den Versuchen waren die eingesetzten Materialien, andere Parameter wurden zwar variiert, im einzelnen aber noch nicht gezielt untersucht und optimiert. Sie sollen hier dem heutigen Kenntnisstand entsprechend kurz beschrieben werden.

### - Versuchsreaktor

Der in den Veröffentlichungen vorgestellte Versuchsreaktor faßte im Festbett-Teil ein Schütt-Volumen von ca. 2 l und wurde bei Material, das spezifisch leichter als Wasser war, als Rieselkörper von oben nach unten, bei schwererem Material als überstautes Festbett von unten nach oben gefahren.

Unterhalb des Filterteils befand sich ein relativ größerer Mischbehälter. Das Wasservolumen beider Behälter betrug insgesamt 7 l.



Schema der Versuchsanlage für die Denitrifikation mit biochemisch abbaubarem Trägermaterial

- Abwasser

Die Anlage wurde mit biologisch gereinigtem Abwasser aus dem Ablauf der Kläranlage Bösau beschickt, das zusätzlich filtriert wurde (Faltenfilter).

Der Nitratgehalt des Abwassers wurde durch Zugabe von  $\text{NaNO}_3$  auf Konzentrationsbereiche von ca. 50 bis 200 mg/l  $\text{N-NO}_3^-$  im Zulauf aufgestockt.

- Temperatur

Der starke Temperatureinfluß auf die Denitrifikationsgeschwindigkeit ist bekannt.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Versuche auf 25 ° C eingestellt.

-  $\text{O}_2$  - Konzentration

Da das eingesetzte Abwasser noch ca. 2 - 5 mg/l gelösten Sauerstoff enthält und den Denitrifikanten vorzugsweise Nitrat als Elektronenakzeptor angeboten werden soll, wurde durch Begasung mit Stickstoff die Sauerstoffkonzentration im System auf Werte nahe 0 mg/l eingestellt.

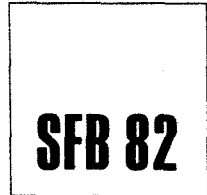
- pH-Wert

Der pH-Wert wurde mit 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. 0,1 n  $\text{NaOH}$  so gesteuert, daß er im Bereich von pH 7 lag.

- Verweilzeit, Rezirkulation, Rückspülung

Die mittlere Verweilzeit bei den verschiedenen Versuchen lag zwischen 32 und 89 Stunden.

Um den Kontakt mit den Biofilmen und die gleichmäßige Versorgung der Bakterien zu verbessern, wurde das durchlaufende Wasser mehr-



fach zurückgeführt (rezirkuliert) und dabei mit einer rotierenden eigens hierfür entwickelten Verteilereinheit über den gesamten Querschnitt des Reaktors gleichmäßig beaufschlagt.

Bei drohender Verstopfung des Festbettes wurde zurückgespült; das geschah je nach Versuchsführung in unregelmäßigen Abständen.

- Versuchszeit in Tagen

Die Versuchsdauer lag zwischen 42 Tagen -bei PHB- (Versuche noch nicht abgeschlossen) und 859 Tagen - bei Weich-PVC.

**SFB 82**

### 3. ERGEBNISSE UND IHRE BEDEUTUNG

#### 3.1 Denitrifikation unter Einsatz von Stroh und Holz (Tabelle 1, I-VI)

Die eingesetzten Naturstoffe Stroh und Holz waren als Trägermaterial und als Wachstums- und Energiequelle für die Denitrifikanten geeignet.

Es wurde im kontinuierlichen Betrieb des Versuchsreaktors über Zeiträume von 134 bis 264 Tagen unter Einsatz dieser Materialien mittlere Denitrifikationsgeschwindigkeiten bis zu  $5,1 \text{ mg}/(l \cdot h) \text{ N-NO}_3$  erzielt.

Die höchste Denitrifikationsgeschwindigkeit erbrachte der Einsatz von Birkenholzschrot (VI), wobei auch die Bedeutung von Korngröße und chemischer Zusammensetzung des Trägermaterials nachgewiesen werden konnte. So wurde die Denitrifikationsrate beim gemahlene Birkenholz (VI) gegenüber größeren Birkenholzschnitzeln (V) oder Fichtenholzkuben (IV) bei vergleichbaren Versuchsbedingungen gesteigert, (s. Anhang /16/).

Der Verringerung der Korngröße des Aufwuchsmaterials und der damit verbundenen Oberflächenvergrößerung für das sessile Bakterienwachstum bezogen auf die Volumeneinheit ist durch die Verstopfungsgefahr des Denitrifikationsreaktors Grenzen gesetzt.

Die Größe des einzelnen Porenraums muß gewahrt bleiben, was je nach sonstigen Materialeigenschaften und der Verfahrensführung des Reaktors hier bei einer Korngröße von minimal 2-3 mm gegeben ist.

Von den Holzbestandteilen wurde Cellulose gegenüber Hemicellulose und vor allem Lignin wesentlich stärker mikrobiell genutzt. So hatte sich nach achtmonatiger Versuchszeit der Ligningehalt des Birkenholzes von 30 auf 55 % angereichert, /6/, s. Anhang.

In den Anfangsphasen der Versuche stieg parallel zur Denitrifikation die organische Belastung des Ablaufs an. In der Tendenz nahm diese Sekundärverschmutzung des Ablaufs über die Versuchsdauer ab; je nach Versuchsführung unterschied sich nach ca. 30 bis 100 Tagen die organische Belastung des Ablaufs nicht mehr von der des Zulaufs. Das zeigt, daß es sich in erster Linie um physikalische Auswaschvorgänge des Materials handelt, die sich nach einiger Zeit erschöpfen, und weniger um mikrobielle Abbauvorgänge. So konnte auch keine Korrelation zwischen dem Abklingen der Auswaschvorgänge und einer Veränderung der Denitrifikationsrate festgestellt werden.

Eine Lösung des Problems der organischen Sekundärverschmutzung des Ablaufs bei Einsatz von Naturstoffen wie Stroh und Holz wäre in einem stärkeren Auswaschen des Trägermaterials vor seinem Einsatz zur Verminderung der wasserlöslichen Bestandteile zu suchen. (vgl. /6/, /16/, Anhang)

Eine Behandlung mit Ozon bei Stroh zur Verminderung des Ligninanteils sowie für eine Verbesserung der bakteriellen Nutzbarkeit des C- und H-Donators führte zwar zu einer höheren Denitrifikationsgeschwindigkeit, hat aber einen Nachteil in der erhöhten Konzentration organischer Stoffe im Ablauf.

Die chemische Vorbehandlung von Holz durch Hydrolyse mit Schwefelsäure hat sich nicht bewährt, weil der leichter angreifbare Celluloseanteil im Verhältnis zum Ligninanteil vermindert wird und zudem das chemisch vorbehandelte Holz noch im Versuchsreaktor sauer reagieren kann.

Darüber hinaus setzt bei niederem pH eine Populationsverschiebung in Richtung auf Pilze ein, die unter Umständen zwar zu besonderen Abbauleistungen befähigt sind, aber in der Trinkwasseraufbereitung aus hygienischen Gründen als unerwünscht einzustufen sind.



### 3.2 Denitrifikation unter Einsatz von Kunststoffgranulaten (Tabelle 1, VII - X)

Die Vorteile von Kunststoff-Granulaten gegenüber Naturstoffen liegen in folgenden Punkten:

- größere Inertheit der Matrix, in der der organische C- und H-Donator inkorporiert ist, wodurch das Problem der organischen Sekundärverschmutzung des Ablaufs bewältigt werden kann.
- Variabilität der Eigenschaften durch Veränderungen des Polymerisationsgrades, durch Verbund mit Additiven, Beeinflussung von Oberflächeneigenschaften u.s.w. (Kunststoffe "nach Maß")

#### - Weich-PVC (VII)

Der wichtigste Modell-Kunststoff dieser Versuchsphase mit der längsten Einsatzdauer und den im Langzeitversuch bisher besten Ergebnissen war PVC mit den Weichmachern Dioctylphthalat und einem geringem Anteil von Sojabohnenöl. Mit diesem Material konnten sowohl gute Denitrifikationsgeschwindigkeiten erzielt werden ( $-10,2 \text{ mg}/(\text{l} \cdot \text{h}) \text{ N-NO}_3^-$  - Elimination in der Versuchsphase 357 - 567 d), als auch eine organische Belastung des Ablaufs vermieden werden.

Der inkorporierte Weichmacher wurde bakteriell genutzt, das PVC selbst wurde chemisch nicht angegriffen.

(vgl. /12/, S.508 f, /17/, S.7; Anhang)

#### - PE + Stärke (VIII)

Bei dem eingesetzten Kunststoff-Material PE+Stärke wurden zwar hohe Denitrifikationsgeschwindigkeiten erzielt (bis zum dreifachen Wert im Vergleich mit PVC-Granulat), allerdings war bei einem Stärkeanteil von 70% innerhalb der Kunststoff-Matrix und aufgrund der Stärkemodifikation die Auswaschung der Stärke in die wässrige Phase erheblich. Außerdem reicherte sich periodisch das Nitrit im Ablauf an.

(vgl. /17/, S. 5 ff; s. Anhang)

- Celluloseacetat (IX)

Auch beim Celluloseacetat wurden gute Denitrifikationsgeschwindigkeiten erzielt. Besonders auffällig ist hier aber die hohe organische Belastung und die Nitritwerte im Ablauf, die gegen den Einsatz dieser Modifikation von Celluloseacetat sprechen.

- PHB (X)

Beim Einsatz von PHB konnten relativ hohe Denitrifikationsgeschwindigkeiten erzielt werden. Organische Sekundärverschmutzung und Nitritanreicherung im Ablauf sind sehr gering. Die Laufzeit des Einsatzes von PHB betrug im Zeitraum des Teilprojekts B 2 lediglich 42 Tage. Die Ergebnisse waren aber so vielversprechend, daß die Untersuchungen in dem weiterführenden BMFT-Projekt "Einsatz von biologisch abbaubaren Kunststoffen als Trägermaterial in Bioreaktoren zur Denitrifikation bei der Trinkwasseraufbereitung" fortgesetzt werden.

### 3.3 Ergebnisse zu einzelnen Versuchsparametern

#### O<sub>2</sub> - Konzentration

Im Bereich von 0 bis 0,6 mg/l Sauerstoff konnte keine Hemmung der Denitrifikation festgestellt werden. Beim Auftreten höherer Sauerstoffkonzentrationen traten zwar sporadisch eine Verlangsamung der Denitrifikationsgeschwindigkeit oder ein Aussetzen der Denitrifikation auf, ein Zusammenhang konnte jedoch nicht signifikant nachgewiesen werden. Dabei ist zu beachten, daß die Vorgänge des Gasaustausches und der angestrebten Nitratelimination bei aus Heteropopulationen gebildeten Biofilmen unterschiedlicher Schichtdicke sehr komplex sind und nur bei gezielter Einbeziehung der Schleimschichtdicke in die Betrachtung eine Aussage über den O<sub>2</sub>-Einfluß möglich ist.

- pH-Wert

Die Denitrifikation ist entsprechend der chemischen Reaktion



ein den pH-Wert in den alkalischen Bereich verschiebender Vorgang. In der Praxis konnte dies auch nachgewiesen werden /18/. Bei den vorgestellten Versuchen sank der pH-Wert allerdings in aller Regel in den sauren Bereich ab.

Daß der pH bei mit saurer Hydrolyse vorbehandeltem Holz anfangs nach unten tendierte, hatte rein physikalisch-chemische Gründe (Auswaschen der Säure aus dem Material). Allerdings wurde auch bei anderen nicht vorbehandelten Materialien fast immer eine stärkere Tendenz zum Säuren im Verlauf der Bildung des Biofilms registriert und entsprechend mit NaOH gesteuert.

Das zeigt in Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen von Ottow /8/, daß der Biofilm nur z.T. aus denitrifizierenden Bakterien besteht und in dem weitgehend anaeroben Milieu sich auch säurebildende Gärungsbakterien ansiedeln.

- Biofilm

Die Quantifizierung des Biofilms auf den Aufwuchskörpern erfolgte nach der DNA-Bestimmung, wobei die DNA als mengenmäßig konstanter Zellbestandteil (bei Belebtschlamm ohne tote oder anorganische Bestandteile ca. 33 mg/g Trockensubstanz) mit der Bakterienzellzahl linear korreliert ist /25/.

Bei gewaschenem PVC-Material nach 106 Tagen Laufzeit des Reaktors wurde 31,9 mg DNA je l, nach 591 Tagen 77,6 mg DNA je Liter Schüttvolumen des Trägermaterials bestimmt ( /15/, /17//; s. Anhang).

Bei dem Reaktor mit Birkenholzschrot /6/, /16/ (s. Anhang) wurde am Ende der Laufzeit 400-500 mg DNA/kg Feuchtmaterial bestimmt.

Zum Vergleich: Der Belebtschlamm der Kläranlage Stuttgart-Büsnau liegt in seinem DNA-Gehalt normalerweise um 50 mg/l.

Die differenzierte Erfassung der Biofilme war Aufgabe des Teilprojektes B 5 aus dem Sonderforschungsbereich 82 und wird in Teil I des betreffenden Abschlußberichtes beschrieben /8/.

Bei dem mit Weich-PVC gefüllten Reaktor wurde festgestellt, daß über die gesamte Versuchsperiode ca. 21% der gesamten Biomasse aus Denitrifikanten und zwar fast ausschließlich prototrophen (anspruchslosen) bestand. Die Gesamtkeimzahl der Denitrifikanten lag über die Versuchszeit im Bereich von  $10^4$  bis  $10^8$  Keime, die der Gärungsbakterien im Bereich von  $10^1$  bis  $10^6$  Keime, jeweils bezogen auf ein Gramm PVC-Granulat.

Die mittlere Keimzahl der Denitrifikanten wird mit ca.  $10^7$  Keime je Gramm Granulat angegeben (vgl. /8/, S.507).

Die Vielfalt der Denitrifikanten-Spezies war im Vergleich zu Böden oder Gewässern geringer; es wurden hauptsächlich *Pseudomonas aeruginosa* und *Alcaligenes denitrificans* identifiziert.

#### - Nitrat-Reduktionsgeschwindigkeiten

Es wurden mittlere volumenbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeiten zwischen  $-0,41 \text{ mg}/(1 \cdot \text{h}) \text{ N-NO}_3$  bei Fichtenholz (IV, Tabelle 1) und  $-24,94 \text{ mg}/(1 \cdot \text{h}) \text{ N-NO}_3$  bei PHB (X, Tabelle 1) erzielt.

Bei den Angaben in Tabelle 1 ist zu beachten, daß es sich jeweils um Mittelwerte über lange Versuchsperioden handelt, bei denen auch die ungünstigeren Einarbeitungsphasen der Versuche mitberücksichtigt sind. Die Veränderungen der Denitrifikationsgeschwindigkeiten über die Zeit sind grafisch in den Schaubildern in den Veröffentlichungen dokumentiert (s. Anhang):

/6/, S. 27,28, /12/, S. 506, /13/, S. 85, /14/, S.137, /16/, S.261, /17/, S.6.

Bei der Veröffentlichung /15/ wird die Veränderung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten in verschiedenen Versuchsperioden ausführlich tabellarisch und grafisch dargestellt.

#### 4 VERGLEICHE MIT ARBEITEN AUSSERHALB DES SONDERFORSCHUNGS- BEREICHES

Ein umfassender Überblick heute bekannter physikalischer, chemischer und biologischer Verfahren zur Nitratelimination in der Wasseraufbereitungstechnik wird in mehreren Beiträgen der Buchveröffentlichung "Biologische Verfahren in der Wasseraufbereitung" gegeben /20/,/23/.

Wird der Blick einschränkend auf die biologischen Verfahren der Denitrifikation gerichtet, so ist unter dem Aspekt der mikrobiellen Abbauege zwischen der heterotrophen Denitrifikation, bei der nur organische Wasserstoffdonatoren genutzt werden können, und der autotrophen Denitrifikation unter Nutzung eines anorganischen Wasserstoffdonators zu unterscheiden. Dabei liegt das Substrat entweder "intern" im Belebtschlamm vor, wurde also beim Belebungsprozeß gebildet, oder es wird als externer C- und H-Donator sekundär dazugegeben.

Verfahrenstechnisch kann die Denitrifikation in suspendierten bzw. Belebtschlammssystemen oder unter Bildung von Biofilmen auf festen Oberflächen stattfinden.

Die verschiedenen Systeme werden z.B. bei Prakasam, 1983, /22/, beschrieben und untereinander verglichen.

Bei den hier vorgestellten Ergebnissen aus dem Teilprojekt B 2 des Sonderforschungsbereichs 82 handelt es sich insofern um eine Neuentwicklung, als das bei der heterotrophen Denitrifikation benötigte externe Substrat, die Kohlenstoff- und Wasserstoffquelle, nicht in die wässrige Phase dazugegeben wird, sondern in den festen Körpern, auf deren Oberflächen sich der Biofilm bildet, immobilisiert ist.

Dadurch unterscheidet sich das Verfahren auch von Versuchen, die externe Methanol-Zugabe durch die Zugabe organischer Abfälle zu ersetzen, wie es 1982 von Skrinde et al./24/ beschrieben wurde:

Dort wird als Träger für das sessile Wachstum inerte Aktivkohle angeboten; die Kohlenstoff- und Wasserstoffquelle befindet sich getrennt vom Trägermaterial in der wässrigen bzw. suspendierten Phase.

Eine Vergleichbarkeit des im vorliegenden Bericht beschriebenen heterotrophen Denitrifikationsverfahrens ist zur autotrophen Denitrifikation durch *Thiobacillus denitrificans* gegeben, bei der elementarer Schwefel als Elektronendonator verwendet wird. Der Schwefel kann dabei in Granulatform im Festbettreaktor eingesetzt werden und ebenfalls gleichzeitig dem sessilen Wachstum der Denitrifikanten dienen /21/.

Es entsteht hier bei der Reduktion von Nitrat in Verbindung mit der Oxidation des Schwefels Sulfat als wasserlöslicher Stoff; außerdem entstehen bei der chemischen Oxidation H-Ionen, was eine nachträgliche Neutralisation des Ablaufs erforderlich macht. Die Bildung von Nitrit ist bei diesem autotrophen Denitrifikationsverfahren ebenfalls ein Problem.

Einige vergleichbare Ansätze zur heterotrophen Denitrifikation aus neuester Zeit stammen aus den Stadtwerken Aschaffenburg und Neuss.

So wurden nicht vorbehandelte Rindenschnitzel in den Stadtwerken Aschaffenburg zur Nitratreduktion eingesetzt /19/.

Die Stadtwerke Neuss setzten Torfsäulen zur Denitrifikation im Grundwasser des Wasserwerkes Broichdorf ein (1985) /6/.

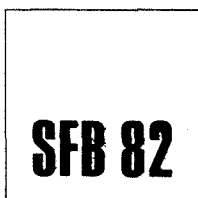
Ein zahlenmäßiger Vergleich der Denitrifikationsgeschwindigkeiten oder der prozentualen Nitratelimination im Vergleich von Zulauf- und Ablaufkonzentrationen ist auf dem heutigen Stand der Versuchsdurchführung nicht möglich, da das hier vorgestellte heterotrophe Denitrifikationsverfahren unter Verwendung biologisch abbaubaren Trägermaterials in den meisten Betriebsparametern noch nicht optimiert ist. Das ist ebensowenig bei der autotrophen Denitrifikation mit Schwefel als Trägermaterial oder den Beispielen des Einsatzes mit Rinde oder Torf der Fall.

**SFB 82**

Um trotzdem einen Überblick über den heutigen Stand der Denitrifikationsleistung zu geben, sind in Tabelle 1, S. 8 ff Denitrifikationsgeschwindigkeiten sowie die Nitratkonzentrationen in Zulauf und Ablauf als Maß der Denitrifikationsleistung zusammengestellt. Als Hinweis auf eine vergleichbare Größe sind die Daten eines nachgeschalteten Denitrifikationsbeckens nach dem Belebtschlammverfahren angegeben.

Hauptaufgabe des bearbeiteten Teilprojekts war die experimentelle Überprüfung, ob ein neuentwickeltes Denitrifikationskonzept überhaupt zu brauchbaren Resultaten führt und eine Weiterentwicklung und Optimierung sinnvoll ist.

Diese Aufgabe konnte erfüllt werden und führte zu dem BMFT-Projekt "EINSATZ VON BIOLOGISCH ABBAUBAREN KUNSTSTOFFEN ALS TRÄGERMATERIAL IN BIOREAKTOREN ZUR DENITRIFIKATION BEI DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG (Förderungskennzeichen: 02WT8555/3), das in der Folge dieses Teilprojekts des Sonderforschungsbereiches 82 derzeit im Institut für Siedlungswasserbau der Universität Stuttgart bearbeitet wird.





## 5 OFFENE FRAGEN

Das Hauptproblem bei diesem neuen Verfahren liegt darin, ob nach der Nitrat-Elimination das Wasser nicht ersatzweise mit anderen unerwünschten Stoffen kontaminiert wird.

Eine mögliche Sekundärverschmutzung des Ablaufs durch organische Inhaltsstoffe ist beherrschbar, und zwar in erster Linie durch die Auswahl des Trägermaterials: Die Aufwuchskörper - einschließlich des immobilisierten Substrates- müssen chemisch-physikalisch inert und nur durch mikrobielle Vorgänge angreifbar sein.

Demgegenüber ist das Problem einer Nitrit-Anreicherung im Ablauf parallel zur erfolgten Nitrat-Reduktion noch nicht geklärt und muß bei weiteren Untersuchungen besonders beachtet werden.

Wenn auch die Nitritbildung eine notwendige Zwischenstufe bei der Nitrat-Elimination ist und die Bildung der Nitrit-Reduktase überhaupt erst induziert, so ist doch in der Folge die vollständige Reduktion des Nitrits aufgrund der Toxizität dieses Stoffes unerläßlich.

Auffällig ist, daß das Nitrit sich in mehreren Versuchsreihen mit verschiedenen Materialien über bestimmte Zeitabschnitte (meist ca. 60 Tage) periodisch auf bestimmte Nitrit-Konzentrationen (häufig zwischen 7 und 12 mg/l N-NO<sub>2</sub>-) im Ablauf anreichert und dann innerhalb kurzer Zeit wieder abfällt.

Unter den gegebenen Bedingungen, meist begleitet von einer erhöhten organischen Belastung des Ablaufs, wird bei den Denitrifikanten erst bei bestimmten Nitrit-Konzentrationen die Nitritreduktase induziert bzw. wirksam.

Dieser Sachverhalt wird an den folgenden Bildern 1-5 verdeutlicht.

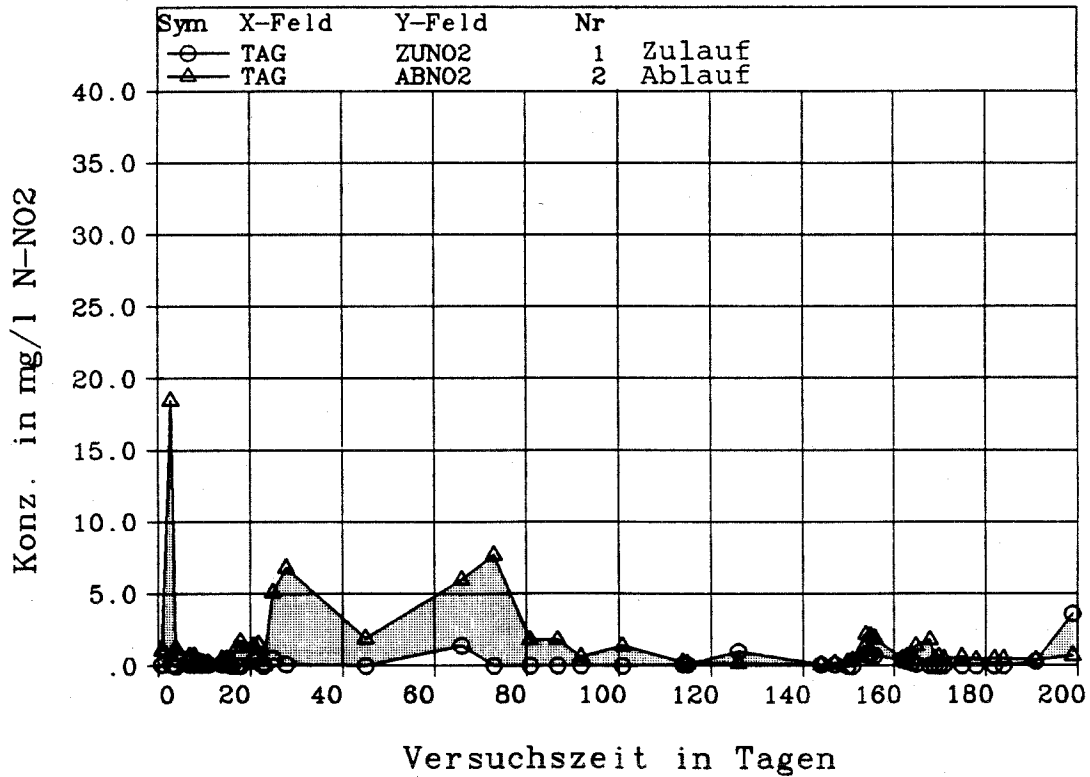
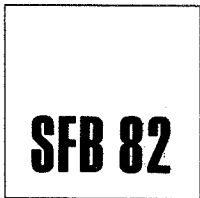


Bild 1 :N-NO<sub>2</sub> Zu- und Ablaufkonz. als Funkt. d. Zeit, STROH, O<sub>3</sub>-behandelt (Tab. 1, III)

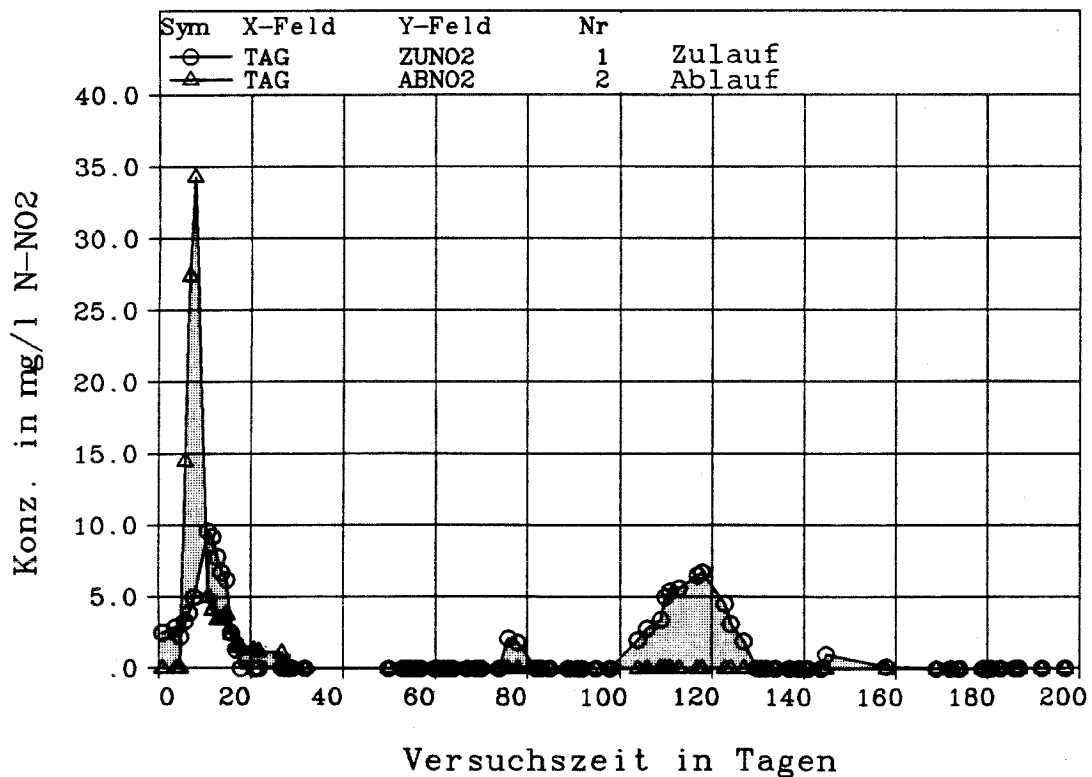


Bild 2 :N-NO<sub>2</sub> Zu- und Ablaufkonz. als Funkt. d. Zeit, FICHTENHOLZ (Tabelle 1, IV)

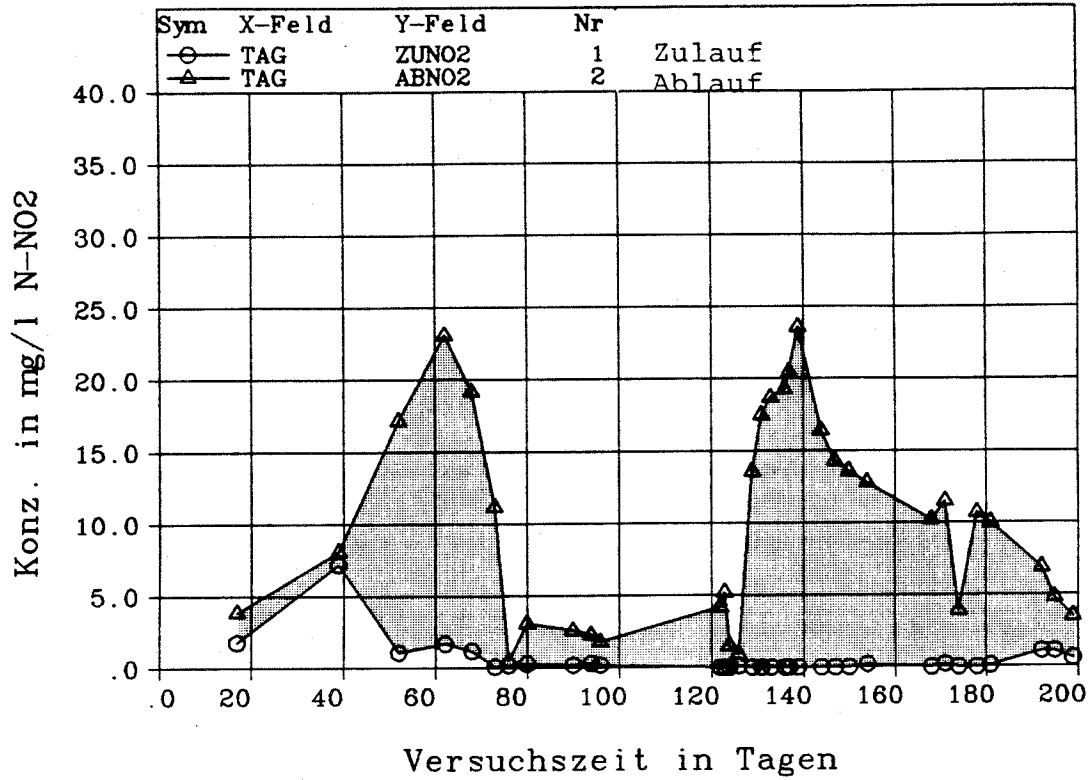
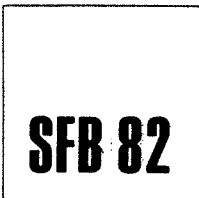


Bild 3 :N-NO2 Zu- und Ablaufkonz. als Funkt. d. Zeit, BIRKENHOLZSCHROT (Tabelle 1,VI)

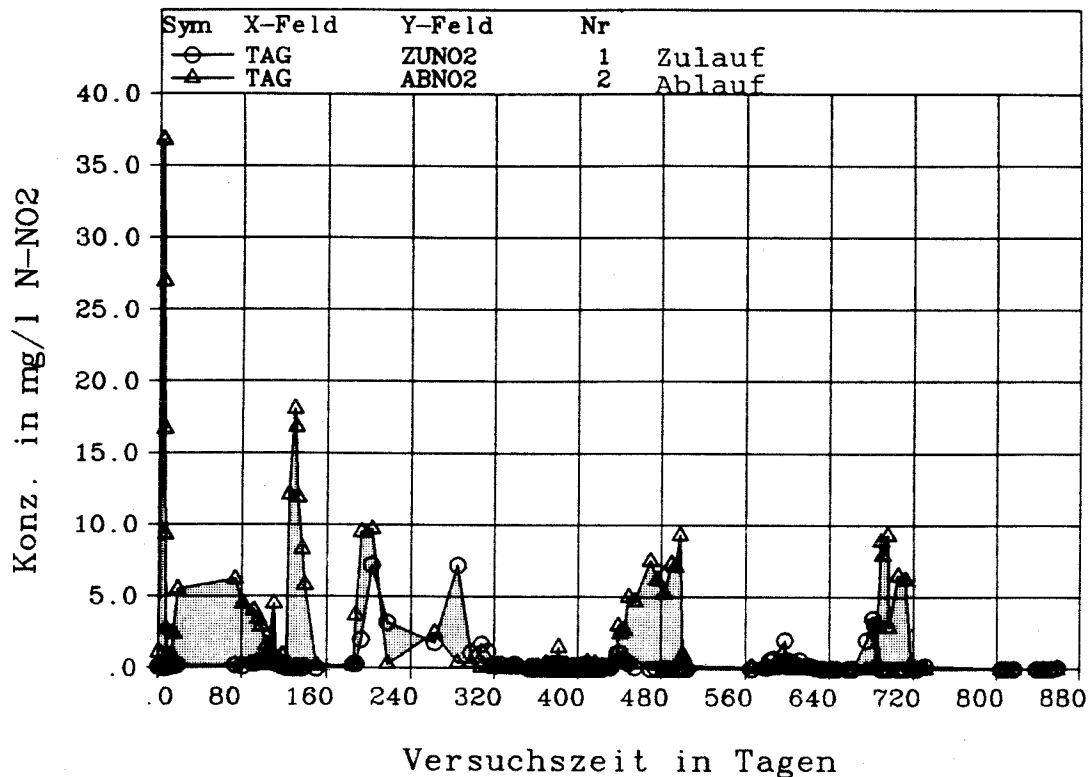


Bild 4 :N-NO2 Zu- und Ablaufkonz. als Funkt. d. Zeit, PVC-Granulat (Tabelle 1, VII)

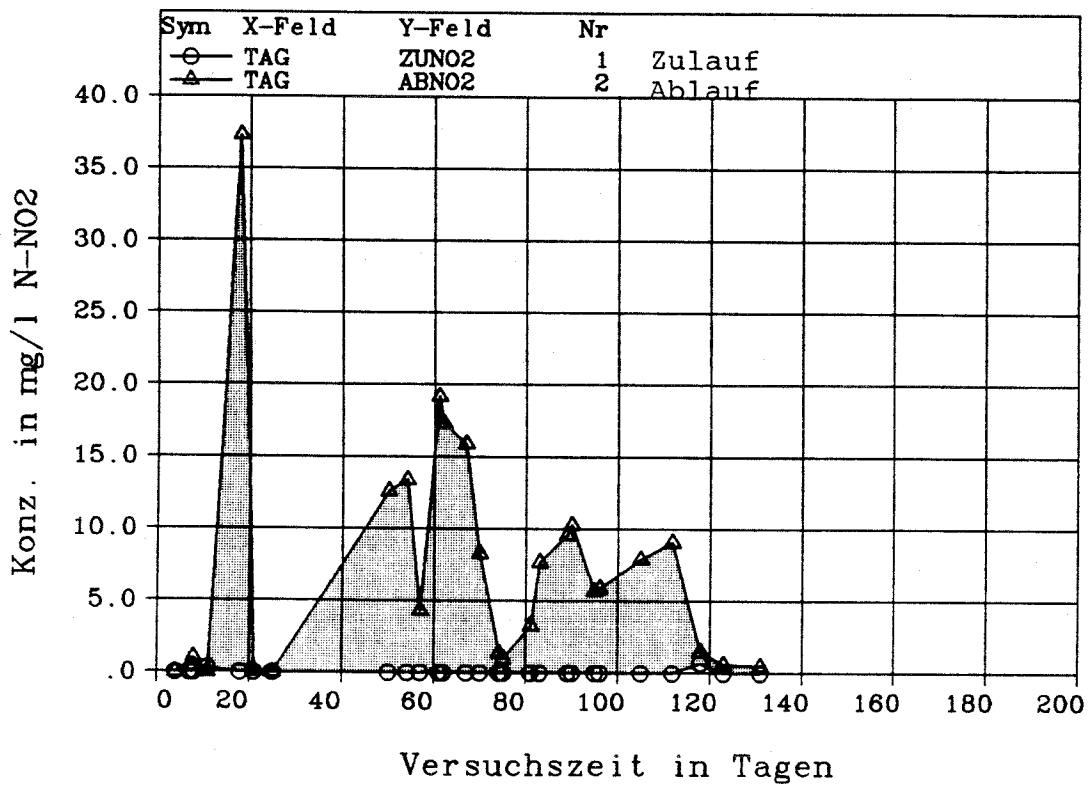
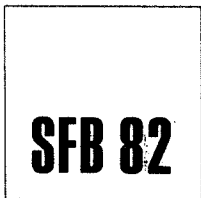


Bild 5 :N-NO2 Zu- und Ablaufkonz. als  
Funkt. d. Zeit, PE+STAERKE Granulat (Tab. 1, VIII)

Die Versuchsergebnisse weisen auf Zusammenhänge zwischen organischer Belastung des Ablaufs und Verzögerung des Nitrit-Abbaus, also Hemmung der Nitrit-Reduktase, hin.

So sind z.B. beim Einsatz von Birkenholzschrot(VI), Bild 3 und Polyethylen-Stärke (VIII), Bild 5 im Mittel über die Versuchsdauer auffällige Nitritkonzentrationen im Ablauf zu verzeichnen, wobei gleichzeitig organische Stoffe im Ablauf summenparametrisch nachgewiesen wurden (vgl. Tabelle 1, S.8 ff).

Auch die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff könnte eine Ursache für die Reprimierung der Nitritreduktase sein.

Eine Verlängerung der Verweilzeit und/oder der Einsatz eines höheren Filterbettes, was eine entsprechend lange Zeitspanne zur Induzierung der Nitrit-Reduktase und der notwendigen Nitrit-Reduktion ermöglichen würde, bieten allein noch keine ausreichende Problemlösung.

Die Frage der Transportvorgänge, sowohl im Aufwuchsmaterial als auch im Biofilm ist dringlich anzugehen.

So ist es notwendig, daß das inkorporierte (immobilisierte) Substrat in den Aufwuchskörpern bei Bedarf von innen nach außen zur Versorgung der Denitrifikanten diffundiert. Dieses Problem wird vereinfacht, wenn der Aufwuchskörper total abgebaut wird, wie beim PHB. Die damit verbundenen verfahrenstechnischen Probleme müssen allerdings erst in halbtechnischen Versuchen geklärt werden.

Die Diffusion von Substrat und Nitrat bzw. dem gebildeten Nitrit und Stickstoff im Biofilm ist ebenfalls noch unzureichend geklärt. Dabei spielt auch das umgebende wässrige Medium, z.B. dessen Ionenkonzentration, Anströmgeschwindigkeit und damit verbunden die Stoffaustauschvorgänge mit dem Biofilm eine Rolle.

Im Hinblick auf eine Begünstigung der Denitrifikanten gegenüber fermentativen Bakterien (Gärern) - insbesondere der sessil wachsenden Denitrifikanten - ist die Zusammensetzung der sich im Reaktor ausbildenden Biozönose detailliert zu untersuchen.

Die Frequenz der Rückspülung des Festbettes, die Ausbildung eines fest haftenden Biofilmes oder auch der Betrieb eines Reaktors als Fließbett sind weitere Fragen, die bei der Optimierung des Verfahrens beachtet werden müssen.

Auch die Bedeutung der Sauerstoffkonzentration im System muß in den weiteren Untersuchungen vertiefend geklärt werden.

Da eine Anfangskonzentration von Sauerstoff von  $>0,2$  mg  $O_2/l$  im Zulauf für die Nitrat-Elimination ungünstig erschien, bot die Begasung mit Stickstoff eine Möglichkeit der Sauerstoffentfernung. Allerdings muß noch geklärt werden, ob nicht unter Optimierung anderer Versuchsbedingungen eine gewisse Menge an Sauerstoff bei der Denitrifikation tolerierbar ist.

Eine andere Lösung wäre es, auch bei diesem Verfahren eine Nitrifikationseinheit der Denitrifikation vorzuschalten, da bei dieser Verfahrensführung im Zuge der Ammonium-Oxidation der Sauerstoff durch die Nitrifikanten verbraucht wird.

Bei der zukünftigen Weiterentwicklung und Optimierung des Denitrifikationsverfahrens ist an eine Nachaufbereitung des Ablaufs durch Filtration und Belüftung zu denken, wodurch bei der Denitrifikation entstandene Biomasse oder Nitrit eliminiert werden könnte. Auch eine nachgeschaltete Desinfektion könnte notwendig werden, sofern es nicht gelingt, die Keime in der Filtereinheit festzuhalten.

Als letzter Punkt soll hier die Möglichkeit angesprochen werden, dieses neu entwickelte Denitrifikationssystem gleichzeitig zur Elimination von anderen Schadstoffen wie z.B. Chlorkohlenwasserstoffe zu nutzen, wobei eine Kombination von physikalisch-chemischer Absorption der gelösten Stoffe in den Füllkörpern und mikrobiellem Abbau unter Nutzung co-metabolistischer Vorgänge zum Tragen kommen kann.

Wir halten dies für ein sehr erfolgversprechendes Arbeitsgebiet und werden in Kürze dazu einen Antrag unserer Arbeitsgruppe einreichen.

**SFB 82**

## LITERATURVERZEICHNIS

I. Anträge, Berichte und Publikationen aus dem Sonderforschungsbereich 82 zu Teilprojekt B 2 (1978 - 1984),  
Abschlußberichte der damit in engem Zusammenhang stehenden  
Teilprojekte B 4 und B 5

- /1/ Finanzierungsantrag für den Zeitraum 1979 - 1981,  
Sonderforschungsbereich 82, Siedlungswasserbau und  
Wassergütewirtschaft, Universität Stuttgart, 1978
- /2/ Finanzierungsantrag für den Zeitraum 1982 - 1984,  
Sonderforschungsbereich 82, Siedlungswasserbau und  
Wassergütewirtschaft, Universität Stuttgart, 1981
- /3/ Müller, W.R.: Zwischenbericht zu Teilprojekt B 2,  
Denitrifikation in Festbett- und Wirbelschichtreaktoren  
unter Verwendung von Trägermaterial und Belebtschlamm  
als Wasserstoffdonatoren, Universität Stuttgart,  
August 1980
- /4/ Müller, W.R.: Anhang zum Zwischenbericht zu Teilprojekt B 2,  
Denitrifikation in Festbett- und Wirbelschichtreaktoren  
unter Verwendung von Trägermaterial und Belebtschlamm  
als Wasserstoffdonatoren, Universität Stuttgart,  
Dezember 1980
- /5/ Arbeits- und Ergebnisbericht, Stand 30.6.1981,  
Sonderforschungsbereich 82, Siedlungswasserbau und  
Wassergütewirtschaft, Universität Stuttgart,  
Stuttgart, 1981

- /6/ Rauschmaier, R.: Untersuchungen zur Abbaubarkeit organischer Materialien pflanzlichen Ursprungs als Wasserstoffdonatorenquelle für die mikrobielle Denitrifikation am Beispiel von Birkenholz, erarbeitet im Teilprojekt B 2 des SFB 82, Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft, Universität Stuttgart, 1984
- /7/ Bardtke, D., Thomanetz, E.: Abschlußbericht zu Teilprojekt B 4 Quantitative Erfassung und Charakterisierung der Biomasse in biologisch gereinigtem Abwasser auf der Oberfläche des Trägermaterials von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren sowie in Sandfiltern, SFB 82, Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft, Universität Stuttgart, 1982
- /8/ Ottow, J.C.G., Schmider, F.: Abschlußbericht zu Teilprojekt B 5, Teil I, Differenzierte quantitative Erfassung und Charakterisierung der denitrifizierenden Flora in den Einzel-Kompartimenten einer biologischen Kläranlage sowie in Modellreaktoren, SFB 82, Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft, Universität Hohenheim, 1984
- /9/ Ottow, J.C.G., Burth-Gebauer, I.: Abschlußbericht zu Teilprojekt B 5, Teil II, Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration (PH), des Sauerstoffpartialdruckes und des Nitratgehaltes auf die Intensität und Zusammensetzung der Stickstoffentgasung bei unterschiedlichen Bakterien und *Fusarium solani* (Mart.) Sacc., SFB 82, Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft, Universität Hohenheim, 1984
- /10/ Kurzbericht des Sonderforschungsbereiches 82, "Qualitätsverbesserung und Weiterbehandlung gereinigter Abwässer" über seine Arbeit, Stuttgart, März 1984

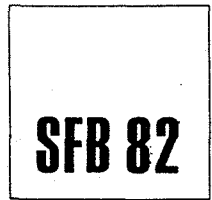


**SFB 82**

- /11/ Müller, W.R., Sperandio, A., Erne, M.:  
Verfahren zur biologischen Denitrifikation und Reaktor  
zur Denitrifikation.  
Patentmeldung P 3410412.7 vom 21.3.1984  
Patenterteilung am 1.8.1986
- /12/ Hanisch, B., Hunken, K.-H., Müller, W.R., Ottow, J.C.G.,  
Roth, M., Schmider, F., Szwierinski, H.:  
Qualitätsverbesserung und Weiterbehandlung gereinigter  
Abwässer, Sonderforschungsbereich "Siedlungswasserbau  
und Wassergütewirtschaft" (82), Universität Stuttgart,  
Sonderdruck aus Sonderforschungsbereiche 1969-1984,  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985
- /13/ Müller, W.R.: Denitrifikation mit biologisch abbaubaren  
Trägermaterialien, Schriftenreihe WAR, Band 22,  
Darmstadt, Eigenverlag 1985
- /14/ Müller, W.R., Sperandio, A., Erne, M.: Denitrifikation mit  
biologisch abbaubaren Trägermaterialien in der weiter-  
gehenden Abwasserreinigung, Landwirtschaftliche  
Forschung 38, Stuttgart 1985
- /15/ Müller, W.R., Quadt, K.S., Sperandio, A., Twardon, F.,:  
The use of plastic granules for denitrification in  
the biological water treatment,  
Site '85, Nitrates dans les Eaux, Paris, Octobre 1985
- /16/ Rauschmaier, R., Bardtke, D.: Birkenholz als Wasserstoff-  
donator bei der mikrobiellen Elimination von Nitrat  
aus Wasser, Material und Organismen, 20. Bd., 1985
- /17/ Müller, W.R., Sperandio, A.: Der Einsatz zweier Kunststoff-  
granulate für die Denitrifikation in der biologischen  
Wasseraufbereitung, gwf-wasser/abwasser 127, H.1., S.1  
10, 1986

**II. Weitere Literatur**

- /18/ Arvin, E., Kristensen, G.H.: Effect of the denitrification on the pH in biofilms, Wat. Sci. Technol. 14, p. 833 - 848, 1982
- /19/ Dietz, J., Noll, W.: Rindenschnitzel mit Nitrat paniert, ZFK Technik Wasser, S. 17, April 1985
- /20/ Haberer, K.: Möglichkeiten der Wasseraufbereitungstechnik zur Nitratbeseitigung, Schriftenreihe WAR, Band 22, S. 91 -105, Darmstadt, 1985
- /21/ Overath, H., Hussmann, A., Haberer, K.: Biologische Nitrat-entfernung mit Thiobacillus denitrificans unter Verwendung von elementarem Schwefel auf Aktivkoks als Elektronendonator, Vom Wasser, Band 66, Weinheim 1986
- /22/ Prakasam, T.B.S. : Denitrification, J. Wat. Poll. Control Fed., 55, p. 632 - 637, 1983
- /23/ Roennefahrt, K., Wagner, A.: Erfahrungen bei der Nitrat-elimination aus Trinkwasser mit Hilfe biologischer Verfahren, Schriftenreihe WAR, Band 22, S.107 - 116, Darmstadt, 1985
- /24/ Skrinde, J.R., Bhagat, S.K. : Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification, J. Wat. Poll. Control Fed., 54, p. 370 - 377, 1982
- /25/ Thomanetz, E., Sperandio, A., Bardtke, D. : Quantifizierung der Biomasse oberflächiger Bakterienfilme auf Filtersanden und Reaktorfüllkörpern von Anlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung, gwf - wasser/abwasser 124, H.1, S. 8 - 17, 1983



**ANHANG I**

ANHANG

/6/

**Rüdiger Rauschmaier:**

Untersuchungen zur Abbaubarkeit organischer Materialien  
pflanzlichen Ursprungs als Wasserstoffdonatorenquelle  
für die mikrobielle Denitrifikation am Beispiel von Birkenholz

**SFB 82**

Rüdiger Rauschmaier  
Dipl.-Chem.

Untersuchungen zur Abbaubarkeit organischer Materialien  
pflanzlichen Ursprungs als Wasserstoffdonatorenquelle  
für die mikrobielle Denitrifikation am Beispiel von  
Birkenholz

Erarbeitet im Teilprojekt B 2 des SFB 82  
"Siedlungswasserbau und Wassergütekunde"  
Universität Stuttgart 1984

Untersuchungen zur Abbaubarkeit organischer Materialien pflanzlichen Ursprungs als Wasserstoffdonatorenquellen für die mikrobielle Denitrifikation am Beispiel von Birkenholz

1. Definition des Holzes
2. Wesentliche Holzbestandteile
3. Chemie des Holzes
  - 3.0 Übersicht
  - 3.1 Holzanalytik
    - 3.1.1 Lignin
    - 3.1.2 Cellulose
    - 3.1.3 Hemicellulosen
    - 3.1.4 Sonstige Holzbestandteile
  - 4.0 Enzymatische Analysenverfahren
  - 4.1 Glukosebestimmung
  - 4.2 Xylosebestimmung
5. Zusammensetzung des Birkenholzes und Aufbereitung für den Versuch
6. Versuche zur Denitrifikation
  - 6.0 Versuchsanlage
  - 6.1 Versuche mit sterilem Wasser
  - 6.2 Batch-Versuche mit biologischem Bewuchs
  - 6.3 Durchlauf-Versuche mit biologischem Bewuchs
  - 6.4 Denitrifikationsleistung und Veränderungen im Birkenholz während der Versuchsdauer
7. Ausblick auf die Verwendung pflanzlicher Wasserstoffdonatorenquellen für die mikrobielle Denitrifikation

## 1. Definition des Holzes

Die Hölzer sind den Samenpflanzen (Spermophyta) zuzuordnen. Die Nadelhölzer gehören zu den Nacktsamenpflanzen (Gymnospermae), die typischen Laubhölzer hingegen sind Bedecktsamer (Angiospermae).

Die zweikeimblättrigen Nackt- und Bedecktsamer gehören zum Typ der Dikotyledonen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihr Stamm mehrere ringförmig angeordnete Gefäßbündel aufweist, welche zwischen dem Holz- und Bastteil über ein teilungsfähiges Gewebe, das Kambium, verfügen.

Das Kambium ermöglicht den Hölzern das sekundäre Dickenwachstum (Wachstum in die Breite).

Die einkeimblättrigen Bedecktsamer sind ohne Kambium und weisen daher keine für das Holz typische ringförmige Struktur auf (z.B. Bambus, Palme).

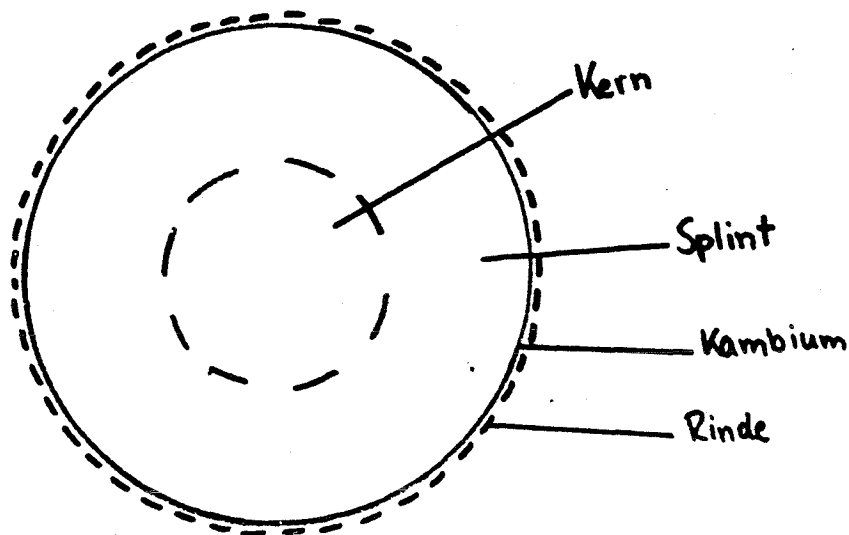


Bild 1 Holzstamm im Querschnitt (vereinfacht)

## 2. Wesentliche Holzbestandteile

Holz besteht zu fast 90% aus Bestandteilen, die sich in saccharidische und aromatische Bausteine aufgliedern lassen. Der Rest setzt sich aus Gesamtextraktstoffen und anorganischem Baumaterial zusammen.

Folgendes Bild veranschaulicht die Holzzusammensetzung

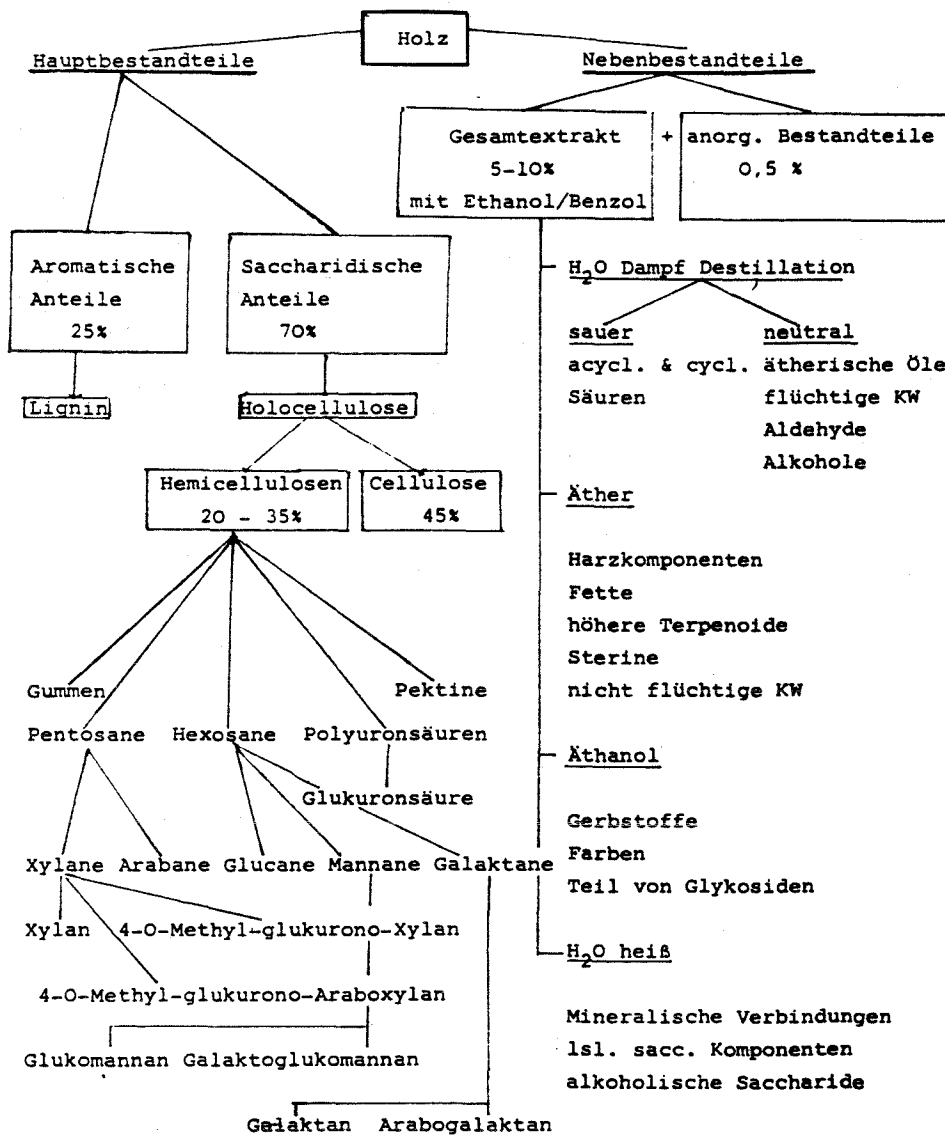


Bild 2 Die chemischen Komponenten des Holzes



### 3. Chemie des Holzes

#### 3.0 Übersicht

Holz, ein Naturstoff, ist ein natürliches, heterogenes und kolloides System vieler Stoffe, die über eine analoge oder auch sehr unterschiedliche chemische Struktur verfügen. Seine Hauptbestandteile (Cellulose, Hemicellulosen und Lignin) sind Polymere. Die Cellulose und die Hemicellulosen sind Polysaccharide (aliphatische Bausteine).

Das räumliche Molekül des Lignins hingegen hat aromatische Grundkörper.

Die Cellulose bildet das Gerüst der Holzzellwände, sodaß ihr Gehalt im Holz bis zu 50% betragen kann. Die linearen Celluloseketten sind chemisch homogen, geschaffen aus  $\beta$ -D-Glukopyranoseeinheiten, welche durch eine 1-4  $\beta$ -glykosidische Bindung miteinander verknüpft sind. (Polymerisationsgrad  $\approx$  1000).

Die Hemicellulosen sind größtenteils nur wenig verzweigte lineare Heteropolysaccharide und wesentlich kürzer als die Cellulosepolymere (Durchschnittspolymerisationsgrad 150-250).

Durch eine komplette Hydrolyse der Hemicellulosen kann man insbesondere folgende Aldosen (Monomere) gewinnen

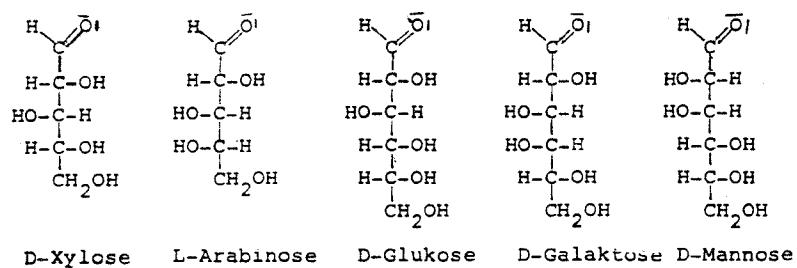
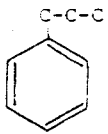


Bild 3 Monomere der Hemicellulosen

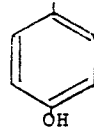
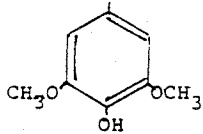
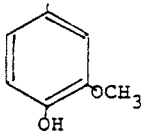
Das Lignin (Anteil 15-35% der Holzsubstanz) umhüllt die Polysaccharide (Inkrustierung) und verleiht dem Holz seine Festigkeit, indem es die einzelnen Fasern miteinander verkettet. Die grundlegenden Phenylpropaneinheiten des Lignins sind durch etherische und auch C-C-Bindungen zu einem dreidimensionalen Molekül verknüpft. Das Lignin ist amorph, thermoplastisch und zeichnet sich durch eine hohe Lichtabsorption aus.

Eine gewisse Anzahl von  $-OCH_3$  und  $-OH$ -Gruppen geben dem Lignin einen phenolischen Charakter.

Lignin besteht nicht aus einer definierten Verbindung, sodaß kein eindeutiges "single Lignin" in der Natur zu finden ist. Es tritt in verschiedenartigsten Phenylpropaneinheiten auf, die in unterschiedlicher Weise miteinander verknüpft sein können.



daneben gibt es noch



Guaiacyl Einheiten    Syringyl Einheiten    p-Hydroxyphenyl Einheiten

Bild 4 Ligningrundbausteine

Als Nebenbestandteile des Holzes (Begleitstoffe) sind Substanzen mit mannigfaltigem chemischem Bau aufzuführen.

Es handelt sich hierbei überwiegend um niedrig-molekulare Stoffe, die sich im Gegensatz zu den Hauptbestandteilen größtenteils in Lösungsmitteln bestimmter Polarität lösen und somit durch Extraktion aus dem Holz isoliert werden können.

### 3.1 Holzanalytik

Eine geeignete Standardmethode zur qualitativen Trennung und Bestimmung aller Holzbestandteile gibt es nicht /Blazey 1966/.

Allen Holzuntersuchungen gemeinsam ist die Vorextraktion mit einem Ethanol/Benzolgemisch, um die bei der weiteren Analyse störenden Extraktstoffe zu entfernen. In den folgenden Abschnitten soll auf die Analysenproblematik der einzelnen Holzkomponenten näher eingegangen werden.

### 3.1.1 Lignin

Im extraktfreien Holz unterscheidet sich Lignin von den saccharidischen Komponenten einerseits durch die Unlöslichkeit in den Reagenzien, welche die Holocellulose oder Teilprodukte herauslösen, andererseits durch die Löslichkeit in Reagenzien, welche die anderen Holzbestandteile nicht oder kaum angreifen.

Es gibt bis heute kein quantitatives Verfahren einer exakten Ligninbestimmung /Kürschner 1971/. Die Vorbedingungen für die quantitative Bestimmung in verholzten Geweben sind mit wachsender Kenntnis der Lignine sogar schlechter geworden, weil die Schwierigkeiten der Bestimmungsmethoden deutlich zunehmen.

Hochpolymeres Lignin wird in der Zellwand noch von etwa 10% niedermolekularen Anteilen begleitet, welche in Alkohol, anderen Organika und verdünnten Säuren und Laugen löslich sind. So führt die jeder Bestimmungsmethode vorausgehende Holzextraktion häufig bereits zu Ligninverlusten.

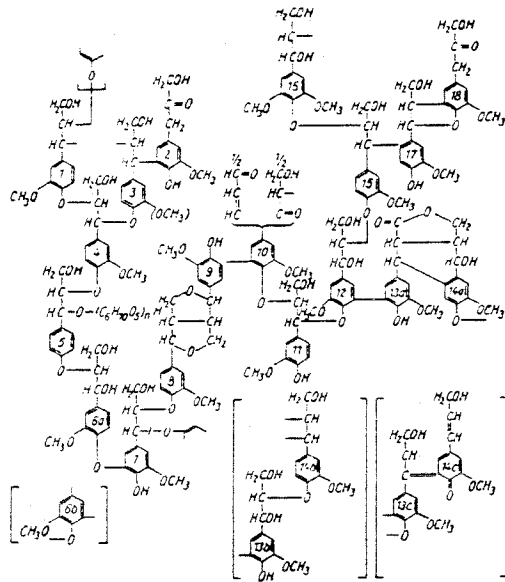


Bild 5 Strukturschema eines Nadelholzlignins /Blazej 1966/

Noch problematischer wird die Analyse bei physikalisch oder chemisch vorbehandelten Hölzern (z.B. nach langjähriger Lagerung, Erhitzen, Druck, Chemikalieneinwirkung). Hierbei dürfte insbesondere die Kondensation der Ligninradikale mit Xylose oder Fural (aus Kohlehydraten oder Pektinen) eine Rolle spielen, sodaß bei der Analytik teils geringe Ligninverluste, vorwiegend aber sehr

unübersichtliche Anhäufungen von Lignin und Ligninkondensaten auftreten. Das Auftreten von verschiedenen Ligninbezeichnungen /Blazej 1966/ ist daher eine Folge der unterschiedlichen Bestimmungs- und Isolierungsverfahren.

Wir wendeten bei dem untersuchten Birkenholz Verfahren an, die die saccharidischen Komponenten sauer hydrolysierten und das Lignin als wägbaren Rückstand übrig ließen.

### 3.1.2 Cellulose

Cellulose ist bei Normaltemperatur in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen unlöslich und weist ein charakteristisches Röntgenspektrum auf. Sie besteht aus D-Glukopyranoseeinheiten, die  $\beta$ -glykosidisch linear miteinander verknüpft sind.

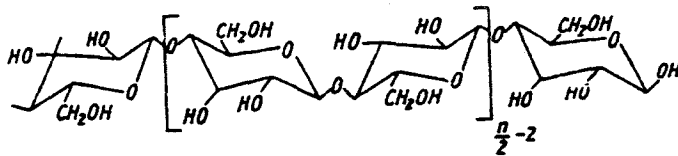


Bild 6 Ausschnitt aus einer Cellulosekette /Blazej 1966 /

Auch bei dieser Holzkomponente stellt sich das Problem der quantitativen Abtrennung. Es sollen hier Möglichkeiten diskutiert werden, aus dem extrahierten Holz oder aus Holocellulose die Restkomponenten von der "Reincellulose" abzutrennen.

### 3.1.3 Hemicellulosen

Die Hemicellulosen lassen sich mit Hilfe von verdünnter Säure unter Wärmeeinwirkung leicht hydrolysieren oder mit Hilfe von Lösungen verdünnter Alkalien extrahieren.

Hemicellulosen sind aus wenigen Grundbausteinen aufgebaut, hauptsächlich aus D-Xylose, D-Mannose, D-Glukose, D-Galaktose, L-Arabinose, 4-O-Methyl-D-Glukuronsäure, D-Galakturonsäure, D-Glukuronsäure und bisweilen auch aus L-Rhamnose, L-Fucose und

verschiedenen O-methylierten neutralen Zuckern. Jedoch ergeben die vielen Kombinationen dieser Reste in der Natur, mit und ohne Verzweigung von Seitenketten, eine Fülle verschiedener chemischer Strukturen.

Die häufigsten Hemicellulosen sind die Xylane, die sich in großen Mengen im Verholzten Gewebe der Pflanzen, besonders in landwirtschaftlichen Nebenprodukten wie Stroh, Getreideschalen sowie im Heu finden. Die meisten Xylane von Landpflanzen bestehen aus Ketten von D-Xylopyranoseresten.

Die wichtigsten Grundbausteine werden nachfolgend mit ihrer Struktur aufgeführt.

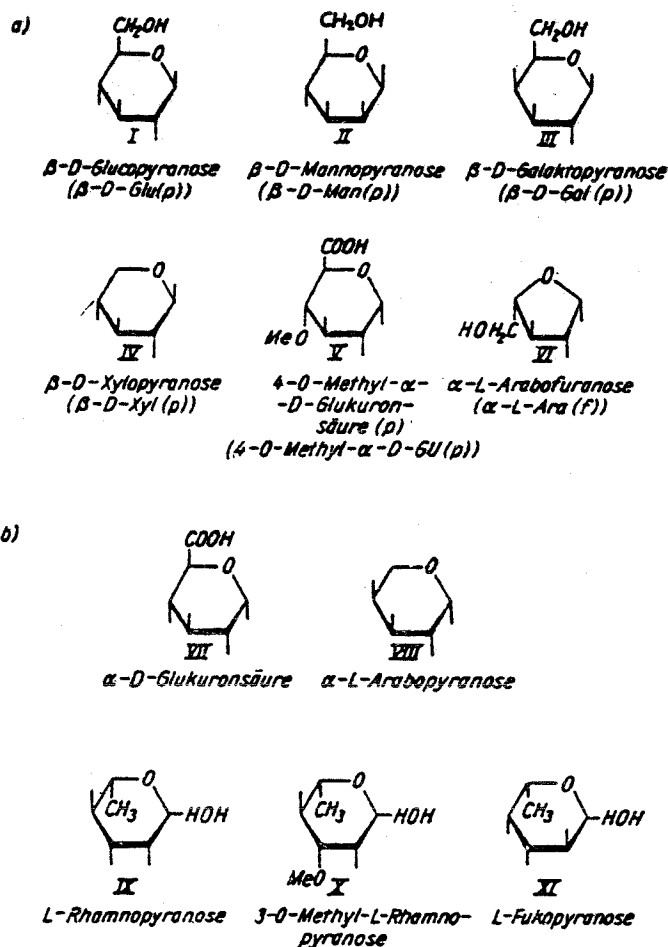


Bild 7 Grundlegende Baueinheiten der Hemicellulosen /Blazej 1966/  
a) Haupteinheiten, b) selten auftretende Baueinheiten

Zur Isolierung der Hemicellulosen gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten. Die erste setzt sich aus langwierigen halbquantitativen Teilextraktionen zusammen, welche direkt am Holz durchgeführt werden. Die andere, nahezu quantitative Methode besteht aus einer zweistufigen Extraktion der Holocellulose mit Kalilauge unterschiedlicher Konzentration.

Für die qualitative Bestimmung der einzelnen Zucker ist eine Dünnschichtchromatographie der Hydrolyseprodukte mit dem geringsten apparativen Aufwand durchzuführen. Hierbei wird ein entweder aus dem Holz oder aus der Holocellulose gewonnenes Zuckershydrolysat auf geeignete Trägermaterialien aufgetragen und mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen entwickelt. Je nach Polarität werden die Monosaccharide unterschiedlich weit auf den Trägermaterialien transportiert. Trägt man nun parallel zum Hydrolysat definierte Monosaccharide auf, so lassen sich die Holzzucker einzeln identifizieren.

Auch eine quantitative Bestimmung von Zuckern kann mit der Dünnschichtchromatographie durchgeführt werden. Hierzu wird ein bestimmtes Volumen an Hydrolysat bis zur Trennung entwickelt, die entstandenen Flecke ausgewaschen und mit bestimmten Farbreagenzien photometrisch bestimmt. Die Konzentrationen werden anschließend an einer angefertigten Eichkurve abgelesen.

Da die relativ leicht hydrolisierbaren Hemicellulosen mikrobiell vermutlich am besten abgebaut werden können, was für das Denitrifikationsverfahren günstig wäre, ist eine quantitative Erfassung der Hemicellulosen wünschenswert.

Eine interessante Alternative als genaueres Bestimmungsverfahren bietet hier sicher die Enzymchemie.

#### 3.1.4 Sonstige Holzbestandteile

Die sonstigen Bestandteile wie Asche und Extraktstoffe sind mengenmäßig ohne größere Bedeutung. Sie betragen zusammen ungefähr 5% des gesamten Holztrockengewichtes. Die Asche wird hierbei als Rückstand nach Ausglühen bei 600°C bestimmt.

Eine genaue Wasser- bzw. Trockensubstanzbestimmung ist sehr wichtig, da die gemahlenden Hölzer stark hygroskopisch sind. Die

üblichen Verfahren hierzu sind: Trocknen bei 105°C und anschließendes Abkühlen im Vacuumexsikkator.

Bei der Gesamtextraktion, die vor jeder Holzanalyse unbedingt durchgeführt werden muß, ist eine Alkohol-Benzol-Extraktion üblich, wobei das Extrakt getrocknet und ausgewogen wird.

Wegen der gesundheitsschädlichen Wirkung von Benzol wurde es durch Cyclohexan ersetzt /Garves 1981/.

#### 4.0 Enzymatische Analysenverfahren

Der Anwendungsbereich der enzymatischen Analyse hat sich nicht nur in der biochemischen Grundlagenforschung, sondern auch in der klinischen Diagnostik und in der Lebensmittelkontrolle stark erweitert. Dagegen ist die enzymatische Analyse in Botanik und Agrikulturchemie, von einigen Spezialgebieten abgesehen, noch verhältnismäßig wenig verbreitet / Bernt, Bergmeyer 1974/

Die bisher aufgeführten Analysenmethoden für Kohlehydrate waren mit mehr oder weniger großen Ungenauigkeiten behaftet.

Bei der Dünnschichtchromatographie ist ein zu großer Arbeitsaufwand nötig, wobei die Komponenten gut getrennt sein müssen, weil das Farbreagens mit jedem reduzierenden Zucker reagiert.

Bei einer enzymatischen Methode hingegen ist eine sehr hohe Spezifität gegeben, wobei nur der gewünschte Zucker an einer chemischen Reaktion zur Quantifizierung beteiligt wäre.

Der apparative Aufwand ist erheblich geringer, so sind z.B. Glukose enthaltende Lösungen unterschiedlicher pH-Werte sofort photometrisch zu bestimmen. Aus diesem Grunde wurden bei den wichtigsten Holzsacchariden Xylose und Glukose, die bei dem verwendeten Material ca. 96% der Gesamt-Kohlehydrate ausmachen, enzymatische Untersuchungsmethoden eingesetzt /Pfleiderer 1982/.

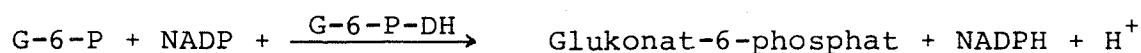
#### 4.1 Glukosebestimmung /Boehringer 1979/

Glukose wird durch das Enzym Hexokinase (HK) und Adenosin-5-triphosphat (ATP) zu Glukose-6-phosphat (G-6-P) phosphoryliert:



In Gegenwart des Enzyms Glukose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) wird G-6-P von Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat (NADP) zu Glukonat-6-Phosphat oxidiert.

Es entsteht reduziertes Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat (NADPH)





Die während der Reaktion gebildete NADPH-Menge ist der Glukosemenge äquivalent. NADPH ist Meßgröße und wird aufgrund seiner Absorption bei 334, 340 oder 365 nm bestimmt. Die Gleichgewichte aller Reaktionen liegen dabei völlig auf der rechten Seite (vollständige Umsetzung)

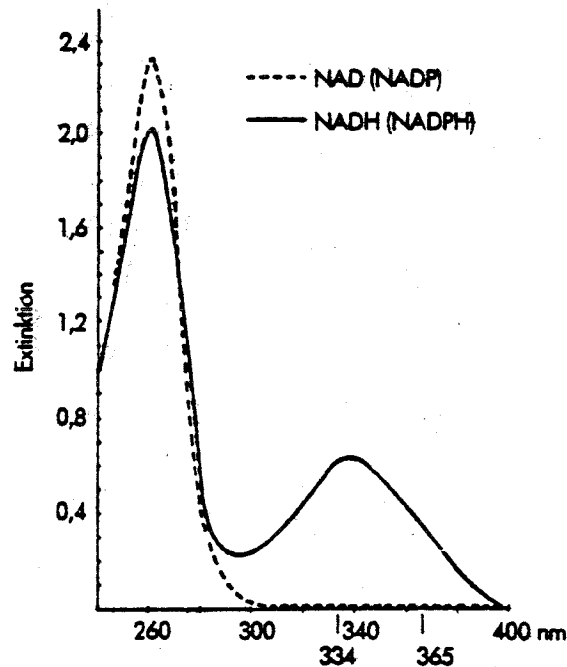
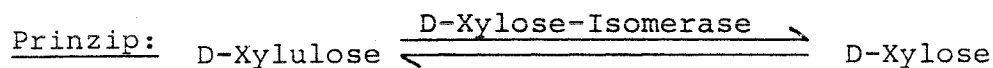


Bild 8 Absorptionskurven von NAD(P) und NAD(P)H

#### 4.2 Xylosebestimmung /Bernt, Bergmeyer 1974/

Die Xylose wird mittels der Cystein-Carbazol-Reaktion /Dische, Borenfreund 1951/ und dem Enzym D-Xylose-Isomerase bestimmt. Das Enzym wird dabei als *Lactobacillus plantarum* gewonnen. Bei dieser Farbreaktion wird auch die L-Arabinose mit erfaßt. Da aber der Arabinosegehalt im Birkenholz weniger als 0,7% beträgt, kann er entweder als Konstante vom Xyloseergebnis abgezogen oder gleich vernachlässigt werden.



Das Gleichgewicht dieser Enzymreaktion liegt im Borat-Puffer (pH = 8,2) auf der Seite der Ketopentose. D-Xylose gibt nicht die Cystein-Carbazol-Reaktion. Führt man diesen Farbttest nach der Inkubation mit D-Xylose-Isomerase durch, so entspricht die Farbintensität dem Xylosegehalt in der Probe. Hierbei dient kristalline D-Xylose als Standard.

5. Zusammensetzung des Birkenholzes und Aufbereitung für den Versuch

Bei dem verwendeten Trägermaterial handelt es sich um finnisches Birkenholz, das aus Bäumen von etwa 6 Jahren nahe der russischen Grenze gewonnen wurde /Raunhardt 1982/. Das Holz wurde uns in Schnitzelform freundlicherweise von der Schweizer Firma Xyrofin zur Verfügung gestellt. Sie ist auf dem Sektor der Saccharose-Austauschstoffe tätig und verwendet das Birkenholz zur Gewinnung von Xylit. Hierbei werden die Holzschnitzel einer Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure (1,3%) im Autoklaven unterzogen, wobei ein Teil der Hemicellulosen bereits herausgelöst wird. Es handelt sich bei diesem von uns eingesetzten Holz um ein industrielles Abfallprodukt.

Die Birkenholzschnitzel wurden zunächst mit einer Grobmühle vorgemahlen und anschließend in einer Messerzentrifugalmühle auf Korngrößen < 0,5 mm verkleinert.

Analyse des Holzes

	%	Methodik
a) Wassergehalt	6,6	Trocknung über $P_2O_5$
	4,35	" " $CaCl_2$
	6	" bei $105^\circ C$
b) Extraktgehalt	1,81	Extraktion mit Cyclohexan/
	2	Ethanol /Garves 1981/
c) Cellulose	58,8	aus Holz /Seifert 1956/
	57	" " " "
	56,7	aus Holocellulose /Wise et al. 1946/
	56,5	" " " " " "

	%	Methodik
d) Holocellulose	69	/Jayme, Wise 1942, 1945/
	68,8	" " " "
e) Glukose	51,9	enzymatisch /Boehringer 1979/
f) Xylose	17	" /Bernt, Bergmeyer 1974/
g) Lignin	27,4	" /Jayme, Knolle 1958/
	29,4	" /Tappi 1952/
	27,6	" " "
	28,3	" " "
h) Asche	0,3	" /Roffael 1982/

Im folgenden sollen noch kurz die Zuckerkomponenten des Holzes aufgeführt werden, die nach der Entfernung des Lignins /Tappi 1952/ aus der schwefelsauren Lösung nach Aufarbeitung /Rauschmaier 1983/ dünnschichtchromatographisch getrennt werden konnten.

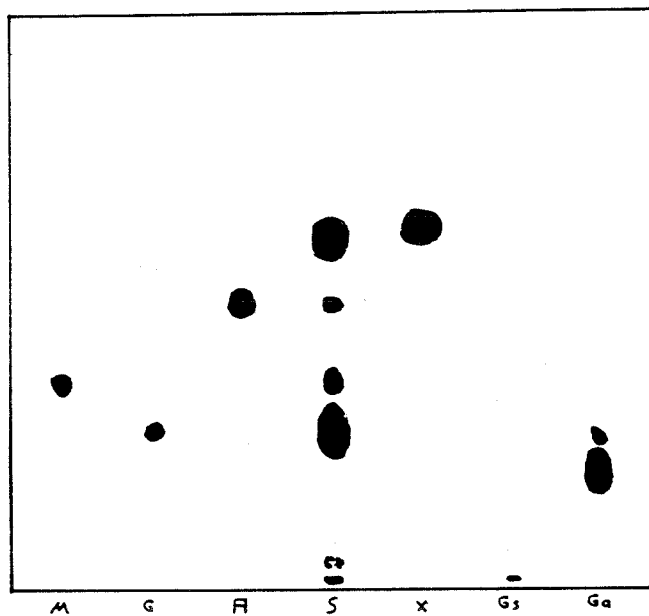


Bild 10 Holzzuckerchromatographie

M = Mannose  
 G = Glukose  
 A = Arabinose  
 S = Birkenholzhydrolysat aufbereitet  
 X = Xylose  
 G<sub>S</sub> = Glukuronsäure  
 G<sub>a</sub> = Galaktose

Chromatographiebedingungen:

Celluloseplatten 22mal entwickelt mit (Butylacetat, Pyridin, Ethanol, Wasser 8:2:2:1) (Volumenverhältnisse /Wegener 1982/)

Sprühreagens:

Anilinphtalatlösung, Hexosen gelbe Färbung, Pentosen rote Färbung.

## 6. Versuche zur Denitrifikation

### 6.0 Versuchsanlage

Für die verschiedenen Versuche zur Denitrifikation mit Birkenholz wurde eine Laborversuchsanlage verwendet, die aus einem Rieselkörper mit dem Trägermaterial, und einem Misch- bzw. Umwälzbehälter besteht (siehe Bild 11). Die Anlage wurde zunächst gemäß der Batch-Versuchstechnik betrieben, um die Nitratkonzentration über einen längeren Zeitraum verfolgen zu können.

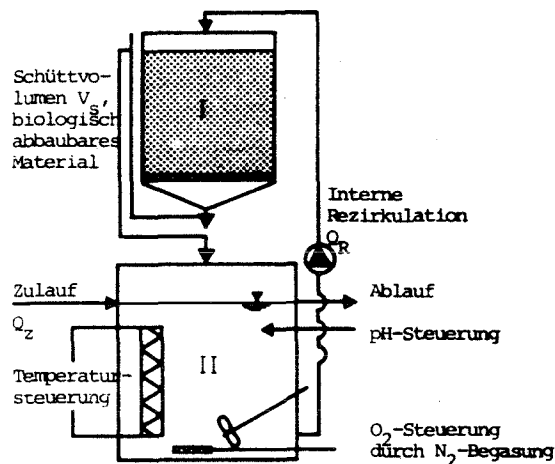
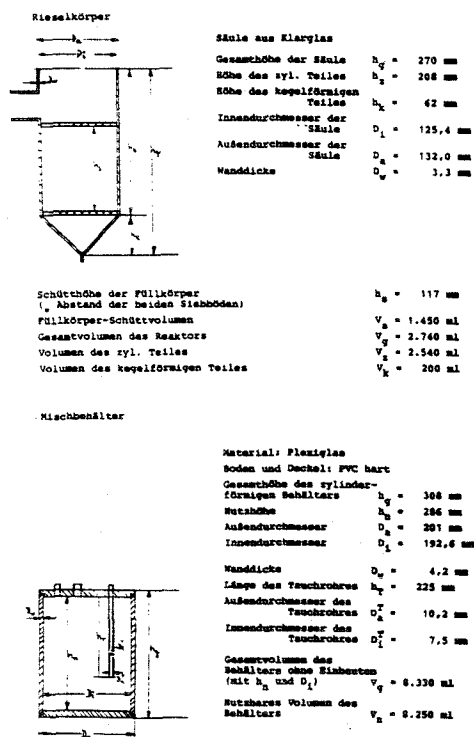


Bild 11 Schema der Versuchsanlage für die Denitrifikation mit biologisch abbaubarem Material

Im Reaktor wurde der pH-Wert bestimmt und ebenso eine  $O_2$ -Messung durchgeführt, die jedoch, zur Erzielung der erforderlichen Anströmgeschwindigkeit, an der Sauerstoffelektrode in einem Kreislaufsystem außerhalb des Behälters erfolgte. Der Druckausgleich mit der Atmosphäre wird durch ein Gärrohr mit Luftsauerstoff absorbierender Flüssigkeit (Natriumsulfit) gewährleistet.

Da die Denitrifikation im allgemeinen nur unter anoxischen Bedingungen abläuft, wurde eine durch Grenzkontakt steuerbare Be- gasung mit Stickstoff vorgesehen. Weiter konnter der pH-Wert durch Zugabe von Lauge bzw. Säure innerhalb eines vorgegebenen Be- reiches konstant gehalten werden.

Tabelle 1 Abmessungen der Versuchsanlage



Das jeweils eingesetzte Wasser wurde durch interne Rezirkulation über ein Verteilersystem über den gesamten Querschnitt des Reaktors verteilt. Der Ablauf aus dem Rieselkörper fließt zurück in den Mischbehälter.

Der Mischbehälter enthält eine Temperatursteuerung und einen Magnetrührer zum gleichmäßigen Durchmischen des Behälterinhalts.

### 6.1 Versuche mit sterilem Wasser

Um chemische Veränderungen im Holz feststellen zu können, die nur von der Wirkung des Wassers ohne bakteriologische Aktivität

herrühren, wurde eine sterile Versuchsanlage betrieben.

Tabelle 2 Betriebsdaten des Sterilversuches

		Dimension
Holzgewicht	37,6	g
Rezirkulationsrate	8 600	ml/h
Temperatur	25	°C
pH (Versuchsbeginn)	6,3	
pH (Versuchsende)	5,2	
Wassermenge	8	l
Betriebsdauer	22	d

Die pH-Wert-Absenkung ist darauf zurückzuführen, daß das Holz bei der Fa. Xyrofin vorhydrolysiert wurde, wobei die nun noch vorhandene Restsäure ausgewaschen wurde.

Zur Sterilisierung wurde zunächst Quecksilber II Chlorid /Grasshof 1976/ verwendet. (2,5 mg auf 100 ml Wasser). Dabei wurde zunächst nur Wasser mit Quecksilberzusatz in den Reaktor eingebracht, um sämtliche Leitungen durchzuspülen und keimfrei zu machen. Zur Keimextraktion wurden dem Reaktor ein paar Wassertropfen entnommen und in eine Nährbouillon, bestehend aus 8 g Pepten aus Fleisch, 1 g Hefeextrakt, 0,01 g  $FE PO_4 \cdot 4 H_2O$  pro Liter physiologische Kochsalzlösung, pH 7, gegeben.

Nach einigen Tagen war eine intensive Trübung vorhanden, was auf die Anwesenheit von Keimen rückschließen ließ.

Aufgrund dessen wurden dem Reaktor nochmals 150 mg Quecksilbersalz zugesetzt.

Da dieser Versuch noch immer nicht zur Keimfreiheit führte, wurden 8 g Natriumazid (0,1% Lösung) zugesetzt /Pfleiderer 1982/ mit dem Erfolg, daß die Keimtestproben klar blieben; der Reaktorinhalt war somit weitgehend steril.

Um die Auswaschvorgänge in ihrem zeitlichen Verlauf verfolgen zu können, wurde ein Summenparameter, hier TOC, zur Deutung herangezogen.



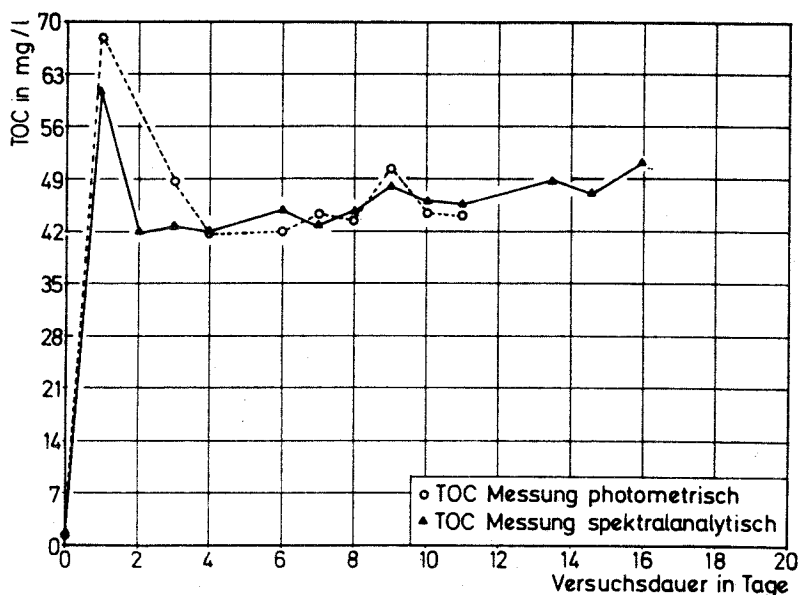


Bild 12 TOC Verlauf im Sterilversuch

Anhand des Bildes läßt sich deutlich erkennen, daß innerhalb eines Tages der TOC sprunghaft ansteigt, was mit der Zunahme der Holzextraktstoffe im Wasser in Zusammenhang steht.

Der Auswaschverlust nach 18 Tagen lag bei 3,7% und somit in der Größenordnung einer normalen Holzextraktion.

Eine Bestimmung auf reduzierende Zucker nach Fehling fiel, nachdem das Reaktorwasser einrotiert und hydrolysiert wurde, negativ aus. Somit kann davon ausgegangen werden, daß durch steriles Wasser nur Extraktstoffe aus dem Holz herausgelöst werden.

Eine Prüfung auf Lignin erübrigte sich, da das Lignin noch wesentlich beständiger gegen Auswaschvorgänge ist und sogar von 72%iger Schwefelsäure nicht angegriffen wird.

Der Reaktor wurde nun wieder gereinigt (Spülung mit Wasser) und konnte für mikrobielle Versuche weiter verwendet werden.

## 6.2 Batch-Versuch mit biologischen Bewuchs

Die Denitrifikation sollte zunächst mit Hilfe eines künstlichen Abwassers, bestehend aus verschiedenen Nährlösungen mit Nitratzusatz, durchgeführt werden.

Die Animpfung erfolgte hierbei durch Zugabe von 200 ml Wasser aus einer parallel bereits denitrifizierenden Versuchsanlage

Tabelle 3 Betriebsdaten der biologischen Versuche

		Dimension
Holzgewicht	85,3	g
Schüttvolumen	0,6	l
Filterkuchenhöhe	5	cm
Temperatur (gesteuert)	25	°C
O <sub>2</sub> -Konzentration (gesteuert)	< 0,5	mg/l
Zusatz an Knopscher Nähr- lösung, bestehend aus		
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,25	g/l
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,25	g/l
FeSO <sub>4</sub> (Spur)		
Zusatz an Hoaglands- lösung, bestehend aus		
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,055	g/l
KJ	0,028	g/l
KBr	0,028	g/l
TiO <sub>2</sub>	0,055	g/l
SnCl <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	0,028	g/l
LiCl	0,028	g/l
MnCl <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> O	0,389	g/l
B(OH) <sub>3</sub>	0,614	g/l
ZnSO <sub>4</sub>	0,055	g/l
CuSO <sub>4</sub> +5H <sub>2</sub> O	0,055	g/l
NiSO <sub>4</sub> +7H <sub>2</sub> O	0,059	g/l
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> O	0,055	g/l
Rezirkulationsrate	8600	ml/h
Wassermenge (Beginn)	8	l
KNO <sub>3</sub> -Zusatz	1,3034	g

Versuch a) Durchführung bei pH 5  
Dauer 8 Tage

- Versuch b) Durchführung bei pH 6  
Dauer 17 Tage
- Versuch c) Durchführung bei pH 7  
Dauer 20 Tage
- Versuch d) Durchführung bei pH 7  
Dauer 8 Tage  
Zusatz von 200 ml membranfiltrierten Ablaufs der Kläranlage Büsnau
- Versuch e) Durchführung bei pH 7  
Dauer 8 Tage  
Zusatz von 200 ml faltenfiltriertem Wasser aus dem Oxidationsgraben  
Koloniezahl  $4 \cdot 10^3$ /ml Reaktorwasser nach 8 Tagen
- Versuch f) Durchführung bei pH 7  
Dauer 10 Tage  
Koloniezahl  $10^5$ /ml Reaktorwasser nach 10 Tagen

Trotz aller Variationen konnte unter diesen Bedingungen mit künstlichen Abwässern kein Nitratabbau erzielt werden.

Nach Abbruch dieser Versuche war die Frage nach der quantitativen Verteilung der durch Keimtests nachgewiesenen Biomasse von besonderer Bedeutung.

Da der DNA-Gehalt eine äquivalente Größe zur Zellzahl darstellt /Bardtke 1976/, entnahmen wir dem Holzfilterkuchen in 20 gleichen senkrechten Abständen Proben zur DNA-Bestimmung /Bardtke 1976/. Als überraschender Befund war zu verzeichnen, daß die DNA im abwärts durchströmten Festbett nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern in Fließrichtung von oben nach unten stark abnimmt (Bild 13).

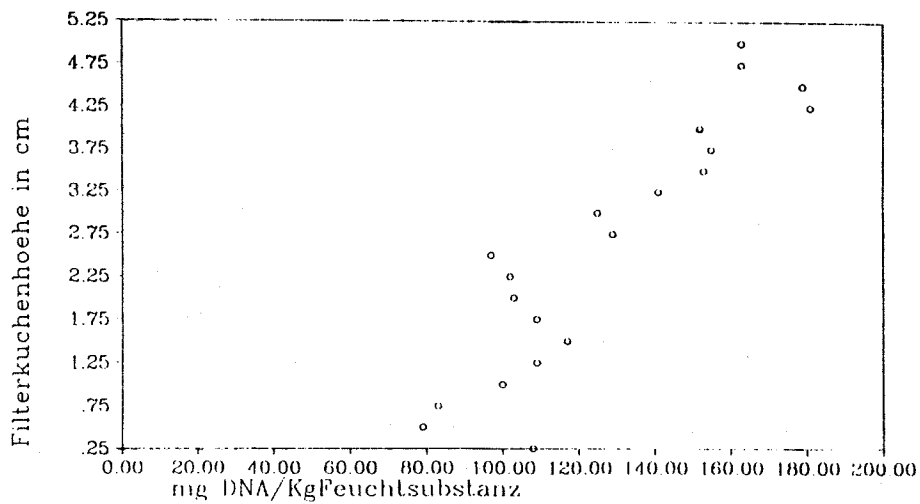


Bild 13 DNA Profil, nach Stilllegung des Reaktors

Nachdem die vorangegangenen Versuche mit Nährlösungen zu keinem Nitratabbau führten, wurde ein neuer Versuch mit biologisch geklärtem Abwasser der Kläranlage Bünsau begonnen.

Tabelle 4 Betriebsdaten des biologischen Reaktors mit biologisch gereinigtem Abwasser aus dem Ablauf des Lehr- und Forschungsklärwerks Bünsau

		Dimension
Birkenholzgewicht	210,67	g
Schüttvolumen	1	l
Rezirkulationsrate	8600	ml/h
Temperatur (gesteuert)	25	°C
Wassermenge (Beginn)	8	l
KNO <sub>3</sub> -Zusatz	2,5	g
N/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Zusatz	43	mg/l

Bei diesem Versuch war zu unserer Überraschung schon nach einem Tag das Nitrat nicht mehr nachweisbar, sodaß keine Aussagen zur Kinetik des Nitratabbaus möglich waren. Daher wurden wiederum 2,5 g KNO<sub>3</sub> zugesetzt und in Stundenabständen jeweils 20 ml Probe gezogen. Auch hier war bei einer Versuchsdauer von 32 Stunden das meiste Nitrat schon nach 21 Stunden abgebaut unter Anreicherung des Nitrits (siehe Bild 14).

Als Nitratbaugeschwindigkeit ließ sich, bezogen auf das Schüttvolumen des Holzes, ein Wert von  $1,5 \text{ mg N-NO}_3^-/1.\text{h}$  ermitteln.

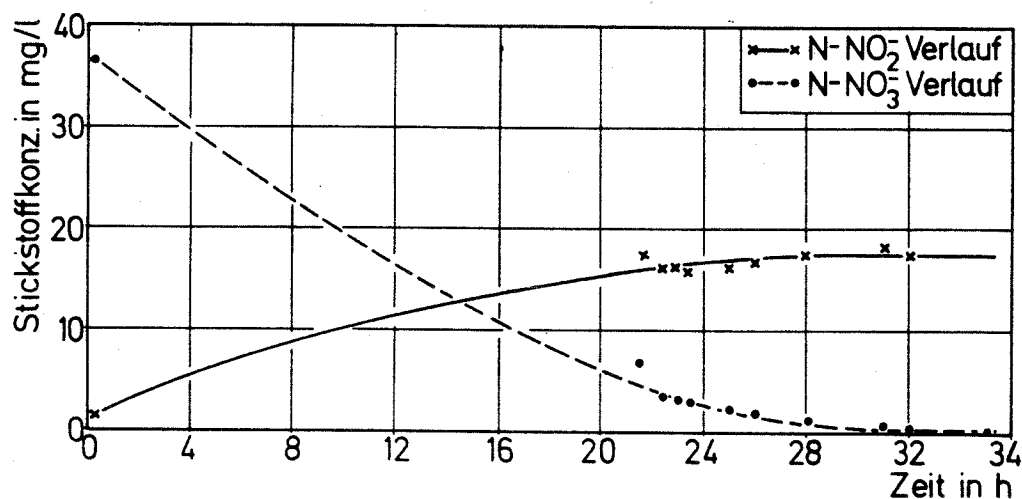


Bild 14 Stickstoffbewegungen im Batch-Versuch

Die Keimzahlen bei dieser Versuchsführung betragen  $3 \times 10^6 - 8 \times 10^6$ , bezogen auf 1 ml Wasser.

Die Fähigkeit der Anlage zur Nitratreduktion war allerdings nach 5 Tagen erschöpft, sodaß trotz erneuter Nitratzugabe keine weitere Denitrifikationsleistung zu beobachten war.

Weiterhin sind in Bild 15 der CSB und TOC-Verlauf der 11tägigen Gesamtversuchsdauer aufgezeichnet. Durch Holzextraktionsvorgänge bedingt, nahmen die Summenparameter wie im vorangegangenen Sterilversuch stark zu und blieben während der biologischen Aktivität konstant.

Nach 5 Tagen Betriebsdauer führten wir mit dem Reaktorfestbett eine komplette Holzanalyse durch. Dabei wurden folgende Komponenten untersucht:

- a) Lignin /Tappi 1952/ ohne Phosphorsäure
- b) Holocellulose /Jayme, Wise, 1942, 1945/
- c) Glukose /Boehringer 1979/, enzymatisch
- d) Xylose /Bernt, Bergmeyer 1974/
- e) Asche /Roffael 1982/

Übereinstimmend ließ sich in allen Untersuchungen außer einer Verdoppelung des Aschegehaltes keine Verminderung irgend eines Holzinhaltstoffes feststellen.

Daß ein meßbarer Holzabbau während des Batchversuchs nicht stattfand, läßt sich auch durch eine kurze rechnerische Überlegung klarlegen. Aus der Grundgleichung der Denitrifikation /Schlegel 1969/ geht hervor, daß zum Totalabbau von einem Nitration 5 Wasserstoffatome verbraucht werden. Bei einer eingesetzten Gesamtnitratmenge von 0,05 Mol (3,05 g) werden 0,25 g Wasserstoff benötigt.

Da aber aufgrund von Nitritbildung nur etwa die halbe Nitratmenge vollständig verarbeitet wurde, vermindert sich die benötigte Wasserstoffmenge nochmals um etwa 25%. Berücksichtigt man weiter den organisch gebundenen Wasserstoff im Ablauf, der sicherlich auch bei der Denitrifikation verbraucht wird, so wird einsichtig, daß der in 5 Tagen verbrauchte Wasserstoff nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtholzgewichtes darstellt, welcher mit den üblichen Holzuntersuchungsmethoden nicht festgestellt werden kann.

### 6.3 Durchlaufversuche mit biologischem Bewuchs

Um langfristig den Abbau der pflanzlichen Komponenten untersuchen zu können, was mit der bisherigen Versuchsführung aufgrund des nur beschränkt vorhandenen Nährstoffangebotes nicht möglich war, betrieben wir die Anlage mit den gleichen Versuchsparametern über 7 Monate hinweg im Durchlauf.

Betriebszeit: 7.4.1983 - 3.1.1984

Um jeweils konstante Zulaufbedingungen hinsichtlich der Wasserinhaltsstoffe zu gewährleisten, wurden 500 l faltenfiltriertes Wasser als Vorrat für eine Betriebszeit von 3 - 4 Monaten in einem Becken gespeichert, mit Natriumnitrat versetzt und mit Styroporgranulat bedeckt.

Eine Dosierpumpe förderte dieses Abwasser aus dem Vorratsbecken dem üblichen Rezirkulationskreislauf zu.

Über Betriebsdaten und Ergebnisse gibt folgende Tabelle nähere Auskunft.

Tabelle 5 Betriebsdaten, Ergebnisse  
 Birkenholzschrot Wasserstoffdonator  
 Zeitraum vom 17.0 bis 264.1 d

	MITTELWERT	STANDARDABW.	MIN. MAX.	ZAHL MEß WERTE
TEMPERATUR °C	29.000	± 0	0 0	42
ZULAUF COD MG/L <O>	11.667	± 5.125	8.000 20.000	6
ABLAUF COD MG/L <O>	21.000	± 1.673	20.000 24.000	6
ZULAUF T3C MG/L <C>	5.071	± .386	4.300 6.900	7
ABLAUF T3C MG/L <C>	6.671	± 1.460	5.800 9.900	7
ZULAUF CSB MG/L <O>	81.652	± 38.258	20.100 140.000	21
ABLAUF CSB MG/L <O>	95.971	± 37.832	20.000 153.000	21
ZULAUF NH4 MG/L N-NH4	.022	± .093	0 .400	40
ABLAUF NH4 MG/L N-NH4	.155	± .518	0 2.100	40
ZULAUF N33 MG/L N-N33	98.229	± 11.261	63.700 124.500	38
ABLAUF N33 MG/L N-N33	47.316	± 16.990	6.400 80.100	38
ZULAUF N32 MG/L N-N32	.455	± 1.195	0 7.200	40
ABLAUF N32 MG/L N-N32	8.605	± 7.320	.300 23.600	40
ZULAUF SUM N MG/L N	98.721	± 11.276	63.900 124.500	38
ABLAUF SUM N MG/L N	56.200	± 13.636	14.500 80.600	38
ZULAUF P MG/L P	5.127	± 1.919	2.500 6.900	11
ABLAUF P MG/L P	4.436	± 1.760	1.900 6.100	11
O2-KONZ.RC. MG/L O2	.183	± .521	0 3.000	36
PH REAKTOR 1	7.336	± .272	6.700 8.000	42
DURCHSATZ L/H	.043	± .024	.038 .133	42
WASSER-VOLUM. L	6.776	± .163	6.500 7.100	42
DENITRATAT. MG/(L.H) N	-5.151	± 2.177	-8.942 -1.561	38
DENITRITAT. MG/(L.H) N	-4.220	± 1.702	-8.382 -1.542	38
NITRATAMMON. MG/(L.H) N	.011	± .034	0 .134	37
NITRATAMMON. MG/(M2.H) N	.011	± .033	0 .134	37
DENITRATAT. MG/(KG.H) N	-23.019	± 9.496	-39.468 -6.891	38
DENITRITAT. MG/(KG.H) N	-18.865	± 7.443	-36.997 -6.806	38
NITRATAMMON. MG/(KG.H) N	.054	± .155	0 .638	37
COD-BEWEGUNG MG/(L.H) <O>	.571	± .428	0 1.021	6
CSB-BEWEGUNG MG/(L.H) <O>	1.371	± 2.539	-1.135 7.303	19

Um Aussagen über die zusätzliche Verschmutzung während der Denitrifikation zu machen, wurde der CSB als Summenparameter herangezogen (Bild 15). Hierbei ist auffallend, daß sich CSB in Ab- und Zulauf in der 2. Hälfte der Versuchsperiode stark annähern. Die auf das Schüttvolumen bezogenen Denitritions- und Denitrationsgeschwindigkeiten sind in Bild 16 angegeben.

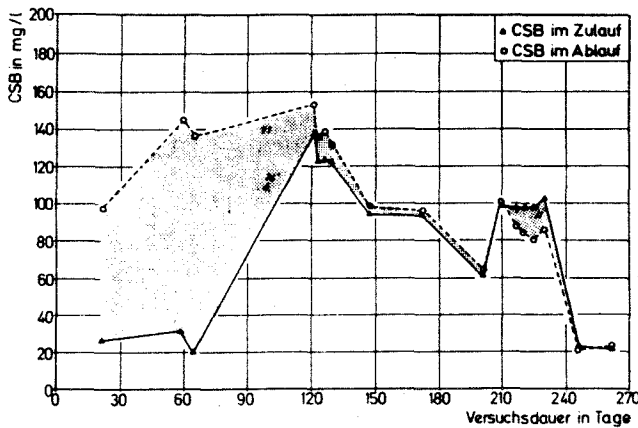


Bild 15 Reaktor mit Birkenholzschrot  
CSB im Zulauf und Ablauf

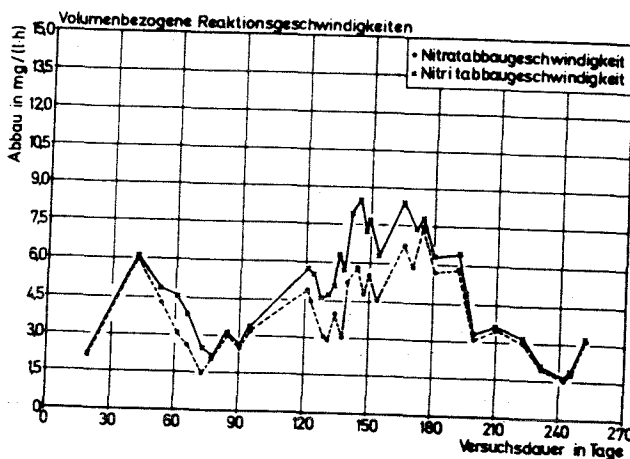


Bild 16 Reaktor mit Birkenholzschrot  
Denitritions- und Denitrationsgeschwindigkeiten

In den Bildern 17 und 18 sind die entsprechenden Nitrat- und Nitritkonzentrationen im Zu- und Ablauf des Systems zusammengestellt.



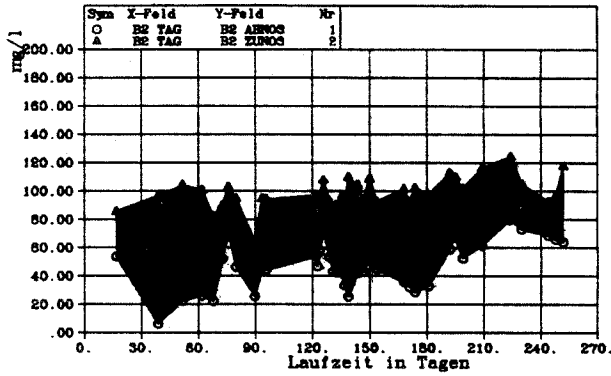


Bild 17 Reaktor mit Birkenholzschrot  
N-NO<sub>3</sub> im Zulauf und Ablauf

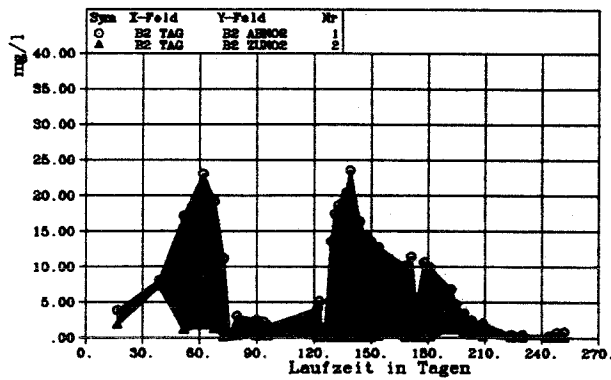


Bild 18 Reaktor mit Birkenholzschrot  
N-NO<sub>2</sub> im Zulauf und Ablauf

Der hohe CSB-Wert im Ablauf des ersten Teils der Versuchsperiode läßt sich unter anderem damit erklären, daß wasserlösliche Ex-  
traktstoffe im Holz vorhanden sind, welche langsam durch Rezir-  
kulation herausgelöst werden.

#### 6.4 Denitrifikationsleistung und Abbau von Holzbestandteilen

Nach Beendigung des Gesamtversuchs wurden folgende analytischen Untersuchungen durchgeführt.

a) Analytische Bestimmung der Holzkomponenten

	%	Methodik
I Extraktstoffe	1,03	Extraktion mit Cyclohexan/ Ethanol /Garves 1981/
II Holocellulose	47	aus Holz /Jayme, Wise 1942, 1945/
III Glukose	26,2	enzymatisch /Boehringer 1979/
IV Lignin	55	aus Holz /Tappi 1952/

b) Bestimmung des DNA-Gehalts als Biomassenparameter in Abhängigkeit von der Höhe des Festbettes /Bardtke 1976/

c) Ermittlung des Gesamtholzgewichtes

(Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz)

		Dimension
<u>vor</u> den Denitrifikationsversuchen	210,7	g
<u>nach</u> den Denitrifikationsversuchen	109,75	g

Aus den Analysenergebnissen geht eindeutig hervor, daß sich Lignin und die Hemicellulosen zur Denitrifikation als H-Donatoren schlechter verwenden lassen als die Cellulose. Die ungefähre Verdoppelung des Ligninanteils hängt in etwa mit der Halbierung des Gesamtholzgewichtes zusammen, sodaß von einer starken Resistenz des aromatischen Holzanteils in dieser Denitrifikationsanlage ausgegangen werden kann.

Bei den Hemicellulosen, welche sich grob aus der Differenzbildung zwischen Holocellulose und Glukosemenge (Cellulose) darstellen lassen, ist die Anreicherung von 17% auf 21% nicht so eklatant wie die Zunahme des Ligningehalts von rund 30% auf 55%. Die Verminderung des Extraktstoffanteils von 2% auf 1% dürfte mit Auswaschvorgängen zusammenhängen, wobei die Denitrifikation unberührt bleibt.

Aufgrund des gleichmäßigen DNA-Profiles im Reaktor kann im Gegensatz zur vorher bestimmten DNA-Verteilung davon ausgegangen werden, daß sich mit genügend langer Laufzeit eine Population bildet, die sich in der ganzen Höhe des Schüttkörpers gleichförmig ansiedelt.

Dies bedeutet für die Praxis, daß das gesamte vorhandene Nährstoffangebot von den Bakterien gleichmäßig ausgenutzt werden kann, ohne daß in der Anlage Bildungen von Schwerpunktpopulationen auftreten.

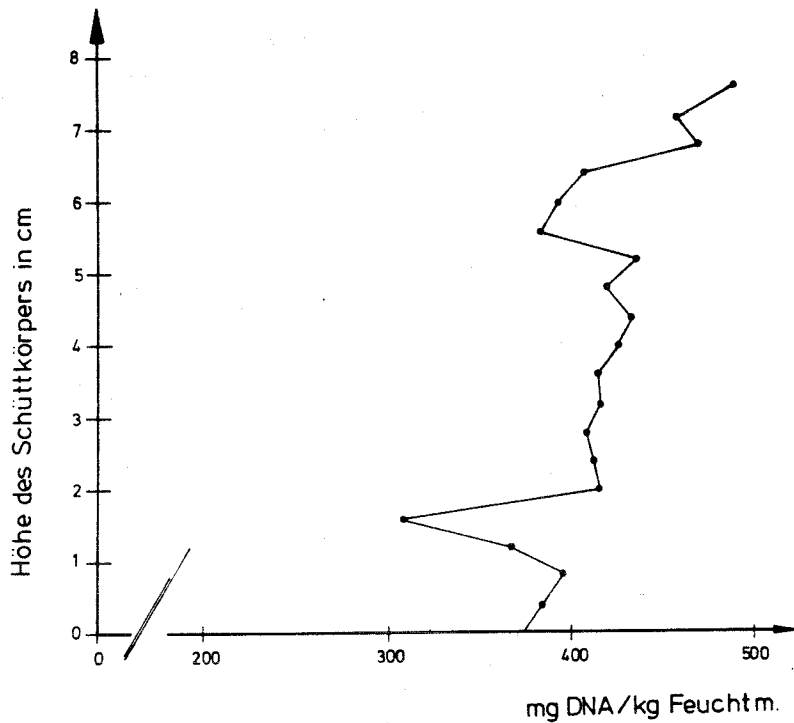


Bild 19 DNA-Profil im Holzreaktor

## 7. Ausblick auf die Verwendung pflanzlicher Wasserstoffdonatorenquellen für die mikrobielle Denitrifikation

Bei der Auswahl der H-Donatoren pflanzlichen Ursprungs für die Denitrifikation kommt der chemischen Zusammensetzung des Materials eine entscheidende Bedeutung zu.

Es ist daher nicht sinnvoll, Hölzer zu wählen, die reich an Lignin und Hemicellulosen sind, vielmehr sollte auf Hölzer zurückgegriffen werden, die einen hohen Cellulosegehalt besitzen.

Hierbei sind besonders amerikanisches Buchenholz mit 61% bzw. europäisches Fichtenholz mit 58% Cellulose anzuführen.

Angaben über die chemische Zusammensetzung verschiedener Hölzer finden sich sehr übersichtlich bei /Fengel 1975/.

Verminderung des Lignin-Anteils durch Ozonbehandlung trägt erheblich zur Verbesserung des mikrobiellen Aufschlusses bei /Binder 1980/.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die spezifische Oberfläche der Holzpartikel. In früheren Versuchen /Müller 1981/ mit Fichtenholzquadern (1,2 cm x 1,2 cm x 0,4 cm) als Füllmaterial waren bei nahezu gleichen Versuchsbedingungen Denitrifikationsgeschwindigkeiten bezogen auf das Schüttvolumen von nur  $-0,21 \text{ mg/l.h N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  zu ermitteln, im Gegensatz zu den hier bestimmten Werten von  $-5,2 \text{ mg/l.h N-NO}_3^-$  und  $-4,2 \text{ mg/l.h N-NO}_2^-$ .

Einer zu weitgehenden Verkleinerung der Körnung des Materials sind aber verfahrenstechnische Grenzen gesetzt; der Reaktor wird anfällig gegen Verstopfung.

Nachteilig ist bei der Verwendung von pflanzlichen H-Donatoren sicherlich, daß sich die Ablaufqualität hinsichtlich organischer Wasserinhaltsstoffe verschlechtert, wie mit Hilfe des Summenparameters CSB für den ersten Teil der Versuchsperiode nachgewiesen werden konnte.

Da aber in Sterilversuchen gezeigt wurde, daß der hohe CSB-Anteil zu Beginn im wesentlichen durch Herauslösen von Extraktstoffen bedingt ist, läßt sich dieses Problem durch eine Vorextraktion des Holzes mit Wasser sicherlich vermindern.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß dieses mit Wasserdampfhydrolyse (1,5% Schwefelsäure) vorbehandelte Holz zur Xylitgewinnung einen ohnehin schon recht hohen Ligninanteil aufweist, so wird klar, daß mit Verwendung von anderen Hölzern bessere Nitrat- und Nitritabbauraten erzielt werden können.

Umwelttechnische Bedeutung kann hier sicherlich die Verwendung von nicht vorbehandelten Hölzern finden, so z.B. die in großen Mengen anfallenden Rindenschnitzel, die bereits in den Stadtwerken Aschaffenburg /Dietz 1985/ zur Nitratreduktion eingesetzt werden konnten.

Auch Torfsäulen finden bereits technische Anwendungsmöglichkeiten bei der Nitratreduzierung im Grundwasser des Wasserwerkes Broichhof (Stadtwerke Neuss 1985).

Verzeichnis des Schrifttums

- Bardtke, D.;  
Thomanetz, E.                    Untersuchung zur Erfassung der Biomasse von  
Belebtschlämmen durch quantitative Analyse  
der Desoxyribonucleinsäure (DNA)  
gwf wasser/abwasser 117 (1976) S.451-453
- Bernt, E.;  
Bergmeyer, H.U.                Methoden der enzymatischen Analyse  
Band 2 S.1416-1420, Verlag Chemie,  
Weinheim, 1974
- Binder, A.;  
Pelloni, L.;  
Fiechter, A.                    Delignification of Straw with Ozone  
to enhance Biodegradability  
European J.Appl.Microbiol.Biotechnol.  
11, 1-5 (1980)
- Blazej, A.                        Chemie des Holzes, VEB Fachbuchverlag  
Leipzig 1966, S. 41 ff
- Boehringer, Fa.                Methoden der enzymatischen Lebensmittel-  
analytik. Mannheim 1979
- Dietz, J.; Noll, W.            Rindenschnitzel mit Nitrat paniert  
ZFK Technik Wasser, April 1985, S.17
- Dische, Z.;  
Borenfreund, E.                J. biol. Chem. 192  
S. 583 (1951)
- Fengel, D.;  
Grosser, D.                    Chemische Zusammensetzung von Nadel- und  
Laubhölzern. Holz als Roh- und Werkstoff  
33 (1975) S.32-34
- Garves, K.                        Zum Ersatz von Benzol in Holzextraktionen  
Holz als Roh- und Werkstoff 39 (1981),  
S.253-254

- Grasshof, K.                   Methods of Seawater Analysis. Verlag  
Chemie Weinheim, New York, 1976, p.29
- Jayme, G.                    Holocellulosenbestimmung. Cellulosechemie  
20, 43 (1942)
- Kürschner, K.                Perspektiven der Ligninbestimmung in  
Hölzern. Holzforschung 25 Heft 3, 1971,  
S.65 ff
- Müller, W.R.                Arbeits und Ergebnisbericht des Sonder-  
forschungsbereichs 82 TP B2, Stuttgart 1981
- Pfleiderer, G.                Institut für Organische Chemie, Biochemie  
und Isotopenforschung der Universität  
Stuttgart, 1982, persönliche Mitteilung
- Raunhardt, O.                Firma Xyrofin AG, Basel, 1982  
mündliche Mitteilung
- Rauschmaier, R.             Diplomarbeit Universität Stuttgart 1983
- Roffael, E.                 Wilhelm-Klauditz-Institut für Holzforschung  
Braunschweig, 1982, persönl.Mitteilung
- Schlegel, H.                Allgemeine Mikrobiologie. G.Thieme Verlag  
Stuttgart, 1969
- Seifert, K.                 Über ein neues Verfahren zur Schnellbe-  
stimmung der Reincellulose  
Das Papier 10, 301 (1956), S.301-306
- Stadtwerke Neuss            Nitratreduzierung im Grundwasser des  
Wasserwerkes Broichhof. 66r 3/85 S.88-90
- Tappi Standard              Tappi 35 Nr. 12, S.128 ff (1952)

- Timell, T.E. Carbohydrate Composition of ten North American Species of Wood  
Tappi 40, 7, S.568-572 (1957)
- Wegener, G. Institut für Holzforschung der Universität München 1982. Mündliche Mitteilung
- Wise, E.L. Analysis of Holocellulose. Ind.Engng. Chem.Anal.Ed. Vol 17, 63 (1945)



ANHANG

/12/

Hanisch, B., Hunken, K.H., Ottow, J.C.G., Roth, M., Schmider, F.,  
Szwerinski, H.:

Qualitätsverbesserung und Weiterbehandlung gereinigter Abwässer,  
Sonderforschungsbereich "Siedlungswasserbau und Wassergütewirt-  
schaft" (82), Universität Stuttgart,  
Sonderforschungsbereiche 1969-1984, VCH Verlagsgesellschaft mbH,  
Weinheim, 1985

*Sonderforschungsbereich „Siedlungswasserbau  
und Wassergütemwirtschaft“ (82)  
Universität Stuttgart*

**Qualitätsverbesserung und Weiterbehandlung  
gereinigter Abwässer**

Baldefrid Hanisch, Karl-Heinz Hunken, Wolf-Rüdiger Müller,  
Johannes C. C. Ottow, Manfred Roth, Friedhelm Schmider und  
Heidrun Szwerinski

Die Arbeit des Sonderforschungsbereichs 82 stand unter dem Zentralthema „Qualitätsverbesserung und Weiterbehandlung gereinigter Abwässer“. Mit der Einführung der weitergehenden Abwasserreinigung öffnet sich für die allgemeine Abwassertechnik eine neue Dimension. Sie muß sich zukünftig für ganz spezielle Zwecke höchst differenzierter Methoden bedienen. Das Verstehen dieser Prozesse, ihre sinnvolle Anwendung in der Praxis sowie die Prozessoptimierung verlangt die gezielte Erforschung der Grundlagen, aus der sich Anstöße für neue technische Entwicklungen ergeben.

Der Sonderforschungsbereich 82 hatte sich zur Aufgabe gestellt, an der Entwicklung neuer verfahrenstechnischer Systeme sowie der dafür notwendigen Grundlagenkenntnisse zu arbeiten. Aus den vielfältigen Problembereichen der weitergehenden Reinigung konzentrierte sich sein Programm der Jahre 1979 bis 1984 auf drei Themenkreise.

- Suspensaelimination
- Nitrifikation
- Denitrifikation

In den folgenden Ausführungen berichten wir an Beispielen über Arbeiten und wesentliche Erkenntnisse des Sonderforschungsbereichs.

## Suspensaelimination

Wichtiges Anliegen der Abwasserreinigungstechnik ist nach wie vor der Schutz der oberirdischen Gewässer gegen Verunreinigung durch sauerstoffzehrende Stoffe. Mit dem Tropfkörper und dem Belebungsverfahren stehen hierzu zwei außerordentlich leistungsfähige und dabei wirtschaftliche biologische Verfahren zur Verfügung, die auch den Vorzug haben, ohne chemische oder andere Hilfsstoffe auszukommen. Sie ermöglichen in normalem Stadtabwasser eine Abnahme des zur Sauerstoffzehrung beitragenden Kohlenstoffs, gemessen als fünftägiger biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>), von 97 % bis 98 %, und zudem die fast vollständige Oxidation des Stickstoffs. Diese Reinigungswirkung kommt dem für die Abwasserableitung in Anspruch genommenen Gewässer allerdings nur unvollständig zugute, weil es in den herkömmlichen Nachklärbecken nicht gelingt, die beim biologischen Abbauprozess gebildeten Flocken restlos zurückzuhalten. Feine Flockenbestandteile gelangen in den Anlagenablauf und belasten das Gewässer in höherem Maße mit sauerstoffzehrender Substanz als die dem biologischen Abbauprozess entgangene, in gelöster Form zum Gewässer abgeführte organische Restverunreinigung. Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen bewirkt ein Gramm dieser Schwebestoffe im Gewässer einen BSB<sub>5</sub> von 0,5 bis 0,8 g.

Gängige Suspensagehalte im Ablauf von 15 bis 20 mg/l verursachen im Gewässer demnach einen BSB<sub>5</sub> von 7,5 bis 16 mg/l, während der gelöste Rest-BSB<sub>5</sub> bei biologischer Vollreinigung des Abwassers nur noch wenige mg ausmacht. Bei dieser Situation ist es hinsichtlich der als BSB<sub>5</sub> meßbaren organischen Verunreinigung wenig sinnvoll, mit der biologischen Reinigung bis an die Grenze des Möglichen zu gehen, wenn nicht gleichzeitig auch die Nachklärung so verbessert wird, daß nur noch wenige mg/l der suspendierten Stoffe in den Ablauf gelangen.

In England ging man bereits Anfang der 50er Jahre dazu über, gut oxidierte Abläufe aus Tropfkörper- und Belebungsanlagen mit Hilfe der in der Trinkwassertechnologie seit langem zur Suspensaentnahme dienenden Mikrosiebe und Schnellsandfilter weiterzubehandeln. Die Anlagensysteme erwiesen sich als geeignet; mancherlei Mißerfolge und störende Vorkommnisse wie allmähliche Verschlammung, Schmutzstoffdurchbrüche, Sandverluste beim Spülen führten jedoch auch zu der Erkenntnis, daß sich die Erfahrungen aus der Trinkwasseraufbereitung nicht ohne weiteres auf die Abwasserfiltration übertragen lassen. Erst in neuerer Zeit begann man in verschiedenen westlichen Ländern diesen Unzulänglichkeiten nachzugehen und den Zusammenhang der maßgeblichen Prozeßparameter bei der Abwasserfiltration mit Mikrosieben und Schnellfiltern metho-

disch zu untersuchen. Das Institut in Stuttgart-Büsnau war verhältnismäßig frühzeitig an diesen Forschungsarbeiten beteiligt. Sie sind inzwischen so weit gediehen, daß alle für die Entwurfs- und Betriebspraxis bedeutsamen Fragen zuverlässig beantwortet werden können.

## Grundlagen

Aus der einschlägigen Literatur ist eine Reihe von Bemühungen bekannt, die Vorgänge, wie sie bei der Filtration von Wässern oder Abwässern durch feinmaschige Gewebe oder durch Schüttungen körniger Materialien ablaufen, mathematisch zu beschreiben. Diese theoretischen Ansätze gehen jedoch durchweg von idealen Voraussetzungen aus, die mit den tatsächlichen Gegebenheiten oft unvereinbar sind, so daß eine brauchbare Vorhersage der Suspensaentnahmewirkung oder des Widerstandsverhaltens eines Filters anhand der zugehörigen Gleichungen nicht möglich ist. Da auf der anderen Seite jede der im Ausland mittlerweile zahlreichen technischen Installationen als spezifisches Anwendungsbeispiel und nicht als Baustein einer Gesamtkonzeption verstanden wurde, liefert auch die Aufsummierung der bekanntgewordenen Betriebserfahrungen kein ausreichendes Potential, das einen Verzicht auf die stets zeit- und kostenaufwendigen Untersuchungen an Piloteinheiten als Grundlage für die Dimensionierung von Filteranlagen ratsam erscheinen lassen würde.

Die Bereitstellung allgemeingültiger Kriterien für die Wahl, die Bemessung und den unproblematischen Betrieb der verschiedenen Filtersysteme unter Überwindung der Diskrepanz zwischen Theorie und Praxis war die Zielsetzung der Vorhaben im Projektbereich Suspensaelimination des Sonderforschungsbereichs 82. Dieser Vorsatz erforderte eine weitgehende Transparenz der Prozeßzusammenhänge, die durch die systematische Untersuchung der Wechselwirkung von Filtermedium, Abwassersuspension und Betriebsparametern als den maßgebenden Prozeßvariablen geschaffen werden sollte.

Was die Abwassersuspension anbelangt, war es – in Ermangelung standardisierter Analysenverfahren – notwendig, vorab geeignete Methoden zur quantitativen Charakterisierung der relevanten Eigenschaften der Feststoffpartikel zu erarbeiten, wobei deren breites Größenspektrum, ihre unregelmäßige Form und Feinstruktur sowie ihre geringe mechanische Stabilität erhebliche Probleme aufwarfen. Der unumstrittenen Schlüsselrolle der Größe bzw. Größenverteilung der suspendierten Stoffe wurde durch die forcierte Entwicklung einer entsprechenden, abwasserspezifischen Bestimmungsmethode Rechnung getragen. Diese setzt die Herstellung gefärbter Partikelpräparate voraus, die unter dem Lichtmikroskop quantitativ ausgewertet werden (Zählung und gleichzeitige Klassierung der

Partikel), wofür den Forschungsvorhaben ein automatisches Bildanalytensystem Quantimet 720 zur Verfügung steht.

Gewöhnlich sind im biologisch(-chemisch) gereinigten Abwasser zwischen etwa  $10^5$  und  $10^6$  Partikel mit Äquivalentdurchmessern  $\geq 1\mu\text{m}$  enthalten. Bemerkenswert ist, daß in aller Regel nicht einmal ein Prozent aller erfaßten Partikel größer als  $35\mu\text{m}$  und damit für das bloße menschliche Auge sichtbar sind. Die Verteilungen selbst können zumindest über weite Bereiche durch logarithmische Normalverteilungen approximiert werden, wie die drei Beispiele in Abb. 1 zeigen, die sich auf die Abläufe verschiedener Belebungsanlagen beziehen. Der Vorzug der gewählten Darstellungsform liegt darin, daß sie einen unmittelbaren Aufschluß darüber ermöglicht, welcher Anteil am gesamten Suspensagehalt auf Partikel mit Durchmessern  $\leq d$  entfällt, d. h. bei entsprechender Porenweite im Filtermedium und ausreichender Partikelfestigkeit nicht abgesiebt werden kann.

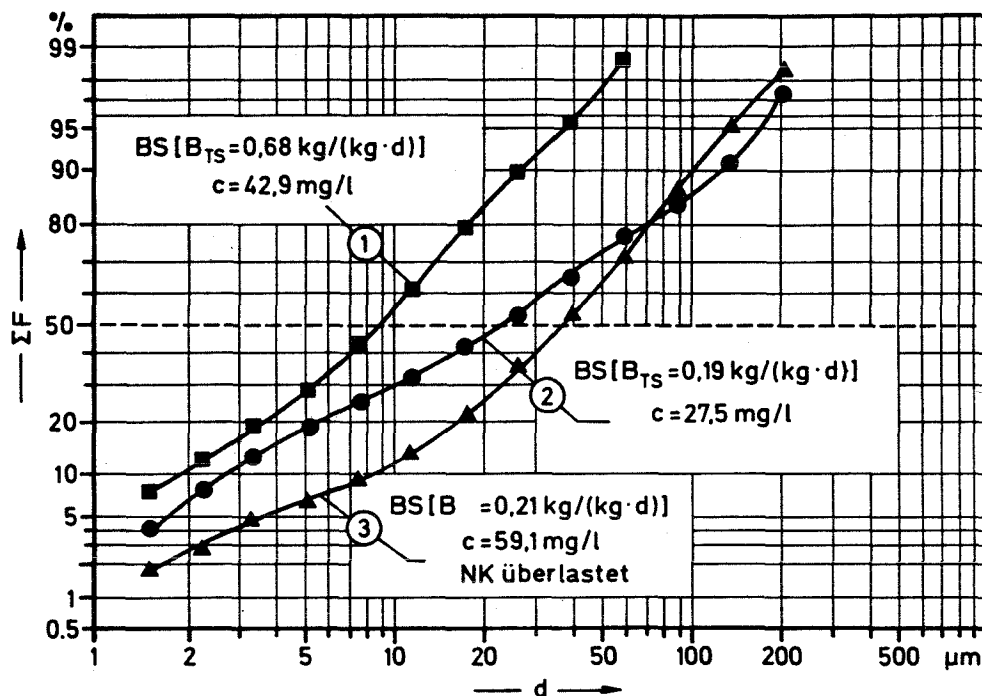


Abb. 1. Projektionsflächenverteilung der Partikelgrößen im Ablauf unterschiedlich belasteter Belebungsanlagen.

Die Lage bzw. Charakteristik der Verteilungskurven und damit die Filtrationsvoraussetzungen insgesamt werden primär durch die Belastung der vorhergehenden Reinigungsstufe festgelegt.

Im Rahmen der bisherigen Arbeiten wurden auch systematische Untersuchungen zur Partikelfestigkeit (Verformungswiderstand und Scherfestigkeit) durch-

geführt, die zeigten, daß sich entsprechende Festigkeitskoeffizienten über den Vergleich charakteristischer Parameter der Partikelgrößenverteilungen einer Probe vor und nach einer bestimmten Schwerbeanspruchung ableiten lassen. Flockenpartikel biologischen Ursprungs verformen sich zwar bereits beim Auftreten geringer Schubspannungen, weisen jedoch – im Unterschied zu Metallhydroxidflocken, wie sie bei entsprechender chemischer Abwasserreinigung entstehen – einen relativ hohen Schwerwiderstand auf.

### Versuche mit Schnellsandfiltern

Für die Versuche mit Schnellfiltern wurden in einer halbtechnischen Anlage vier Filtersäulen mit Durchmesser 44 cm zu einem abwärts und einem aufwärts durchströmten Filterpaar zusammengefaßt. Als Filtermaterial wurde Quarzsand mit unterschiedlichen Körnungen verwendet (Abb. 2). Die Filter wurden mit dem Ablauf aus der schwach belasteten Belebungsstufe des Klärwerks Bünau beschickt, in dem während der Versuche  $BSB_5$ -Werte zwischen zwei und 33 mg/l und Suspensagehalte zwischen zehn und 30 mg/l gemessen wurden. Die Versuche erbrachten als ersten wichtigen Aufschluß, daß die beiden Filtersysteme (abwärts durchströmter Einkornfilter und aufwärts durchströmter Filter mit von unten nach oben abnehmendem Korndurchmesser) in der Entnahmewirkung

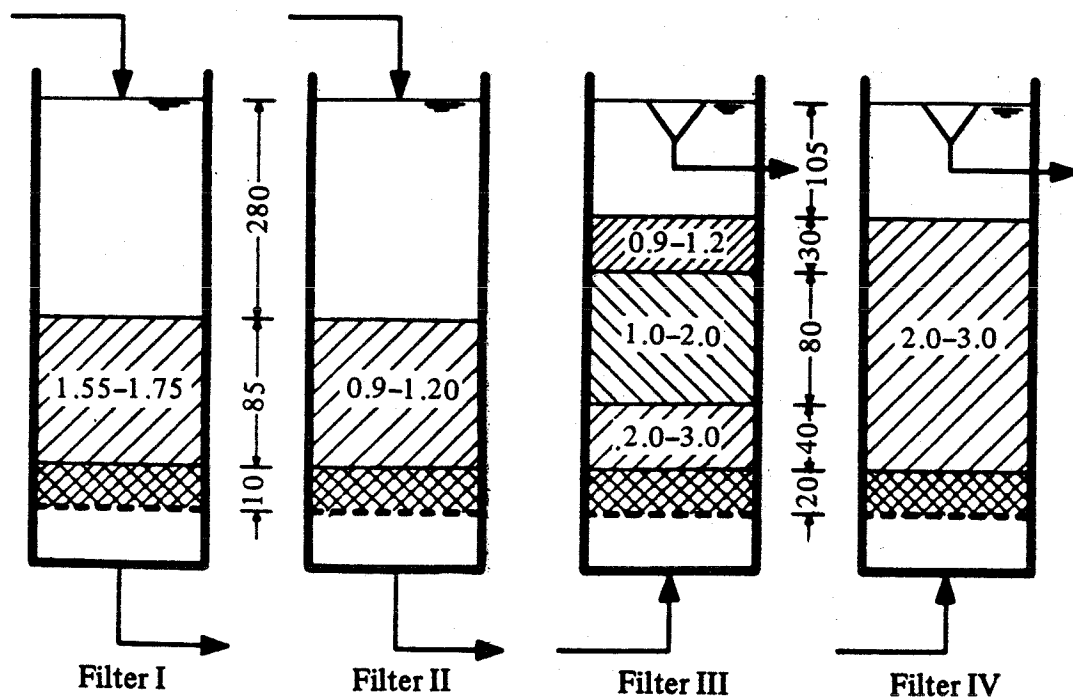


Abb. 2. Kornaufbau der VersuchsfILTER.

gleichwertig sind. Die Korngröße hat im Bereich der verwendeten Körnungen bei den gewählten Schichttiefen keinen wesentlichen Einfluß auf die Filterwirkung. Erwartungsgemäß war die Korngröße jedoch von erheblicher Auswirkung auf den Filterwiderstand, die Eindringtiefe der Schmutzteilchen und die Laufzeit des Filters bis zur notwendigen Spülung. Das gröbere Korn war in dieser Beziehung vorteilhafter und erlaubte außerdem bei der Reinigung des Filters mit Wasser und Luft höhere Spülgeschwindigkeiten des aufwärts gerichteten Spülstromes. Das gröbere Korn läßt sich deshalb besser reinigen als das feinere, was bei der Tendenz des Filters zur raschen Verschmutzung und Verschlammung von großer betriebstechnischer Bedeutung ist. Wichtigster Prozeßparameter ist die Filtergeschwindigkeit. Sie beeinflußt nicht nur den Filterwiderstand und die Eindringtiefe – somit die erforderliche Tiefe der Filterschicht und die Filterlaufzeit –, sondern auch die Entnahmewirkung (siehe Tabellen 1 und 2). Je niedriger die Filtergeschwindigkeit, desto besser ist die Filterwirkung, und um so weniger wirken sich Schwankungen des Suspensagehaltes im Filterzulauf auf die Ablaufqualität aus. Abb. 3 veranschaulicht das Ergebnis eines Versuchs, bei dem die Filtergeschwindigkeit fünf m/h betrug. Die Suspensawerte des Filterlaufs und der vier Abläufe sind dort als Summenhäufigkeitsdiagramm aufgetragen. Bei einem Suspensagehalt im Filterzulauf von 40 mg/l, einem Wert, der erheblich über den normalerweise im Ablauf der Nachklärbecken gemessenen Suspensagehalten liegt, lieferten alle vier Filter einen Ablauf, der weniger als fünf mg/l suspendierter Stoffe enthielt.

Tabelle 1. Ergebnisse Filter I und II

Filtergeschwindigk. m/h	Zulauf		Ablauf Filter I u. II	
	Susp.St. mg/l	BSB <sub>5</sub> mg/l	Susp.St. mg/l	BSB <sub>5</sub> mg/l
5	21	–	3,6	1,7
10	16	24	6,6	5,4

Tabelle 2. Ergebnisse Filter III und IV

Filtergeschwindigk. m/h	Zulauf		Abl.Filter III		Abl.Filter IV	
	Susp.St. mg/l	BSB <sub>5</sub> mg/l	Susp.St. mg/l	BSB <sub>5</sub> mg/l	Susp.St. mg/l	BSB <sub>5</sub> mg/l
5	20	8	2,6	1,8	2,8	1,8
10	17	17	4,4	4,0	4,6	4,0
15	20	13	11	7	12	7

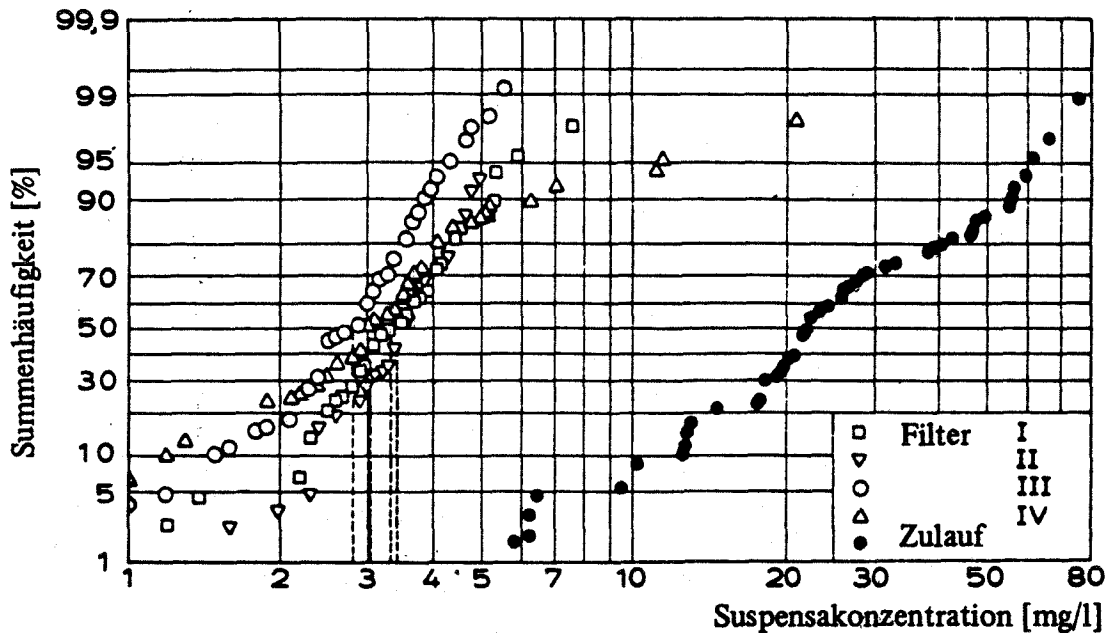


Abb. 3. Summenhäufigkeitsdiagramm der Filter I, II, III und IV aus Parallelversuchen bei einer Filtergeschwindigkeit  $v_F = 5 \text{ m/h}$ .

### Versuche mit Mikrosieben

Durch den Betrieb zweier Pilotanlagen im technischen bzw. halbtechnischen Maßstab, die mit verschiedenartigen Abwässern beschickt wurden, konnten die Grenzen des Mikrosiebverfahrens (Abb. 4) hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit und Belastbarkeit abgesteckt und gleichzeitig betriebliche Besonderheiten erfaßt

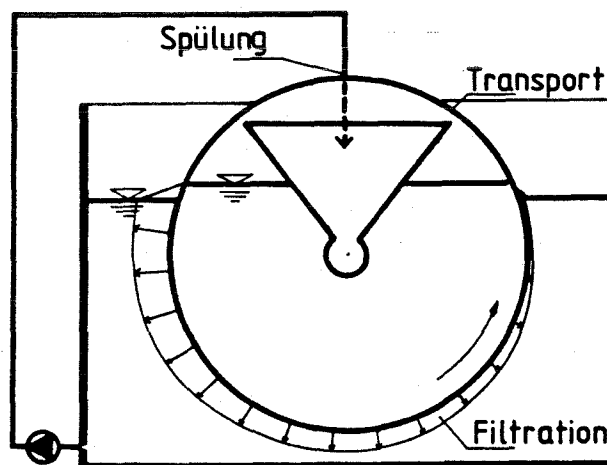


Abb. 4. Schematische Darstellung des Mikrosiebprozesses.



werden. Spezifische Untersuchungen an einer der beiden Einheiten sowie vergleichende Untersuchungen mit Hilfe von Laborgeräten ermöglichten eine differenzierte Betrachtung des Gesamtprozesses und damit die Trennung der drei ineinandergreifenden Komplexe Filtermedium, Zulaufsuspension und Betriebsführung, die das Filtrationsverhalten bestimmen. Nachfolgend sind einige wichtige Erkenntnisse zusammengefaßt.

Die Öffnungsweite der zur Abwasserreinigung verwendeten Mikrogewebe sollte nicht größer als 35  $\mu\text{m}$  und nicht kleiner als zehn  $\mu\text{m}$  gewählt werden. Die Begrenzung der Gewebefeinheit nach oben ist auf das unzureichende Feststoffrückhaltevermögen gröberer Gewebe zurückzuführen. Gegen feinere Gewebe sprechen – neben zunehmenden Problemen bei der Spülung – vor allem die unverhältnismäßig große Siebfläche bzw. die daraus resultierenden hohen Anlagenkosten. Dabei ist zu beachten, daß das Verhalten der Gewebe nicht nur durch deren Feinheit, sondern in starkem Maße auch durch die Webstruktur und die freie Durchflußfläche bestimmt wird. Insgesamt unterscheiden sich die für den praktischen Einsatz in Frage kommenden Gewebe in ihrer Entnahmewirkung (maximale Differenz etwa 15 %) sehr viel weniger als in ihrer Durchlässigkeit (Differenz bis zu 100 % und mehr).

Die kontinuierliche Siebflächenerneuerung ermöglicht relativ hohe Flächenbeschickungen. Diese können z. B. bei Mikrosieben, die zur weitergehenden Reinigung nitrifizierter Abläufe eingesetzt werden, auch bei vorübergehend hohen Suspensagehalten im Zulauf bis zu 20  $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \times \text{h})$  betragen. Bei der Festlegung der Maximalwerte sind vor allem die Filtrationseigenschaften der suspendierten Stoffe und die Gewebespezifikation zu berücksichtigen.

Der Betriebsdruckverlust und die Trommeldrehzahl haben, durch ihre notwendige Begrenzung nach oben, ebenfalls einen unmittelbaren Einfluß auf die Anlagenkapazität. Gleichzeitig unterliegt auch die Suspensaentnahme dem Wechsel der beiden Betriebsparameter. Der zulässige Druckverlust sollte 15 mbar, die maximale Trommeldrehzahl vier  $\text{min}^{-1}$  nicht überschreiten. Höhere Betriebswerte ermöglichen zwar höhere Beschickungen, d. h. geringere Anlagengrößen und damit geringere Kosten, diese werden jedoch durch verschiedene Nachteile aufgewogen. Bei höheren Druckverlusten kommt es zu einer raschen Verschlechterung der Filtratqualität als Folge verstärkter Partikeldurchbrüche durch das Gewebe, dessen Lebensdauer bei einer solchen Betriebsweise zudem verkürzt wird. Höhere Trommeldrehzahlen führen, neben der starken Beanspruchung von Trommelantrieb und -lager, mittelbar zu einer unverhältnismäßig starken Feststoffanreicherung im Trommelinneren sowie zu einer Störung der Partikelablagerung auf dem Gewebe und damit zu einer deutlichen Beeinträchtigung der Suspensaentnahme. Die beste Filtratqualität wird, unabhängig vom Filtermedium und der Abwasserbeschaffenheit, bei Betriebsdruckverlusten im Be-

reich zwischen fünf und zehn mbar sowie bei Trommeldrehzahlen unter einer  $\text{min}^{-1}$  erreicht.

Die Funktionsfähigkeit des Prozesses hängt in erheblichem Maße von einer effektiven Spülung ab. Diese ist in der Regel dann gewährleistet, wenn geeignete Spüldüsen zum Einsatz kommen und der Spülwasserdruck 1,6 bar nicht unterschreitet. Der Anteil des im Schmutzwassertrichter aufgefangenen Spülwassers am Gesamtdurchfluß durch eine Mikrosiebeinheit liegt gewöhnlich in der Größenordnung von zwei bis fünf Prozent.

Der Einfluß der Gewebeeigenschaften bzw. der Betriebsführung auf die Suspensaentnahme ist relativ gering, gemessen an dem der Filtrationseigenschaften der festen Abwasserinhaltsstoffe. Diese können gewöhnlich durch den Suspensagehalt, der als Summenparameter keinen unmittelbaren Aufschluß über den abfiltrierbaren Anteil erlaubt (Abb. 5), allein nicht ausreichend charakterisiert werden. Eine einfache Vorhersage der Suspensaentnahme, und damit eine Vorentscheidung in Zusammenhang mit der Frage nach der Eignung des Verfahrens im gegebenen Fall bzw. nach dem Umfang eventueller Pilotversuche, ist jedoch anhand eines empirisch ermittelten Parameters möglich, der den Suspensagehalt

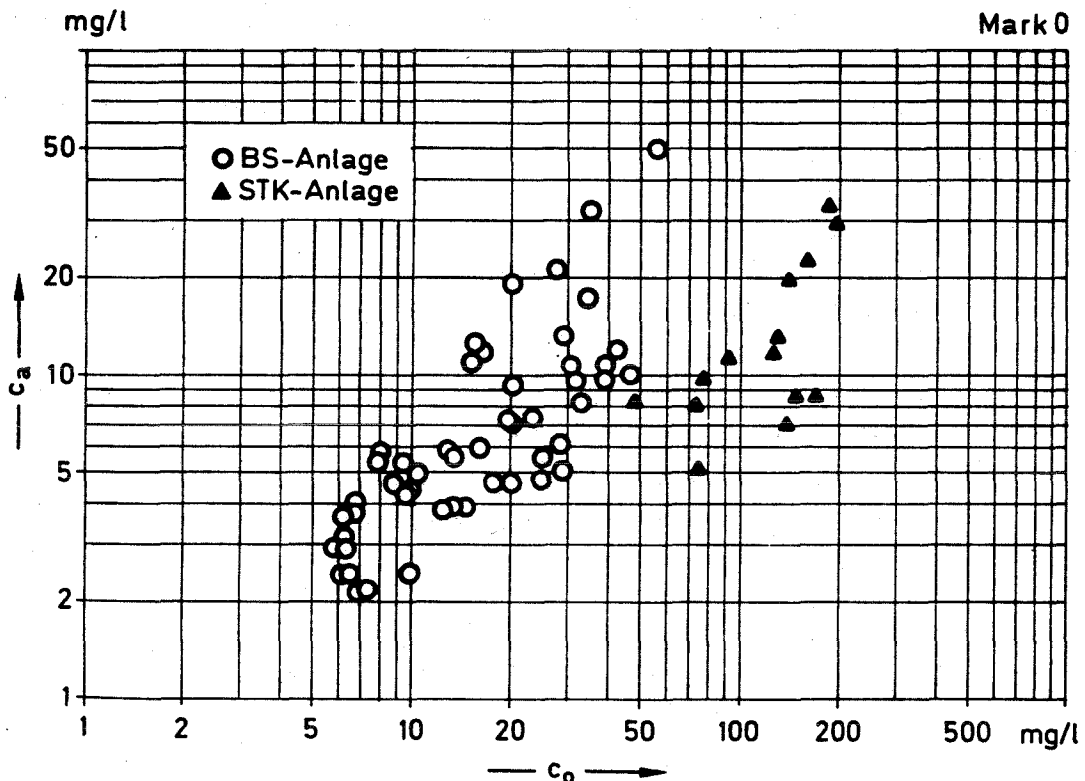


Abb. 5. Suspensagehalt im Ablauf Mikrosieb ( $c_2$ ) in Abhängigkeit vom Suspensagehalt im Zulauf ( $c_0$ ).

$c_o$  mit der mittleren Partikelgröße im Zulauf  $d_{50}$ , d. h. dem Medianwert der Projektionsflächenverteilung verbindet (Abb. 6). Übersteigt der Quotient der beiden Variablen den Wert eins, so kann ein kritischer Suspensagehalt im Ablauf von zehn mg/l oder darunter auch bei Verwendung sehr feiner Gewebe nicht mehr gewährleistet werden.

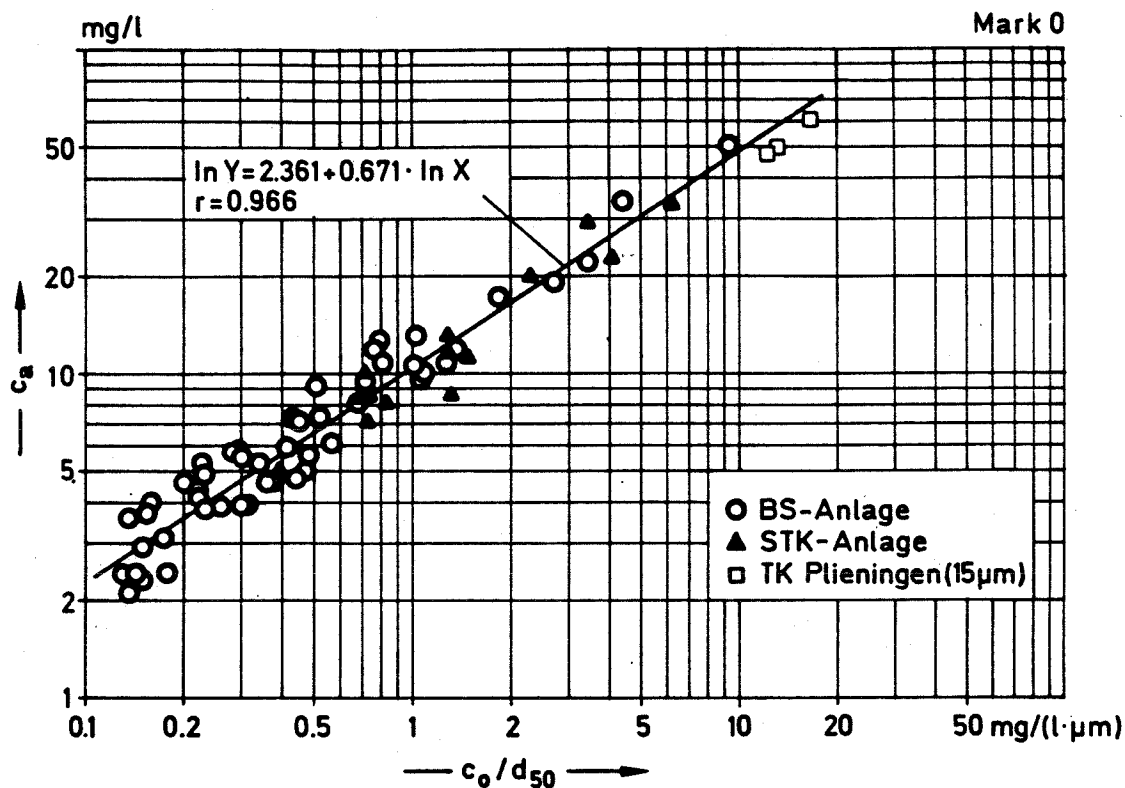


Abb. 6. Suspensagehalt im Ablauf Mikrosieb ( $c_a$ ) in Abhängigkeit von der Bezugsgröße  $c_o/d_{50}$ .

### Vergleich von Sandfilter und Mikrosieb

In den Versuchen ist der Schnellsandfilter dem Mikrosieb in der Entnahmewirkung überlegen. Mit dem Mikrosieb lassen sich in einem gut oxidierten Kläranlagenablauf unter Verwendung des Edeltrostressgewebes mit Maschenweite  $45 \mu\text{m}$  bei 90 % der Messungen Suspensa- und  $\text{BSB}_5$ -Werte = 15/15 mg/l gewährleisten. Mit Maschenweiten  $23 \mu\text{m}$  liegt diese Grenze bei 12/12 mg/l. Voraussetzung für gute Ergebnisse bei der Mikrosiebung ist eine stabile Flockenstruktur, wie sie in Tropfkörperabläufen üblich, im Belebtschlamm jedoch durchaus nicht immer gegeben ist. Der abwärts durchströmte Schnellfilter liefert mit gleicher Sicherheit bei einer Filtergeschwindigkeit von fünf m/h die Ablaufwerte

$\leq 7/7$  mg/l und bei einer Filtergeschwindigkeit 7,5 m/h die Ablaufwerte  $\leq 10/10$  mg/l. Beim Aufwärtsfilter werden die gleichen Filterergebnisse noch bei um ein bis zwei m/h höheren Filtergeschwindigkeiten erreicht. Er muß jedoch auch etwas stärker gespült werden und hat eine größere Neigung zu Schmutzstoffdurchbrüchen.

Zugunsten des im Vergleich zum Schnellsandfilter sowohl in den Baukosten als auch in den Betriebskosten wesentlich billigeren Mikrosiebes darf nicht übersehen werden, daß es innerhalb eines weiten Bereiches unempfindlich gegenüber Stoßbelastungen ist, sowohl hinsichtlich der Wassermenge als auch der Schmutzkonzentration im Siebzulauf. Abgesehen von seinen Anwendungsmöglichkeiten zur Weiterbehandlung eines guten Kläranlagenablaufs kann es deshalb auch eingesetzt werden, um bei zu hohen oder stark schwankenden Schmutzkonzentrationen im Ablauf überlasteter Nachklärbecken eine Verbesserung und Gleichmäßigkeit der Ablaufqualität zu erreichen und dadurch den Anforderungen zu entsprechen.

## Nitrifikation

Die Anforderungen an die Reinigungsleistungen von biologischen Kläranlagen sind in den vergangenen Jahren erheblich angestiegen, und es ist zu erwarten, daß diese Tendenz weiter anhält. Eines der Ziele ist die weitergehende Elimination der Stickstoffverbindungen, d. h. die biochemische Oxidation des Ammoniums, das in weitem Maße schon durch den im Kanalnetz einsetzenden Aufschluß der Eiweißverbindungen im Rohabwasser anfällt. Zu diesem Oxidationsvorgang, der in zwei aufeinanderfolgenden Schritten abläuft, sind hauptsächlich die beiden autotrophen Bakteriengattungen *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* befähigt.

In großen Kläranlagen wird heute bevorzugt das Belebungsverfahren für die Nitrifikation eingesetzt. Als gleichwertiges Verfahren müssen aber auch schwachbelastete Tropfkörper angesehen werden. In Kläranlagen für kleinere Gemeinden sind in den vergangenen Jahren verstärkt Scheibentauchtropfkörper installiert worden, die sich für die Nitrifikation bewährt haben. Bei der verfahrenstechnischen Nutzung der autotrophen Nitrifikanten, die als Nährmedium nur Ammonium bzw. Nitrit und Kohlendioxid sowie Spurenelemente benötigen, ist ihr im Vergleich zu den heterotrophen Bakterien erheblich langsames Wachstum zu berücksichtigen. Dies ist aus der geringen Energieausbeute der Oxidation von Ammonium bzw. Nitrit zu erklären. Zum Vergleich sind für die autotrophen Nitrifikanten und heterotrophen Mischkulturen typische Wachstumsraten  $\mu_{\max}$  nach dem Monod-Ansatz angegeben, wie sie im Belebtschlamm bestimmt wurden (Tabelle 3).

Tabelle 3. Maximale Wachstumsraten  $\mu_{\max}$ , Verdoppelungszeiten und Schlammalter für Nitrifikanten und heterotrophe Mischkulturen im Belebtschlamm bei 20 °C

Art	$\mu_{\max}$ in $d^{-1}$	min. Verdoppelungs- zeit $t_D$ in d	Schlammalter $t_{TS}$ in d
Nitrosomonas	0,33	2,1	3,0
Nitrobacter	0,14	5,0	7,1
heterotrophe Mischkultur	15,0	0,05	0,07

Monod Ansatz für das Wachstum:

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{S+k_S} \cdot X$$

X : Bakterienkonzentration in g/l  
 S : Substratkonzentration in g/l  
 $k_S$  : Halbwertskonstante in g/l  
 $\mu$  : Wachstumsrate in  $d^{-1}$   
 $\mu_{\max}$  : max. Wachstumsrate in  $d^{-1}$

min. Verdoppelungszeit:

$$t_D = \frac{\ln 2}{\mu_{\max}} \text{ in d}$$

min. Schlammalter:

$$t_{TS} = \frac{1}{\mu_{\max}} \text{ in d}$$

Um die Nitrifikation mit dem Belebungsverfahren durchführen zu können, muß der tägliche Zuwachs an Mikroorganismen dieser Mischpopulation, der in Form von Überschussschlamm aus dem System zu entfernen ist, durch Unterernährung bis auf die Wachstumsrate der Nitrifikanten verlangsamt werden, um ihre Anreicherung zu ermöglichen. Diese Bedingung wird bei einem Schlammalter  $>7$  d (Tafel 4, I) erfüllt. Das hohe Schlammalter  $t_{TS}$  wird erreicht bei einer kleinen Schlammbelastung  $B_{TS} \leq 0,15$  in  $\text{kg BSB}_5/(\text{kg Feststoff-Trockensubstanz} \times \text{d})$ , die in der Abwassertechnik als summarisches Maß für die tägliche Belastung der heterotrophen Population mit organischem Substrat dient.

Tropfkörper mit einer Füllung aus Gesteinsbrocken (Körnung 40 bis 60 mm) und einer Betthöhe von zwei bis vier Meter gehören zur Gruppe der Festbettreaktoren. Sie sind die einfachste aerobe biologische Reinigungseinheit in der Abwassertechnik.

Alles deutet darauf hin, daß die  $BSB_5$ -Belastung bezogen auf das Tropfkörpervolumen und damit verbunden der aus dem Bett ausgewaschene Überschussschlamm einen Einfluß auf das Nitrifikationsvermögen haben. Ähnlich wie beim Belebungsverfahren ist bei großer Überschussschlammproduktion mit einer Verarmung der Nitrifikanten im System zu rechnen. Um mit einem Tropfkörper Nitrifikation zu erreichen, wird empfohlen, die  $BSB_5$ -Raumbelastung  $B_R$  auf einen Wert kleiner gleich  $0,2 \text{ kg } BSB_5 / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$  einzustellen (Tabelle 4, II).

Aufgrund seiner einfachen Betriebsweise wird heute für die Abwasserreinigung kleiner Gemeinden auch der Einsatz von Scheibentauchtropfkörpern empfohlen. Runde, auf einer Welle angebrachte Scheiben – des Gewichts wegen aus geschäumten Kunststoff gefertigt – werden als Bewuchsfläche verwendet. Sie tauchen zur Hälfte in eine Wanne ein, durch die das Abwasser fließt. Durch das Drehen der Welle, die nur einen geringen Energieeinsatz fordert, wird jeder Teil der Trägerfläche periodisch mit Abwasser benetzt. Die Sauerstoffversorgung der sessilen Biomasse erfolgt in der Auftauchphase.

Maßgebender Wert für die Bemessung von Scheibentauchtropfkörpern ist die  $BSB_5$ -Flächenbelastung. Um Nitrifikation zu erreichen, sollte sie bezogen auf die Scheibenfläche einen Wert  $B_A = 10 \text{ g } BSB_5 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  nicht überschreiten.

Mit den oben angegebenen Verfahren können die gelösten, biologisch abbaubaren organischen Wasserinhaltsstoffe weitgehend entfernt werden; es kann auch eine vollständige Nitrifikation erreicht werden.

Während beim Belebungsverfahren im Schlamm eine Mischung der heterotrophen Mikroorganismen mit den Nitrifikanten erfolgt, kann beim Tropfkörper- und auch beim Scheibentauchkörperverfahren eine über den Fließweg bzw. über die Kaskade sich ändernde Biozönose beobachtet werden, die sich auf die jeweiligen Abwasserverhältnisse einstellt und nach Abbau der organischen Verbindungen durch die schneller wachsenden heterotrophen Mikroorganismen die Besiedelung mit den langsam wachsenden Nitrifikanten erlaubt.

Heute wird die Meinung vertreten, daß es biozönotischen Gegebenheiten besser entspricht, wenn die unterschiedlichen biochemischen Prozesse auf getrennte Behandlungsstufen verteilt werden. Ein Vergleich der Nitrifikationsgeschwindigkeiten des schwachbelasteten Tropfkörpers mit einem speziell für die Nitrifikation ausgelegten Tropfkörper macht den Vorteil der Prozeßtrennung deutlich (Tabelle 4, II und 4, III).

Das Tropfkörperverfahren hat gezeigt, daß eine Akkumulation der Biomasse durch sessiles Wachstum auf den Trägerflächen des Schüttmaterials in einem Reaktor möglich ist. Mit zunehmendem Angebot an Besiedlungsfläche je Volumeneinheit läßt sich die Biomassenkonzentration im Reaktor erhöhen. Auf dieser einfachen Erkenntnis bauen die neueren Verfahren in der Abwasserreinigungstechnik auf.

Tabelle 4. Vergleich von Verfahren der Nitrifikation  
in der Abwasserreinigungstechnik

Verfahren	Nitrifikationsgeschwindigkeit bezogen auf		
	Trockensubstanz mg/(gTS·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Oberfläche für sessilen Bewuchs mg/(m <sup>2</sup> ·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Reaktorvolumen mg/(l·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
<b>I: Einstufiges</b>			
Belebungsverfahren			
BSB <sub>5</sub> -Schlammbelastung			
B <sub>TS</sub> = 0,15 kg BSB <sub>5</sub> / (kg TS·d)	- 1,1 bis - 3,0	-	- 3,3 bis - 12,0
TS-Gehalt 3 bis 4 g/l			
Temperatur 20 °C			
<b>II: Schwachbelasteter</b>			
Tropfkörper			
BSB <sub>5</sub> -Raumbelastung			
B <sub>R</sub> = 0,2 kg BSB <sub>5</sub> /(m <sup>3</sup> ·d)			
Brockenfüllung			
A <sub>R</sub> = 90 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	- 10 bis	- 16	- 0,9 bis - 1,4
Kunststoffelemente			
A <sub>R</sub> = 200 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	- 10 bis	- 16	- 2,0 bis - 3,2
Temperatur 14 bis 20 °C			
<b>III: Nitrifikationstropfkörper</b>			
BSB <sub>5</sub> -Zulauf ≤ 20 mg/l			
Brockenfüllung			
A <sub>R</sub> = 90 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>			
Zulauf Ablauf			
16,0	1,0	mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- 25
16,0	5,0	mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- 60 bis - 65
Kunststoffelemente			
A <sub>R</sub> = 200 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>			
Zulauf Ablauf			
16,0	1,0	mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- 25
16,0	5,0	mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- 60 bis - 65
Temperatur 20 °C			

konventionelle Verfahren,  
technische Anlagen

Tabelle 4 Fortsetzung. Vergleich von Verfahren der Nitrifikation  
in der Abwasserreinigungstechnik

Verfahren	Nitrifikationsgeschwindigkeit		
	Trockensubstanz mg/(gTS·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Oberfläche für sessilen Bewuchs mg/(m <sup>2</sup> ·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Reaktorvolumen mg/(l·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
konventionelle Verfahren, technische Anlagen	IV: Scheibentauchkörper für die Nitrifikation		
	BSB <sub>5</sub> -Zulauf ≤ 20 mg/l		
	A <sub>R</sub> ≈ 120 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>		
	Zulauf	Ablauf	
-	1,0 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-20	-2,4
-	5,0 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-60 bis -80	-7,2 bis -9,6
Temperatur 20 °C			
neue Verfahren, Versuchs- und halbertechnische Anlagen	V: Festbettreaktor		
	BSB <sub>5</sub> -Zulauf ≤ 40 mg/l		
	Kiesbett		
	A <sub>R</sub> ≈ 125 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>		
	Zulauf	Ablauf	
	14,3	1,0 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-44,6
19,6	5,6 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-60,6	-7,6
Temperatur 21 bis 27 °C			
VI: Festbettreaktor			
BSB <sub>5</sub> -Zulauf ≤ 7 mg/l			
Kiesbett			
A <sub>R</sub> ≈ 780 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>			
Zulauf	Ablauf		
17-21	1,4-2,0 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-11 bis	-9,0 bis
		-22,4	-17,5
Temperatur 19 bis 28 °C			



Tabelle 4 Fortsetzung. Vergleich von Verfahren der Nitrifikation  
in der Abwasserreinigungstechnik

Verfahren	Nitrifikationsgeschwindigkeit bezogen auf		
	Trockensubstanz mg/(gTS·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Oberfläche für sessilen Bewuchs mg/(m <sup>2</sup> ·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Reaktorvolumen mg/(l·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
neue Verfahren, Versuchs- und halbertechnische Anlagen	VII: Wirbelschichtreaktor		
	BSB <sub>5</sub> -Zulauf: keine Angabe		
	Sand Ø 0,4 mm		
	A <sub>R</sub> ≈ 3 300 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> (ex- pand.)		
Zulauf Ablauf			
19,1	0,2 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- 32,4	- 107,0
21,4	2,7 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- 32,3	- 106,6
Temperatur 24 °C			
Versuchsanlage V = 5 I	VIII: Abstromsandfilter für Suspensaentnahme und Nitrifikation		
	O <sub>2</sub> -Versorgung mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	BSB <sub>5</sub> -Zulauf ≤ 20 mg/l		
	Sand Ø 1,0 mm		
	A <sub>R</sub> ≈ 3 600 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>		
	Zulauf Ablauf		
	26,9	4,6 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- 29,0
(pH-Steuerung im Zulauf pH 8,5)			
22,6	15,5 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- 14,2	- 51,2
(ohne pH-Steuerung)			
Betthöhe 1,2 m			
Filtergeschwindigkeit v <sub>F</sub> = 5 m/h			
Temperatur 19,5 bis 21,5 °C			

Tabelle 4 Fortsetzung. Vergleich von Verfahren der Nitrifikation  
in der Abwasserreinigungstechnik

Verfahren	Nitrifikationsgeschwindigkeit bezogen auf		
	Trockensubstanz mg/(gTS·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Oberfläche für sessilen Bewuchs mg/(m <sup>2</sup> ·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Reaktorvolumen mg/(l·h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
IX: Festbettreaktor Wasser und Luft im Aufstrom BSB <sub>5</sub> -Zulauf ≤ 20 mg/l Blähton Ø 5,5 mm A <sub>R</sub> ≈ 680 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> Zulauf Ablauf 14,4 1,4 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 22,5 9,4 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ohne pH-Steuerung) Betthöhe 2 m Anströmgeschwindigkeit 5 m/h Temperatur 13 bis 19 °C			
		- 37,9	- 22,7
X: Festbettreaktor Belebtschlamm und Luft im Aufstrom Schlammbelastung im aeroben Teil mit Nitrifikationsfestbett B <sub>TS</sub> = 0,5-1,3 kg BSB <sub>5</sub> /(kg TS·d) BSB <sub>5</sub> -Zulauf = 12 bis 40 mg/l (filtriert) Blähton Ø 6,3 mm A <sub>R</sub> ≈ 570 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> Zulauf Ablauf 32,4 14,0 mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ohne pH-Steuerung) Betthöhe 0,8 m Anströmgeschwindigkeit 0,86 m/h Temperatur 16 °C			
		- 24,6	- 14,0

halbtechnische Anlage V = 2 m<sup>3</sup>

Versuchsanlage V = 175

Durch Ausrüstung eines Kiesbettes – seine spezifische Oberfläche ist größer als die eines konventionellen Tropfkörpers – mit einer Belüftungseinheit und einer Anordnung zur Rückspülung wurde für die Anwendung von überstauten Festbettreaktoren zur Nitrifikation die Tür geöffnet (Tafel 4, V). Dieser Grundgedanke wurde mit Festbetten noch größerer spezifischer Oberfläche weiter verfolgt (Tabelle 4, VI). Eine bedeutende Weiterentwicklung auf diesem Gebiet war ein Wirbelschichtreaktor für die Nitrifikation. Das große Angebot von mikrobiell besiedelbaren Flächen je Volumeneinheit führt zu einer beträchtlichen Leistungssteigerung der Nitrifikation im Reaktor (Tabelle 4, VII).

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, sind die konventionellen Verfahren zwar geeignet, die Nitrifikation großtechnisch durchzuführen, doch muß in Kauf genommen werden, daß die Einheiten infolge der geringen raumbezogenen Geschwindigkeitswerte große Volumina erfordern. Die ersten Untersuchungen von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren in den USA zeigten jedoch, daß eine Steigerung der volumenbezogenen Nitrifikationsleistung gegenüber den herkömmlichen Verfahren der Nitrifikation möglich ist.

Die ermutigenden Versuchsergebnisse, die zur Zeit der Einrichtung des Sonderforschungsbereichs vorlagen, ließen viele Fragen offen, die den Einsatz der neuen Verfahren in der Abwassertechnik zunächst in Zweifel stellten. So läßt die Verwendung von Nährlösungen nicht unbedingt Rückschlüsse auf das Verhalten eines Reaktors bei Zugabe von Abwasser zu. Kiesbetten sind durch Fluidisation des Bettes befriedigend rückzuspülen, doch sind dazu bei großen Körnungen hohe Anströmgeschwindigkeiten erforderlich. Wenn schon Festbetten rückgespült werden müssen, ist zu überlegen, ob sie nicht auch zur Suspensaelimination herangezogen werden können. In diesem Zusammenhang ist zu fragen, inwieweit andere Trägermaterialien mit geringer spezifischer Wichte eingesetzt werden können, um die Rückspülung mit geringem Aufwand zu betreiben.

Das Langzeitverhalten der Reaktoren und ihre betriebliche Stabilität bei wechselnden Temperaturen, pH-Werten,  $O_2$ -Konzentrationen und sich ändernder Abwasserzusammensetzung war noch weitgehend ungeklärt.

Die Konzeption, die Nitrifikationsfestbetten als abschließende Verfahrensstufe einzusetzen, war nicht vollauf befriedigend, da die Nitrifikation nur ein Teilschritt zur Elimination der mineralischen Stickstoffverbindungen ist und der Prozeß so auf halbem Wege abgebrochen wird. Weil das Belebungsverfahren voraussichtlich das dominierende Verfahren der Abwasserreinigung zur C-Elimination bleiben wird, war zu prüfen, wie die Festbetten in den Belebtschlammprozeß integriert werden können.

## Eigene Untersuchungen

Die Untersuchungen des Sonderforschungsbereichs 82 über neue Verfahren für die Nitrifikation konzentrierten sich auf folgende Gebiete (Abb. 7):

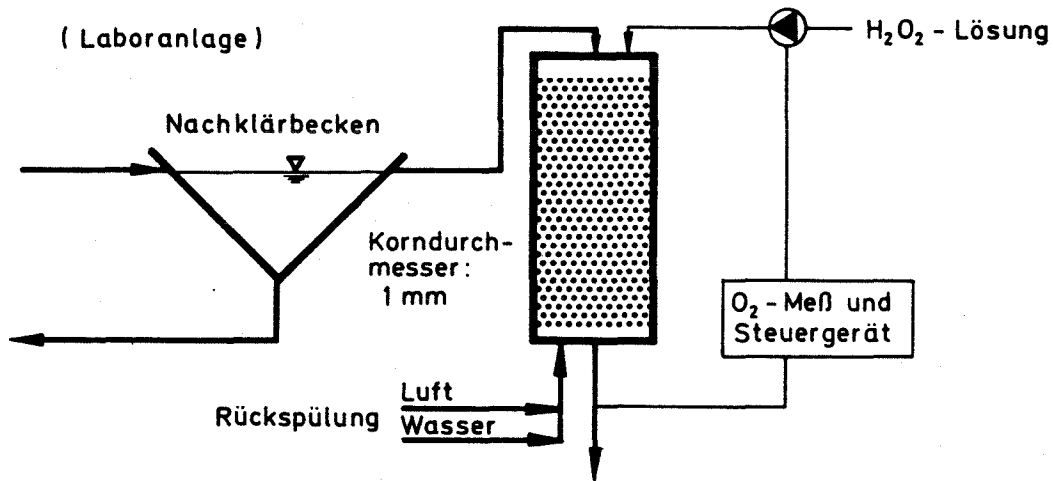
- Nutzung eines Sandfilters sowohl für die Suspensaentnahme als auch für die Nitrifikation;
- Langzeituntersuchung eines Festbettreaktors für die Nitrifikation im halbbetrieblichen Maßstab im Hinblick auf betriebliche Aspekte wie pH-Wert, Temperatur,  $O_2$ -,  $BSB_5$ -Konzentration im Zulauf, Stabilität des Prozesses;
- Untersuchung eines im Belebungsverfahren integrierten Festbettreaktors zur Nitrifikation.

Bei den Untersuchungen wurde zunächst festgestellt, daß das Nitrifikationsvermögen eines gemäß den üblichen Kriterien betriebenen Filters bei kommunalem Abwasser aus dem Ablauf der Kläranlage und Filtergeschwindigkeiten von fünf m/h ausschließlich von dem im Zulauf zur Verfügung stehenden Sauerstoff begrenzt ist und damit maximal zwei mg/l  $N-NH_4^+$  zu Nitrat oxidiert werden können.

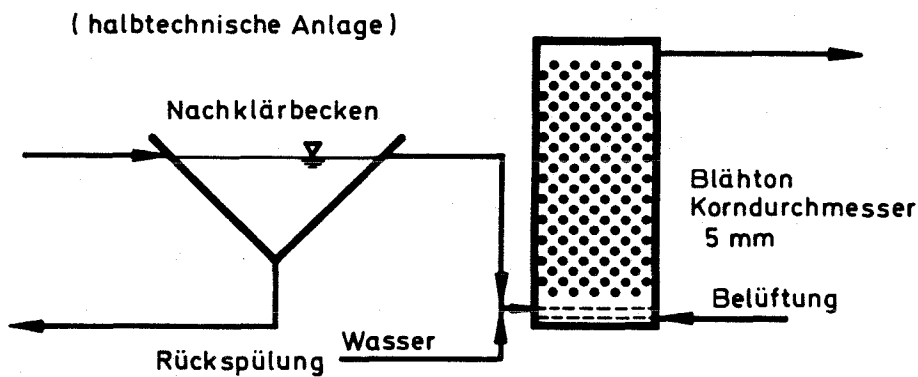
In dieser Zeit waren Untersuchungen von Hunken et al. (1973) über die Sauerstoffversorgung von Belebtschlamm mit Wasserstoffperoxid zu erfolgreichem Abschluß gelangt. Der Gedanke lag nahe, die Nitrifikationskapazität eines Schnellfilters voll zu nutzen durch Deckung seines Sauerstoffbedarfs mit Hilfe einer gesteuerten Zugabe von Wasserstoffperoxid. In Tabelle 4, VIII sind die Nitrifikationsgeschwindigkeiten ausgewiesen, die mit dem Sandfilter zu erzielen waren (Müller).

Bemerkenswert war nicht nur die im Vergleich zu einem konventionell betriebenen Filter geringere Suspensakonzentration im Ablauf, sondern auch die Bildung der festhaftenden Nitrifikantenpopulation auf den Kornoberflächen trotz intensiver Wasser-Luft-Rückspülung. In Abb. 8 sind die N-Konzentrations- und pH-Werte zur Verdeutlichung der Nitrifikation im Sandfilter aufgetragen. Die Arbeiten beschränken sich auf Untersuchungen im Labormaßstab, da der Preis von  $H_2O_2$  diese Art der Sauerstoffversorgung eines Filters für den großtechnischen Einsatz derzeit ausschließt.

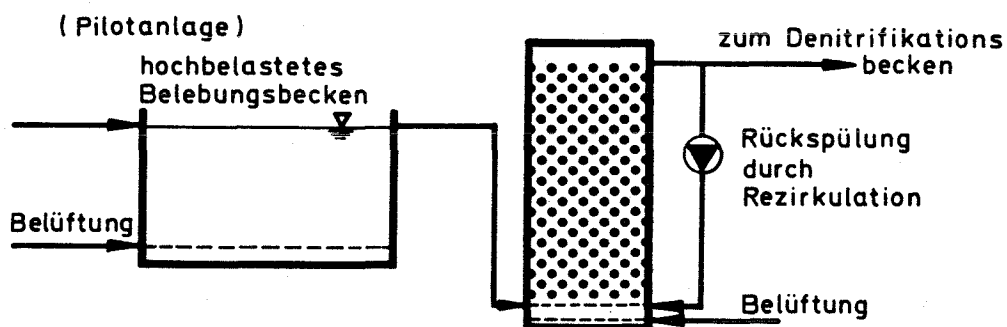
Aus den Untersuchungen des Sonderforschungsbereichs über Festbettreaktoren mit Kies- und Blähtonfüllungen ergaben sich wesentliche Erkenntnisse für die Praxis (Heinrich). Wie die Langzeituntersuchungen zeigten, zeichnen sich die Reaktoren durch ihr stabiles Nitrifikationsvermögen aus (Abb. 9 und Tabelle 4, IX). Kurzfristige Betriebsstörungen in der vorgeschalteten Belebungsanlage, wie z. B. Schlammabtrieb aus dem Nachklärbecken und Verschlechterung der



**Sandfilter zur Suspensa - Entnahme und Nitrifikation, Sauerstoffversorgung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**



**Festbettreaktor**



**Festbettreaktor von Belebtschlamm durchströmt**

Abb. 7. Im Sonderforschungsbereich 82 untersuchte Verfahren der Nitrifikation in Festbettreaktoren.

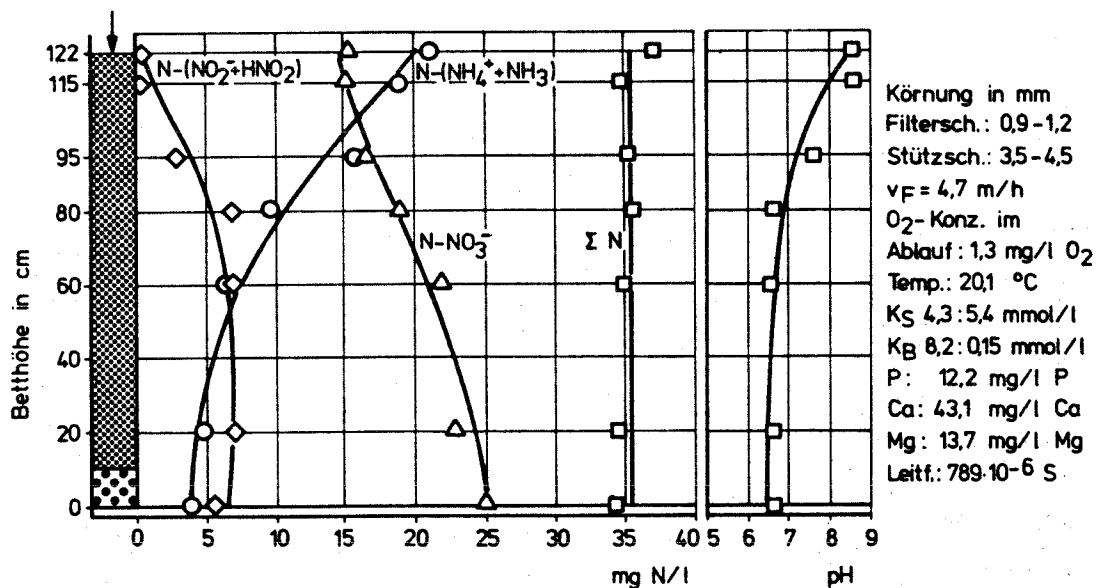


Abb. 8. Gemessene und berechnete N- und pH-Profile in einem mit Sauerstoff ( $H_2O_2$ ) versorgten Sandfilter (Laboranlage).

BSB<sub>5</sub>-Ablaufwerte, können ohne gravierende Auswirkungen für die Nitrifikationsleistung vom Reaktor aufgefangen werden. Bei länger andauernden Störungen dieser Art verschlechtert sich allerdings die Nitrifikationsleistung, da heterotrophe Mikroorganismen verstärkt auf den Bewuchsflächen wachsen und die autotrophen langsam verdrängen. Stellen sich normale Bedingungen wieder ein, d. h. BSB<sub>5</sub>-Zulaufkonzentration < 60 mg/l, kann die Reaktivierung des Bettes für die Nitrifikation durch Rückspülen unterstützt werden. Eine Steuerung des pH-Wertes ist bei Abläufen aus kommunalen Kläranlagen nicht notwendig. Der Gefahr einer Verschlämzung des Reaktors kann durch eine ein- bis zweimalige Rückspülung im Monat begegnet werden. Die Sauerstoffversorgung ist durch einfache Begasung mit Luft möglich (Durchsatz Wasser zu Luft 1 : 1,5). Bemerkenswert ist die Filterwirkung der Betten insbesondere bei Verwendung des Blähtongranulates. Trotz der Begasung im Aufstrombetrieb war im Ablauf eine Verminderung der ungelösten Stoffe zu verzeichnen. Die prozentuale Suspensaentnahme erreichte im Mittel 14 % bei Werten im Zulauf < 10 mg/l und stieg auf 65 % bei Zulaufwerten > 30 mg/l.

Unter dem Gesichtspunkt der verfahrenstechnischen Vereinfachung und Intensivierung der Nitrifikation wurde ein Festbett untersucht, das in den aeroben Teil der Belebungsanlage integriert, vom Belebtschlamm direkt, ohne Einschaltung einer Zwischenklärung durchströmt wird. Der Leitgedanke war, die Nitrifikation vom Belebtschlammverfahren abzukoppeln und eine Trennung der Biozözen herbeizuführen. Der Belebtschlamm soll dabei vorrangig den Abbau der

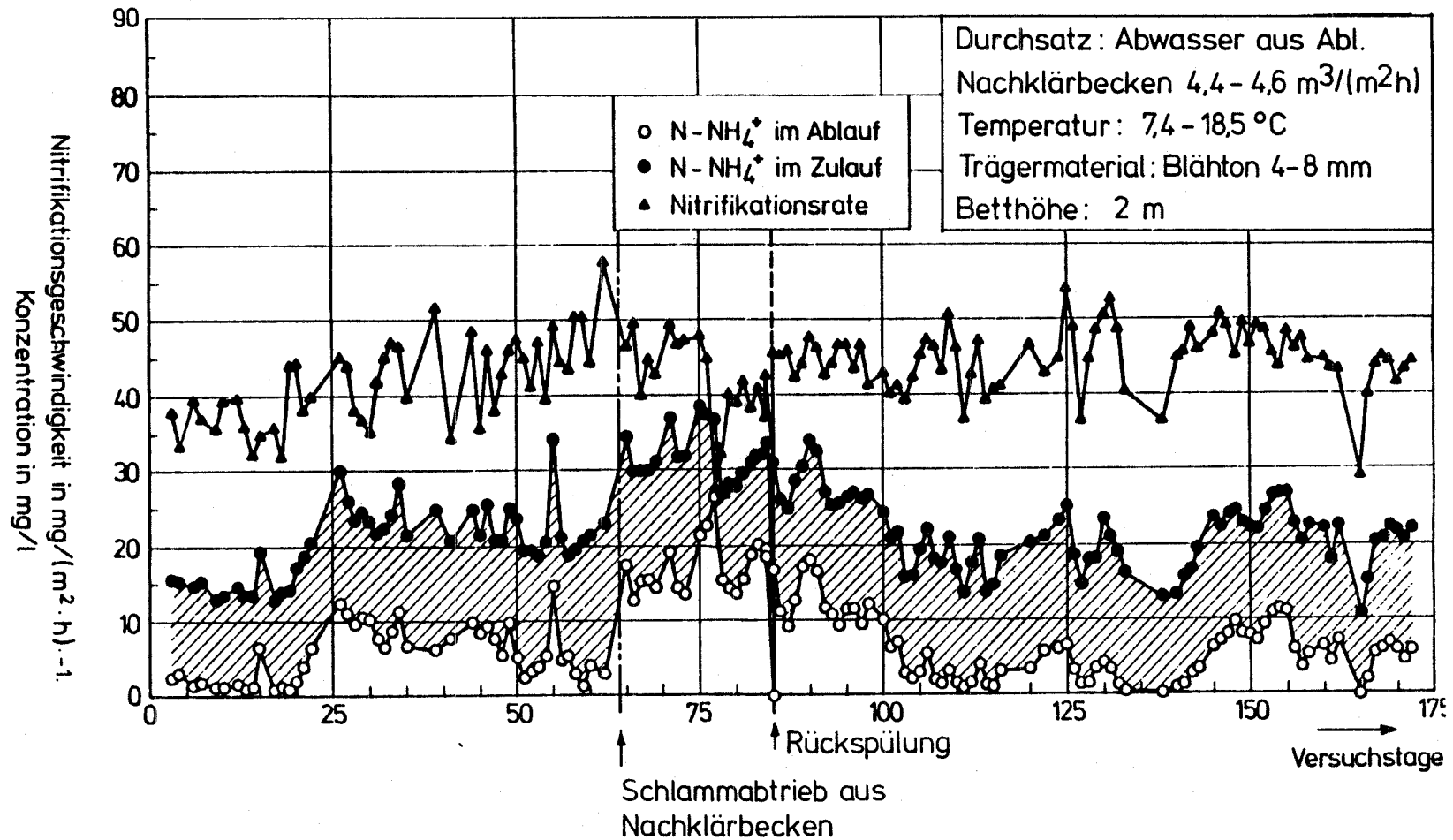


Abb. 9. Zu- und Ablaufwerte (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) und berechnete Geschwindigkeitswerte des Nitrifikationsfestbettes (halbtechnische Anlage) über die Versuchszeit.

organischen Wasserinhaltsstoffe besorgen, während im Festbett mit sessilem Nitrifiziererbewuchs die Nitrifikation erfolgt.

Die Untersuchungen erbrachten den Nachweis, daß selbst bei Schlammbelastungen bis  $B_{TS} = 1,3 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ , bezogen auf den aeroben Teil der Anlage, d. h. hochbelastetes Belebungsbecken und Nitrifikationseinheit, die Nitrifikation im Festbett ohne Beeinträchtigung abläuft (Müller und Cremer).

Mit der vorgeschalteten hochbelasteten Belebungsstufe wird vorrangig durch adsorptive Wirkung des Belebtschlammes der Gehalt nicht abbaubarer organischer Wasserinhaltsstoffe so weit verringert, daß im Festbett die Nitrifizierer beim konkurrierenden Wachstum mit den heterotrophen Mikroorganismen auf den Oberflächen der Träger nicht unterliegen. Als Füllmaterial diente Blähton der Dichte  $1,14 \text{ kg/l}$  mit einem mittleren Korndurchmesser  $d = 6,3 \text{ mm}$ . Das Bett mußte täglich rückgespült werden, um einer Verschlammung vorzubeugen. Die oberflächenspezifischen Nitrifikationsgeschwindigkeiten des Verfahrens lagen denjenigen sehr nahe, die im Sandfilter ermittelt wurden (Tabelle 4, X).

Mit dem Nachweis, daß ein Festbett in das Belebungsverfahren integriert werden kann, konzentrieren sich die Arbeiten jetzt darauf, die Mängel zu beheben, die dieser Verfahrensführung noch anhaften. Durch Einsatz anderer Trägermaterialien mit einer Dichte nahe eins und kleinerem Korndurchmesser hoffen wir, den Rückspülprozeß zu umgehen und die volumenbezogenen Nitrifikationsgeschwindigkeiten weiter steigern zu können.

## Nitrifizierierzahl in Abwasserreinigungsanlagen

Um Bakterienzahlen bestimmen zu können, müssen die Keime als Einzelzellen in der Lösung suspendiert sein. Nach einer von uns entwickelten Methode werden die Zellen durch Ultraschall aus dem Biofilm bzw. Belebtschlamm-Flockenverband gelöst. Sie liegen danach einzeln oder in Aggregation von wenigen Zellen in der Lösung vor. Die dabei durch unvollständige Ablösung und durch Zellzerstörung entstandenen Zellverluste werden durch begleitende Messungen korrigiert (Szwierinski und Gaiser).

Versuche wurden durchgeführt, um die Nitrifizierierzahl mit der Immunofluoreszenz-Technik zu bestimmen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, selektiv Bakterien einer Art in Mischpopulationen unter dem Mikroskop zu zählen. Es zeigte sich jedoch, daß die Immunofluoreszenz-Technik nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse für Biofilmuntersuchungen nicht geeignet ist. In Biofilmreaktoren sind die Keime in dicke Schleime eingebettet. Sie verhindern die Reaktion der Antikörper mit den spezifischen Antigenen der Zelloberfläche. Die



Schleime ließen sich weder durch chemische noch durch physikalische Behandlung ausreichend entfernen (Abb. 10).



Abb. 10. Die Oberfläche einer Glasperle (5,5–6,0 mm Durchmesser) ist besiedelt mit einer Mischpopulation aus *Nitrosomonas europaea*, *Nitrobacter winogradskyi* und heterotrophen Keimen. Die Keime sind vollständig mit einer Schleimschicht bedeckt.

Tafel 5, a–c gibt als Ergebnisse die Nitrifiziererzahlen im Vergleich zur Zahl heterotropher Keime in verschiedenen nitrifizierenden Anlagen wieder. Die Versuche in den Laboranlagen wurden unter vergleichbaren Nährstoffbedingungen mit mineralischer Nährlösung durchgeführt. In beiden Anlagen war der Anteil der Nitrifizierer an der Gesamtbioasse sehr hoch. 30 % bis 98 % der Bakterienpopulation in diesen Reaktoren bestand aus Nitrifizierern. Sehr verschieden davon war das Verhältnis zwischen chemoautotrophen Nitrifizierern und heterotrophen Keimen in der nitrifizierenden Belebungsanlage Klärwerk Büsnau (Tabelle 5, c). Hier lag die Nitrifiziererzahl weit unter der Zahl der heterotrophen Bakterien. Der prozentuale Anteil der Nitrifikanten erreichte maximal 0,5 %. Er unterscheidet sich wesentlich von den im EPA-Manual (1975) angegebenen Werten von drei bis fünf Prozent für nitrifizierende Belebungsanlagen. Diese Angaben beruhen allerdings auf Schätzwerten, die mit Hilfe von Ertragskoeffizienten gewonnen werden mußten, da eine zuverlässige Methode nicht vorlag.

Obwohl *Nitrosomonas europaea* als zahlenmäßig vorherrschende Ammoniakoxidiererart in der Natur beschrieben wird (Schlegel, 1976), war bei unseren Untersuchungen der Ammoniakoxidierer *Nitrosolobus sp.* dominanter Vertreter. In Anreicherungskulturen ist er aufgrund seiner charakteristischen Gestalt regel-

Tabelle 5. Nitrifiziererezahlen in Festbett- und Belebungsanlagen

a) Laborfestbettanlage mit einer Mischpopulation von Ammoniak- und Nitritoxidierern und heterotrophen Bakterien, kontinuierlich versorgt mit Mineralmedium (pH 7,8; 20 °C; 5 mg/l O<sub>2</sub>)

Zellzahl (Keime/m <sup>2</sup> )			
Ammoniakoxidierer	1.3 × 10 <sup>10</sup>	1.6 × 10 <sup>9</sup>	5.8 × 10 <sup>7</sup>
Nitritoxidierer	3.4 × 10 <sup>8</sup>	2.8 × 10 <sup>8</sup>	2.7 × 10 <sup>6</sup>
Heterotrophe	4.4 × 10 <sup>10</sup>	2.5 × 10 <sup>9</sup>	1.0 × 10 <sup>8</sup>
% Nitrifizierer an der Gesamtpopulation	30	72	60

b) Belebungsanlage (Labormaßstab), kontinuierlich versorgt mit Mineralmedium (pH 7,8; 20 °C; 3 mg O<sub>2</sub>/l)

Zellzahl (Keime/ml)			
Ammoniakoxidierer	4.8 × 10 <sup>7</sup>	2.8 × 10 <sup>6</sup>	1.1 × 10 <sup>7</sup>
Nitritoxidierer	5.9 × 10 <sup>7</sup>	6.0 × 10 <sup>6</sup>	2.4 × 10 <sup>5</sup>
Heterotrophe	2.2 × 10 <sup>6</sup>	1.8 × 10 <sup>6</sup>	1.8 × 10 <sup>7</sup>
% Nitrifizierer an der Gesamtpopulation	98	83	38

c) Technische Belebungsanlage mit einem Schlammalter von 15 bis 35 Tagen

Zellzahl (Keime/ml)			
Ammoniakoxidierer	6.4 × 10 <sup>4</sup>	6.4 × 10 <sup>4</sup>	1.4 × 10 <sup>5</sup>
Nitritoxidierer	1.4 × 10 <sup>6</sup>	1.6 × 10 <sup>6</sup>	2.2 × 10 <sup>5</sup>
Heterotrophe	6.4 × 10 <sup>9</sup>	2.8 × 10 <sup>8</sup>	2.2 × 10 <sup>8</sup>
% Nitrifizierer an der Gesamtpopulation	0.02	0.5	0.1

mäßig zu beobachten (Abb. 11). Nitrosomonas konnte nicht nachgewiesen werden. Die von uns aus dem Abwasser isolierten Nitrobacterstämmen gehören einer Reihe verschiedener Serotypen an, wie immunofluoreszenzmikroskopisch nachgewiesen werden konnte. Alle isolierten Nitritoxidiererstämmen zählen zur Gattung Nitrobacter, die offenbar die dominante Nitritoxidierergattung im Abwasser ist.



Abb. 11. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Nitrosolobus sp., isoliert aus Belebtschlamm des LFKW, Bösnau.

## Denitrifikation

Nach dem heutigen Stand der weitergehenden Abwasserreinigung lässt sich Nitrat und Nitrit mit Hilfe der mikrobiellen Denitrifikation in speziellen großtechnischen Verfahren eliminieren. Dabei werden organische Verbindungen (Wasserstoffdonatoren) durch aerobe Bakterien und Pilze mit Nitrat (und Nitrit) als alternative Wasserstoffakzeptoren (anaerobe Atmung) unter Bildung von  $N_2O$  und  $N_2$  mineralisiert.

Bei geringen Nitratkonzentrationen und einem Überangebot an leicht mineralisierbaren Verbindungen ist die Denitrifikation eine Reaktion 1. Ordnung, während sie bei hohen Nitratgehalten in Abhängigkeit von der Menge leicht zersetzbarer organischer Verbindungen als Reaktion 0. Ordnung abläuft. Für das Ausmaß der Denitrifikation ist nicht der Sauerstoffpartialdruck, sondern der Bedarf an Wasserstoffakzeptoren von entscheidender Bedeutung (Ottow und Fabig). Infolgedessen setzt die Denitrifikation überall dort ein, wo die Versorgung mit molekularem Sauerstoff nicht dem stoffwechselbedingten Bedarf entspricht und Nitrat als Wasserstoffakzeptor genutzt werden kann. Verfahrenstechnisch wird die Leistung einer Denitrifikationseinheit zusätzlich vom Feststoffgehalt als Maß für die Biomassekonzentration wesentlich mitbestimmt. Bislang wird in der großtechnischen Anwendung das Belebungsverfahren (Feststoffgehalt drei bis vier g/l) nahezu ausschließlich eingesetzt. Dabei sind im wesentlichen zwei Prozessführungen gängig.

Unter den Verfahrensalternativen wird nach Wuhrmann (1964) der aeroben Belebung mit Nitrifikation eine weitere Belebungsstufe mit Nitratatmung nachgeschaltet, in der unter Nutzung der Reservestoffe im Belebtschlamm die Denitrifikation abläuft. Eine andere Methode ist die vorgeschaltete Denitrifikation mit interner Kreislaufführung nach Ludzack und Ettinger (1962), bei der der Belebtschlamm nach der aeroben Stufe mit Nitrifikation in ein vorgeschaltetes Denitrifikationsbecken zurückgeführt wird. Die Denitrifikation wird dort durch Zugabe von Rohabwasser als externer C- und H-Donatorenquelle ausgelöst. Durch die Prozessführung bedingt, kann jedoch bei diesem Verfahren keine vollständige Denitrifikation erreicht werden. Die Denitrifikationsgeschwindigkeit läßt sich in den genannten Verfahren durch Zugabe von Methanol steigern, einem Substrat, das mikrobiell ungleich schneller als Rohabwasser oder die im Belebtschlamm gespeicherten Reservestoffe verwertet wird. Der Einsatz von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren für die Denitrifikation wurde bis heute hauptsächlich in halbtechnischen Versuchsanlagen untersucht. Unserem Kenntnisstand nach wird erst ein Festbett- und ein Wirbelschichtreaktor in England in großtechnischem Maßstab betrieben. Der Vorteil solcher Verfahren besteht darin, daß im Reaktor Feststoffgehalte bis zu 20 g/l erreicht werden können, die um ein Mehrfaches höher sind als diejenigen im Belebungsverfahren. Einen Leistungsvergleich der angeführten Verfahren zur Nutzung der heterotrophen Denitrifikation gibt Tabelle 6.

In einer zweiten Methode werden anorganische Wasserstoffdonatoren ( $H_2$  Gas, S) anstelle von Abwasser zur Denitrifikation angeboten. Bringmann und Kühn (1963) konnten zeigen, daß in einem mit Wasserstoff begasten und von nitrathaltigem Grundwasser durchströmten Festbett die Denitrifikation durch sessile Mikroorganismen wie *Paracoccus denitrificans* erfolgt.

Tabelle 6. Vergleich von Verfahren zur Denitrifikation  
in der Abwasserreinigungstechnik

Verfahren	Denitrifikationsgeschwindigkeiten bezogen auf		
	Trockensubstanz mg/(g TS·h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Oberfläche für sessiles Wachstum mg/(m <sup>2</sup> ·h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Reaktorvolumen mg/(l·h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
nachgeschaltete Denitrifikationsstufe* (Belebungsverfahren) §	- 1,0 bis - 1,5	-	- 3,0 bis - 6,0
vorgeschaltete Denitrifikationsstufe* (Belebungsverfahren) §	- 2,0 bis - 3,0	-	- 6,0 bis - 12,0
nachgeschaltete Denitrifikationsstufe mit Zugabe von Methanol* (Belebungsverfahren) §	- 2,0 bis - 7,0	-	- 6,0 bis - 28,0
Aufstromfilter (Festbett), Körnung Sand 1 bis 2 mm spez. Oberfläche ≈ 1500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> , Methanolzugabe (Temperatur 12 °C)	-	- 97,0	- 145,0
Wirbelschichtreaktor, Körnung Sand 0,6 mm spez. Oberfläche ≈ 3300 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> in expand. Bett, Rohabwasserzugabe (Temperatur 16,4 °C)	-	- 58,5	- 194,0

Tabelle 6 Fortsetzung. Vergleich von Verfahren zur Denitrifikation in der Abwasserreinigungstechnik

Verfahren	Denitrifikationsgeschwindigkeiten bezogen auf		
	Trockensubstanz mg/(g TS·h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Oberfläche für sessiles Wachstum mg/(m <sup>2</sup> ·h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Reaktorvolumen mg/(l·h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Wirbelschichtreaktor, Körnung Sand 0,6 mm spez. Oberfläche in exp. Bett ≈ 1620 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> , Methanolzugabe (Temperatur 20 °C)	-	- 135,0	- 219,0
berechnet: PVC-Festbettreaktor, Körnung 1 mm spez. Oberfläche ≈ 3600 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> (Temperatur 25 °C)	-	- 9,8	- 35,0

\* Temperatur 15 °C

§ Gehalt an Trockensubstanz 3 bis 4 g/l

Die Entfernung von Nitrit und Nitrat aus dem Abwasser wird aus Kostengründen auch in Zukunft vorrangig mit biologischen Verfahren durchgeführt werden. Bei diesen Verfahren wird voraussichtlich nur die heterotrophe Denitrifikation von Bedeutung sein. Die verfahrenstechnische Nutzung der Denitrifikation unter Einsatz anorganischer Wasserstoffdonatoren wird entweder aus finanziellen und sicherheitstechnischen Gründen oder wegen unerwünschter Wasserinhaltsstoffe (wie SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) auf Sonderfälle beschränkt bleiben. Die Denitrifikation durch heterotrophe Mikroorganismen kann nur in Verbindung mit organischen Wasserstoffdonatoren erfolgen. Dies führt zu der besonderen Problematik dieser Denitrifikationsverfahren. Im Verlauf des Abwasserreinigungsprozesses entstehen Nitrit und Nitrat erst dann, wenn die organischen Wasserinhaltsstoffe bereits weitgehend umgesetzt sind. Organische Verbindungen mit aromatischen Grundkörpern lassen sich zudem mit Nitrat als Wasserstoffakzeptor nicht mineralisieren. Durch

interne Rückführung von nitrathaltigem Wasser aus der aeroben nitrifizierenden Stufe in eine vorgeschaltete, mit Rohabwasser beschickte Denitrifikationseinheit wird die C- und H-Versorgung für die Denitrifikation gesichert. Mit dieser Prozeßführung ist jedoch – bedingt durch die interne Rezirkulation – im praktischen Betrieb nur ein Wirkungsgrad bis zu 80 % erreichbar.

Wird die Denitrifikation nachgeschaltet, so läßt sich zwar nahezu jeder gewünschte Wirkungsgrad erzielen, doch kann ohne Zugabe externer Wasserstoffdonatoren hierfür nur das Belebungsverfahren mit seiner relativ gering konzentrierten Biomasse genutzt werden. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, weist dieses Verfahren die kleinsten Geschwindigkeitsbereiche auf. Zwar ließe sich die Denitrifikationsleistung durch Zugabe externer Wasserstoffdonatoren (Methanol oder auch Rohabwasser) steigern (es könnte auch ein Festbett- oder Wirbelschichtreaktor eingesetzt werden), doch damit wäre, selbst bei Verwendung moderner Steuer- und Regeltechnik, die Sicherung der Ablaufqualität nicht mit vertretbarem Aufwand zu erzielen. Mit Abwasser betriebene biologische Systeme sind niemals so stabil, daß sich bei Zugabe externer C- und H-Donatoren Konzentrationsdurchbrüche vermeiden ließen.

### Überlegungen zu einem modifizierten Verfahren

Bei den Untersuchungen des Sonderforschungsbereichs 82 wurde von der Überlegung ausgegangen, daß es möglich sein müßte, ein Substrat zu finden, das sowohl als Wasserstoffdonator als auch zum Träger für die Mikroorganismen dienen kann. Bei der Erfüllung dieser Voraussetzung könnten die Vorteile der Festbett- und Wirbelschichtreaktoren (Vergrößerung der reaktiven Biomasse) genutzt und deren Nachteile (Einsatz externer Wasserstoffdonatoren, erforderliche komplexe Steuer- und Meßtechnik, Qualitätsminderung des Ablaufs) durch nur nach Bedarf in Anspruch genommene organische Stoffe umgangen werden.

Die eigenen Untersuchungen zur Denitrifikation mit biochemisch abbaubaren und dabei als H-Donatoren nutzbaren Trägermaterialien wurden mit einer Anlage durchgeführt, die schematisch in Abb. 12 wiedergegeben ist. Als Trägermaterialien wurden gehäckseltes Stroh (behandelt mit Ozon und unbehandelt), Fichtenholzkuben, hydrolisiertes Birkenholz eingesetzt. Die Versuche wurden bei einer konstanten Temperatur von 25 °Celsius durchgeführt. Sie zeigten, daß diese Substrate grundsätzlich sowohl Träger als auch C- und H-Quelle für die Denitrifikation sein können (Tabelle 7). Allerdings werden die auf das Reaktorvolumen bezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu einer nachgeschalteten Denitrifikationsstufe geringer. Gegen den Einsatz dieser Materialien sprach die durch die Summenparameter COD (= Chemical Oxygen

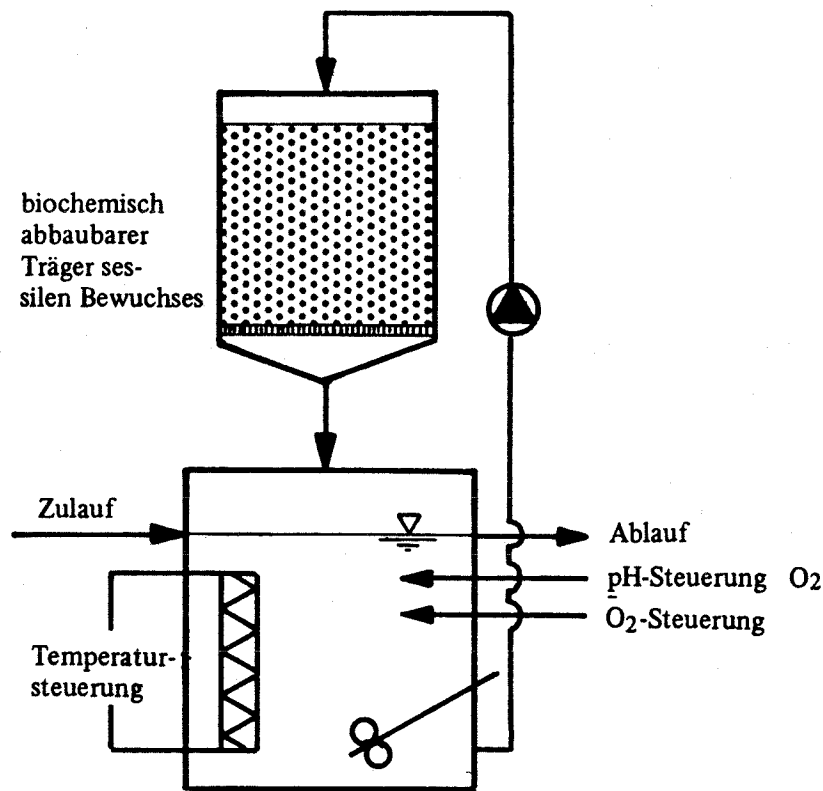


Abb. 12. Schema der Versuchsanlage für die Denitrifikation mit biochemisch abbaubarem Trägermaterial

Demand) und TOC (= Total Organic Carbon) gekennzeichnete Verschlechterung der Qualität des Ablaufes. Durch die mikrobielle Aktivität und den ständigen Kontakt mit Wasser werden zudem aus diesen Substraten zu leicht Stoffe freigesetzt, die unter den gegebenen Bedingungen nicht mikrobiell verwertbar sind und deshalb im Ablauf als COD bzw. TOC gemessen werden.

Bei der Verwendung von PVC-Weichgranulat konnte dagegen eine überraschend hohe oberflächenspezifische Denitrifikationsgeschwindigkeit beobachtet werden (PVC mit dem Weichmacher Dioctylphthalat und einem Zusatz von epoxidiertem Sojabohnenöl) (Abb. 13).

Bezogen auf das Reaktorvolumen erreichte das Festbett ähnliche Denitrifikationsgeschwindigkeiten wie das Belebungsverfahren (Tabelle 6, 7). Rechnerisch wurde eine spezifische Oberfläche des Schüttkörpers von ca.  $1\,400\text{ m}^2/\text{m}^3$  ermittelt. Die Analysenwerte für die Summenparameter TOC und COD deuteten überdies darauf hin, daß sich der Ablauf nicht verschlechterte. Nur in der Periode nach der ersten Rückspülung des Festbettes war eine sehr geringe Zunahme des TOC-Wertes im Ablauf der Anlage zu verzeichnen.



Tabelle 7. Denitrifikationsgeschwindigkeiten im Rieselkörper und überstauten Festbett mit unterschiedlichem Trägermaterial als Wasserstoffdonatorenquelle im Vergleich zu einer nachgeschalteten Denitrifikationseinheit

504

Reaktor	Denitrifikationsgeschwindigkeiten				Wertezahl	Temperatur ° C	pH-Bereich	O <sub>2</sub> Konz. mg/l	COD		TOC		Versuchszeit in d	Bemerkungen
	V <sub>3R</sub> <sup>1)</sup> mg/(l·h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	V <sub>2R</sub> <sup>1)</sup> mg/(l·h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	V <sub>30</sub> <sup>2)</sup> mg/ (m <sup>2</sup> ·h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	V <sub>20</sub> <sup>2)</sup> mg/ (m <sup>2</sup> ·h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>					Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf		
	mg/l · O <sub>2</sub>		mg/l C											
Rieselkörper, Stroh unbehandelt	-1,5 ±0,5	-1,53 ±0,5	-	-	47	24,9	6,8- 8,8	1,8 ±1,0	14,7 ±3,6	17,3 ±5,1	9,7	17,9	216	gehäckseltes Stroh spez. Schüttgew. 48,4 g/l Schüttvol. 1,1 l zu Beginn
Rieselkörper, Stroh, 2h mit Ozon behandelt	-4,6 ±3,2	-4,8 ±3,8	-	-	47	25,6	5,7- 7,3	0,0 ±0,06	22,2 ±16,5	123,0 ±301	-	-	134	gehäckseltes Stroh spez. Schüttgew. 68,7 g/l Schüttvol. 1,5 l zu Beginn
Rieselkörper, Stroh, 4h mit Ozon behandelt	-3,2 ±3,2	-3,1 ±3,1	-	-	51	25,1	6,3- 7,0	2,7 ±1,4	13,5 ±5,4	203,2 ±372	5,4	26,2	210	gehäckseltes Stroh spez. Schüttgew. 64,1 g/l Schüttvol. 1,7 l zu Beginn
Rieselkörper, Fichtenholz	0,21 ±0,15	-0,21 ±0,15	-0,43 ±0,3	0,46 ±0,32	38	24,9	6,7- 7,1	4,5 ±1,8	14,4 ±3,8	15,5 ±4,5	-	-	202	Kuben 2 cm · 2 cm · 4 cm spez. Schüttgew. 222,4 g/l Schüttvol. 1,54 l zu Beginn

Tabelle 7 Fortsetzung. Denitrifikationsgeschwindigkeiten im Rieselkörper und überstauten Festbett mit unterschiedlichem Trägermaterial als Wasserstoffdonatorenquelle im Vergleich zu einer nachgeschalteten Denitrifikationseinheit

Reaktor	Denitrifikationsgeschwindigkeiten				Wertezahl	Temperatur ° C	pH-Bereich	O <sub>2</sub> Konz. mg/l	COD		TOC		Versuchszeit in d	Bemerkungen
	V <sub>3R</sub> <sup>1)</sup> mg/(l·h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	V <sub>2R</sub> <sup>1)</sup> mg/(l·h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	V <sub>30</sub> <sup>2)</sup> mg/ (m <sup>2</sup> ·h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	V <sub>20</sub> <sup>2)</sup> mg/ (m <sup>2</sup> ·h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>					Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf		
	mg/l · O <sub>2</sub>		mg/l C											
Rieselkörper, hydrolisiertes Birkenholz	-1,5 ± 0,7	-1,5 ± 0,7	-	-	45	25,2	6,3– 7,4	0,5 ± 0,5	17,6 ± 14,5	37,5 ± 23,9	8,7	22,1	131	Birkenholzschnitzel spez. Schüttgew. 224 g/l Schüttvol. 1,6 l zu Beginn
PVC-Weich- granulat, Körnung 3–4 mm, überstautes Festbett	-6,5 ± 3,7	-6,2 ± 3,8	-6,5 ± 3,7	-6,2 ± 3,8	88	25,0	6,7– 8,3	0,3 ± 0,3	16,8 ± 8,4	15,7 ± 8,1	5,4 ± 1,7	5,4 ± 1,1	505	Zylinderförmiges Granulat Ø 3 mm, Höhe 4,2 mm
	-9,8 ± 1,4	-9,7 ± 1,4	-9,9 ± 1,4	-9,8 ± 1,4	44	25,0	7,0– 8,3	0,2 ± 0,2			5,1 ± 1,2	5,5 ± 1,2	364– 505	spez. Schüttgew. 642,7 g/l Schüttvol. 1,47 l zu Beginn
Nachgeschaltetes Denitrifikations- becken	-4,7 ± 1,9	-4,6 ± 1,9	-	-	20	16,4	7,0– 7,9	0	40,7 ± 11,6	38,9 ± 12,4	15,1	14,2	156	Feststoffgehalt i. M 3,8 g/l

- 1) Bezugsgröße der volumenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten V<sub>3R</sub>, V<sub>2R</sub> ist das Schüttvolumen des Materials  
 2) Bezugsgröße der oberflächenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten V<sub>30</sub>, V<sub>20</sub> ist die Oberfläche des Materials  
 Der Berechnung der Geschwindigkeiten wurde eine vereinfachte Reaktionsfolge der Denitrifikation NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub> zugrunde gelegt

COD-Bestimmung: R. Wagner, Bestimmung der chemischen Oxidierbarkeit nach der Dichromat-Methode (COD, chemical Oxygen Demand) mit Hilfe des kontinuierlichen Digestors, Europäisches Technicon Symposium „Automation in der analytischen Chemie“, Paris 2. 11. bis 4. 11. 1966  
 TOC-Bestimmung: TOC-(Total Organic Carbon) UNOR Fa. Maihak nach Dr. Axt  
 Infrarot Gasanalysator nach Dr. Luft

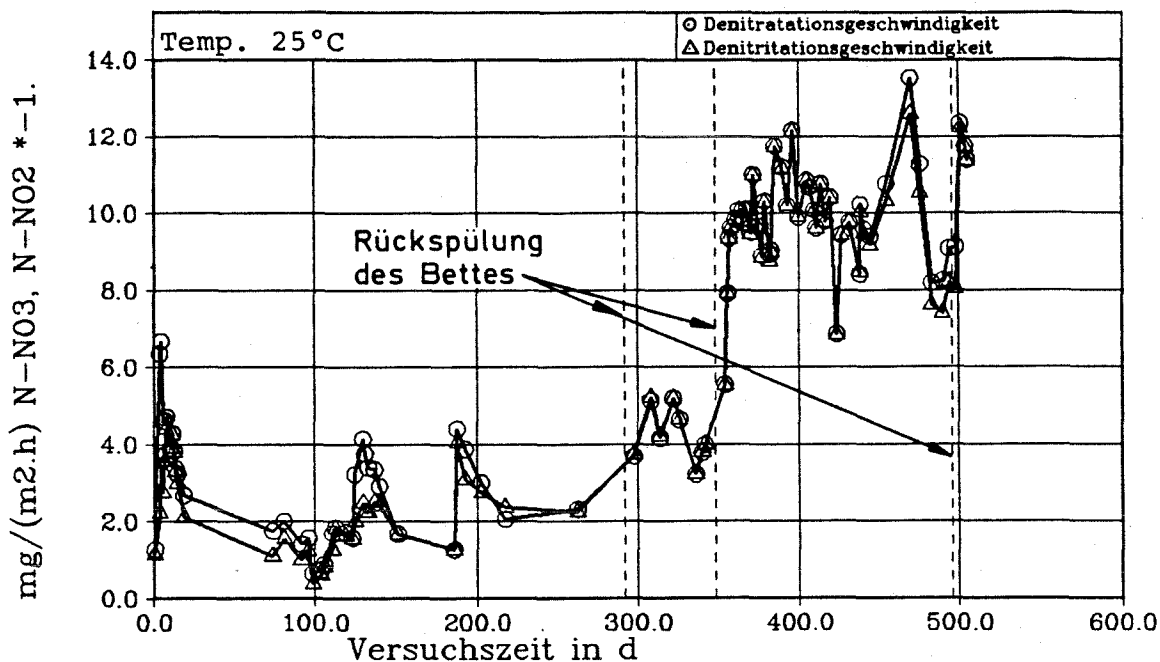


Abb. 13. Oberflächenbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeit über die Versuchszeit

Bei Vorgabe der in den Versuchen ermittelten oberflächenbezogenen Geschwindigkeiten von  $-9,8 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \text{ N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  und einer spezifischen Oberfläche des PVC-Trägers von ca.  $3600 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Korngröße ein mm) sind mit einem Festbett rechnerisch Denitrifikationsgeschwindigkeiten je Volumeneinheit von  $-35 \text{ mg}/(\text{l} \cdot \text{h}) \text{ N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  zu erwarten. Damit würde ein Leistungsbereich erreicht, der über dem des Belebungsverfahrens mit Methanolzugabe liegt, jedoch nicht die Nachteile einer externen Wasserstoffdonatorenzugabe aufweist (Tabelle 6). Es ist deutlich, daß PVC nicht allen Anforderungen entspricht, die im Hinblick auf die Qualitätssicherung des Ablaufes zu stellen sind. Zweifelsohne stehen wir am Beginn einer neuen Entwicklung, welche auch die Suche und Herstellung neuer Träger einschließen sollte. Unter Umständen kann mit neuen Trägermaterialien, die allen Anforderungen auch aus lebensmittelhygienischer Sicht entsprechen, mit der Weiterentwicklung dieses Verfahrens ein Beitrag geleistet werden zu dem drängenden Problem der Nitratelimination in der Trinkwasseraufbereitung.

Weil das PVC-Dioctylphthalat-Sojabohnenöl schwer abbaubar ist, gilt der mikrobiellen Besiedlung, der Art und Dichte der denitrifizierten Bakterien besondere Aufmerksamkeit. Deshalb wurden im Sonderforschungsbereich 82 über eine Periode von 342 Tagen in regelmäßigen Abständen Granulatproben entnommen und quantitativ auf Bakterien und Denitrifikanten untersucht.

Abbildung 14 zeigt die Entwicklung des bakteriellen Bewuchses auf den Granulaten. Die Gesamtdichte an Bakterien sowie die Population an Denitrifikanten bleibt über lange Zeiträume relativ konstant. Deutlich können jedoch starke Einbrüche in der Populationsdichte in der 59. Woche (412. Tag) und in der 69. Woche (482. Tag) festgestellt werden. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die starke Entwicklung von Bakterien mit fermentativem Stoffwechsel (Gärer), die dem Zusammenbrechen aerober Bakterien (mit Nitratrespiration) vorausgeht. Die mit der Zeit zunehmende Verstopfung des Festbettes führt zu strikt anaeroben Zonen und könnte die Zunahme gärender Organismen erklären. Bis zum 350. Tag ist die Denitrifikationsgeschwindigkeit wesentlich niedriger als in der darauffolgenden Periode, obwohl die hohe Dichte an Denitrifikanten (ca.  $2 \cdot 10^7$  Keime/g Granulat) solche geringen Umsatzraten nicht erwarten lassen (Abb. 13). Das Bett wurde erstmalig nach 290 Tagen und dann nach 335 Tagen rückgespült; so wurden die durch Verstopfung entstandenen Toträume beseitigt, die zu einer Verminderung des für die Denitrifikation zur Verfügung stehenden Reaktorvolumens beigetragen haben.

Der prozentuale Anteil von Denitrifikanten an der bakteriellen Gesamtdichte ist über die gesamte Versuchsperiode etwa konstant und erreicht im Durchschnitt 21 %. Bemerkenswert an den Ergebnissen ist weiter, daß die Population an

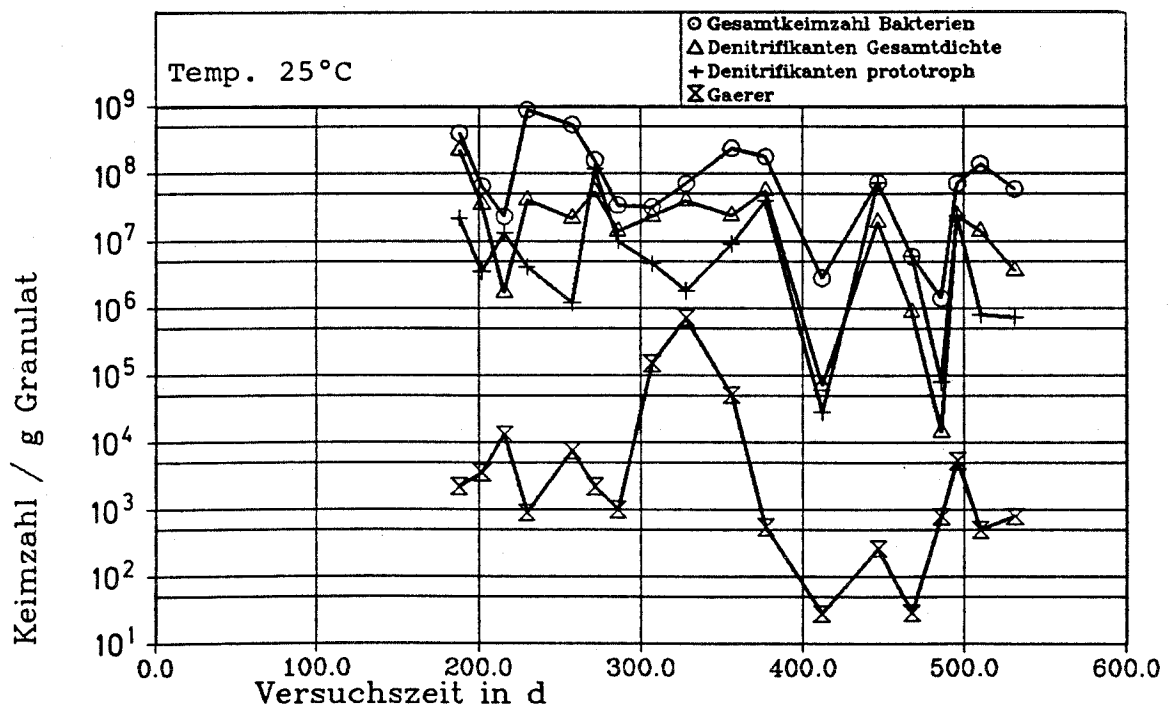


Abb. 14. Populationsschwankungen der Gesamtkeimzahl an Bakterien, Denitrifikanten und Gärern

prototrophen (anspruchlosen) Denitrifikanten sich nicht wesentlich von der Gesamtdichte an denitrifizierenden Bakterien unterscheidet. Die beiden Kurven zur Charakterisierung der Denitrifikantenpopulation verlaufen nahezu parallel (Abb. 14). Offenbar wird der Hauptanteil der denitrifizierenden Flora von anspruchslosen Organismen gestellt. Die durchgeführten qualitativen Untersuchungen der häufigsten Denitrifikanten haben diese Vermutung bestätigt. Offenbar kommt unter diesen Bedingungen eine spezifische denitrifizierende Flora zur Anreicherung. Organismen, welche das Substratgemisch PVC-Dioctylphthalat-Sojabohnenöl mit Nitrat als alternativen Wasserstoffakzeptor verwerten können, haben zweifellos einen Selektionsvorteil und dürften sich zur dominanten Flora entwickelt haben.

Unter dem heterogenen Angebot an Wasserstoffdonatoren in geklärten Abwässern werden Alkohole und Fettsäuren mit Nitrat als Wasserstoffakzeptor verhältnismäßig gut mineralisiert, während die relativ persistenten Verbindungen mit aromatischen Grundkörpern bei vollständigem Fehlen von molekularem Sauerstoff auch mit Nitrat nicht oder nur langsam verwertet werden können. Jedoch sind nicht allein die substratspezifischen Kriterien, sondern auch die Milieufaktoren (reaktive Oberfläche, pH, Sauerstoffpartialdruck) für den relativen Persi-

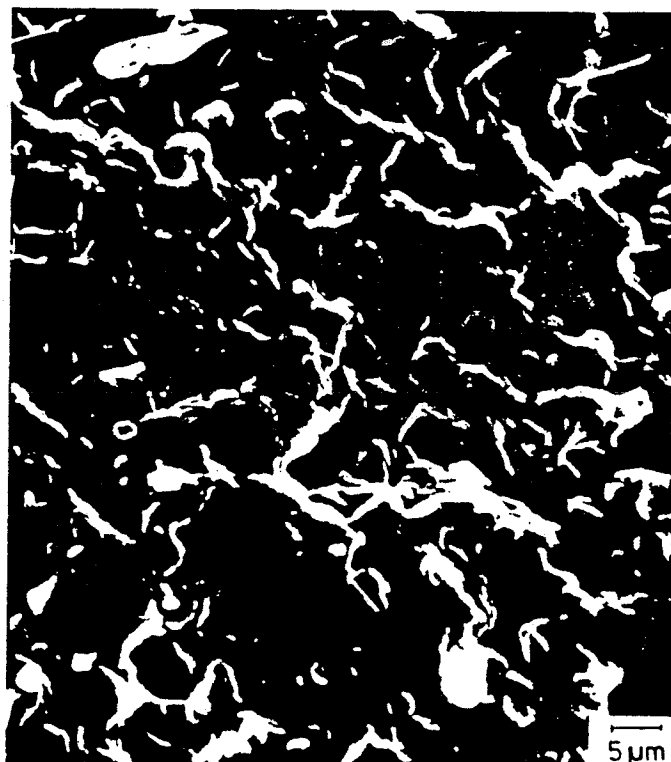


Abb. 15. Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Oberfläche eines Granulatkornes zu Beginn des Versuches.

stanzgrad einer Verbindung verantwortlich. Unter den gegebenen Bedingungen dürften die Wasserstoffdonatoren für die Denitrifikation zum größten Teil aus dem PVC-Material kommen (vgl. Abb. 15). Infolge der allgemeinen mikrobiellen Tätigkeit und der Mineralisation von Weichmachern (Dioctylphthalat, epoxidiertes Sojabohnenöl) wurde das PVC-Gefüge destabilisiert, Bruchstücke herausgelöst und Risse und Vertiefungen gebildet (biochemische Korrosion). Solche Veränderungen zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 15 und 16) der Oberflächenstrukturen eines Granulat-Kornes. Zum Nachweis der biochemischen Korrosion wurden Granulate in destilliertem Wasser gereinigt (Abwaschen des bakteriellen Bewuchses), luftgetrocknet, mit Gold bedampft und mikroskopiert. Während die Oberfläche des ursprünglichen Materials relativ rauh ist (aber ohne Vertiefungen und Höhlenstrukturen), zeigt die Oberfläche des besiedelten Granulats (nach acht Monaten) deutliche Spuren der Zersetzung in Form von Oberflächenaufrauung mit Vertiefungen und Höhlen. Ganze Höhlenstrukturen haben sich herausgebildet, in denen sich die Organismen bevorzugt

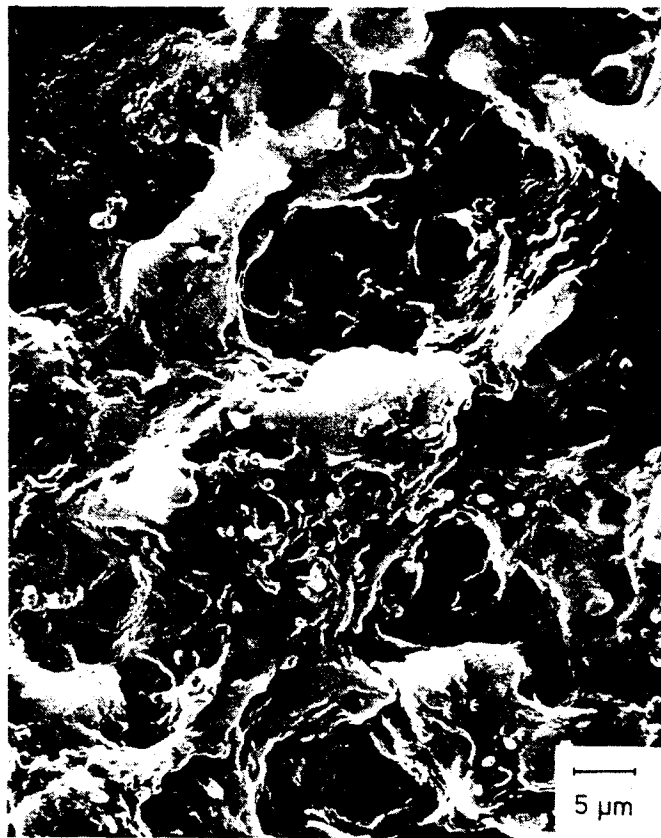


Abb. 16. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines bewachsenen Granulatkornes nach acht Monaten.

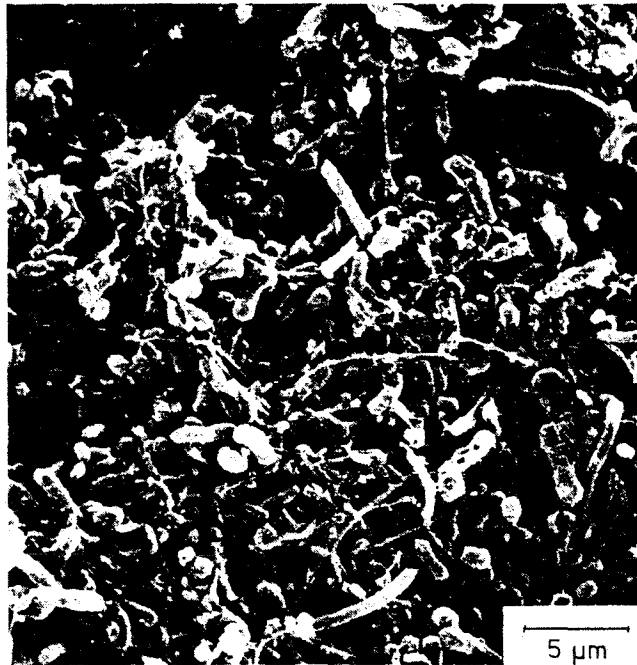


Abb. 17. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Bakterienaufwuchses der Granulate. Neben fadenbildenden Organismen sind es vor allem Stäbchen (1–2  $\mu\text{m}$ ), die einen dichten Bakterienrasen bilden.



Abb. 18. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Bakterienaufwuchses der Granulate. Ein dichtes „Myzel“ an fadenbildenden Organismen überzieht in mehreren Schichten die Oberfläche. Beachte die erheblichen Größenunterschiede und die Formvariabilität der Mikroorganismen.

ansiedeln und zu dichten Rasen entwickeln könnten. Die Abbildungen 17 und 18 vermitteln den typischen dichten Bakterienbewuchs solcher Granulate. Zur Darstellung wurden der bakterielle Bewuchs der Granulate fixiert (Glutaraldehyd, 1,5 %ig) und die Präparate einer vorsichtigen kritischen Punkttrocknung unterzogen. Auffallend sind die vorherrschende Besiedlung mit kurzen, stäbchenförmigen Bakterien (ein bis zwei  $\mu\text{m}$ ) und das mehrschichtige Überwachsen der gesamten Oberfläche mit verschiedenen fadenbildenden Organismen. Kokkenförmige Bakterien konnten dagegen nur selten beobachtet werden. Auch in relativ nährstoffreichen Fließgewässern bilden Stäbchen und fadenförmige Organismen den Hauptanteil der Bakterien, sowohl in der fließenden Welle als auch im Epiphyton submerser Makrophyten.

## Zusammenfassung

Zur Zeit der Einrichtung des Sonderforschungsbereiches fehlten Bemessungskriterien für die Filtration biologisch gereinigter Abwässer mit Hilfe von Mikrosieben und Sandfiltern. Die Ergebnisse der Arbeitsgruppe Suspensaelimination konnten in den Kläranlagen Darmsheim und Stuttgart-Mühlhausen bereits angewendet werden. Die bisher im Schrifttum vorliegenden theoretischen Ansätze zur Filtrationswirkung von Mikrosieben und Sandfiltern gingen nahezu ausschließlich von idealen Annahmen zur Partikelstruktur aus und wurden mit wohldefinierten, einen jeweils nur engen Teilchengroßenbereich umfassenden Suspensionen verifiziert. Der Sonderforschungsbereich leistete einen wesentlichen, durch ausgedehnte Versuchsreihen abgesicherten Beitrag zur qualitativen Charakterisierung der im Ablauf von Kläranlagen tatsächlich auftretenden Partikel biologischen Ursprungs, aber auch von Metallhydroxidflocken aus chemischen Abwasserbehandlungsanlagen. Mit der Kenntnis der Beziehungen zwischen charakteristischer Flockengröße und Suspensaeliminationsvermögen konnte die Dimensionierungssicherheit von Mikrosieben und Sandfiltern wesentlich verbessert werden.

Die Arbeiten im Themenkreis „Nitrifikation“ umfaßten sowohl die Untersuchung neuer Verfahren als auch den Betrieb von Festbetten halbertechnischer Größe zur Erkundung ihres Einsatzbereiches. Wir konnten zeigen, daß ein einphasig durchströmter Sandfilter, bei Deckung seines Sauerstoffbedarfs mit Wasserstoffperoxid, sowohl zur Suspensaelimination als auch zur Nitrifikation ohne mikrobielle Beeinträchtigung des Filtrationsprozesses dienen kann. Der aerob gehaltene Sandfilter wies ein besseres Suspensaeliminationsvermögen auf als eine konventionell betriebene Einheit. Die Integration von Nitrifikationsfestbetten in



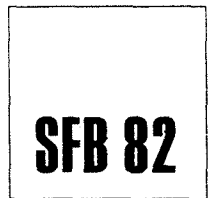
das Belebungsverfahren ist grundsätzlich möglich. Damit kann auf die bislang erforderliche sehr niedrige Schlammbelastung für die Nitrifikation bei der von uns untersuchten Prozeßführung verzichtet werden. Sie erlaubt eine Trennung der Biozönosen in die C-abbauenden heterotrophen Mikroorganismen im Belebtschlamm und der durch sessilen Bewuchs im Festbett konzentrierten Nitrifikanten. Die Untersuchungen zweier Nitrifikationsfestbetten im halbtechnischen Maßstab zeigten, daß dieses Verfahren für den technischen Einsatz reif ist und sich durch hohe Stabilität seiner Nitrifikationsleistung sowie Unempfindlichkeit gegenüber Betriebsstörungen in der Kläranlage auszeichnet. Ein weiterer Vorteil dieser Einheit ist ihr beträchtliches Entnahmevermögen für suspendierte Feststoffe aus dem Ablauf der Nachklärbecken. Die Weiterentwicklung mikrobiologischer Methoden erlaubte nicht nur, Irrtümer über den Nitrifiziergehalt im Belebtschlamm auszuräumen, sondern öffnete einen Weg, die Ökologie der nitrifizierenden Populationen in Filmschichtreaktoren quantitativ zu erfassen.

Der Beitrag der Arbeitsgruppe „Denitrifikation“ konzentriert sich auf die Untersuchung eines neuen Verfahrens für die Denitrifikation. Biologisch abbaubares Material wurde sowohl als Träger des sessilen Bewuchses heterotropher Mikroorganismen als auch als Wasserstoffdonatorenquelle für die Nitrat-Nitritreduktion verwendet. Die bisherigen Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Probleme, die bei gesteuerter Zugabe von Wasserstoffdonatoren in Denitrifikationseinheiten auftreten (Konzentrationsdurchbrüche der C-Quelle) hier durch Selbstregulation des biologischen Systems weitgehend umgangen werden. Die Freisetzung unerwünschter Wasserinhaltsstoffe, die sich z. B. bei der autotrophen Denitrifikation mit Schwefel als Träger zwangsläufig einstellt ( $\text{SO}_4$ ), ist bei diesem Verfahren nach Einsatz geeigneter Trägermaterialien nicht zu erwarten. Wir hoffen, bei Fortführung der Arbeiten den Reaktor nicht nur für die Denitrifikation, sondern auch als Filter zur Entnahme der ungelösten suspendierten Stoffe und des im Bett durch den Denitrifikationsprozeß anfallenden Überschußschlammes nutzen zu können.

## Ausgewählte Literatur

- Bringmann, G., Kühn, R.: Gesteuerte Nitrat-Eliminierung aus Oberflächenwasser durch Wasserstoffoxydanten. *Gesundh.-Ing.*, 84, 213–215 (1963)  
EPA Process Design Manual for Nitrogen Control, Technology Transfer, U.S. Environmental Protection Agency, 1975

- Hunken, K. H., Sekoulov, I., Bardtke, D.: Die intensive Sauerstoffversorgung von Belebungsanlagen durch Zugabe von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), GWF Wass. Abwass., 114, 176–178 (1973)
- Ludzack, F. J., Ettinger, M. B.: Controlling Operation to minimize Activated Sludge Effluent Nitrogen, J. Wat. Pollut. Contr. Fed. 34, 920–931 (1962)
- Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie, Stuttgart: G. Thieme Verl., 1976
- Wuhrmann, K.: Stickstoff- und Phosphorelimination, Ergebnisse von Versuchen im technischen Maßstab. Schweiz. Z. Hydrol.; 26, 520–558 (1964)



ANHANG

/13/

Müller, W.R.:

Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien,  
Schriftenreihe WAR, Band 22, Darmstadt, Eigenverlag 1985

## Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien

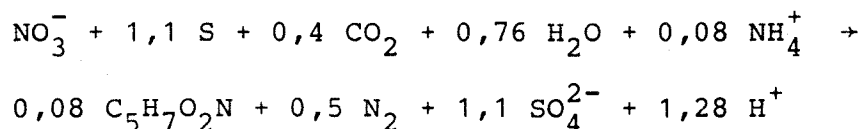
W. R. Müller, Akad. Rat im Institut für Siedlungswasserbau,  
Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart,  
Bandtäle 1, 7000 Stuttgart 80

Diskussionsbeitrag zum 6. Wassertechnischen Seminar  
an der TH Darmstadt, 6.04.1984

### 1. Einleitung

Es existieren meinem Kenntnisstand nach nur zwei Verfahren der Denitrifikation, die ohne Zugabe eines externen Wasserstoffdonators auskommen. Dabei handelt es sich einmal um die nachgeschaltete Denitrifikation mit dem Belebungsverfahren nach Wuhrmann (1964), bei dem unter Nutzung der Reservestoffe im Belebtschlamm die Denitrifikation abläuft, und ein Verfahren, das auf die Arbeiten von Bisogni und Mitarbeiter (1979) zurückgeht, bei dem Schwefel in Granulatform in einem Festbett als Träger mikrobiellen Bewuchses und Elektronendonator für *Thiobazillus denitrificans* dient.

Die Reduktion des Nitrates kann dabei summarisch wie folgt beschrieben werden:



Wegen der bei dieser Reaktion entstehenden unerwünschten Wasserinhaltsstoffe wird dieses Verfahren aller Voraussicht nach nur in Sonderfällen zum Einsatz kommen können.

## 2. Überlegungen zu einem modifizierten Verfahren

Die Untersuchungen, die im Sonderforschungsbereich 82 "Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft" an der Universität Stuttgart durchgeführt wurden, beruhten auf der Überlegung, daß es möglich sein müßte, ähnlich wie Schwefelgranulat für die autotrophen Mikroorganismen, auch für die heterotrophen Denitrifikanten ein Substrat zu finden, das sowohl Wasserstoffdonator als auch Träger für einen sessilen Bewuchs ist. Bei Erfüllung dieser Voraussetzung könnten die Vorteile der Festbett- und Wirbelschichtreaktoren (= Vergrößerung der reaktiven Biomasse) genutzt und deren Nachteile (= Einsatz externer Wasserstoffdonatoren, erforderliche komplexe Steuer- und Meßtechnik, Qualitätsminderung des Ablaufs) durch nur nach Bedarf in Anspruch genommene organische Stoffe umgangen werden.

## 3. Ergebnisse der Untersuchungen

Die Untersuchungen zur Denitrifikation mit biochemisch abbaubaren und dabei als H-Donatoren nutzbaren Trägermaterialien wurden mit einer Anlage durchgeführt, die schematisch in Bild 1 wiedergegeben ist. Als Trägermaterialien wurden gehäckseltes Stroh (behandelt mit Ozon, unbehandelt), Fichtenholzkuben, hydrolisiertes Birkenholz eingesetzt.

Die Versuchsanlage wurde beschickt mit einem mechanisch-biologisch gereinigten Abwasser aus dem Ablauf der Kläranlage Bünau. Die noch darin enthaltenen ungelösten festen Stoffe wurden weitgehend durch Filtration mit Hilfe von Faltenfiltern entfernt. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Sie zeigten, daß die eingesetzten Materialien grundsätzlich sowohl Träger als auch C- und H-Quelle für die Denitrifikation sein können (Tafel 1). Allerdings sind die auf das Reaktorvolumen bezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu einer nachgeschalteten Denitrifikationsstufe beim Belebungsverfahren geringer.

Gegen den Einsatz dieser Materialien sprach die durch die Summenparameter COD (= Chemical Oxygen Demand) und TOC (= Total Organic Carbon) gekennzeichnete Verschlechterung der Qualität des Ablaufs. Durch die mikrobielle Aktivität und den ständigen Kontakt mit Wasser werden zudem aus diesen Substraten zu leicht Stoffe freigesetzt, die unter den gegebenen Bedingungen nicht mikrobiell verwertbar sind und deshalb im Ablauf als COD bzw. TOC gemessen werden.

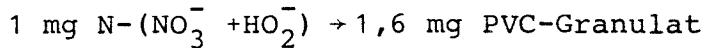
Bei der Verwendung von PVC-Weichgranulat konnte dagegen eine überraschend hohe Denitrifikationsgeschwindigkeit beobachtet werden (PVC mit Weichmacher Dioctylphthalat und einem Zusatz von epoxidiertem Sojabohnenöl).

Bezogen auf das Reaktorvolumen erreichte das Festbett ähnliche Denitrifikationsgeschwindigkeiten wie das Belebungsverfahren (Tafel 1). Das eingesetzte Granulat hatte Zylinderform mit den Abmessungen  $\phi$  3 mm, Höhe 4,2 mm. Rechnerisch wurde eine spezifische Oberfläche des Schüttkörpers von ca. 1400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> ermittelt. Die Analysenwerte für die Summenparameter COD und TOC deuten überdies darauf hin, daß sich der Ablauf nicht verschlechterte. Nur in der Periode nach der ersten Rückspülung des Festbettes war eine geringe Zunahme des TOC-Wertes im Ablauf der Anlage zu verzeichnen. Die Analysenwerte für die beiden Versuchsperioden ohne und mit Rückspülung sind in den Tafeln 3 und 4 aufgeführt. Die oberflächenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten über die Versuchszeit hinweg zeigt Bild 2.

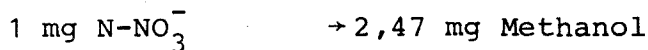
Die geringen Denitrifikationsgeschwindigkeiten in der Zeit bis zum 357. Versuchstag sind aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen, daß das Bett durch die Überschußschlammproduktion im Reaktorkörper verstopfte, Kurzschlußströmungen sich einstellten und somit nicht der gesamte Reaktor am Denitrifikationsgeschehen teilnahm. Eine Adaptionszeit der Mikroorganismen ist dabei in der Anfangsphase sicher mit zu berücksichtigen.

Über eine Bilanzierung der reduzierten Nitrat- Nitritmenge und der Gewichtsabnahme des PVC-Trägermaterials war folgender

spezifischer PVC-Verbrauch zu finden:



Zum Vergleich ist der spezifische Methanolverbrauch bei einer Denitrifikation mit angegeben unter Einbeziehung der Zellsynthese:



Die genaue chemische Zusammensetzung des PVC-Weichgranulates wurde uns vom Hersteller nicht mitgeteilt; wir vermuten aber, daß der geringe PVC-Verbrauch darauf zurückzuführen ist, daß die neu gebildete Biomasse wiederum über Lysis als Wasserstoffdonatorenquelle wirkte.

Ein Leistungsvergleich dieses Verfahrens - der vorerst nur durch Rechnung zu bewerkstelligen war - mit anderen Verfahren zur Denitrifikation ist in Tafel 2 gegeben.

#### 4. Folgerungen

Wir sind uns darüber im klaren, daß das von uns beispielhaft eingesetzte PVC-Granulat nicht allen Anforderungen entspricht, die im Hinblick auf eine mögliche Freisetzung unerwünschter Wasserinhaltsstoffe und der Qualitätssicherung des Ablaufes zu stellen sind. Doch sehen wir hier den Beginn einer neuen Entwicklung, welche die Suche und Herstellung neuer Träger, insbesondere des Kunststoffes nach Maß mit einbeziehen sollte.

Unter Umständen kann mit neuen Trägermaterialien, die allen Anforderungen auch aus lebensmittelhygienischer Sicht entsprechen, bei der Weiterentwicklung des Verfahrens, hin zu einem rückspülbaren Denitrifikationsfestbett, ein Beitrag geleistet werden zu dem drängenden Problem der Nitratelimination in der Trinkwasseraufbereitung.

## Verzeichnis des Schrifttums

Bisogni, J. J. , Batchelor, Bl, Briscoll, C. T.: Autotrophic Denitrification using Sulfur Electron Donors. EPC-Report 600/"-78-113, Cincinnati, 1979.

Wuhrmann, K.: Stickstoff- und Phosphorelimination, Ergebnisse von Versuchen im technischen Maßstab. Schweiz.Z.Hydrol., 26, 520-558 (1964).



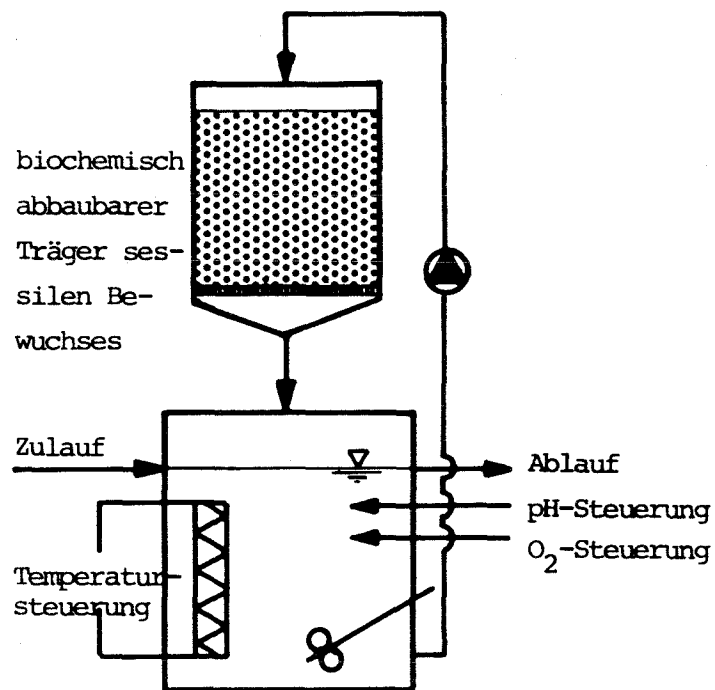


Bild 1 Schema der Versuchsanlage für die Denitrifikation mit biochemisch abbaubarem Trägermaterial

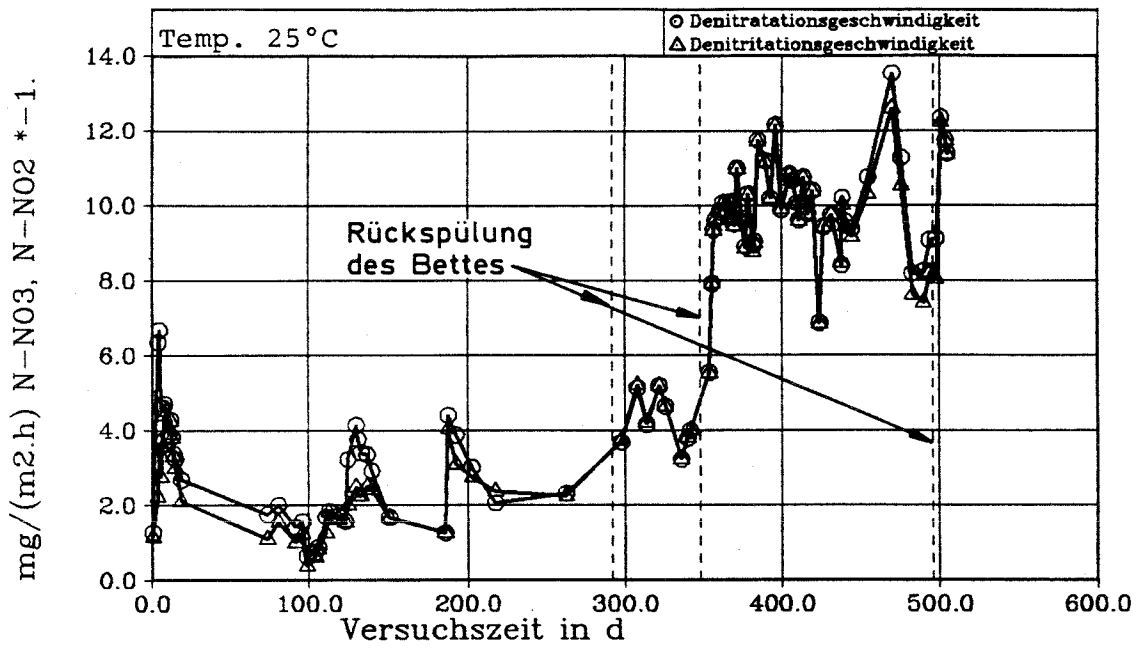


Bild 2 Oberflaechenbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeit ueber die Versuchszeit

Tafel 1 : Denitrifikationsgeschwindigkeiten mit biologisch abbaubarem Trägermaterial

	Denitrifikationsgeschw. bez. auf Reaktorvolumen in mg/(l.h) $N-NO_3^-$ , $N-NO_2^-$	T O C in mg/l C	
		Zul.	Abl.
Stroh *	- 1,5	9,7	17,9
hydrolisiertes Birkenholz *	- 1,5	8,7	22,7
PVC-Weichgranulat (3-4 mm) *	- 3,0 ( 0 bis 357 d)	6,0	5,6
	-10,0 (357 bis 566 d)	5,0	5,3
nachgesch. Denitrifik.St.Bv <sup>§</sup>	- 4,7	15,1	14,2

Temperaturen: \* 25,0 °C  
 § 16,4 °C

Tafel 2 : Vergleich von Verfahren mit heterotropher Denitrifikation

	Denitrifikationsgeschwindigkeiten in mg/(l.h) $\text{N-NO}_3^-$ , $\text{N-NO}_2^-$
Nachgeschaltete Denitrifikationsstufe	- 3,0 bis - 6,0
Vorgeschaltete Denitrifikationsstufe	- 6,0 bis - 12,0
Biologisch abbaubarer Träger im Festbettreaktor (berechnet aus den vorliegenden Versuchsergebnissen) (PVC, $O_1 = 1440 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) ( " , " = 3600 " )	$\approx$ - 10,0 $\approx$ - 25,0
Festbett + Methanolzugabe $O_1 = 1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$	$\approx$ - 150,0
Wirbelschichtreaktor + Rohabwasserzugabe $O_1 = 3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$	$\approx$ - 200,0

Temperatur  $\approx 15 \text{ }^\circ\text{C}$

TAFEL 3 : ERGEBNISSE, PVC-GRANULAT ALS WASSERSTOFFDIO NATOR

ZEITRAUM VON .8 BIS 355.7 0

	MITTELWERT	ISTANDARDABW.	MIN.	ZAHL DER
			MAX.	WERTE
TEMPERATUR O C	25.015	I+- .273	I 24.000 I 26.000	I 47
ZULAUF COD MG/L <O>	16.829	I+- 8.410	I 4.000 I 38.000	I 35
ABLAUF COD MG/L <O>	15.700	I+- 8.101	I 2.000 I 32.000	I 35
ZULAUF TOC MG/L <C>	5.950	I+- 2.289	I 4.000 I 11.700	I 24
ABLAUF TOC MG/L <C>	5.554	I+- 1.193	I 2.100 I 7.800	I 24
ZULAUF NH4 MG/L N-NH4	2.264	I+- 6.794	I 0 I 26.300	I 47
ABLAUF NH4 MG/L N-NH4	2.149	I+- 6.568	I 0 I 26.100	I 47
ZULAUF NO3 MG/L N-NO3	83.672	I+- 16.905	I 12.500 I 108.600	I 45
ABLAUF NO3 MG/L N-NO3	44.265	I+- 26.642	I .500 I 89.300	I 46
ZULAUF NO2 MG/L N-NO2	.672	I+- 1.526	I 0 I 7.200	I 47
ABLAUF NO2 MG/L N-NO2	4.951	I+- 7.613	I 0 I 36.800	I 47
ZULAUF SUM NI MG/L N	86.515	I+- 11.263	I 38.700 I 108.700	I 46
ABLAUF SUM NI MG/L N	51.511	I+- 25.899	I 1.800 I 93.800	I 46
ZULAUF P MG/L P	4.721	I+- 1.109	I 2.600 I 6.300	I 14
ABLAUF P MG/L P	4.057	I+- 1.482	I 1.300 I 6.500	I 14
O2-KONZ.PC. MG/L O2	.389	I+- .285	I 0 I 1.000	I 28
PH, PFAKTOR 1	7.235	I+- .353	I 6.700 I 5.300	I 42
VERWEILZEIT H	64.133	I+- 23.249	I 48.137 I 112.839	I 47
DENITRATAT. MG/(L.H) N	-3.277	I+- 1.628	I -7.854 I -.639	I 45
DENITRITAT. MG/(L.H) N	-2.802	I+- 1.512	I -7.863 I -.373	I 46
DENITRATAT. MG/(M2.H) N	-3.301	I+- 1.640	I -7.911 I -.643	I 46
DENITRITAT. MG/(M2.H) N	-2.822	I+- 1.523	I -7.921 I -.375	I 46
DENITRATAT. MG/(KG.H) N	-4.845	I+- 2.405	I -11.056 I -.946	I 46
DENITRITAT. MG/(KG.H) N	-4.123	I+- 2.157	I -11.069 I -.552	I 46
COD-BEWEGUNG MG/(L.H) <O>	-.106	I+- .577	I -1.900 I .981	I 35

TAFEL 4 : ERGEBNISSE, PVC-GRANULAT ALS WASSERSTOFFDO NATOR  
 ZEITRAUM VON 356.7 BIS 565.6 D

	MITTELWERT	STANDABW.	MIN. MAX.	ZAHL DER WERTE
TEMPERATUR O C	25.023	.151	25.000 26.000	44
ZULAUF COD MG/L <O>	0	0	0	0
ABLAUF COD MG/L <O>	0	0	0	0
ZULAUF TOC MG/L <C>	4.990	.622	4.100 6.000	30
ABLAUF TOC MG/L <C>	5.313	.953	3.900 9.400	30
ZULAUF NH4 MG/L N-NH4	0	0	0	44
ABLAUF NH4 MG/L N-NH4	.025	.166	0 1.100	44
ZULAUF NO3 MG/L N-NO3	98.853	13.881	44.000 124.500	43
ABLAUF NO3 MG/L N-NO3	7.516	8.379	.500 39.200	43
ZULAUF NO2 MG/L N-NO2	.130	.292	0 1.100	44
ABLAUF NO2 MG/L N-NO2	1.593	2.530	0 9.300	44
ZULAUF SUM NI MG/L N	98.977	13.961	44.000 124.500	43
ABLAUF SUM NI MG/L N	9.056	10.402	.700 48.500	43
ZULAUF P MG/L P	3.780	1.744	2.400 6.500	25
ABLAUF P MG/L P	3.232	1.837	1.500 6.500	25
02-KONZ.RC. MG/L O2	.156	.347	0 2.000	44
P1 REAKTIV I	7.530	.150	7.400 8.300	44
VERWEILZEIT H	51.128	7.168	12.414 63.925	44
DENITRATAT. MG/(L.H) N	-10.097	1.400	-14.526 -6.808	43
DENITRITAT. MG/(L.H) N	-9.938	1.440	-14.481 -6.788	43
DENITRATAT. MG/(M2.H) N	-10.171	1.410	-14.633 -6.858	43
DENITRITAT. MG/(M2.H) N	-10.011	1.450	-14.587 -6.838	43
DENITRATAT. MG/(KG.H) N	-13.933	1.861	-19.218 -9.368	43
DENITRITAT. MG/(KG.H) N	-13.717	1.938	-19.159 -9.340	43
COD-BEWEGUNG MG/(L.H) <O>	0	0	0	0

**ANHANG**

**/14/**

**Müller, W.R., Sperandio, A., Erne, M.:**

**Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien in der  
weitergehenden Abwasserreinigung,  
Landwirtschaftliche Forschung 38, Stuttgart, 1985**

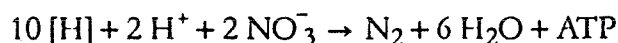
# Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien in der weitergehenden Abwasserreinigung

(Aus dem Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart)

Von W.-R. MÜLLER, A. SPERANDIO und M. ERNE\*)

## Einleitung

Nach dem heutigen Stand der Abwasserreinigungstechnik läßt sich die Nitrat- und Nitritelimination mit Hilfe der mikrobiellen Denitrifikation in speziellen großtechnischen Verfahreneinheiten weitgehend durchführen. Im Zuge der Denitrifikation werden organische Verbindungen (Wasserstoffdonatoren) durch aerobe Bakterien und Pilze mit Nitrat (und Nitrit) als alternative Wasserstoffakzeptoren (anaerobe Atmung) mineralisiert unter Bildung von  $N_2O$  und  $N_2$ . Bei einer vollständigen Denitrifikation verläuft die Reaktion wie folgt:



In der großtechnischen Anwendung kommt bislang nahezu ausschließlich das Belevungsverfahren (Feststoffgehalte 3 bis 4 g/l) zum Einsatz.

Dabei sind im wesentlichen zwei Prozeßführungen gängig. Gemäß der Konzeption von WUHRMANN (1964) wird der aeroben Belevung mit Nitrifikation eine anoxische Belevungsstufe mit Nitratatmung nachgeschaltet, in der unter Nutzung der Reservestoffe im Belebtschlamm die Denitrifikation abläuft (Abb. 1).

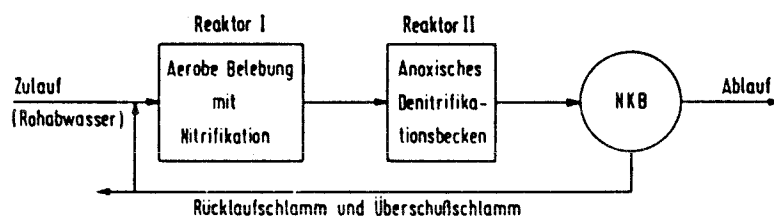


Abb. 1

*Nitrifikation-Denitrifikation unter Nutzung interner Wasserstoffdonatoren (Belevungsverfahren)*  
*Nitrification-Denitrification using internal H-donor sources (Activated sludge system)*

Eine Alternative hierzu ist die vorgeschaltete Denitrifikation mit interner Kreislaufführung nach LUDZACK und ETTINGER (1962), bei der der Belebtschlamm nach der aeroben Stufe mit Nitrifikation zurückgeführt wird in ein vorgeschaltetes Denitrifikationsbecken. Die Denitrifikation kann dort erfolgen unter Nutzung von Rohabwasser als externer C- und H-Donatorenquelle (Abb. 2). Durch die Prozeßführung bedingt, kann jedoch mit diesem Verfahren keine vollständige Denitrifikation erreicht werden.

Die neueste Entwicklung in der weitergehenden Abwasserreinigungstechnik zielt auf den Einsatz von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren, in denen durch sessilen Bewuchs von Mikroorganismen eine überaus hohe Biomassenkonzentration zu erreichen ist. Wenngleich der Stofftransport in die Schleimschichten und darin die Stofflimitierung eine große Rolle spielen, so ist doch die hohe Biomassenkonzentration ausschlaggebend für das Lei-

\*) Dipl.-Ing. W. R. MÜLLER, A. SPERANDIO und M. ERNE, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Bandtäle 1, D-7000 Stuttgart 80



stungsvermögen dieser Reaktoren. Ein Vergleich der volumenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten bei vor- und nachgeschalteter Denitrifikationsstufe im Belebungsverfahren sowie in Festbett- und Wirbelschichtreaktoren durch heterotrophe Mikroorganismen ist in Tabelle 1 gegeben.

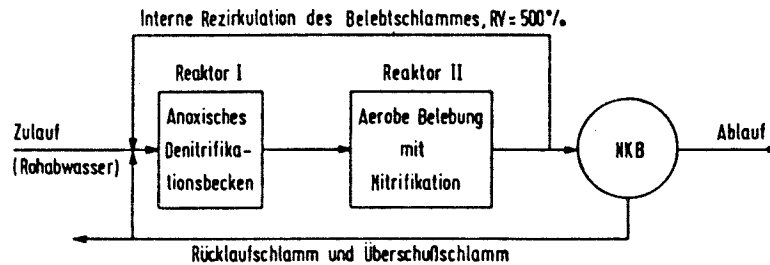


Abb. 2

*Nitrifikation-Denitrifikation mit Rohabwasser als Wasserstoffdonator (Belebungsverfahren)*  
*Nitrification-Denitrification with raw waste water as H-donor source (Activated sludge system)*

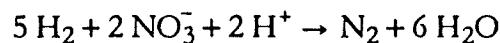
Tab. 1

*Vergleich von Verfahren zur Denitrifikation in der Abwassertechnik*  
*Comparison of different denitrification processes in the waste water treatment*

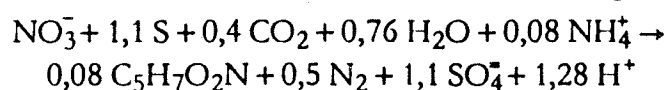
Verfahren	Denitrifikationsgeschw. bez. auf Reaktorvolumen in mg/(l · h) N-NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>
nachgeschaltete Denitrifikationsstufe BV §	-3,0 bis -6,0
vorgeschaltete Denitrifikationsstufe BV §	-6,0 bis -12,0
nachgeschaltete Denitrifikationsstufe + Methanol BV §	-6,0 bis -28,0
Aufstromfilter §§ spez. Oberfl. ca. 1500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> + Methanol	-145,0
Wirbelschichtreaktor ζ spez. Oberfl. ca. 3300 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> Rohwasserzugabe	-194,0
Wirbelschichtreaktor ζζ spez. Oberfl. ca. 1620 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> + Methanol	-219,0

BV: Belebungsverfahren, Temperaturen: § 15,0°C, §§ 12,0°C, ζ 16,4°C, ζζ 20,0°C.

Die Denitrifikation läßt sich auch mit anorganischen Wasserstoffdonatoren (H<sub>2</sub>-Gas, S) durchführen. BRINGMANN und KÜHN (1963) konnten zeigen, daß in einem mit Wasserstoff begasten und nitrathaltigem Grundwasser durchströmten Festbett die Denitrifikation durch sessile Mikroorganismen wie *Paracoccus denitrificans* gemäß folgender Reaktionsgleichung erfolgt:



Auch Schwefel in Granulatform kann in einem Festbett als Träger mikrobiellen Bewuchses und Elektronendonator für *Thiobacillus denitrificans* dienen (BISOGNI et al., 1978). Die Reduktion des Nitrates kann dabei summarisch wie folgt beschrieben werden:



Die Entfernung von Nitrit und Nitrat aus dem Abwasser wird aus Kostengründen auch in Zukunft vorrangig mit biologischem Verfahren durchgeführt werden.

Dabei wird voraussichtlich nur die heterotrophe Denitrifikation von Bedeutung sein. Die verfahrenstechnische Nutzung der Denitrifikation unter Einsatz anorganischer Wasserstoffdonatoren wird entweder aus finanziellen und sicherheitstechnischen Gründen oder wegen unerwünschter Wasserinhaltsstoffe (wie  $\text{SO}_4^{2-}$ ) auf Sonderfälle beschränkt bleiben.

Die Denitrifikation durch heterotrophe Mikroorganismen kann nur in Verbindung mit geeigneten organischen Wasserstoffdonatoren erfolgen. Dies führt zu der besonderen Problematik dieser Denitrifikationsverfahren. Durch interne Rückführung von nitrathaltigem Wasser aus der aeroben nitrifizierenden Stufe in eine vorgeschaltete, mit Rohabwasser beschickte Denitrifikationseinheit wird die C- und H-Versorgung für die Denitrifikation gesichert. Mit dieser Prozeßführung ist jedoch – bedingt durch die interne Rezirkulation – im praktischen Betrieb nur ein Wirkungsgrad bis 80 % erreichbar.

Wird die Denitrifikation nachgeschaltet, so läßt sich zwar nahezu jeder gewünschte Wirkungsgrad erzielen, doch kann ohne Zugabe externer Wasserstoffdonatoren hierfür nur das Belebungsverfahren mit seiner relativ gering konzentrierten Biomasse genutzt werden.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, weist dieses Verfahren die kleinsten Geschwindigkeitsbereiche auf.

Zwar ließe sich die Denitrifikationsleistung steigern durch Zugabe externer Wasserstoffdonatoren (Methanol oder auch Rohabwasser, es könnte auch ein Festbett- oder Wirbelschichtreaktor eingesetzt werden), doch damit wäre, selbst bei Verwendung moderner Steuer- und Regeltechnik, die Sicherung der Ablaufqualität nicht mit vertretbarem Aufwand zu erzielen. Mit Abwasser betriebene Systeme sind niemals so stabil, daß sich bei Zugabe externer C- und H-Donatoren Konzentrationsdurchbrüche vermeiden ließen.

Die Untersuchungen, die im Sonderforschungsbereich 82 „weitergehende Behandlung biologisch gereinigter Abwässer“ an der Universität Stuttgart durchgeführt wurden, beruhen auf Überlegungen, daß es möglich sein müßte, ähnlich wie Schwefelgranulat für die autotrophen Mikroorganismen, auch für die heterotrophen Denitrifikanten ein Substrat zu finden, das sowohl Wasserstoffdonator als auch Träger für einen sessilen Besuchs ist. Bei Erfüllung dieser Voraussetzung könnten die Vorteile der Festbett- und Wirbelschichtreaktoren (= Vergrößerung der reaktiven Biomasse) genutzt und deren Nachteile (= Einsatz externer Wasserstoffdonatoren, erforderliche komplexe Steuer- und Meßtechnik, Qualitätsminderung des Ablaufs) durch nur nach Bedarf in Anspruch genommene organische Stoffe umgangen werden.

## Material und Methoden

Die Untersuchungen zur Denitrifikation mit biologisch abbaubaren und dabei als H-Donatoren nutzbaren Trägermaterialien wurden mit einer Laboranlage durchgeführt, die schematisch in Abbildung 3 wiedergegeben ist. Als Träger wurden gehäckseltes Stroh, hydrolisiertes Birkenholz (Fa. Xyrofin, CH-6340 Baar) und PVC-Weichgranulat (Weichmacher Dioctylphthalat, Zusatz von epoxidiertem Sojabohnenöl; Fa. Rehau Plastiks AG, D-8673 Rehau) eingesetzt.

Das Birkenholz wird von der Firma zur Gewinnung von Xylit verwendet. Die Holzschnitzel werden einer Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure (1,3 %) im Autoklaven unterzogen. Bei dem von uns untersuchten Holz handelt es sich um ein industrielles Abfallprodukt.

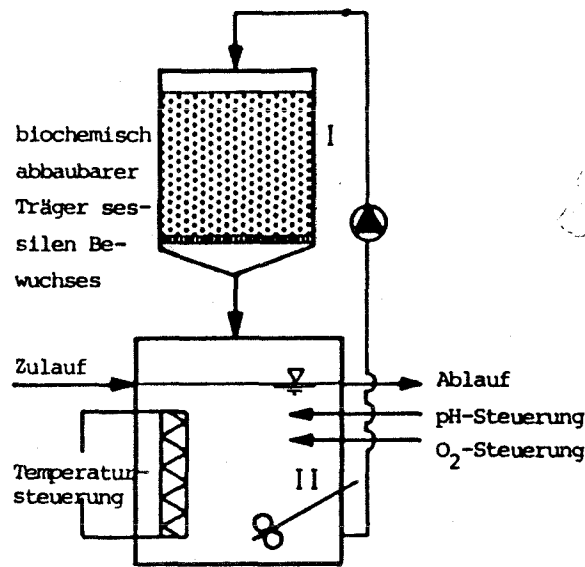


Abb. 3

*Schema der Versuchsanlage für die Denitrifikation mit biologisch abbaubarem Trägermaterial*  
*Scheme of the laboratory pilot plant with biologically degradable carrier material for denitrification*

Die Gewichte und Schüttelvolumina der in das Gefäß I mit einem Leervolumen von 2,5 l eingebrachten Materialien zu Versuchsbeginn betragen:

Stroh	53,7 g	Anfangschüttvolumen	1,54 l
Birkenholz	358,9 g	Anfangschüttvolumen	1,60 l
PVC-Weichgranulat	944,8 g	Anfangschüttvolumen	1,47 l

spezifische Oberfläche rd. 1,44 m<sup>2</sup>/l bezogen auf das Schüttvolumen bei einer Körnung von 3 bis 4 mm.

Die Wasservolumina in Gefäß I und II zusammen betrug rd. 7 l.

An Hand des Zulaufvolumenstroms und dem gesamten Wasservolumens ergaben sich bei den Untersuchungen der verschiedenen Materialien folgende mittlere Verweilzeiten:

Stroh: 65 h; Birkenholz: 89 h; PVC-Granulat: 58 h.

Die Versuchsanlage wurde mit einem mechanisch-biologisch gereinigten Abwasser aus dem Ablauf der Kläranlage Büsnau beschickt. Die Entfernung der noch darin enthaltenen ungelösten Stoffe erfolgte durch Filtration mit Hilfe von Faltenfiltern.

Die Temperatur wurde auf 25 °C eingestellt. Die pH-Werte lagen in folgendem Bereich:

Stroh:	6,8 bis 7,6
Birkenholz:	6,8 bis 7,3
PVC-Weichgranulat:	7,0 bis 7,7

Die Denitrifikationsgeschwindigkeiten wurden an Hand der N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> Zu- und Ablaufwerte und des Volumenstroms für stationären Zustand bestimmt. Unter Vorgabe der vereinfachten Reaktionsfolge für die Denitrifikation NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub> ergeben sich folgende Ausdrücke:

Denitritation:

$$v_{3v} = -\frac{Q}{V_s} \cdot (c_{3z} - c_{3a})$$

Denitritation:

$$v_{2v} = -\frac{Q}{V_s} (c_{2z} - c_{2a}) + v_{3v}$$

Dabei sind:

$v_{3v}, v_{2v}$	Reaktionsgeschwindigkeiten in $\text{mg}/(\text{l} \cdot \text{h})$ $\text{N-NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ bezogen auf das Schüttvolumen des Trägers
$Q$	Durchsatz in $\text{l}/\text{h}$
$V_s$	Schüttvolumen des Trägers in $\text{l}$
$c_{3z}, c_{3a}$	Zu-, Ablaufkonzentration in $\text{mg}/\text{l}$ $\text{N-NO}_3^-$
$c_{2z}, c_{2a}$	Zu-, Ablaufkonzentration in $\text{mg}/\text{l}$ $\text{N-NO}_2^-$

Bei Kenntnis der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials können die oberflächenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten berechnet werden.

Die Berechnung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten beruht hier auf einem Ansatz 0. Ordnung, d.h. der Einfluß der Nitrat-, Nitritkonzentrationen sind nicht berücksichtigt. Wie aus der Herleitung ersichtlich wird, lassen wir vereinfachend die Inkorporation der Stickstoffbindungen durch mikrobielles Wachstum sowie die Stickstoffbewegung durch Nitrifikation und Ammonifikation außer acht.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß Stroh und Holz grundsätzlich sowohl Träger als auch C- und H-Quelle für die Denitrifikation sein können, siehe Tabelle 2. Allerdings sind die auf das Reaktorvolumen bezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu einer nachgeschalteten Denitrifikationsstufe beim Belebungsverfahren geringer.

Gegen den Einsatz dieser Materialien spricht die durch die Summenparameter COD (= Chemical Oxygen Demand) und TOC (= Total Organic Carbon) gekennzeichnete Verschlechterung der Qualität des Ablaufes. Durch die mikrobielle Aktivität und den ständigen Kontakt werden zudem aus diesen Substraten zu leicht Stoffe freigesetzt, die unter den gegebenen Bedingungen nicht mikrobiell verwertbar sind und deshalb im Ablauf als COD bzw. TOC gemessen werden.

Tab. 2  
*Denitrifikationsgeschwindigkeiten mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien*  
*Denitrification velocities with different biologically degradable materials*

	Denitrifikationsgeschw. bez. auf Reaktorvolumen in $\text{mg}/(\text{l} \cdot \text{h})$ $\text{N-NO}_3^-$ , $\text{N-NO}_2^-$	TOC		COD	
		in $\text{mg}/\text{l C}$		in $\text{mg}/\text{l} < \text{O} >$	
		Zul.	Abl.	Zul.	Abl.
Stroh*)	- 1,5	9,7	17,9	14,7	17,3
hydrolisiertes Birkenholz*)	- 1,5	8,7	22,7	17,6	37,5
PVC-Weichgranulat (3-4 mm)*)	- 3,0	6,0	5,6	16,8	15,7
	-10,0	5,0	5,3	—	—
nachgeschaltete Denitrifikationsstufe BV §	- 4,7	15,1	14,2	40,7	38,9

Temperaturen: \*) 25,0°C, § 16,4°C.

COD-Bestimmung: R. WAGNER, Bestimmung der chemischen Oxidierbarkeit nach der Dichromat-Methode (COD, chemical oxygen demand) mit Hilfe des kontinuierlichen Digestors, Europäisches Technicon Symposium „Automation in der analytischen Chemie“, Paris 2. 11. bis 4. 11. 1966

TOC-Bestimmung: TOC-(Total Organic Carbon) UNOR Fa. Maihak nach Dr. AXR, Infrarot Gasanalysator nach Dr. LUFT.

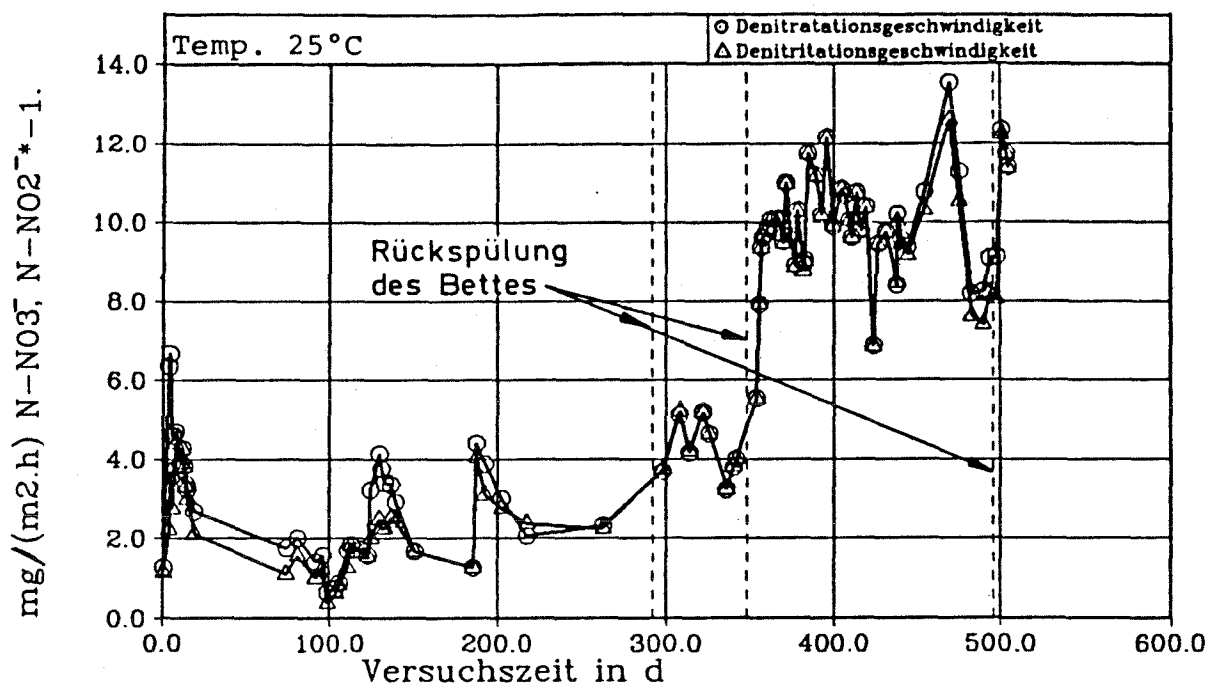


Abb. 4

Oberflächenbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeiten mit PVC-Granulat  
Denitrification velocities referred to the surface of PVC-granules

Bei der Verwendung von PVC-Weichgranulat konnte dagegen eine überraschend hohe Denitrifikationsgeschwindigkeit beobachtet werden (PVC mit dem Weichmacher Dioctylphthalat und einem Zusatz von epoxidiertem Sojabohnenöl) (Abb. 4).

Bezogen auf das Reaktorvolumen erreichte das Festbett ähnliche Denitrifikationsgeschwindigkeiten wie das Belebungsverfahren (Tab. 2). Die Analysenwerte für die Summenparameter TOC und COD deuten überdies darauf hin, daß sich der Ablauf nicht verschlechterte. Nur in der Periode nach der ersten Rückspülung des Festbettes war eine sehr geringe Zunahme des TOC-Wertes im Ablauf der Anlage zu verzeichnen.

Bei Vorgabe der in den Versuchen ermittelten oberflächenbezogenen Geschwindigkeiten von  $-10,0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \text{ N-NO}_3, \text{ N-NO}_2$  (Versuchszeit 365 bis 505 d, s. Abb. 4) und einer spezifischen Oberfläche des PVC-Trägers von ca.  $3600 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Korngröße 1 mm) sind mit einem Festbett rechnerisch Denitrifikationsgeschwindigkeiten je Volumeneinheit von  $-36 \text{ mg}/(\text{l} \cdot \text{h}) \text{ N-NO}_3, \text{ N-NO}_2$  zu erwarten. Damit würde ein Leistungsbereich erreicht, der über dem des Belebungsverfahrens mit Methanolzugabe liegt, jedoch nicht die Nachteile einer externen Wasserstoffdonatorenzugabe aufweist.

Über die Besiedlung der Trägersubstrate sowie über die Entwicklung der denitrifizierenden Flora (einschließlich der häufigsten Vertreter) wird an anderer Stelle in diesem Heft berichtet (SCHMIDER und OTTOW, 1985).

Wir sind uns darüber im klaren, daß das beispielhaft eingesetzte PVC-Granulat nicht allen Anforderungen entspricht, die im Hinblick auf eine mögliche Freisetzung unerwünschter Wasserinhaltsstoffe und der Qualitätssicherung des Ablaufes zu stellen sind. Doch sehen wir hier den Beginn einer neuen Entwicklung, welche die Suche und Herstellung neuer Träger, insbesondere des Kunststoffes nach Maß mit einbeziehen sollte.

Unter Umständen kann mit neuen Trägermaterialien, die allen Anforderungen auch aus lebensmittelhygienischer Sicht entsprechen, bei der Weiterentwicklung des Verfahrens, hin

zu einem rückspülbaren Denitrifikationsbett, ein Beitrag geleistet werden zu dem drängenden Problem der Nitratelimination in der Trinkwasseraufbereitung.

### Zusammenfassung

Es wird ein neues Verfahren zur Denitrifikation vorgestellt, bei dem mikrobiologisch abbaubares Trägermaterial gleichzeitig als Aufwuchsfläche und als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle für die Mikroorganismen dient.

Durch die Prozeßführung bedingt ist bei der nachgeschalteten Denitrifikation eine zusätzliche C- und H-Quelle erforderlich, die in diesem Fall in die Trägermatrix inkorporiert ist und nur durch mikrobielle Tätigkeit aktiviert wird.

Als Trägermaterialien wurden vorbehandeltes Stroh und Holz sowie PVC-Weichgranulat eingesetzt. Mit dem PVC-Material konnten die höchsten Denitrifikationsraten erzielt werden. Die Freisetzung der organischen Stoffe lief beim PVC so kontrolliert ab, daß kein Durchbruch in Form einer wesentlichen Erhöhung des TOC-Wertes im Ablauf zu beobachten war.

### Danksagung

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des SFB 82 „weitergehende Behandlung biologisch gereinigter Abwässer“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, unterstützt.

### Summary

MÜLLER, W. R., SPERANDIO, A. und ERNE, M.: *Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien in der weitergehenden Abwasserreinigung (Denitrification with mineralizable substrates as carriers in advanced waste-water purification)*.

Landwirtsch. Forsch. 38, 1985

In the advanced waste water purification the elimination of nitrate by efficient and low costs techniques need to be developed.

In the process designed here different substrates were tested that could act simultaneously as attachment site (carrier to increase the reactive surface) as well as hydrogen donator for denitrifying bacteria. Activated sludges, straw, hydrolyzed birch-tree wood and PVC-(plasticized)-granules were examined as carrier and energy sources in two different procedures. With plasticized PVC-granules the highest denitrification rates were recorded. The release of organic compounds from the granules into the effluent was controlled by the microflora itself. Total organic matter content of the effluent was not significantly increased, which makes the technique developed quite promising.

### Literatur

BISOONI, J. J., BATCHELOR, B. and DRISCOLL, C. T.: Autotrophic denitrification using sulfur electron donors. EPA-Report 600, 78-113, Cincinnati, 1979

BRINGMANN, G. und KÜHN, R.: Gesteuerte Nitrateliminierung aus Oberflächenwasser durch Wasserstoffoxydanten. *Gesundh.-Ing.* 84, 213-215, 1963

LUDZACK, F. J. and ETTINGER, M. B.: Controlling Operation to minimize activated sludge effluent nitrogen. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.* 34, 920-931, 1962

SCHMIDER, F. und OTTOW, J. C. G.: Bewuchs von Mikroorganismen und Denitrifikanten auf Kunststoffgranulaten in Versuchsreaktoren zur Optimierung der Denitrifikation. *Landwirtsch. Forsch.*, (im Druck), 1985

WUHRMANN, K.: Stickstoff- und Phosphorelimination: Ergebnisse von Versuchen im technischen Maßstab. *Schweiz. Z. Hydrol.* 26, 520-558, 1964

**SFB 82**

**ANHANG**

**/15/**

**Müller, W.R., Quadt, K.S., Sperandio, A., Twardon, F.:**

**The use of plastic granules for denitrification in the  
biological water treatment,  
Site '85, Nitrates dans les Eaux, Paris, Octobre 1985**

THE USE OF PLASTIC GRANULES FOR DENITRIFICATION IN  
THE BIOLOGICAL WATER TREATMENT

W.-R. MÜLLER<sup>1)</sup> - K.S. QUADT<sup>1)</sup> - A. SPERANDIO<sup>1)</sup> - F. TWARDON<sup>2)</sup>

- 1) Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Bandtäle 1,  
D-7000 Stuttgart 80
- 2) Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde der  
Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 32,  
D-7000 Stuttgart 80

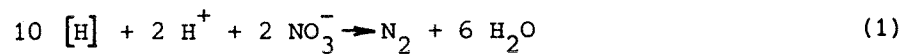
Résumé

The possibility of the use of thermoplastic granules - soft PVC and PE + Starch - for denitrification in water treatment is demonstrated in a lab-scale pilot fixed bed reactor. The granules assume the task of offering a surface for bio-film formation and at the same time delivering Electron- and C-donors for growth and denitrification. The range of further applications of "tailor-made" plastic materials in water treatment is shortly discussed.



## 1. Introduction

In the waste water treatment today biological processes are used for the elimination of nitrate and nitrite. Thus the protection of the receiving water is at least partially possible with respect to its use as a source of drinking water. The actual state of the art of processes for the elimination of nitrate and nitrite allows the prediction that the biological denitrification will remain the most important treatment process. For the growth of bacteria and the denitrification by heterotrophic microorganisms a source for growth and energy (C- and H-donator) /9/ is necessary:



It will be provided in form of raw waste water or by the addition of special hydrogen donors, as for example methanol. Contrary to the waste water treatment, for drinking water the availability of a C- and H-source may lead to serious problems. In the raw water to be treated no easily degradable organic substrate is present and the external addition of H-donors in form of ethanol entails problems for process control /7/.

In the Sonderforschungsbereich 82 with the central subject "Advanced treatment of waste water for improvement of its quality" at the University of Stuttgart we made experiments based on the idea using a material not only to serve as a surface for biofilm formation but also as a source for organic substrate in order to allow the growth and denitrification. These requirements could be fulfilled by polymere granules because they offer surface area as well as the substrate in form of additives as for example plasticizers. It was this combination of high mechanical stability and biological degradability of incorporated additives which were required for our purposes.

If it is possible to concentrate the substrate in the carrier for microorganisms and thus to enhance the biofilm formation on the surface, the waterphase can be kept free of organic material and in this way considerable advantages for the water treatment may be achieved.

## 2. The microbial colonization on plastic granules

The plastic granules used for denitrification must perform the functions of:

- biofilm carrier for the microorganisms
- and
- delivering the substrate for the growth and energy supply of the microorganisms

These functions can be accomplished with using plastics.

Experiments have shown that PE and PVC were not destructed by using them for denitrification. Starch for PE and Di-2-ethylhexylphthalat for PVC are used as additives. These additives are basically able to contaminate the water again.

This is the reason why the mass transfer of the plastic-additive-systems has been examined.

## 2.1 Determination of the desorption of additives out of the plastics and the consequences

In order to obtain an impression of the order of magnitude of the mass transport we carried out different experiments. The results will shortly be discussed here, without deepening all the aspects of interest, these being reserved to a further publication.

A resumé of these experiments leads to the following conclusions:  
After an initial phase the denitrification velocity strongly depends on the desorption rate of the plasticizer respectively the starch. However denitrification velocities calculated according to the desorption experiments - without any microbial activity - are somewhat lower than the observed velocities we are reporting in this article.

The release of the plasticiser out of the PVC used in our experiments is neglectable and thus the secondary pollution plays a minor role, as the reported experiment has shown, see chapt. 3.2. This is due to the low desorption coefficient with a value of about  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s at 20° C.

A quite different picture was obtained with PE + Starch. The desorption coefficient being considerably higher with  $8 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s at 20° C. In the initial microbial growth phase we had to observe a high increase of the TOC-effluent concentration, which diminished with time, until the equilibrium between microbial activity and growth was probably installed.

The numerical calculations of the desorption coefficients have been carried out according to the equations given by Crank/3/ and Danes et al. /4/. These evaluations have yet to be refined. Experimental results of the desorption of starch out of PE are given in Fig. 1.

Based on these observations we can divide the denitrification occurring in two phases when starting an experiment, see Fig. 2:

- a) Denitrification controlled by the growth phase of the biomass.
- b) Denitrification controlled by the desorption rate

A further influence is given by the temperature which not only strongly influences microbial activity but also the desorption velocity.

The examination of the structure of the granules of PVC and PE itself did, as expected, not show a microbial deterioration.

## 2.2 The whole system

When using heterotrophic microorganisms for denitrification purposes the main problem is the regulation of the electron-donor addition. This problem diminishes considerably when using plastics with incorporated organics in form of plasticisers. But however one problem remains which is the desorption flow. Based on experiments it can be assumed that a boundary layer on the fluid side is being built up reducing the desorption velocity. With a biofilm attached on the surfa-

ce the additives are consumed without delay directly from the solid surface. Fig. 2 gives the theoretical denitrification velocity development with time, when Nitrate is not a limiting factor. Due to the high desorption flow at the beginning there will be an excess of substrate until the growth of microorganisms has reached a level such that substrate consumption for denitrification and desorptive flow is in equilibrium. After this maximum level the denitrification velocity decreases as a consequence of the reduced desorption flow.

### 3. Use of biochemically degradable plastics as a carrier and Electron-donor-source for the denitrification

#### 3.1 Experimental

The denitrification experiments with biologically degradable material have been performed in a laboratory-scale pilot plant which is schematically shown in Fig. 3. The plant has been operated with the effluent of the mechanically-biologically treated effluent of the waste water treatment plant of the University of Stuttgart. The suspended solids yet available have been eliminated by filtration.

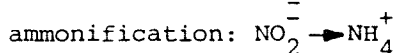
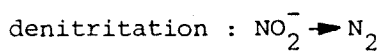
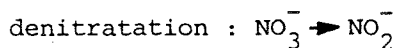
Vessel No. I contained the granules (fixed bed) and has been continuously flown through by recirculation of the biologically treated waste water. Due to the high internal recirculation rate, the system could be considered approximatively as a complete mixed tank system. The temperature in vessel No. II has been maintained with the help of a heating system. The pH-value was regulated in the range of 7,2 and 7,5 by the addition of 0,1 n  $H_2SO_4$  respectively 0,1 n NaOH.

The denitrification can only start - an Electron-donor-source supposed available - when the oxygen concentration reaches a value near zero. As in the influent of the reactor the water contained yet oxygen in a concentration of about 2 mg/l  $O_2$ , with a bubbling of pure nitrogen into the vessel No. II and the help of an oxygen concentration measurement and the corresponding control equipment most of the time the concentration in vessel No. II could be maintained below a value of 0,4 mg/l  $O_2$ .

The operational parameters during the test of those granules are listed in table No. 1.

The denitrification and ammonification velocities have been calculated by a simple mass-balance for a complete mixed reactor system. The possible influences of an incorporation of the anorganic nitrogen compounds due to microbial growth, nitrification, which may occur during aerobic conditions, the mass transport of nitrate and nitrite into the biological film, the reaction in the biological film and the transport of the Electron-donor-source out of the plastic granules into the biofilm have been neglected in this first assessment.

We confine our deliberations with the simplifications mentioned above to the following reaction steps:



The terms for the reaction velocities in this case referred to the granule surface with the reaction order 0 have been calculated with the following equations:

$$\text{denitrataion} : v_{30} = \frac{Q_z}{O_i} (c_{3a} - c_{3z}) \quad (7)$$

$$\text{denitrataion} : v_{20} = \frac{Q_z}{O_i} (c_{2a} - c_{2z}) - v_{10} + v_{30} \quad (8)$$

$$\text{ammonification} : v_{10} = \frac{Q_z}{O_i} (c_{1a} - c_{1z}) \quad (9)$$

$c_{3a}, c_{3z}$  : effluent-, influent concentration in mg/l N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$c_{2a}, c_{2z}$  : effluent-, influent concentration in mg/l N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

$c_{1a}, c_{1z}$  : effluent-, influent concentration in mg/l N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

$O_i$  : the calculated surface on the plastic granules via sieve analysis in m<sup>2</sup>

$v_{30}$  : denitrataion-velocity in mg/(m<sup>2</sup>·h) N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$v_{20}$  : denitrataion-velocity in mg/(m<sup>2</sup>·h) N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

$v_{10}$  : ammonification-velocity in mg/(m<sup>2</sup>·h) N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

### 3.2 The plastic materials used

The requirements to meet for a technical realization of a denitrification in fixed bed with a biologically degradable carrier are multiple: the carrier material should be stable in order to offer a consistant surface area. At the same time the organic substrate must be activated by microbial action without polluting the water due to physical or purely chemical actions. Experiments with the use of cheap natural products as for example straw or wood led to a secondary pollution of the water, determined as TOC (total organic carbon) /12/.

Contrary to natural products the use of plastics may be advantageous because their production can be tailor-made and transmitted to the special requirements.

In order to gain a first insight we used for our experiments commercially available plastic granules as Soft-PVC and PE+starch.

These two plastics are surely not yet optimal for our denitrification system. The soft-PVC of Rehau Ltd is considered as physiologically harmless. It contains 47% D-2ethylhexylphthalat, whose biological degradability is well-known / 8 /, 1-2% of a soybean oil and a stabilizator. With this material good denitrification velocities and a negligible increase of TOC in the effluent of the reactor are obtained.

The second material examined was a product known as "Biostarch" of the British firm Spillers Ltd. It has been put to our disposition by the inventor Dr. Griffin, Director, Ecological Materials Research Institute, Brunel University, Egham, England and is a combination of PE and starch with about 70% which is already the

upper limit of the incorporation and a few % of ethylhexyloleat. With this high starch content it was not astonishing to observe its wash-out. More important however was the good denitrification capacity. Further experiments with lower starch-contents in the plastic granules are on the way.

### 3.3 Results

#### 3.3.1 PVC-granules

The experiments with the PVC-granules can be classified into 3 time-periods. In period No. I the bed has been operated without back-washing. The first days elapsed we could observe a diminution of the nitrate-concentration in the effluent which was accompanied especially in the first period by a high nitrite-concentration. Referred to the granule surface, at the beginning, values of about  $-6 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$   $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  were achieved and decreased after 100 days to values of  $-1 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , see Fig. 4,5,6 and Tables 2 and 3.

A DNA-profile (Desoxyribonuclein-Acid) (for the method see Thomanetz /13,14/ taken in this time (106 d) showed (see Fig. 7 and Table 4) that only the upper layers of the fixed bed carried a dense biofilm expressed in DNA units. An explanation for the high denitrification velocities at the beginning of these experiments could be that the plasticizer left quickly the surface close-layers by diffusion and was available for the microorganism. The extent of the alteration of the surface of the PVC granules with time can be compared in Fig. 8 and 9 /10/.

Microbial screening indicated that the percentage of denitrifiers in the total bacterial colonization was about 21%. It is remarkable that the population of prototroph denitrifiers did not differ considerably of the total of denitrifiers. Alcaligines spp. and Pseudomonas aeruginosa represented the main part of the denitrifiers /10/.

A considerable increase of the denitrification velocities could be observed after two backwashing processes in phase No. I and characterizes phase No. II, see Fig. 5 and Table 3. During 200 days the denitrification velocities achieved an average value of  $v_{30} = -9,9 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$   $\text{N-NO}_3^-$ ,  $v_{20} = -9,7 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$   $\text{N-NO}_2^-$  at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ . A profile of the DNA related to the granule surface (see Fig. 10 and Table 4) during this phase No. II, showed a biofilm layer formation along the total bed depth. A considerable diminution of the denitrification velocities could be observed after a diminution of the temperature back to  $15^\circ\text{C}$ , Period III. The cause is not yet clear. Perhaps a strong temperature dependancy of these special denitrifiers or the temperature effect on the desorption rate of the C- and Electron-donors is prevailing. But also the high oxygen concentration with an average of  $0,6 \text{ mg}/\text{l}$ , see table 1, may be the cause of the lower denitrification rate. A lack of substrate is probably not the cause of this diminution of denitrification velocity, because, according to the stoichiometric relations, indicated in Table 5 and according to the mass balances, given in Table 6, the plasticizer in the granule was only exhausted up to 39,9% after an operation time of 723,6 d at the end of period No. III.

It is decisive for an eventual use in water treatment that the analysis of TOC (total organic carbon) showed a minor change in the effluent quality. During the periods Nr. I and II the TOC-concentration in the effluent was less than in the influent. During the period No. III - with the highest denitrification activity - an average increase of  $0,3 \text{ mg}/\text{l}$  C of the TOC-concentration in the effluent with respect to the influent concentration had to be observed. This however is

to be qualified as a minor deterioration of the effluent quality, see Table 2.

### 3.3.2 PE + starch

The results of period I and II are given in Table 2 and 3 and mainly differ by the temperatures of 25°C and 15°C respectively, see Table 1. During the first days of the experiment, a release of starch out of the granules led to a strong increase of the TOC-values in the effluent and diminished only after about 20 days, see Fig. 11. The denitrification velocities increased up to 60<sup>th</sup> operation day, see Fig. 12, and achieved values 3 times higher than those with the PVC-granules. At the beginning, with high TOC-concentrations in the solution, an ammonification could be observed, which is typical for an excess in substrate.

After the 60<sup>th</sup> day the denitrification velocities continuously decreased from -30 mg/(m<sup>2</sup>·h) N-NO<sub>3</sub>, N-NO<sub>2</sub> to about -8 mg/(m<sup>2</sup>·h) N-NO<sub>3</sub>, N-NO<sub>2</sub> till the 112<sup>th</sup> day. This decrease of the reaction velocity is not yet elucidated because a surplus of substrate is yet available as the increased TOC-concentration in the effluent shows.

The release of considerable amounts of organic material especially at the beginning of the experiment shows that PE with a high starch content is in this composition not as suitable for denitrification as the PVC granules. Modifications of the PE-starch-granules with lower starch content promise more success.

## 4. Technical realization

These preliminary experiments in a lab-scale pilot plant show, that neither the PVC-granules nor the PE-starch-granules correspond to all requirements, necessary for a safe-guard of the effluent quality, especially with respect to a use in drinking-water treatment, with all its precautions to be taken into account with regard to the multiple hygienic aspects.

However, we consider this to be a promising development for denitrification processes in waste water and drinking water treatment which must include the production of "tailor-made plastic-materials". The advantage of this process is, that the substrate is incorporated in a carrier matrix. With the detection of the mechanisms of substrate deliverance out of the granules by diffusion and/or microbiologically induced material-corrosion the answer can be given, whether this system is self-controlling with respect to the denitrification activity. With granules well adapted for denitrification purposes and considering the physical qualities as density, resistance to abrasion and with the corresponding choice of the grain size such a reactor for denitrification can be also used at the same time as mechanical filter unit for the removal of suspended solids. Thus in the advanced waste water treatment at least we could use such a reactor simultaneously for two processes, a mechanical one for the removal of the suspended solid in the effluent and a biological one for denitrification.

A further purification effect with the use of plastic granules is the sorption for organic, biologically non or only hardly biodegradable organic compounds as for example pesticides /11/, anilines /5/ and others. This aspect is of considerable interest with respect to waste water discharge and its remaining organic charge. In addition we see a promising application in the context of ground water pollution by chlorinated organic compounds /15/. With this process, chlorinated organic compounds could be absorbed in the plastic granules and the microbial population could specialize on the biological degradation of those chlorinated organic compounds. Results of microbial research indicate that anoxic denitrification conditions allow

a microbial degradation of those compounds which in some cases is superior to that of aerobic conditions /1,5/.

These experiments have been carried out in the scope of the Sonderforschungsbereich 82, at the University of Stuttgart, supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg.

The contributions of Dr. F. Schmider and Prof. J. F. C. G. Ottow, University of Stuttgart-Hohenheim are gratefully acknowledged.

#### Bibliography:

- /1/ Bouwer, E.J.; McCarty, P.L.: Transformations of Halogenated Organic Compounds under Denitrification Conditions Appl. Environment. Microbiol., 45, 1295-1299 (1983)
- /2/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-Abwasser und Schlamm-Untersuchung. 9. Lieferung, Weinheim: Verl. Chemie 1981
- /3/ Crank, J.: The mathematics of diffusion Clarendon Press 1975
- /4/ Danes, F.; Pilchowski, K.; Wolf, F.: Zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten in Festkörpern aus Sorptionsdaten. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Bd. 225, Heft 1, 6-15
- /5/ Fabig, W.; Ottow, J.C.G.: Denitrification bei Verwertung unterschiedlich persistenter oxidiertes und aromatischer Elektronen-Donatoren. GWF Wass.-Abwass. 117, 274-277 (1976)
- /6/ Janicke, W.: Sorptionswirkung von Kunststoffen auf organische Wasserstoffe. Z.Wasser-Abwasser-Forsch. 17, 7-11 (1984)
- /7/ Roennefahrt, R.: Nitratentfernung aus dem Trinkwasser durch biochemische Verfahren. DVGW-Schriftenreihe "Wasser" Nr. 14, 211-228, 1977
- /8/ Saeger, V.W.; E. Scott Tucker III: Phthalate Esters Undergo ready Biodegradation. Plastics Engineering, 44-49 (1973)
- /9/ Schlegel, H.G.: Allgemeine Mikrobiologie Stuttgart: G. Thieme Verl., 1969
- /10/ Schmider, F.; J.C.G. Ottow: Bewuchs von Mikroorganismen und Denitrifikanten auf Kunststoffgranulaten in Versuchsreaktoren zur Optimierung der Denitrifikation. Landwirtsch. Forsch. 1984, im Druck
- /11/ Scholz, L.; Z. Altmann: Versuche zur Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus dem Trinkwasser mit Verwendung von Kunststoffen und aktiver Kohle in: Gewässer und Pestizide, Stuttgart: G. Fischer Verl., 1971
- /12/ Sonderforschungsbereich 82 Universität Stuttgart, Arbeits- und Ergebnisbericht Stand 30.6.1981
- /13/ Thomanetz, E.: Untersuchungen zur Charakterisierung und quantitativen Erfassung der Biomasse von belebten Schlämmen. Stutt.Ber.Siedl.Wasserwirtsch., Bd. 74, München: R. Oldenbourg Verl., 1982

- /14/ Thomanetz, E.; Sperandio, A.; Bardtke, D.: Quantifizierung der Biomasse oberflächiger Bakterienfilme auf Filtersanden und Reaktorfüllkörpern von Anlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung. gwf Wass.-Abwass. 124, 8-17 (1983)
- /15/ Weil, L.: Leichtflüchtige aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe in Wasser - Vorkommen, Verhalten und Erfassung. Korr. Abw., 31, 488-491 (1984)
- /16/ Wheatly, A.D.; I.L. Williams: Some comparative Studies on the Wetting and Stability of Biological Filter Media. Wat.Pollut.Control, 80, 433-446 (1981)



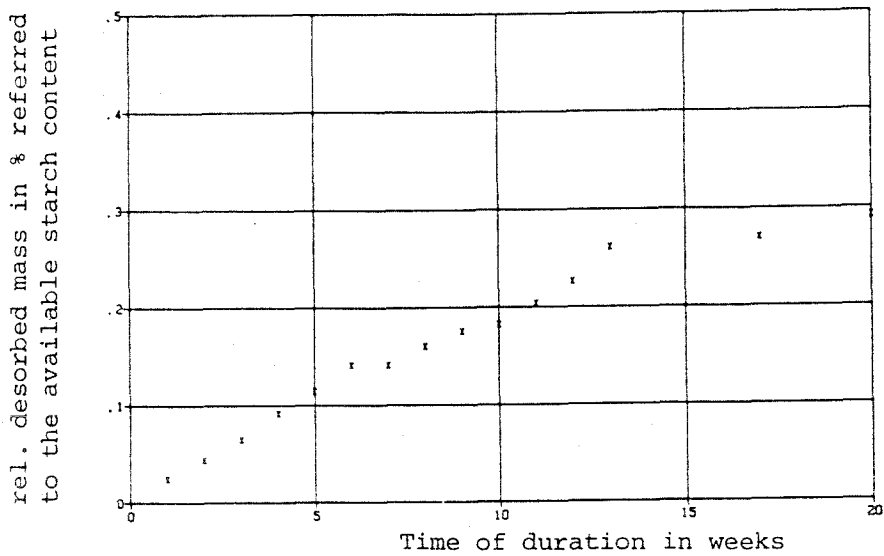


Fig. 1: Desorption of starch (PE + starch granules) as a function of time with 21°C temperature

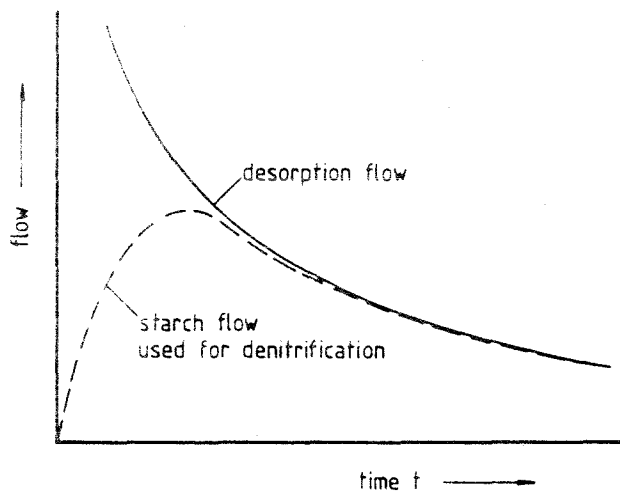


Fig. 2: Hypothetical desorption flow and resulting denitrification in an experiment with 21°C temperature

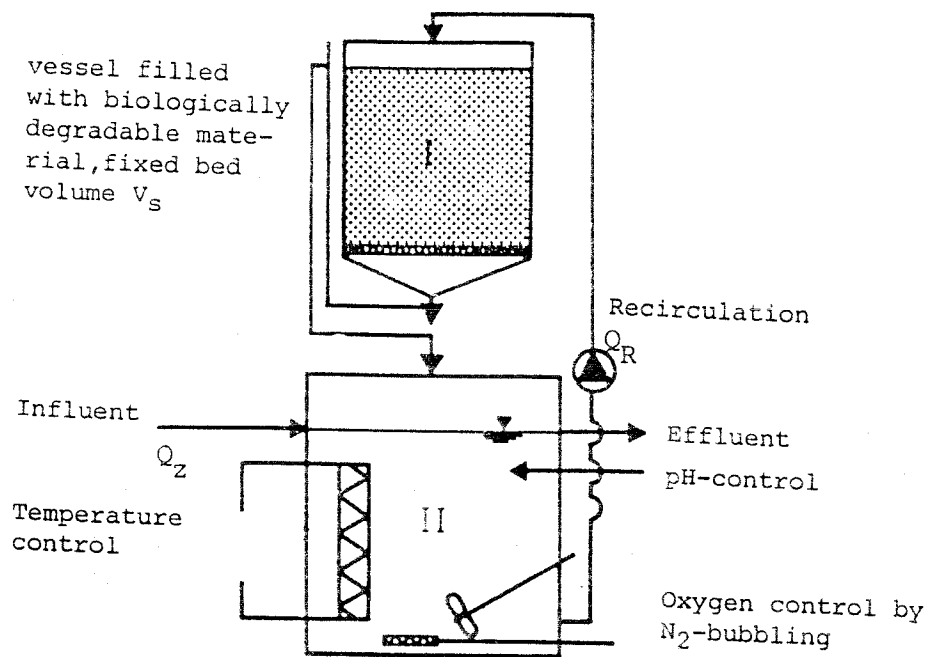


Fig. 3 Scheme of the laboratory-pilot plant for denitrification with a fixed bed consisting of biologically degradable material

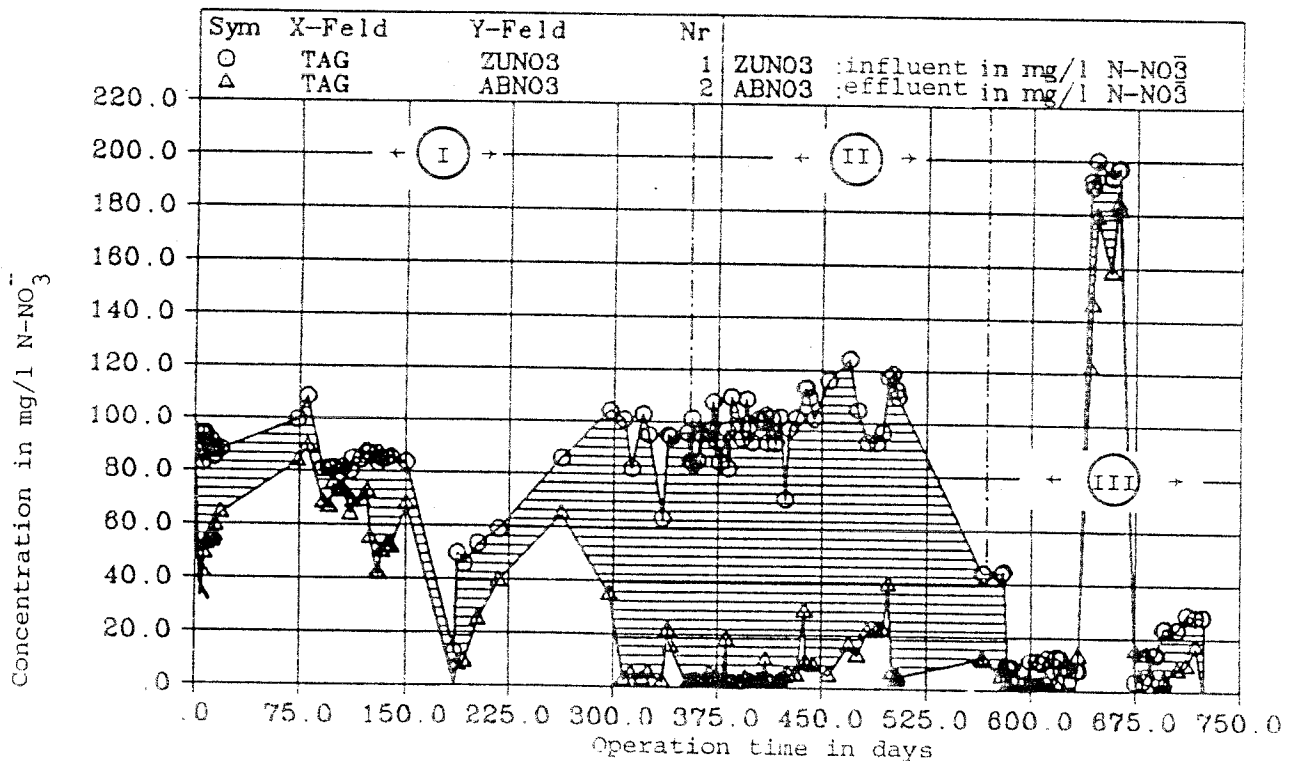


Fig. 4 N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Influent- and effluent concentrations as a function of operating time. PVC-granules

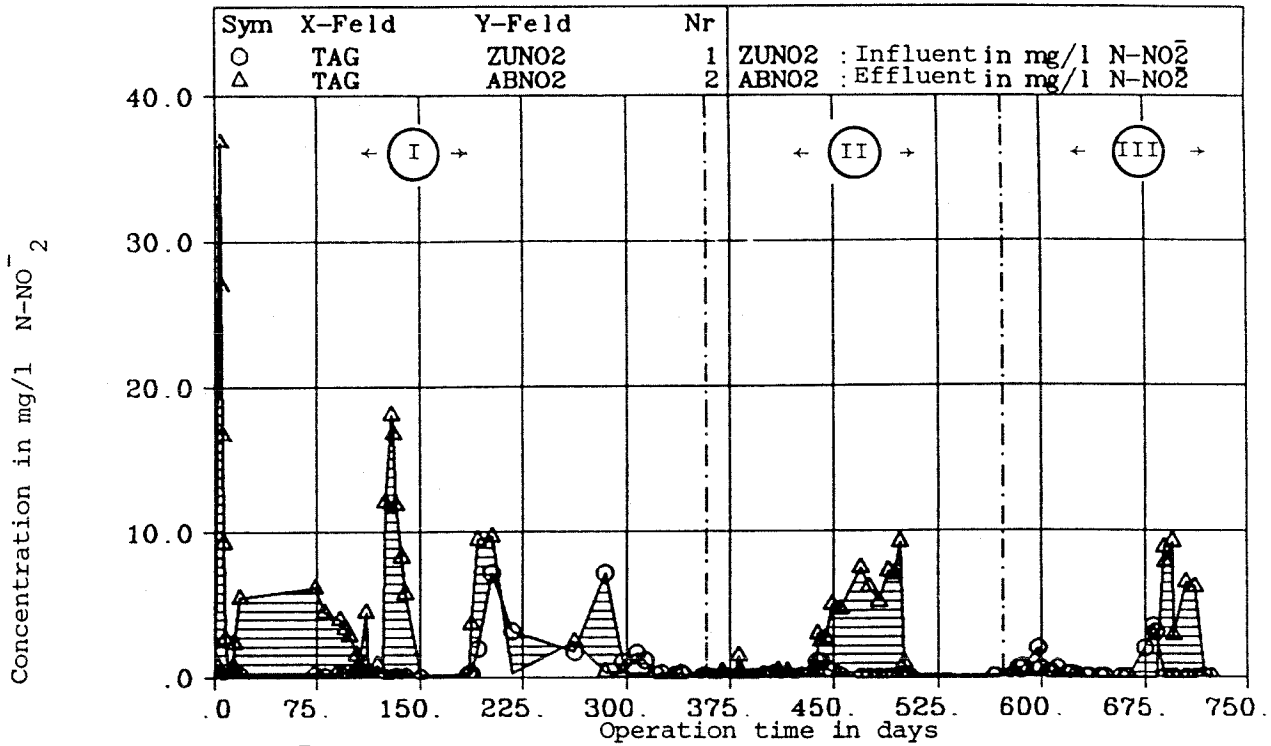


Fig. 5 N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> Influent- and Effluent concentrations as a function of operating time, PVC-granules

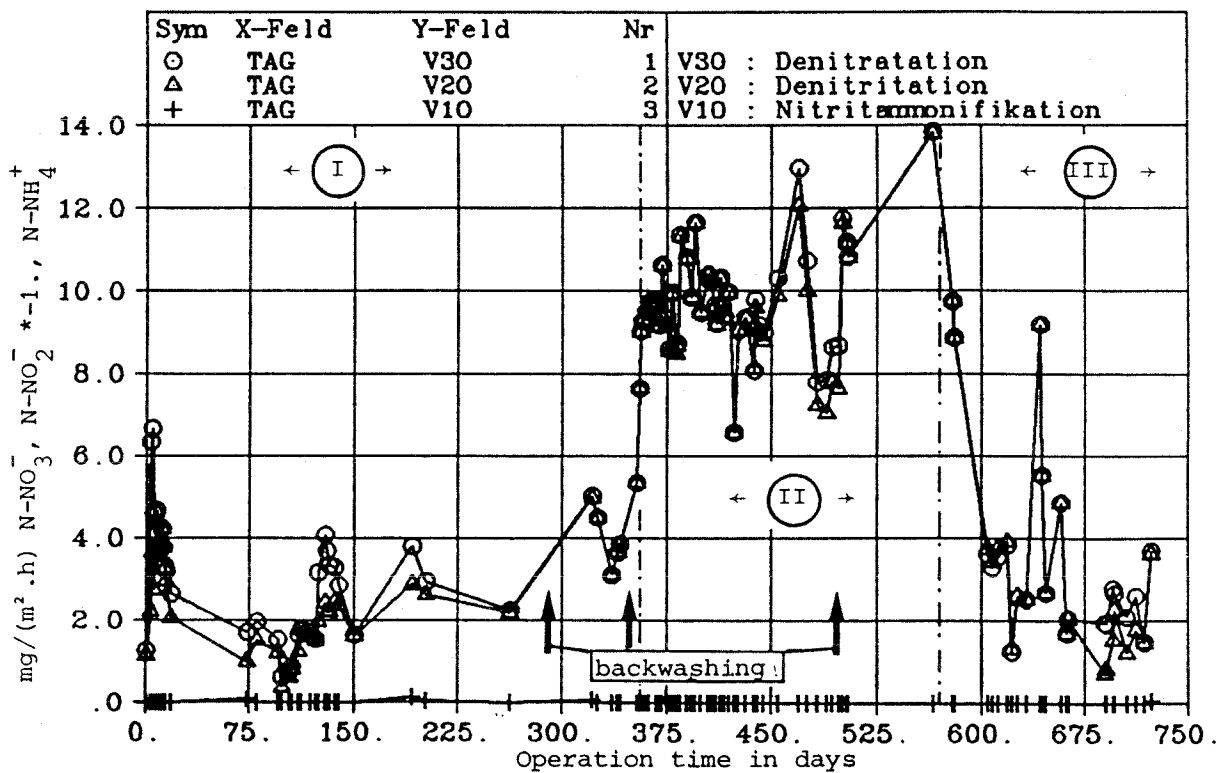


Fig. 6 Denitrification velocities referred to the surface as a function of operating time, PVC-granules

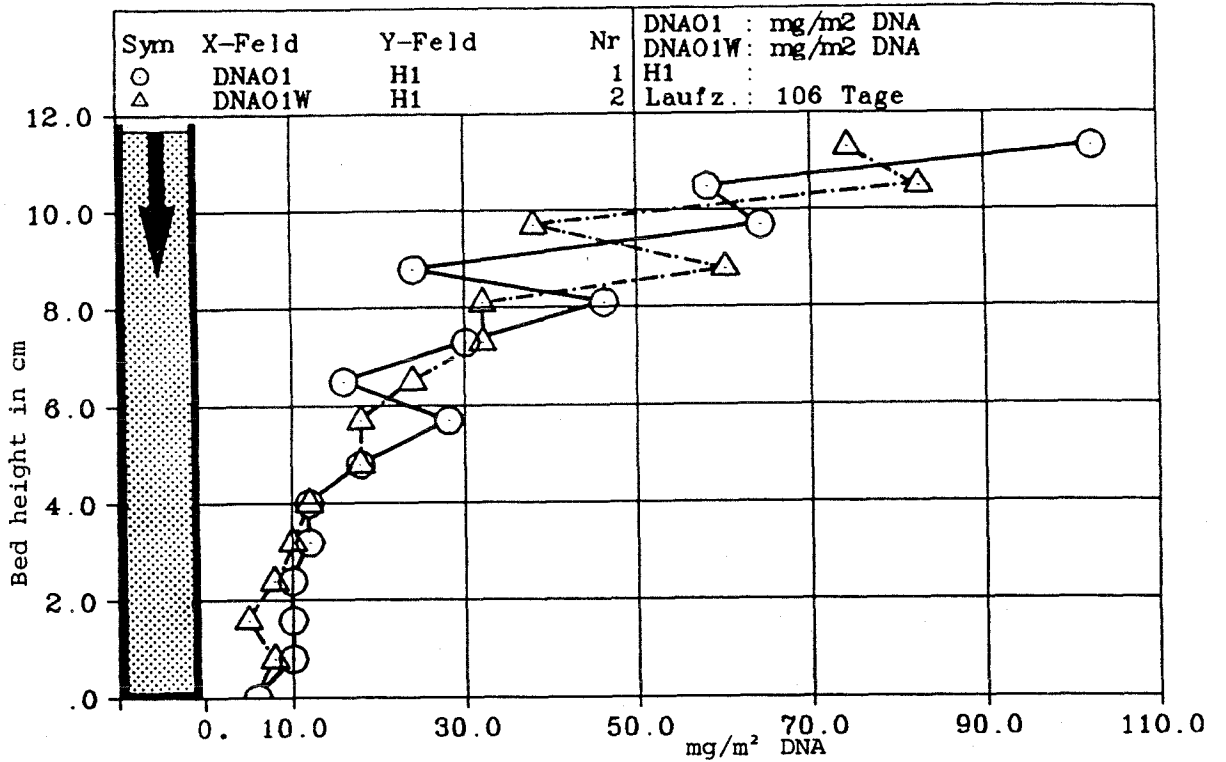


Fig. 7 Biofilm accumulation referred to the granule surface expressed in DNA, PVC granules , after 106 days

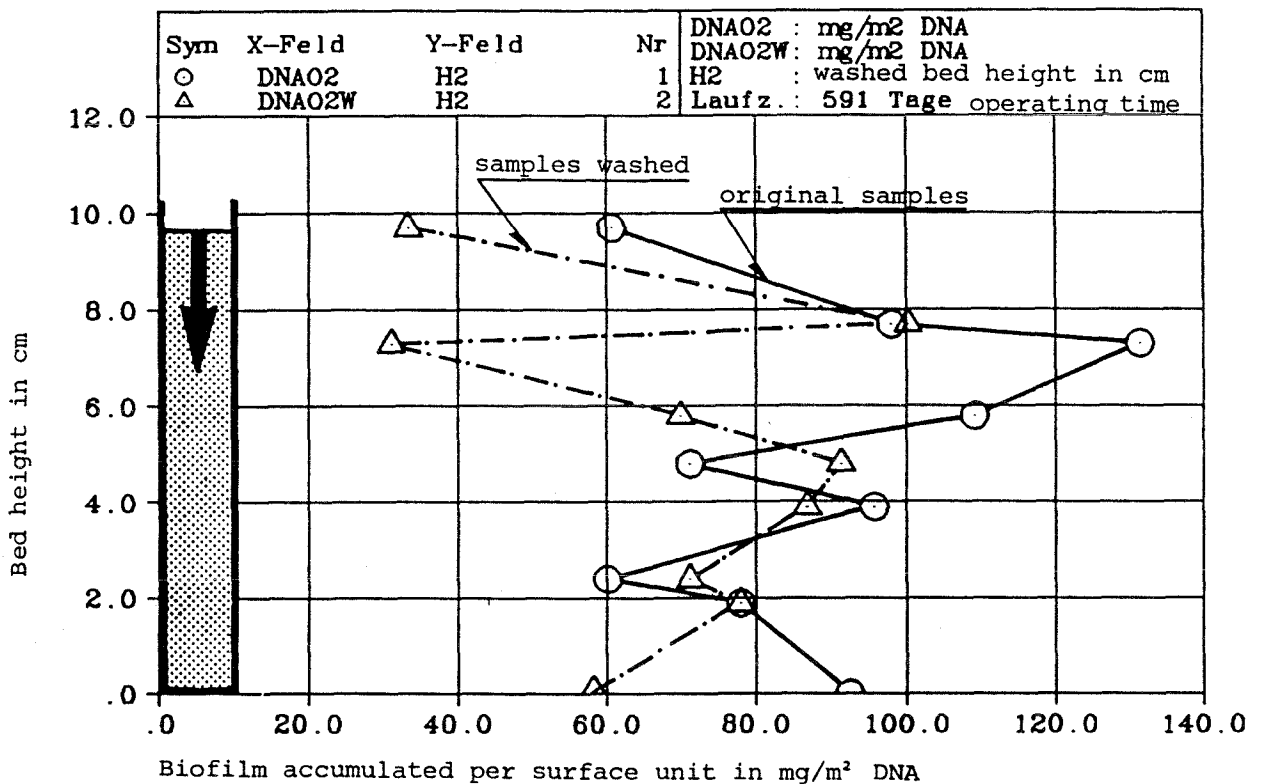


Fig. 10: Biofilm accumulation referred to the granule surface expressed in DNA, PVC granules , after 591 days

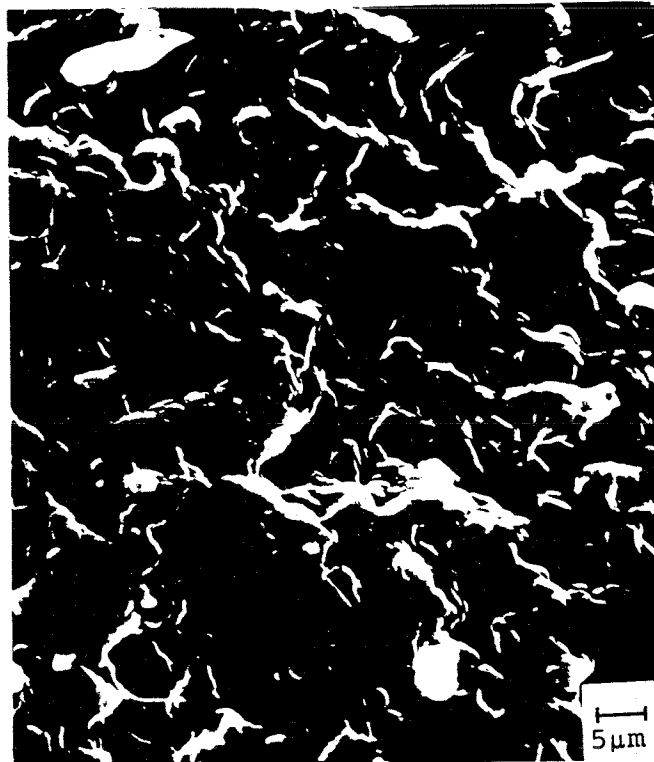


Fig. 8 : Electron microscopy of the surface of an original PVC-granule /10/

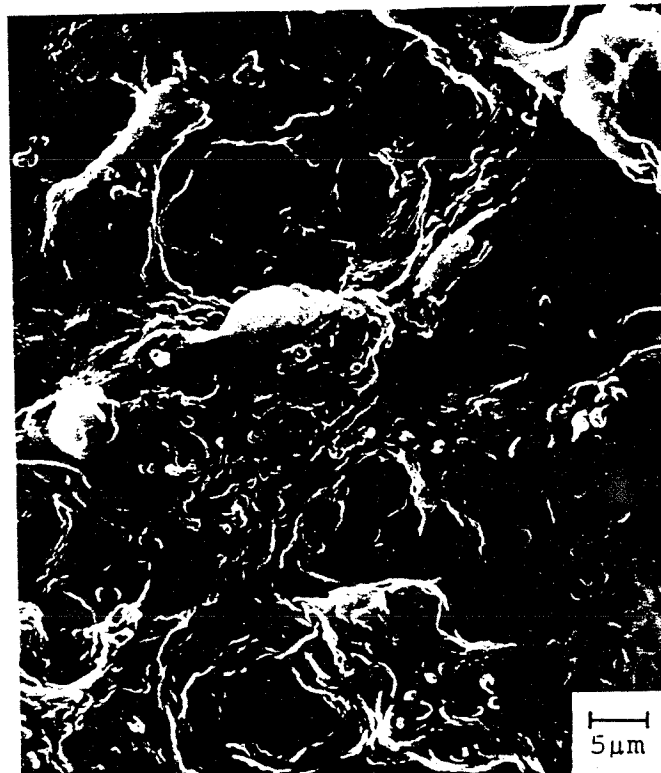


Fig. 9 : Electron microscopy of the surface of a PVC-granule after 240 days of operation time /10/

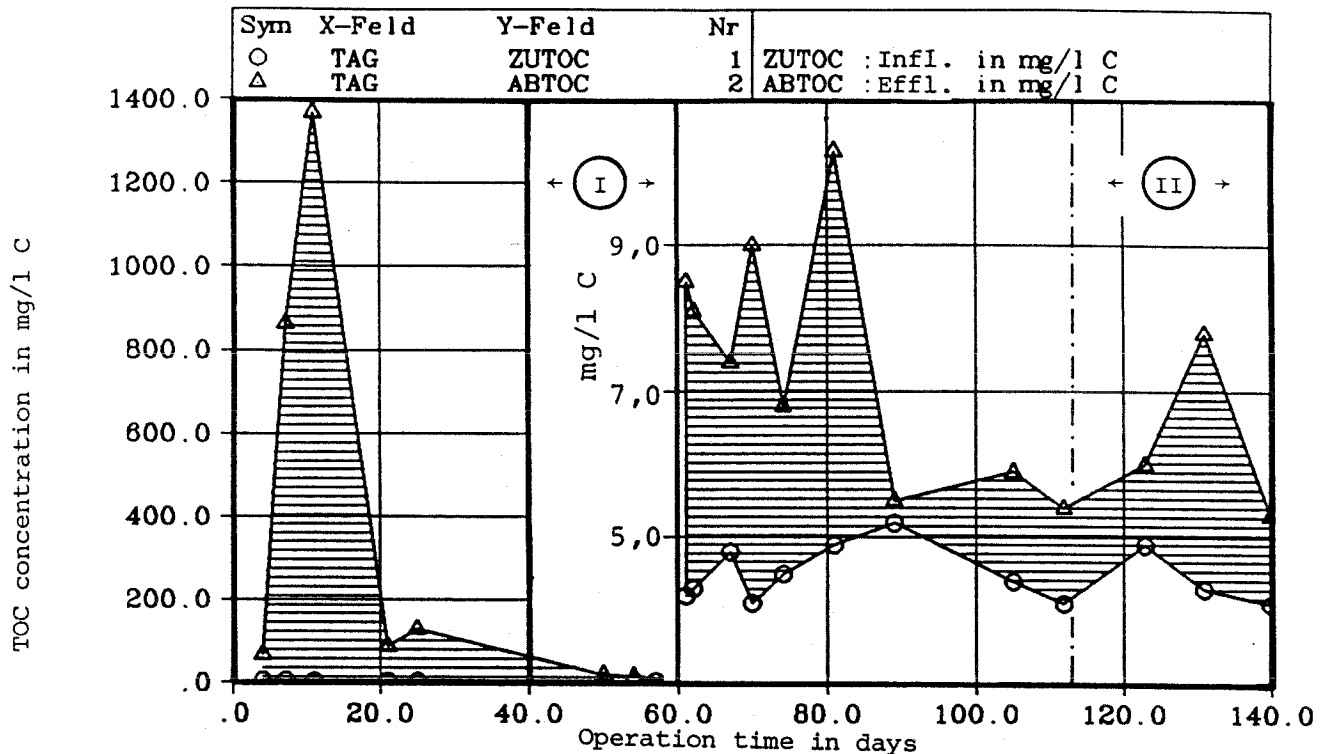


Fig. 11: The influent- and effluent concentrations as a function of operating time, PE + starch granules

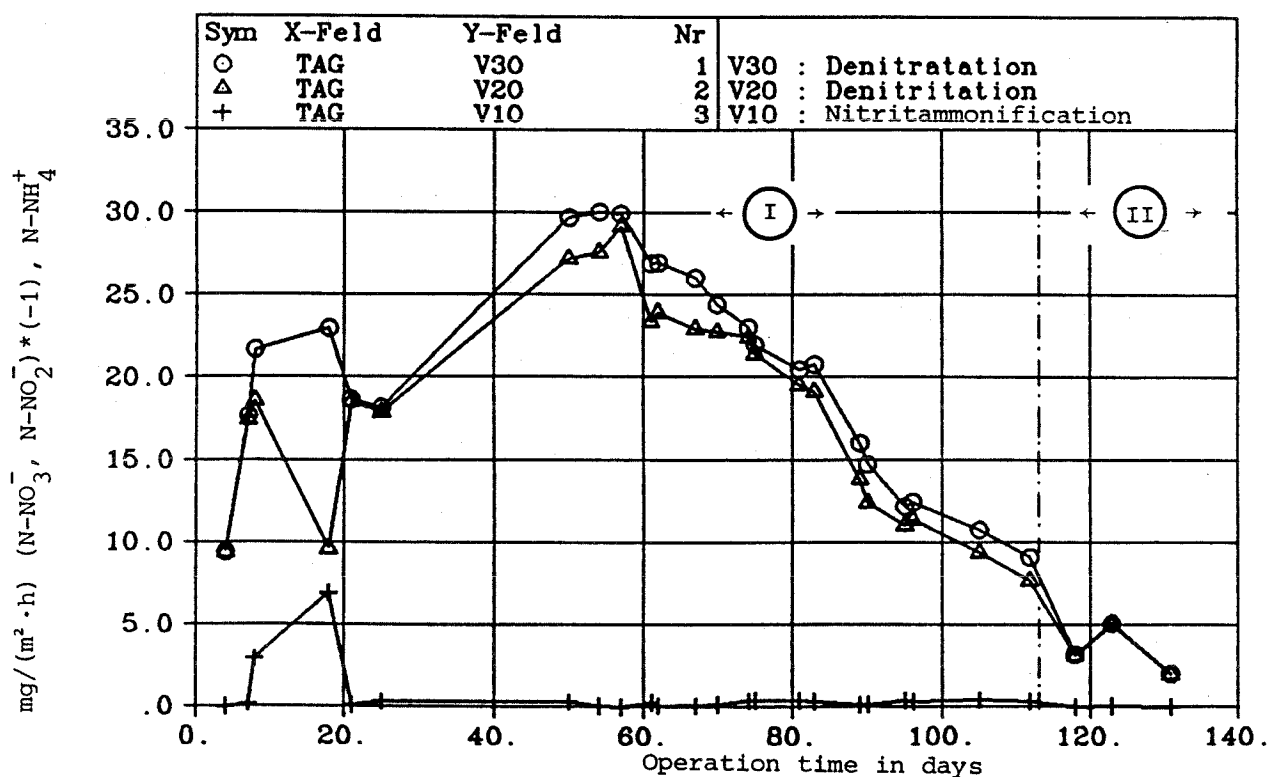


Fig. 12: Denitrification velocities referred to the surface as a function of operating time, PE + starch-granules

Table 1 Operational parameters of the experiments

grain size in mm	$\emptyset$ 3,0 mm h 4,7 mm	Cylindric form	$\emptyset$ 3,5 mm h 2,2 mm	Cylindric form	
Density in kg/l	1,18		1,10		
Weight in g	944,8		932,3		
Average, Standard deviation, Ranges	Experimental periods			Experimental periods	
	I	II	III	I	II
	0 to 356 d	357 to 567 d	568 to 724 d	0 to 112 d	113 to 147 d
volume of the fixed bed $V_s$ in l	1,47 to 1,33	1,33 to 1,25	1,25 to 0,96	1,55 to 1,2	1,2
calculated surface $O_1$ in $m^2$	1,46 to 1,36	1,36 to 1,31	1,31 to 1,10	1,98 to 1,67	1,67
Temperature in $C^\circ$	$25,02 \pm 0,27$	$25,2 \pm 0,15$	$14,9 \pm 0,9$	$25,02 \pm 0,1$	15,0
pH-values	$7,2 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,8$	7,2
$O_2$ -concentration in mg/l	$0,39 \pm 0,29$	$0,15 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,7$	$0,06 \pm 0,14$	0,0
Throughput $Q_z$ in l/h	$0,13 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,09$	$0,30 \pm 0,17$	$0,29 \pm 0,06$	$0,15 \pm 0,01$
Recirculation rate $Q_R$ in l/h	8,5	8,5 18,0	18,0	9,7	9,7
Detention time in h	$64,1 \pm 23,2$	$50,3 \pm 9,2$	$31,6 \pm 16,1$	$24,5 \pm 6,2$	$45,8 \pm 4,0$

Table 2

Results, Influent and Effluent Concentrations of TOC, CSB  
N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

		PVC-Granules with Di-2-ethyl-hexylphtalat			Polyethylen-Granules with starch	
		Periods			Periods	
		I 0 - 356 d	II 357 - 567 d	III 568 - 724 d	I 0 - 122 d	II 113 - 147 d
TOC in mg/l	n	24	30	19	24	3
	min	4,0	4,1	4,0	4,0	4,1
	Infl.	5,95 ± 2,23	4,99 ± 0,62	6,07 ± 1,49	4,4 ± 0,57	4,43 ± 0,42
	max	11,7	6,9	9,0		4,9
C	min	2,1	3,9	4,1	5,4	5,3
	Effl.	5,55 ± 1,19	5,31 ± 0,95	5,76 ± 1,17	154,8 ± 374,4	6,37 ± 1,29
	max	7,8	9,4	8,1	1368,5	7,8
CSB* in mg/l	n			11		3
	min			11,0		15,0
	Infl.			19,6 ± 6,0		18,25 ± 4,03
	max			29,0		24,0
N	min			15,0		15,0
	Effl.			23,1 ± 5,6		15,75 ± 0,5
	max			33,0		16,0
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in mg/l	n	46	44	33	24	3
	min	12,5	44,0	3,0	117,0	134,2
	Infl.	83,7 ± 16,8	97,6 ± 16,0	48,1 ± 71,1	163,3 ± 31,6	139,5 ± 3,5
	max	108,6	124,5	200,3	200,9	142,0
N	min	0,5	0,5	0,0	0,0	88,6
	Effl.	44,3 ± 26,6	7,6 ± 8,3	33,9 ± 62,3	41,8 ± 26,5	106,5 ± 12,4
	max	89,3	39,2	184,4	77,7	117,0
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/l	n	47	45	33	24	3
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Infl.	0,6 ± 1,5	0,13 ± 0,29	0,48 ± 0,88	0,01 ± 0,06	0,23 ± 0,40
	max	7,2	1,10	3,5	0,30	0,7
N	min	0	0,0	0,0	0,0	0,5
	Effl.	4,9 ± 7,6	1,56 ± 2,51	1,29 ± 2,87	8,0 ± 8,6	0,87 ± 0,55
	max	36,8	9,3	9,3	37,3	1,5
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in mg/l	n	47	45	33	24	3
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Infl.	2,26 ± 6,8	0,03 ± 0,19	0,98 ± 2,56	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	max	26,3	1,3	9,9		
N	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Effl.	2,15 ± 6,6	0,02 ± 0,16	0,15 ± 0,73	4,1 ± 8,5	0,1 ± 0,17
	max	26,1	1,1	4,2	39,8	0,3

\* CSB: Chemical Oxygen Demand according to /2/



Table 3

Results, Denitrification and Ammonification velocities

		PVC-Granules with Di-2-ethyl-hexylphtalat			Polyethylen-Granules with starch	
		Periods			Periods	
		I 0 - 356 d	II 357 - 567 d	III 568 - 724 d	I 0 - 112 d	II 113 - 147 d
Denitra- tation in mg/(l.h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n	46	44	29	24	3
	min	-0,6	-6,8	-0,6	-12,0	-2,8
	$\bar{x} \pm s$	-3,3 ± 1,6	-10,2 ± 1,5	-3,8 ± 2,4	-27,3 ± 9,1	-4,8 ± 2,2
	max	-7,9	-14,5	-10,4	-41,2	-7,0
Denitri- tation in mg/(l.h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	n	46	44	29	24	3
	min	-0,4	-6,8	-0,8	-10,6	-2,7
	$\bar{x} \pm s$	-2,8 ± 1,5	-10,0 ± 1,6	-3,6 ± 2,6	-24,5 ± 8,9	-4,7 ± 2,1
	max	-7,9	-14,4	-10,4	-40,0	-6,9
Nitritammoni- fikation in mg/(l.h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	n	39	43	24	24	2
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$\bar{x} \pm s$	0,01 ± 0,03	0,003 ± 0,018	0,004 ± 0,016	0,83 ± 1,89	0,01 ± 0,02
	max	0,15	0,119	0,076	8,78	0,04
Denitra- tation in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n	46	44	29	24	3
	min	-0,6	-6,6	-0,5	-9,1	-2,0
	$\bar{x} \pm s$	-3,2 ± 1,61	-9,9 ± 1,5	-3,4 ± 2,3	-20,2 ± 6,6	-3,4 ± 1,6
	max	-7,7	-13,9	-9,8	-30,1	-5,1
Denitri- tation in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	n	46	44	29	24	3
	min	-0,4	-6,6	-0,7	-7,7	-2,0
	$\bar{x} \pm s$	-2,8 ± 1,5	-9,7 ± 1,5	-3,3 ± 2,4	-18,1 ± 6,5	-3,4 ± 1,5
	max	-7,7	-13,8	-9,8	-29,2	-5,0
Nitritammoni- fikation in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	n	39	43	24	24	2
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$\bar{x} \pm s$	0,01 ± 0,03	0,003 ± 0,018	0,003 ± 0,014	0,63 ± 1,48	0,01 ± 0,02
	max	0,14	0,116	0,066	6,89	0,03

Remarks: n number of values for the calculation of the average values and standard deviation

Denitratation: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Denitratation: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub>

Nitritammonifikation: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Table 4 Average DNA-contents in a denitrifying fixed bed reactor consisting of PVC-granules

Operating time	106 d		591 d	
	Granules			
	original	washed	original	washed
Biomass related to reactor-volume mg/l DNA	33,1	31,9	82,6	77,6
Fixed Bed Volume in L	1,4		1,2	
Biomass related to the surface in mg/m <sup>2</sup> DNA	32,8	31,6	77,8	73,7
calculated available surface in m <sup>2</sup> /l	1,009		1,062	

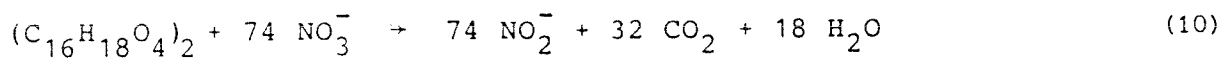
Remarks: Washing means in this context the granules have been rinsed in a beaker with tap water thus removing loosely fixed biological flocs. According to values given by Thomanetz /13/ activated sludge contains about 33 mg DNA per 1 g MLSS (mixed liquor suspended solids). In analogy the sludge content in the reactor may be estimated roughly to 1-2,5 g/l fixed bed reactor volume.

Table 5: Stoichiometrie Relations

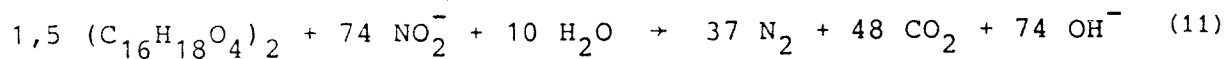
Denitrification with Di-2-Ethylhexylphthalat

---

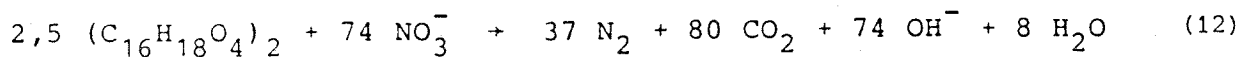
Denitratation:



Denitritation:



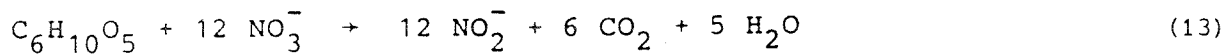
Summarized Relation:



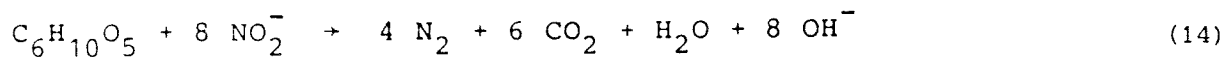
Denitrification with starch

---

Denitratation:



Denitritation:



Summarized Relation:

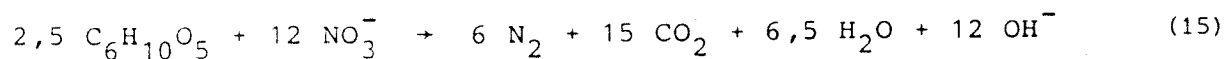


Table 6 Simplified Mass Balance for the Denitrification with PVC + Di-2-Ethylenhexylphthalat ( $C_{16}H_{18}O_4$ )<sub>2</sub> and PE + Starch ( $C_6H_{10}O_5$ )

Type of granule	Operating time in d	Denitrification $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$		Denitrification $NO_2^- \rightarrow N_2$		TOC Influent-Effluent		Total calculated consumption of plasticiser respectively starch	Weight loss of granules	Calculated percentual use of plasticiser respectively starch
		in g N- $NO_3^-$	according to eq. 5 g( $C_{16}H_{18}O_4$ ) <sub>2</sub>	in g N- $NO_2^-$	according to eq. 6 g( $C_{16}H_{18}O_4$ ) <sub>2</sub>	in g C	corresponding to <sup>1)</sup> g( $C_{16}H_{18}O_4$ ) <sub>2</sub>	in g( $C_{16}H_{18}O_4$ ) <sub>2</sub>	in g*	%
PVC with Di-2-Ethylhexylphthalat.	599,7	122,145	64,60	118,303	93,86	2,249	-	158,46	173,1	37,26
	723,6	130,973	69,27	126,715	100,53	2,882	-	169,80	-	39,93
PE with starch			according to eq. 8 g $C_6H_{10}O_5$		according to eq. 9 g $C_6H_{10}O_5$		according <sup>2)</sup> g $C_6H_{10}O_5$	in g $C_6H_{10}O_5$		75,5
	146,9	102,115	98,468	95,623	138,311	-121,053	272,369	509,148	-	

1) 1 g C  $\cong$  1,4271 g Di-2-Ethylhexylphthalat, will not be taken into account as the difference is positive

2) 1 g C  $\cong$  2,25 g Starch

\* ) Determined from a comparison of the weight of a defined number of original grains and the weight of the same number of grains after the corresponding operation time (air dried)

Remark: The mass balances for nitrate, nitrite and TOC along the given operating time have been calculated with grab sample values and the corresponding throughput datas.

ANHANG

/16/

Rauschmaier, R., Bardtke, D.:

Birkenholz als Wasserstoffdonator bei der mikrobiellen  
Elimination von Nitrat aus Wasser,  
Material und Organismen , 20.Bd., H.4, Berlin, 1985

# **Birkenholz als Wasserstoffdonator bei der mikrobiellen Elimination von Nitrat aus Wasser**

Von RÜDIGER RAUSCHMAIER und DIETER BARDTKE\*

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Stuttgart

## **Inhalt**

1. Einleitung
  2. Analyse des Birkenholzes
    - 2.1 Batch-Versuche zur Denitrifikation – 2.2 Versuche mit mikrobiellem Bewuchs – 2.3 Holzanalytik nach dem Batch-Versuch
  3. Durchlaufversuch zur Denitrifikation
    - 3.1 Versuchsdurchführung – 3.2 Holzanalytik nach der Gesamtversuchsperiode
  4. Ausblick auf die Verwendung pflanzlicher Wasserstoffdonatorenquellen für die Denitrifikation
  5. Zusammenfassung
- Schrifttum

## **Einleitung**

Biologisch gereinigtes Abwasser enthält neben geringen Restmengen organischer Substanzen auch Stickstoff- und Phosphorverbindungen, die das Wachstum autotropher Organismen (Wasserpflanzen und Algen) im Gewässer fördern. Dadurch wird eine Sekundärverschmutzung des Gewässers verursacht.

Die neugebildete Biomasse wird nach Absterben unter Inanspruchnahme des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs abgebaut. Mit fortschreitender Eutrophierung und starkem Pflanzen- und Algenwachstum kann dann der im Gewässer vorhandene gelöste Sauerstoff den tatsächlichen Sauerstoffbedarf nicht mehr decken, und das Gewässer wird anaerob. Fischsterben und Geruchsbildung sind die Folgen.

---

\* Für die gewissenhafte Betreuung der Anlage sind wir Herrn M. ERNE, für die technischen Zeichnungen Herrn M. REISER am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart zu Dank verpflichtet.

Die Arbeit entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereichs der Universität Stuttgart, Teilprojekt B2.

Ein wichtiger gesundheitlicher Aspekt ergibt sich vor allem für das Nitrat bei der Trinkwasseraufbereitung. Nitrat aus Trinkwasser und anderen Lebensmitteln wird im Körper zum Nitrit reduziert, das mit sekundären oder tertiären Aminen (z. B. aus Käse) im sauren Milieu des Magens Nitrosamine bzw. Nitrisamide bilden kann. Diese chemischen Verbindungen gehören zu den stärksten heute bekannten cancerogenen Stoffen. Bei Genuß nitrathaltigen Wassers kann es im Magen-Darm-Trakt mancher Säuglinge zur Nitritbildung durch Nitratreduktion kommen. Die Folge ist eine Nitritvergiftung (Methämoglobinämie).

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit der Nitratelimination aus Abwasser und Trinkwasser auch unterhalb der vom Bundesgesundheitsministerium empfohlenen Grenze von 50 mg Nitrat/l.

Die mikrobielle Denitrifikation (Reduktion von Nitrat-Stickstoff zu elementarem Stickstoff) gehört bisher zu den aussichtsreichsten und wirtschaftlichsten Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wässern, da viele aerob lebende Bakterien in der Lage sind, sich bei Fehlen von Sauerstoff auf Nitrat-Atmung umzustellen, d. h. Nitrat- und auch Nitrit-Ionen als terminalen Wasserstoffacceptor zu verwenden.

Die dabei zu erreichende Denitrifikationsgeschwindigkeit hängt weitgehend von dem verfügbaren Wasserstoffdonator ab, der eingesetzt wird, um die Denitrifikation durchzuführen. Diese verläuft summarisch nach folgender Reaktionsgleichung ab (H. SCHLEGEL, 1969):



Der hierbei entstehende Stickstoff kann in die Atmosphäre entweichen.

Die bisherigen Verfahren verwenden als Wasserstoffdonatoren Ethanol, Methanol o.ä., wobei regelungstechnisch sichergestellt werden muß, daß keine Restmengen dieser Stoffe im Wasser verbleiben. Verwendet man jedoch ein festes, mikrobiell abbaubares Trägermaterial als Aufwuchsfläche für die Mikroorganismen, so vereinfacht sich das Verfahren erheblich, wobei die Versorgung der Bakterien mit organischem Substrat als C- und H-Donator gewährleistet bleibt.

Die bisherigen Erfahrungen zeigen jedoch, daß auch mit dieser Verfahrensweise eine Zunahme organischer Verbindungen im Ablauf des Denitrifikationsreaktors nicht ganz auszuschließen ist.

Bei dem für die eigenen Versuche verwendeten Trägermaterial handelt es sich um finnische Birkenholzschnitzel, die zur Xylitherstellung einer Hydrolyse mit verdünnter Säure im Autoklaven unterzogen wurden. Durch diese Behandlung wurde ein großer Anteil der Hemicellulosen herausgelöst.

Die uns so zur Verfügung stehenden Schnitzel wurden mit einer Mäuser-zentrifugalmühle auf eine Korngröße von kleiner als 0,5 mm zerkleinert.

## 2. Analyse des Birkenholzes

Aufgabe der durchgeführten Untersuchungen war es, Veränderungen und Reaktionen der einzelnen Haupt- und Nebenbestandteile des Holzes während der Denitrifikation zu erfassen. Durch eine Reihe von einheitlich anzuwendenden Methoden sollte zunächst die Zusammensetzung des Birkenholzes ermittelt werden (Tab. 1).

Tabelle 1. Analyse des Birkenholzes *vor* der Denitrifikation  
(Werte bezogen auf atro extraktfreies Holz)

Holzbaustein	%	Bestimmungsmethode
Cellulose	58,8	aus Holz (K. SEIFERT, 1956)
	57	
	56,7	aus Holocellulose (E. L. WISE et al., 1946)
	56,5	
Holocellulose	69	(G. JAYME, 1942; E. L. WISE, 1946)
Lignin	29,4	Methode nach Tappi Standard 13m-54 (G. JAYME et al., 1958)
	27,6	
	28,3	
	27,4	
Glukose	51,9	aus Ligninhydrolysat enzymatisch (Boehringer, 1979)
Xylose	17	aus Ligninhydrolysat enzymatisch (E. BERNT u. H. U. BERGMAYER, 1974)
Asche	0,3	Methode nach Tappi Standard 15m-58

Durch Behandlung mit einem Cyclohexan/Ethanolgemisch (K. GARVES, 1981) in einer Soxhletapparatur konnte das Holz vor der Analyse extraktfrei gemacht werden.

Die qualitativen Bestimmungen der einzelnen Holzzucker aus dem Filtrat der Ligninbestimmungen waren ohne großen apparativen Aufwand möglich. Dabei konnten auf Cellulose-Fertigplatten nach 22maligem Eluieren mit Butylacetat, Pyridin, Ethanol, Wasser 8:2:2:1 v:v:v:v (G. WEGENER, 1982) folgende Zucker identifiziert werden: Arabinose, Glukose, Xylose, Mannose, Glukuronsäure (Spuren). Als Referenzen wurden dazu die definierten Monosaccharide aufgetragen.



## 2.1 Batch-Versuche zur Denitrifikation

## Versuchsanlage

Der obere Teil der Versuchsanlage besteht aus einem Rieselkörper mit dem Trägermaterial, der untere aus einem Misch- bzw. Umwälzbehälter.

## Betriebsdaten des biologischen Reaktors

Birkenholzgewicht	210,67 g
Schüttvolumen	1,2 l
Temperatur (gesteuert)	25 °C
Reaktorvolumen (zugesetztes Abwasser)	8 l
Kaliumnitratzusatz	2,5 g
Nitratstickstoffzusatz	43 mg/l
pH (gesteuert)	7

Wir führten den ersten Teil der Experimente in der Batch-Versuchstechnik durch, also ohne *zusätzliche* Wasserzufuhr (Abb. 1).

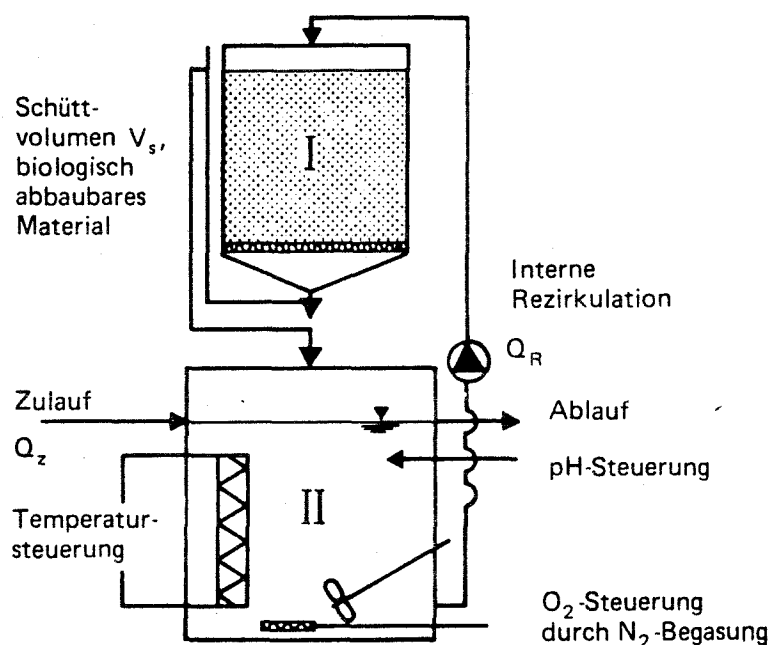
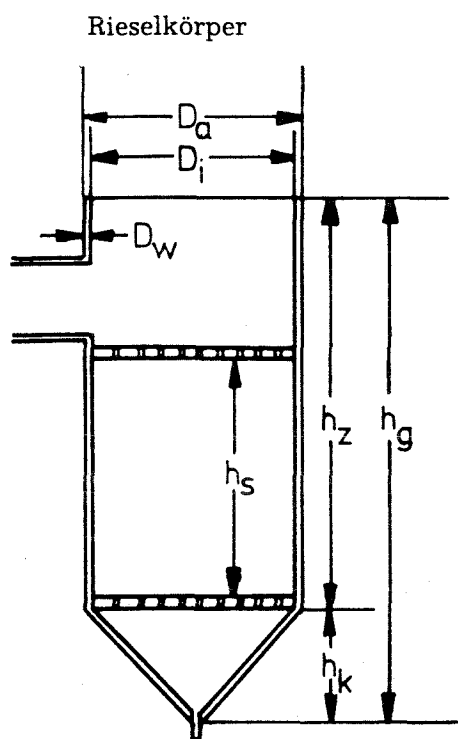


Abb. 1. Verfahrensschema zur Untersuchung von Birkenholz im Rieselkörper.

Das zu reinigende Wasser wurde durch interne Rezirkulation mit einer rotierenden Verteilerschnecke über den gesamten Querschnitt des Reaktors verteilt.

Der Ablauf aus dem Rieselkörper wurde in den Mischbehälter zurückgeführt, der mit einer Temperatursteuerung und einem Magnetrührer zum gleichmäßigen Durchmischen des Behälterinhalts versehen war.



Säule aus Klarglas

 Gesamthöhe der Säule  $h_g = 270$  mm

 Höhe des zyl. Teiles  $h_z = 208$  mm

Höhe des kegelförmigen

 Teiles  $h_k = 62$  mm

Innendurchmesser der

 Säule  $D_i = 125,4$  mm

Außendurchmesser der

 Säule  $D_a = 132$  mm

Schütthöhe der Füllkörper

(= Abstand der beiden Siebböden)

 $h_s = 117$  mm

Füllkörper-Schüttvolumen

 $V_s = 1450$  ml

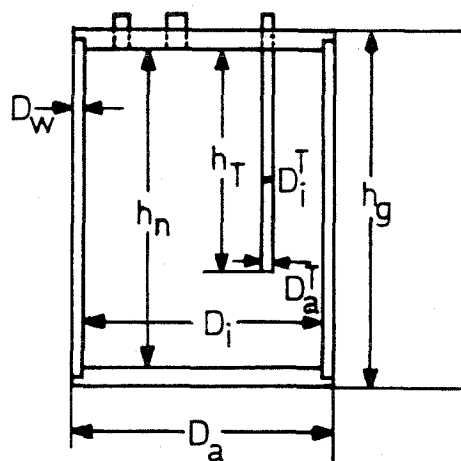
Volumen des zyl. Teiles

 $V_z = 2540$  ml

Volumen des kegelförmigen Teiles

 $V_k = 200$  ml

Mischbehälter



Material: Plexiglas

Boden und Deckel: PVC hart

Gesamthöhe

des zylinderförmigen

 Behälters  $h_g = 308$  mm

Nutzhöhe

 $h_n = 286$  mm

Außendurchmesser

 $D_a = 201$  mm

Innendurchmesser

 $D_i = 192,6$  mm

Wanddicke

 $D_w = 4,2$  mm

Länge des Tauchrohres

 $h_T = 225$  mm

Außendurchmesser

des Tauchrohres

 $D_a^T = 10,2$  mm

Innendurchmesser

des Tauchrohres

 $D_i^T = 7,5$  mm

Gesamtvolumen des

Behälters ohne Ein-

 bauten (mit  $h_n$  und  $D_i$ )  $V_g = 8330$  ml

Nutzbares Volumen

 des Behälters  $V_n = 8250$  ml

Abb. 2. Schema und Kenndaten der Versuchsanlage zur Untersuchung der Denitrifikation mit Trägermaterialien als Wasserstoffdonatoren.

Eine pH-Messung und -Steuerung wurde ebenso durchgeführt wie eine  $O_2$ -Messung, die jedoch zur Erzielung der erforderlichen Anströmgeschwindigkeit an der Sauerstoffelektrode in einem Kreislaufsystem außerhalb des Behälters erfolgte. Der Druckausgleich mit der Atmosphäre wurde durch ein Gärrohr mit Natriumsulfitlösung bewerkstelligt.

Da die Denitrifikation im allgemeinen unter anoxischen Bedingungen erfolgt, konnte das System mit Stickstoff durch einen Grenzkontaktgeber begast werden.

## 2.2 Versuche mit mikrobiellem Bewuchs

Wir verwendeten mechanisch und biologisch geklärtes Abwasser des Lehr- und Forschungskläranwerkes Stuttgart-Büsnau. Da der Nitratgehalt dieses Wassers sehr gering war, wurden 2,5 g Kaliumnitrat zugegeben.

Bei einer Gesamtlaufzeit von 12 Tagen (Adaptationszeit 1 Tag) war das Nitrat nach 32 Stunden nicht mehr nachweisbar, wobei es allerdings zunächst zu einer Anreicherung von Nitrit kam, das erst am Ende der Versuchsperiode abgebaut wurde (Abb. 3).

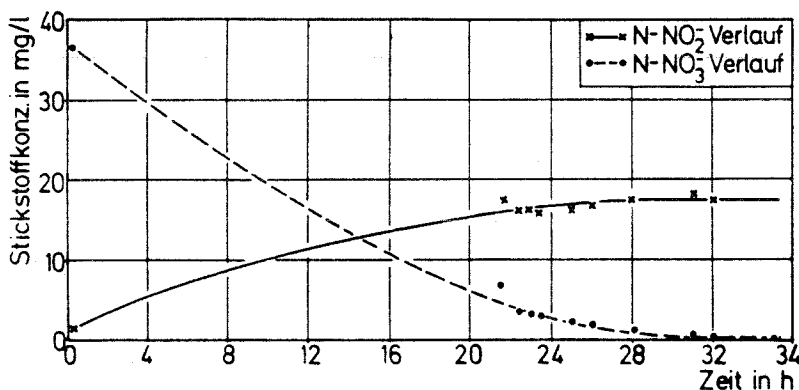


Abb. 3. Stickstoffbewegungen im Batch-Versuch.

Die Nitrat-Abbaugeschwindigkeit betrug  $1,5 \text{ mg/h N-NO}_3^-$  bezogen auf 1 l Schüttvolumen im Festbett.

Die Nitrit-abbauenden Enzyme benötigen offenbar eine längere Induktionszeit als die analogen Nitratreduktasen.

Zur Charakterisierung des Verschmutzungsgrades des Wassers wurden die Summenparameter CSB und TOC herangezogen, die am ersten Tag des Versuches stark anstiegen, was im wesentlichen auf das Herauslösen von

Extraktstoffen schließen läßt. Während des Denitrifikationsvorgangs nahmen der CSB und auch der TOC jedoch nicht mehr weiter zu (Abb. 4).

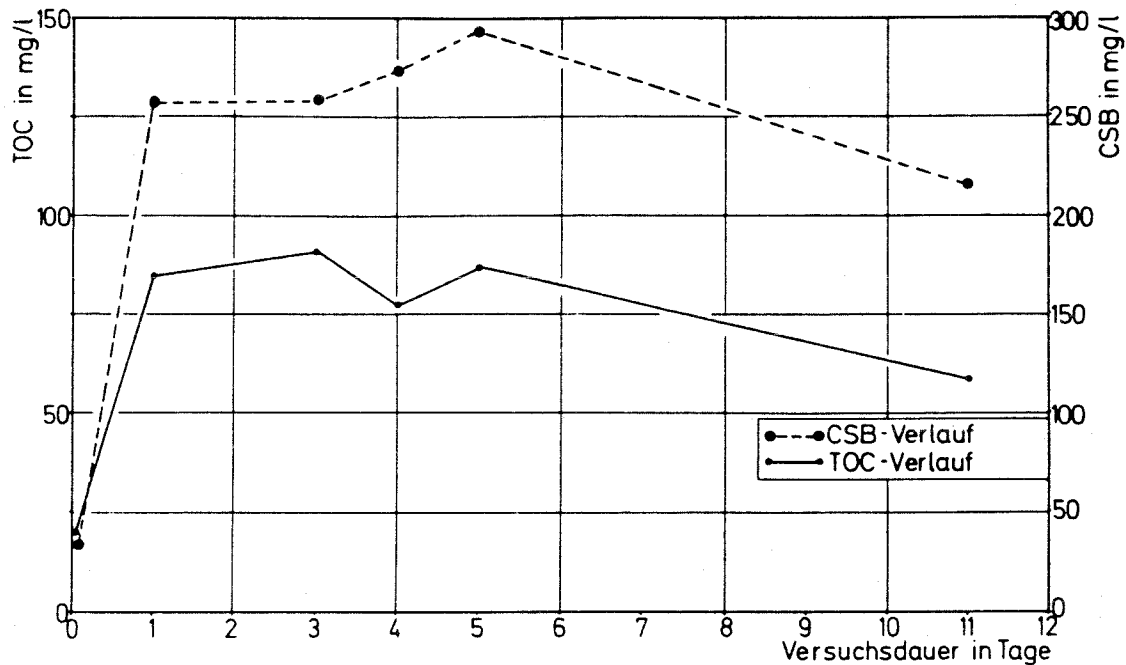


Abb. 4. TOC und CSB Bewegung im Batch-Versuch.

### 2.3 Holzanalytik nach dem Batch-Versuch

Zur Ermittlung des mikrobiellen Abbaus der Holzkomponenten wurden mit Ausnahme von Cellulose die in der Tabelle 1 bereits genannten Holzanalysen nochmals durchgeführt.

Es zeigte sich, daß während der 12tägigen Gesamtbetriebsdauer keine Veränderung der Holzbestandteile erfolgte.

## 3. Durchlaufversuch zur Denitrifikation

### 3.1 Versuchsdurchführung

Die Anlage wurde wiederum mit dem bereits beschriebenen nitratreichen filtrierten Abwasser beschickt, das einem 200 l Vorratsgefäß entnommen wurde.

Betriebsdaten und Ergebnisse sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

*Betriebsdaten im Durchlauf (Mittelwerte)*

Versuchsdauer	264	d
Temperatur	25	°C
CSB Zulauf	81,8	mg/l
CSB Ablauf	96,9	mg/l
TOC Zulauf	5,1	mg/l
TOC Ablauf	6,7	mg/l
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Zulauf	0,02	mg/l
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Ablauf	0,16	mg/l
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Zulauf	0,4	mg/l
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Ablauf	8,6	mg/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Zulauf	98,2	mg/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Ablauf	47,3	mg/l
Gesamtsumme N Zulauf	98,7	mg/l
Gesamtsumme N Ablauf	56,2	mg/l
maximaler Durchsatz	0,138	h
minimaler Durchsatz	0,058	h
pH	7,3	
O <sub>2</sub> -Konzentration	0,18	mg/l
Wasservolumen	6,8	
Nitratabbaurate	- 5,2	mgN/l · h
Nitratabbaurate	- 4,2	mgN/l · h
Nitratammonifikationsrate	0,011	mgN/l · h

Um Aussagen über eine zusätzliche Verschmutzung während der Denitrifikation machen zu können, wurde der CSB als Summenparameter herangezogen.

Dabei ist bemerkenswert, daß sich der CSB des Ablaufs und des Zulaufs in der 2. Hälfte der Versuchsperiode stark annähert (Verengung der dunklen Fläche), was bedeutet, daß in diesem Zeitraum eine zusätzliche Gewässerverschmutzung durch externe H-Donatoren nicht erfolgte (Abb. 5).

Die auf das Schüttvolumen bezogenen Geschwindigkeiten der Nitrit- und Nitrat-Abnahme sind in Abb. 6 angegeben.

### 3.2 Holzanalytik nach der Gesamtversuchsperiode

Ein Teil des übriggebliebenen Holzes der Versuchsanlage wurde mit Ethanol/Cyclohexan extraktfrei gemacht, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

#### *Analyse des Birkenholzes nach der Gesamtversuchsdauer*

Holzbaustein	%	Bestimmungsmethode
Holocellulose	47	(G. JAYME, 1942; E. L. WISE, 1946)
Lignin	55	G. JAYME, H. KNOLLE (Tappi Standard)
Glukose	26,2	aus Ligninhydrolysat enzymatisch (Boehringer, 1979)

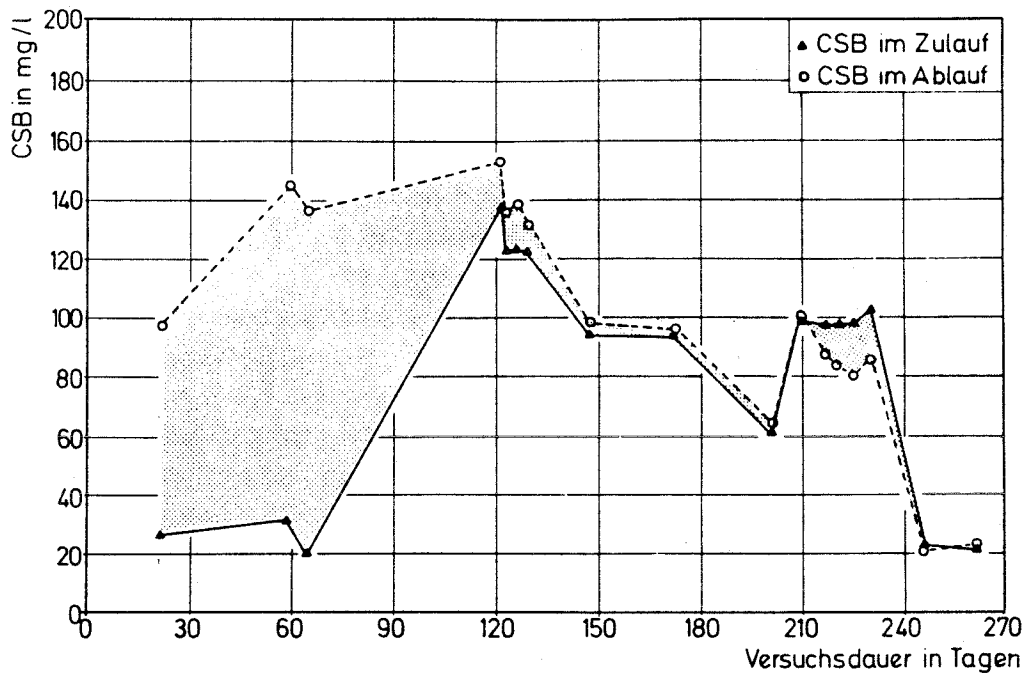


Abb. 5. Reaktor mit Birkenholzschrot CSB im Zulauf und Ablauf.

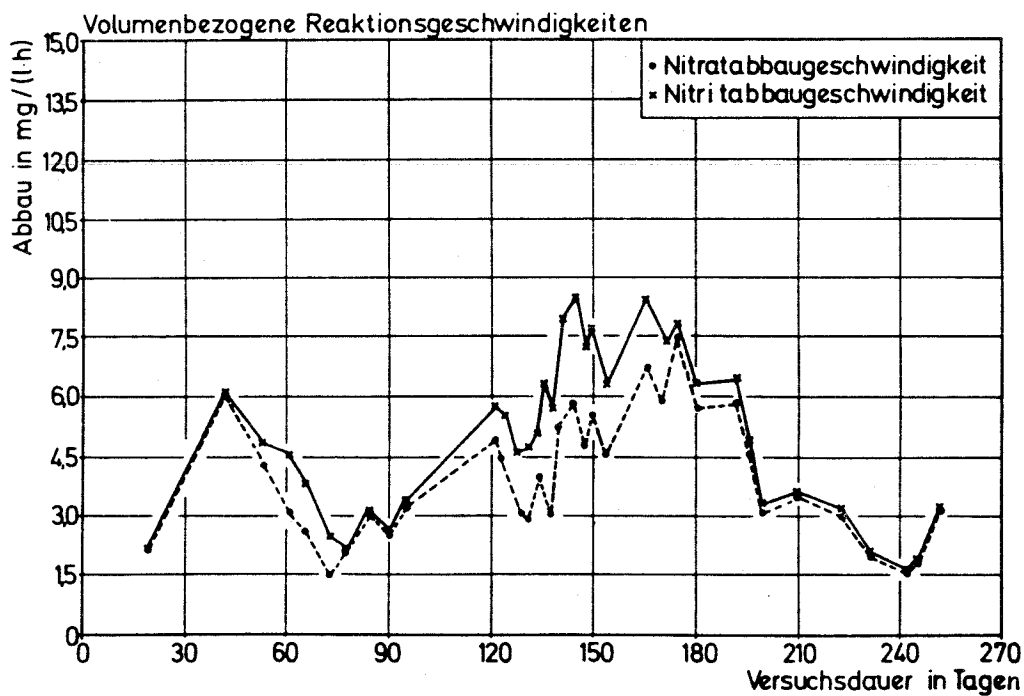


Abb. 6. Reaktor mit Birkenholzschrot. Geschwindigkeiten der Nitrit- und Nitratabbau.

Aus den Analyseergebnissen geht hervor, daß sich Lignin als H-Donator zur Denitrifikation nur schlecht eignet, da es sich im Trägermaterial stark anreichert. Dagegen konnte Cellulose von den Holzbestandteilen am besten verwertet werden.

Die Ligninanreicherung ist nicht weiter verwunderlich. Bei Lignin handelt es sich um einen Aromaten, der in der Natur in der Regel schwerer abbaubar ist als die meisten anderen Stoffe.

#### 4. Ausblick auf die Verwendung pflanzlicher Wasserstoffdonatorenquellen für die Denitrifikation

Bei der Auswahl der H-Donatorenquellen kommt der chemischen Zusammensetzung des pflanzlichen Materials eine entscheidende Bedeutung zu. Es ist daher nicht sinnvoll, Hölzer zu wählen, die besonders viel Lignin und Hemicellulosen enthalten. Vielmehr sollten Hölzer verwendet werden, die einen hohen Celluloseanteil besitzen, wie zum Beispiel amerikanisches Buchenholz oder europäisches Fichtenholz mit 61% bzw. 58% Celluloseanteil (D. FENDEL und D. GROSSER, 1975). Berücksichtigt man den durch die Vorbehandlung des Holzes (Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure) bedingten relativ hohen Ligninanteil, so kann angenommen werden, daß bei Verwendung anderer Hölzer noch bessere Denitrifikationsleistungen erzielt werden können als die in den beschriebenen Versuchen erzielten. Ein weiterer wich-

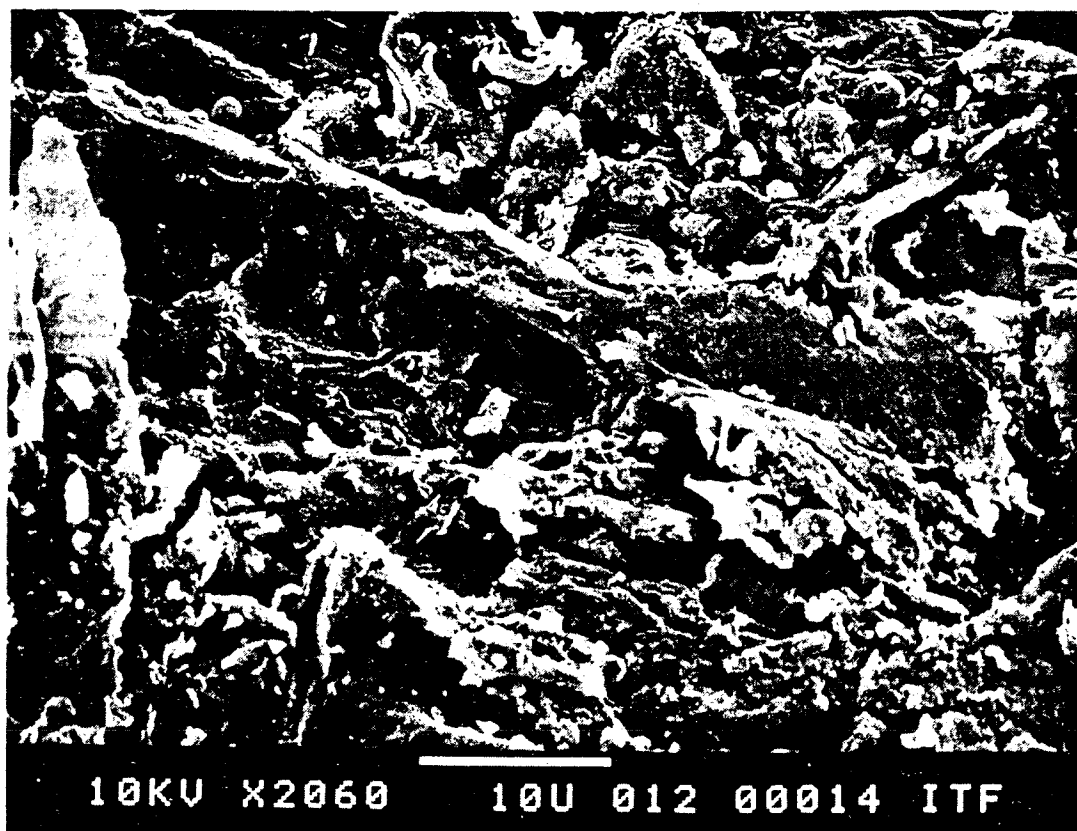


Abb. 7. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des zur Denitrifikation eingesetzten Birkenholzschrots (Vergrößerung 2060fach).

tiger Faktor für den Ablauf der Denitrifikation ist die Korngröße der Holzpartikel. So ergab der Einsatz von Fichtenholzquadern mit der Kantenlänge 1,2 cm × 1,2 cm × 0,4 cm als Füllmaterial wesentlich schlechtere Denitrifikationsleistungen (W. R. MÜLLER, 1981) als das für die eigenen Versuche eingesetzte feingemahlene Birkenholz (Abb. 7).

Allerdings sind bei der Verwendung von zu feinkörnigem Füllmaterial in Festbettreaktoren verfahrenstechnische Grenzen gesetzt, weil es leicht zu Verstopfungen kommen kann.

### 5. Zusammenfassung

Es wird eine Methode zum Einsatz von Birkenholz als Trägermaterial und Elektrodendonator für die mikrobielle Überführung von Nitrat in elementaren Stickstoff (Denitrifikation) beschrieben. Die Untersuchungen über den biologischen Abbau einzelner Holzkomponenten während des Denitrifikationsvorgangs zeigten, daß besonders Cellulose sehr gut verwertet werden kann. Lignin als aromatischer Bestandteil wird dagegen im Holz stark angereichert. Die Denitrifikationsgeschwindigkeit erreichte durchschnittlich 5,2 mg Nitratstickstoff pro Stunde in Abhängigkeit von der verwendeten Holzmenge. Bei dem benutzten Birkenholz handelte es sich um ein industrielles Abfallprodukt.

### Summary

#### **Birch wood as hydrogen donor in the microbial denitrification of water**

A method detailing the employment of birch wood as a carrier and electron donor in the microbial denitrification (transformation from nitrate to nitrogen) is described. Also examined is the biodegradation of the wood components during the denitrification process. The cellulose was well utilized during the process as compared to lignin, which as an aromatic component in wood was significantly accumulated. The velocities of nitrate-degradation per hour in a continuous flow system were on average 5.2 mg nitrate-nitrogen, depending on the volume of the used birch wood. The employed birch wood is a component of an industrial waste product.

### Résumé

#### **Bois de bouleau utilisé pour la dénitrification microbienne de l'eau**

Nous décrivons ici une méthode concernant l'emploi de bois de bouleau comme porteur et donneur d'électrons pour la dénitrification microbienne (transformation du nitrate à l'azote). En plus la dégradation par voie biologique des composants de bois a été examinée. En particulier la cellulose pouvait être très bien utilisée, tandis que la lignine comme substance aromatique s'enrichissait très fortement. La vitesse de la dégradation du nitrate atteignait 5,2 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par heure et par volume du bois employé. Le bois de bouleau usé était un produit industriel de déchet.



**Schrifttum**

- BERNT, E. und BERGMAYER, H. U.: Methoden der enzymatischen Analyse. Bd. 2. Weinheim (Verl. Chemie) 1416 - 1420.
- Boehringer Mannheim: Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik. 1979.
- FENGEL, D. und GROSSER, D.: Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern. Holz als Roh- u. Werkstoff 33 (1975) 32 - 34.
- GARVES, K.: Zum Einsatz von Benzol in Holzextraktionen. Holz als Roh- u. Werkstoff 39 (1981) 253 - 254.
- JAYME, G.: Holocellulosenbestimmung. Cellulosechemie 20 (1942) 43.
- KNOLLE, H. und RAPP, G.: Entwicklung und endgültige Fassung der Ligninbestimmungsmethode nach Jayme - Knolle. Das Papier 12 (1958) 464 - 467.
- MÜLLER, W. R.: Arbeitsbericht und Ergebnisbericht des Sonderforschungsbereichs 82 der Universität Stuttgart SFB 82, 1981, 181 - 207.
- SCHLEGEL, H.: Allgemeine Mikrobiologie. Stuttgart (G. Thieme Verlag) 1969.
- SEIFERT, K.: Schnellbestimmung der Reincellulose. Das Papier 10 (1956) 301.
- WISE, E. L.: (Bestimmung der Holocellulose mit Natriumchlorit.) Techn. Assoc. Papers 29 (1946) 210.
- MURPHY, M. and d'ADDIECO, A. A.: (Bestimmung der Cellulose.) Paper Trades J. 122 (1946) 35 - 43.
- WEGENER, G.: Inst. f. Holzforschung der Universität München (mündliche Mitteilung).

**Anschrift der Verfasser:**

RÜDIGER RAUSCHMAIER  
DIETER BARDTKE  
Universität Stuttgart  
Institut für Siedlungswasserbau,  
Wassergüte- und Abfallwirtschaft  
Bandtäle 1  
D-7000 Stuttgart 80

ANHANG

/17/

Müller, W.R., Sperandio, A.

Der Einsatz zweier Kunststoffgranulate für die Denitrifikation  
in der biologischen Wasseraufbereitung,  
gwf-wasser/abwasser 127, H.1., S.1-10, 1986

## Der Einsatz zweier Kunststoffgranulate für die Denitrifikation in der biologischen Wasseraufbereitung

W. R. Müller und A. Sperandio

Schlagwörter: Wasserversorgung, Denitrifikation, Festbettreaktoren, Kunststoffgranulate, Kohlenstoffquelle

Es wird der Einsatz zweier Thermoplast-Granulate – Weich-PVC und PE + Stärke – für die Denitrifikation in der Wasseraufbereitung vorgestellt und diskutiert.

Die Versuche wurden in Festbett-Reaktoren im Labormaßstab durchgeführt. Die Kunststoff-Granulate dienen sowohl für die Immobilisierung der Bakterien als auch als Reservoir für deren Kohlenstoffquelle bzw. H-Donator. Die Additive – hier Di-2-Ethylhexylphthalat und Stärke – werden nach Bedarf durch die denitrifizierenden Bakterien genutzt.

Das vorgestellte Verfahren kann richtungweisend für eine Entwicklung in der Wasseraufbereitung werden beim Einsatz von „Kunststoffen nach Maß“, die optimal an die biochemischen Erfordernisse der Denitrifikation angepaßt sind.

Two thermoplastic-granules – PVC and PE + starch – were used in a lab-scale unit for denitrification (biological elimination of nitrite and nitrate). A fixed bed reactor has been used for the experiments, where the granules offered a surface for microbial growth and at the same time a source of H- and C-donors, which these heterotroph denitrifiers need. The additives – here di-2 ethylhexylphthalat and starch – are incorporated in the plastic granules and become available for the bacteria by desorption. The results of the experiments over a two year period are given. Simple experiments to examine the microbial film growth on thermoplastics are described.

The process presented is promising when using “tailor-made plastic materials” whose additives can be optimally adapted to the requirements of the denitrifying bacteria. The absorption of biologically non or hardly biodegradable organic compounds by the plastics seems to be possible.

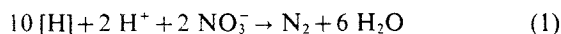
### 1. Einleitung

In einer Studie der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässern“ [1] wird darauf hingewiesen, daß in der Bundesrepublik Deutschland bei einer erfaßten Zahl von 36,5 Mio. Verbrauchern 2,43 Mio. (bzw. 6,6%) mit einem Trinkwasser versorgt werden, dessen Nitratkonzentration über 50 mg/l  $\text{NO}_3^-$  liegt und somit nicht mehr den Anforderungen der „European Standards for Drinking Water“ der Weltgesundheitsorganisation [2] bzw. den EG-Richtlinien [3] entspricht.

In der Abwasserreinigung stehen heute biologische Verfahren zur Verfügung, mit denen Nitrat und Nitrit eliminiert werden können, um so den Schutz der Vorfluter mit Blick auf eine weitere Nutzung für die Trinkwasseraufbereitung zu gewährleisten. Die Technik zur Entfernung von Nitrit und Nitrat wird auch in Zukunft vorrangig auf biologischen Verfahren der Denitrifikation beruhen. Für das Bakterienwachstum und für die biologischen Prozesse der heterotrophen Denitrifikation, die

Akad. Rat Dr.-Ing. W. R. Müller und Chem. Biol. Techn. Assistentin A. Sperandio, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Abt. Biologie, Bandtäle 1, 7000 Stuttgart 80.

summarisch nach folgender Reaktionsgleichung abläuft [4]:



wird eine Wachstums- und Energiequelle (C- und H-Donator) benötigt. In der Abwasserreinigung wird diese je nach Prozeßführung durch vorhandene organische Wasserinhaltsstoffe in Form von Rohabwasser oder durch externe Zugabe von Wasserstoffdonatoren (z. B. durch die Zugabe von Methanol) zur Verfügung gestellt. Im Gegensatz zur Abwasserreinigung ist die Bereitstellung des C- und H-Donators in der Trinkwasseraufbereitung weitaus problematischer, da keine leicht abbaubaren organischen Stoffe in dem aufzubereitenden Rohwasser vorliegen und die externe Zufuhr von Wasserstoffdonatoren, z. B. in Form von Ethanol, steuerungs- und verfahrenstechnisch nur schwer beherrschbar ist [5].

Im Sonderforschungsbereich 82 mit dem zentralen Thema „Qualitätsverbesserung und Weiterbehandlung gereinigter Abwässer“ an der Universität Stuttgart wurden Untersuchungen gemacht mit der Ausgangsüberlegung, Materialien zu finden, welche gleichzeitig sowohl zur Immobilisierung der Mikroorganismen dienen als auch diesen Mikroorganismen das für Wachstum und Nitratelimination benötigte organische Substrat liefern. Diesen Anforderungen können Polymergranulate in hervorragender Weise genügen, weil sie einerseits die Aufwuchsfläche bieten und andererseits das Substrat in Form von Additiven wie Weichmachern oder Füllstoffen fest inkorporieren können. Es ist dabei die Kombination von hoher mechanischer Stabilität und gleichzeitig biologischer Abbaubarkeit der inkorporierten Zusatzstoffe (Weichmacher oder organische Füllstoffe) erforderlich. Wir konzentrierten uns unter Berücksichtigung der Kostenfrage auf einige Thermoplaste, die aufgrund der Verarbeitung im Extruder bereits granuliert vorliegen.

Wenn es durch die Inkorporierung des Substrats und die Immobilisierung der Bakterien gelingt, die wäßrige Phase von diesen Reaktionspartnern freizuhalten und beide Phasen sauber zu trennen, so sind damit für die Wasseraufbereitung erhebliche Vorteile verbunden. Verfahrenstechnisch können bei Erfüllung dieser Voraussetzungen die Vorteile von Festbett- und Wirbel-

schichtreaktoren (hohe Biomassenkonzentration je Volumeneinheit des Reaktors) genutzt und deren Nachteile (Einsatz externer Wasserstoffdonatoren, erforderliche komplexe Meß- und Steuertechnik, Qualitätsminderung des Ablaufes) durch nur nach Bedarf durch die Mikroorganismen in Anspruch genommene organische Stoffe umgangen werden.

Diesen Überlegungen gingen Untersuchungen über die biologische Besiedelbarkeit von Thermoplasten voraus.

## 2. Untersuchungen der mikrobiellen Besiedelbarkeit von Thermoplasten

Um Vergleiche über die mikrobielle Besiedelbarkeit von Thermoplast-Granulaten anstellen zu können, wurden verschiedene auf dem Markt verfügbare Granulate im Labormaßstab getestet. Die meisten dieser Granulate (*Tab. 1*) sind ohne Einbindung weiterer Additive nicht direkt für den Einsatz in Denitrifikationsanlagen geeignet. Auf die Untersuchung von Folien und Formkörpern [6], die ebenfalls in der biologischen Wasseraufbereitung ein großes Einsatzgebiet gefunden haben, wurde bei unseren Arbeiten bisher verzichtet.

Folgende einfache Laborprüfanlage erlaubte, auch kleine Granulatmengen auf ihre Besiedelbarkeit hin zu testen:

20 g Granulat wurden in Schüttelkolben (500-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schikane) mit 200 ml eines mechanisch vorgeklärten Kläranlagenzulaufes (CSB, faltenfiltriert, 100–200 mg/l) versetzt und über eine Versuchsperiode von 2 Monaten auf einer Schüttelmaschine (Frequenz 100 U/min) geschüttelt. Der Kläranlagenzulauf wurde wöchentlich gewechselt, die Versuche bei Zimmertemperatur und ohne pH-Steuerung durchgeführt. Der Zulauf enthält sowohl Bakterien als auch das notwendige Substrat. Die Bakterien wachsen unter aeroben Bedingungen (die Luft wird durch das Schütteln eingetragen) auf den festen Oberflächen des eingesetzten Granulates. Aus dem gebildeten Bakterienfilm wird bei Abschluß der Versuchsperiode die DNA (Desoxiribonucleinsäure) extrahiert, die als konservativer Zellbestandteil ein Maß für die Anzahl der lebenden Bakterien und somit für die Quantität der Biomasse auf den Oberflächen der eingesetzten Körper ist [7; 8].

Einige vergleichende Ergebnisse zum mikrobiellen Bewuchs, der durch die DNA charakterisiert ist, sind in *Tab. 1* aufgeführt. Es stellte sich heraus, daß die frischen, unbehandelten Granulate in der Regel aufgrund der glatten Oberfläche schlecht bewachsen werden, vor allem ist die Haftung des Biofilms einer starken hydraulischen Belastung nicht gewachsen. Aus diesem Grunde wurde in Anlehnung an die Erkenntnisse aus der Galvanik zunächst versucht, die Granulate nachträglich aufzurauen, wodurch sich ein deutlich unterschiedlicher Bewuchs einstellt, *Tab. 2*.

Wenngleich diese Behandlung eine bessere Besiedelbarkeit gewährleistet, so ist diese Methode doch für größere Granulatmengen wegen des Arbeitsaufwandes und der Umweltbelastung durch die Ätzflüssigkeiten sehr

**Tabelle 1.** Biomasse auf Polymer-Füllkörpern (Thermoplast-Granulate).

Material	Firma	DNA bezogen auf	
		Volumen mg/dm <sup>3</sup>	Oberfläche mg/m <sup>2</sup>
Weich-PVC	CWH	62	42
Hart-PVC	Blies-Plastik	36	23
BC	Bayer	19	42
POM	Hoechst	20	25
ABS	Bayer	13	50
PA	Bayer	15	18
PS	Hoechst	14	21

Versuchsdauer 2 Monate

**Tabelle 2.** Biomasse auf Polyoxymethylengranulat\*) in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung.

Behandlung	DNA bezogen auf	
	Volumen mg/dm <sup>3</sup>	Oberfläche mg/m <sup>2</sup>
Keine	20	25
„Satinierung“: Dioxan Toluolsulfonsäure Perchlorethylen	111	132
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> warm	39	46
Chromschwefelsäure	82	96

Versuchsdauer 2 Monate

\*) Hostaform, Hoechst

problematisch und wurde von uns nicht weiter verfolgt. Als Alternative zur nachträglichen Aufrauung bietet sich an, solche Granulate einzusetzen, die einer biochemischen Korrosion durch den Einsatz von Weichmachern oder Füllstoffen zugänglich sind. Diese Tatsache ist aus vielen Untersuchungen über die Beständigkeit von Polymeren gegenüber Umwelteinflüssen bekannt, z. B. stellte die Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin dazu fest: „Gegen Mikroorganismen sind Polymere resistent, jedoch können zellulosehaltige Füllstoffe und fettsäurehaltige Weichmacher das Verhalten ungünstig beeinflussen“ [9]. Diesen Umstand machten wir uns für die weiteren Versuche zur Nitratelimination zunutze [10].

### 3. Einsatz biologisch abbaubarer Kunststoffe als Trägermaterial und Wasserstoffdonatorenquelle für die Denitrifikation

#### 3.1 Versuchsdurchführung

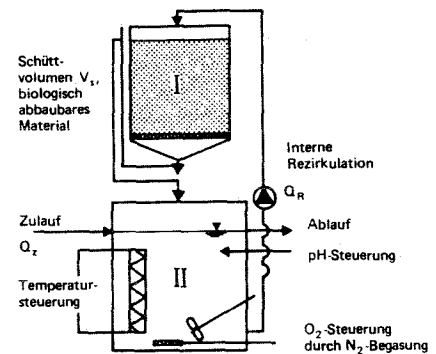
Die Untersuchungen zur Denitrifikation mit biologisch abbaubarem und als H-Donatorenquelle für die Deni-

**Tabelle 3.** Betriebsparameter bei der Versuchsdurchführung.

	PVC-Weichgranulat			Polyethylen-Granulat	
	Versuchsperioden			Versuchsperioden	
	I 0 bis 356 d	II 357 bis 567 d	III 568 bis 724 d	I 0 bis 112 d	II 113 bis 147 d
Körnung in mm	Zylinder Ø 3,0 mm h 4,7 mm			Zylinder Ø 3,5 mm h 2,2 mm	
Wichte in kg/l	1,18			1,10	
Gewicht in g	944,8			932,3	
Mittelwerte Standardabweichung Bereiche					
Schüttvolumen des Granulats V <sub>s</sub> in l	1,47 bis 1,33	1,33 bis 1,25	1,25 bis 0,96	1,55 bis 1,2	1,2
rechnerische Oberfläche O <sub>i</sub> in m <sup>2</sup>	1,46 bis 1,36	1,36 bis 1,31	1,31 bis 1,10	1,98 bis 1,67	1,67
Temperatur in C°	25,02 ± 0,27	25,2 ± 0,15	14,9 ± 0,9	25,02 ± 0,1	15,0
pH-Wert	7,2 ± 0,4	7,5 ± 0,2	7,3 ± 0,3	7,6 ± 0,8	7,2
O <sub>2</sub> -Konzentr. in mg/l	0,39 ± 0,29	0,15 ± 0,3	0,6 ± 0,7	0,06 ± 0,14	0,0
Durchsatz Q <sub>z</sub> in l/h	0,13 ± 0,03	0,16 ± 0,09	0,30 ± 0,17	0,29 ± 0,06	0,15 ± 0,01
Rezirkulationsrate Q <sub>R</sub> in l/h	8,5	8,5 18,0	18,0	9,7	9,7
Aufenthaltszeit in h	64,1 ± 23,2	50,3 ± 9,2	31,6 ± 16,1	24,5 ± 6,2	45,8 ± 4,0

trifikation dienendem Kunststoffgranulat erfolgten mit einer Laborversuchsanlage, die schematisch in *Bild 1* wiedergegeben ist. Die Versuchsanlage wurde im Durchlauf mit dem mechanisch-biologisch gereinigten und zusätzlich durch Filtration von Suspensa befreiten Ablauf des Lehr- und Forschungsklärwerkes der Universität Stuttgart beaufschlagt.

Behälter I enthielt das Granulat, das durch die Kreislaufführung fortwährend von biologisch gereinigtem Abwasser durchströmt wurde. Durch die hohe interne Rezirkulationsrate bedingt, konnte das System näherungsweise als vollständig durchmischt angesehen werden. Die Temperatur wurde im Behälter II mit Hilfe



**Bild 1.** Schema der Versuchsanlage für die Denitrifikation mit biologisch abbaubarem Material.

von Kühlschlangen, die an einen Kryostaten angeschlossen waren, gesteuert. Der pH-Wert konnte durch Zugabe von 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. 0,1 n NaOH weitgehend zwischen pH 7,2 und 7,5 konstant gehalten werden.

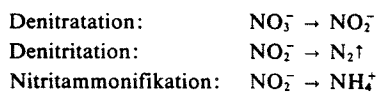
Die Denitrifikation setzt bei entsprechendem Wasserstoffdonatorenangebot dort ein, wo die Sauerstoffkonzentration einen Wert nahe Null erreicht. Da im Zulauf zum Reaktor das Wasser noch einen Sauerstoffgehalt von weit über 2 mg/l O<sub>2</sub> aufwies, mußte durch Begasung mit reinem Stickstoff im Reaktor selbst die O<sub>2</sub>-

Konzentration auf einen Wert nahe Null eingestellt werden. Mit Hilfe einer O<sub>2</sub>-Messung und entsprechender Steuereinrichtungen konnte in der Mehrzahl der Fälle der O<sub>2</sub>-Gehalt in der Lösung in Becken II unter 0,4 mg/l O<sub>2</sub> gehalten werden.

Die Betriebsparameter bei den Untersuchungen der beiden Granulate sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die Denitrifikations- und Nitritammonifikationsgeschwindigkeiten wurden über einfache Massenbilanzen für das durch die interne Rezirkulation als vollständig durchmischte anzusehende Reaktorsystem für stationären Zustand ermittelt. Folgende mögliche Einflußgrößen wurden bei diesem Ansatz vernachlässigt: eine Inkorporation der anorganischen Stickstoffverbindungen durch mikrobielles Wachstum, eine Stickstoffbewegung durch Nitrifikationsvorgänge, die bei aeroben Verhältnissen auftreten kann, Auswirkungen der Transportvorgänge des Nitrats und Nitrits aus der wäßrigen Lösung in die Schleimschicht, das Geschehen in der Schleimschicht selber sowie der Transport des Wasserstoffdonators aus dem Kunststoff in den Biofilm.

Mit diesen Vereinfachungen beschränken wir uns auf die Betrachtung folgender Reaktionsschritte:



Die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten (hier auf die Granulatoberflächen bezogen) bei einem Reaktionsansatz 0. Ordnung wurden mit folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{Denitratation:} \quad v_{30} = \frac{Q_z}{O_i} (c_{3a} - c_{3z}) \quad (2)$$

$$\text{Denitratation:} \quad v_{20} = \frac{Q_z}{O_i} (c_{2a} - c_{2z}) - v_{10} + v_{30} \quad (3)$$

$$\text{Nitritammonifikation:} \quad v_{10} = \frac{Q_z}{O_i} (c_{1a} - c_{1z}) \quad (4)$$

$c_{3a}, c_{3z}$ : Ab-, Zulaufkonzentration in mg/l N – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$c_{2a}, c_{2z}$ : Ab-, Zulaufkonzentration in mg/l N – NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

$c_{1a}, c_{1z}$ : Ab-, Zulaufkonzentration in mg/l N – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

$O_i$ : rechn. Oberfläche des Granulats über Siebanalyse bestimmt in m<sup>2</sup>

$v_{30}$ : Denitrationsgeschwindigkeit in mg/(m<sup>2</sup>·h) N – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$v_{20}$ : Denitrationsgeschwindigkeit in mg/(m<sup>2</sup>·h) N – NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

$v_{10}$ : Nitritammonifikationsgeschw. in mg/(m<sup>2</sup>·h) N – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

### 3.2 Materialien

Die Anforderungen an die Materialien, die im Denitrifikationsreaktor eingesetzt werden, sind vielfältig: Während das Trägermaterial so stabil sein soll, daß eine biologische Aufwuchsfläche erhalten bleibt, muß gleichzeitig das organische Substrat mikrobiell remobilisierbar sein, ohne aber durch physikalische oder rein chemische Vorgänge in das Wasser zu gelangen. So kam es bei vorhergegangenen Versuchen mit billigen Naturstoffen wie Stroh oder Holzabfällen bisher zu Sekundärverschmutzungen des Wassers, die als stark erhöhter TOC im Ablauf im Vergleich zum Zulauf analysiert wurden [11].

Demgegenüber ist der Einsatz von Kunststoffen deshalb vorteilhaft, weil hier die Herstellung von Materialien „nach Maß“ möglich ist. Die Auswahl des Polymers und seiner Charakteristika wie Materialdichte, Vernetzungsgrad oder Wasseraufnahmekapazität ist ebenso möglich wie die Variation des inkorporierten abbaubaren Additivs. Kenngrößen wie Korngröße des Granulats, Permeationsgeschwindigkeit des Additivs, physikalische und chemische Oberflächeneigenschaften (Rauigkeit, Benetzbarkeit, Ladungsverhältnisse) sind bei Kunststoffen gleichfalls steuerbar.

Um Basisdaten für die weitere Optimierung der Materialien zu gewinnen, wurden die bisherigen Untersuchungen mit bereits verfügbaren Kunststoffen durchgeführt, von denen hier zwei Beispiele: Weich-PVC und PE-Stärke, vorgestellt werden. Diese eingesetzten Kunststoffe sind also noch nicht optimal auf das System abgestimmt. Das Weich-PVC der Firma Rehau<sup>1)</sup> wurde uns als physiologisch unbedenkliches Material zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um die Type RAU-PVC 6006 mit einem Anteil von 47% Di-2-Ethylhexylphthalat, dessen biologische Abbaubarkeit bekannt ist [12], 1–2% epoxidiertem Sojabohnenöl und einem ganz geringen Anteil eines unbedenklichen Stabilisators und Gleitmittels. Wir erzielten mit dem Material gute Denitrifikationsgeschwindigkeiten bei einer zu vernachlässigenden TOC-Erhöhung im Ablauf.

Bei dem zweiten vorgestellten Material handelt es sich um ein Produkt der Palette, die unter dem Namen „Biostarch“ von dem britischen Mühlenkonzern Spillers Limited vertrieben wird. Die uns von dem Erfinder Dr. Griffin<sup>2)</sup> zur Verfügung gestellte Modifikation ist eine Kombination aus PE und Stärke mit ca. 70% Stärke (was bereits die Grenze der Einbindungskapazität in PE ist) und wenigen Prozent Ethylhexyloleat. Daß bei dieser hohen Stärke-Konzentration eine Ausschwemmung von Stärke ins Wasser stattfand, ist nicht verwunderlich, wichtiger sind hier ebenfalls die guten Denitrifikationsleistungen. Weitere Versuche mit niedrigeren Stärkeanteilen zeigen weitaus geringere Stärkeverluste ins Wasser, sind aber derzeit noch nicht abgeschlossen.

### 3.3 Ergebnisse

#### 3.3.1 PVC-Granulat

Die Untersuchung des PVC-Granulates läßt sich in drei Perioden einteilen. In Periode I wurde das Bett zunächst ohne Rückspülung betrieben. Schon nach den ersten Tagen war im Ablauf eine Abnahme der Nitratkonzentration zu beobachten, die vor allem in der Anfangsphase von einer sehr hohen Nitritkonzentration begleitet war, s. Bilder 2 und 3, Tab. 4. Die Denitrifikationsgeschwindigkeiten bezogen auf die Granulatober-

<sup>1)</sup> REHAU Plastics AG + Co., 8673 Rehau.

<sup>2)</sup> Direktor des Ecological Materials Research Institute, Brunel University, Egham, England.

Tabelle 4. Ergebnisse, Zu- und Ablaufkonzentrationen.

		PVC-Weichgranulat			Polyethylen-Granulat	
		Versuchsperioden			Versuchsperioden	
		I 0-356 d	II 357-567 d	III 568-724 d	I 0-112 d	II 113-147 d
TOC in mg/l	n	24	30	19	17	3
	min	4,0	4,1	4,0	3,5	4,1
	Zul. $\bar{x} \pm s$	5,95 $\pm$ 2,23	4,99 $\pm$ 0,62	6,07 $\pm$ 1,49	4,4 $\pm$ 0,57	4,43 $\pm$ 0,42
	max	11,7	6,9	9,0	5,3	4,9
	Abl. $\bar{x} \pm s$	5,55 $\pm$ 1,19	5,31 $\pm$ 0,95	5,76 $\pm$ 1,17	154,8 $\pm$ 374,4	6,37 $\pm$ 1,29
CSB in mg/l	n			11		3
	min			11,0		15,0
	Zul. $\bar{x} \pm s$			19,6 $\pm$ 6,0		18,25 $\pm$ 4,03
	max			29,0		24,0
	Abl. $\bar{x} \pm s$			23,1 $\pm$ 5,6		15,75 $\pm$ 0,5
N - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in mg/l	n	46	44	33	23	3
	min	12,5	44,0	3,0	117,0	134,2
	Zul. $\bar{x} \pm s$	83,7 $\pm$ 16,8	97,6 $\pm$ 16,0	48,1 $\pm$ 71,1	163,3 $\pm$ 31,6	139,5 $\pm$ 3,5
	max	108,6	124,5	200,3	200,9	142,0
	Abl. $\bar{x} \pm s$	44,3 $\pm$ 26,6	7,6 $\pm$ 8,3	33,9 $\pm$ 62,3	41,8 $\pm$ 26,5	106,5 $\pm$ 12,4
N in mg/l	n	47	45	33	23	3
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Zul. $\bar{x} \pm s$	0,6 $\pm$ 1,5	0,13 $\pm$ 0,29	0,48 $\pm$ 0,88	0,01 $\pm$ 0,06	0,23 $\pm$ 0,40
	max	7,2	1,10	3,5	0,30	0,7
	Abl. $\bar{x} \pm s$	4,9 $\pm$ 7,6	1,56 $\pm$ 2,51	1,29 $\pm$ 2,87	8,0 $\pm$ 8,6	0,87 $\pm$ 0,55
N - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in mg/l	n	47	45	33	24	3
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Zul. $\bar{x} \pm s$	2,26 $\pm$ 6,8	0,03 $\pm$ 0,19	0,98 $\pm$ 2,56	0,0 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0
	max	26,3	1,3	9,9	0,0	0,0
	Abl. $\bar{x} \pm s$	2,15 $\pm$ 6,6	0,02 $\pm$ 0,16	0,15 $\pm$ 0,73	4,1 $\pm$ 8,5	0,1 $\pm$ 0,17
	n	47	45	33	24	3
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Zul. $\bar{x} \pm s$	2,26 $\pm$ 6,8	0,03 $\pm$ 0,19	0,98 $\pm$ 2,56	0,0 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0
	max	26,3	1,3	9,9	0,0	0,0
	Abl. $\bar{x} \pm s$	2,15 $\pm$ 6,6	0,02 $\pm$ 0,16	0,15 $\pm$ 0,73	4,1 $\pm$ 8,5	0,1 $\pm$ 0,17

Anmerkung: n Zahl der Analysenwerte

flächen erreichten zu Beginn Werte über -6 mg/(m<sup>2</sup> · h) N - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bzw. N - NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und fielen dann nach 100 d auf Werte von -1 mg/(m<sup>2</sup> · h), s. Bild 4 und Tab. 5. Eine Aufnahme des DNA-Profiles in dieser Zeit (106

d) zeigte (Bild 5 und Tab. 6), daß zunächst nur die oberen Schichten des Granulatkörpers einen dichten Biomassenbewuchs aufwiesen und so einen Hinweis darauf zulassen, daß Mikroorganismen begonnen hatten, das

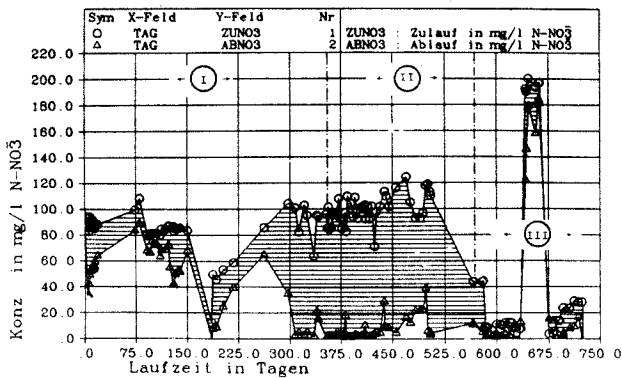


Bild 2. N - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Zu- und Ablaufkonzentration als Funktion der Zeit, PVC-Granulat.

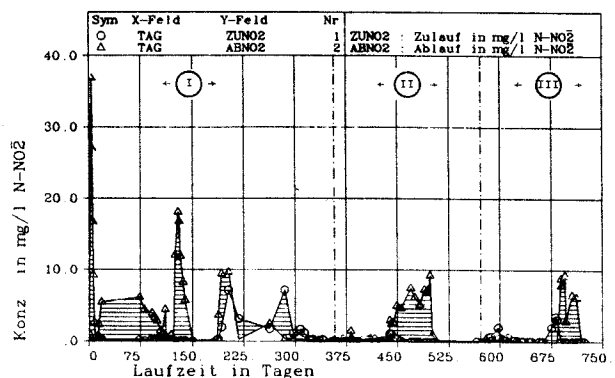


Bild 3. N - NO<sub>2</sub><sup>-</sup> Zu- und Ablaufkonzentration als Funktion der Zeit, PVC-Granulat.

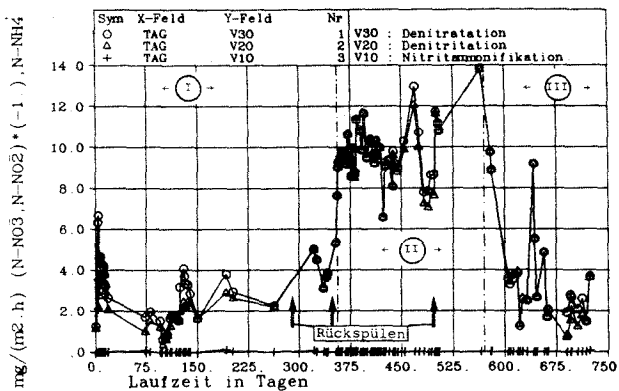


Bild 4. Oberflächenbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeiten als Funktion der Zeit, PVC-Granulat.

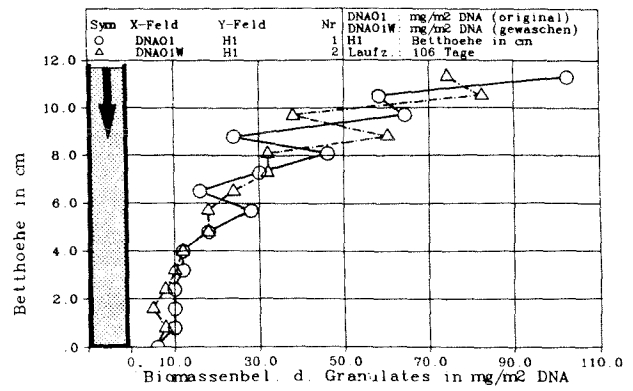


Bild 5. Biomassenbelegung der Granulatoberfläche über die Betthöhe, PVC-Granulat.

Granulat biochemisch zu korrodieren. Eine Erklärung für die hohen Denitrifikationsgeschwindigkeiten zu Beginn der Versuche könnte sein, daß der Weichmacher in den oberflächennahen Schichten durch Diffusion in die wäßrige Lösung trat, schnell verfügbar war und so als biologisch gut zu verwertende C-Quelle auch für den noch geringen Biomassenbesatz eine hohe Denitrifikationsgeschwindigkeit zuließ. Das Ausmaß der biochemischen Korrosion und der Schrumpfungprozeß des

Materials ist anhand eines Vergleichs der Bilder 6 und 7 von den Granulatoberflächen zu erkennen [13]. Begleitende mikrobiologische Untersuchungen haben gezeigt, daß der prozentuale Anteil der Denitrifikanten an der bakteriellen Gesamtdichte bei etwa 21% lag. Bemerkenswert war, daß die Population an prototrophen (anspruchlosen) Denitrifikanten sich nicht wesentlich von der Gesamtdichte an denitrifizierenden Bakterien unterschied. Der Hauptanteil der denitrifizierenden

Tabelle 5. Ergebnisse, Denitrifikations- und Nitritammonifikationsgeschwindigkeiten.

		PVC-Weichgranulat			Polyethylen-Granulat	
		Versuchsperioden			Versuchsperioden	
		I 0-356 d	II 357-567 d	III 568-724 d	I 0-112 d	II 113-147 d
Denitrifikation in mg/(l · h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n	46	44	29	23	3
	min	-0,6	-6,8	-0,6	-12,0	-2,8
	$\bar{x} \pm s$	-3,3 ± 1,6	-10,2 ± 1,5	-3,8 ± 2,4	-27,3 ± 9,1	-4,8 ± 2,2
	max	-7,9	-14,5	-10,4	-41,2	-7,0
Denitrifikation in mg/(l · h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	n	46	44	29	23	3
	min	-0,4	-6,8	-0,8	-10,6	-2,7
	$\bar{x} \pm s$	-2,8 ± 1,5	-10,0 ± 1,6	-3,6 ± 2,6	-24,5 ± 8,9	-4,7 ± 2,1
	max	-7,9	-14,4	-10,4	-40,0	-6,9
Nitritammonifikation in mg/(l · h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	n	39	43	24	24	2
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$\bar{x} \pm s$	0,01 ± 0,03	0,003 ± 0,018	0,004 ± 0,016	0,83 ± 1,89	0,01 ± 0,02
	max	0,15	0,119	0,076	8,78	0,04
Denitrifikation in mg/(m <sup>2</sup> · h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n	46	44	29	23	3
	min	-0,6	-6,6	-0,5	-9,1	-2,0
	$\bar{x} \pm s$	-3,2 ± 1,61	-9,9 ± 1,5	-3,4 ± 2,3	-20,2 ± 6,6	-3,4 ± 1,6
	max	-7,7	-13,9	-9,8	-30,1	-5,1
Denitrifikation in mg/(m <sup>2</sup> · h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	n	46	44	29	23	3
	min	-0,4	-6,6	-0,7	-7,7	-2,0
	$\bar{x} \pm s$	-2,8 ± 1,5	-9,7 ± 1,5	-3,3 ± 2,4	-18,1 ± 6,5	-3,4 ± 1,5
	max	-7,7	-13,8	-9,8	-29,2	-5,0
Nitritammonifikation in mg/(m <sup>2</sup> · h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	n	39	43	24	24	2
	min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$\bar{x} \pm s$	0,01 ± 0,03	0,003 ± 0,018	0,003 ± 0,014	0,63 ± 1,48	0,01 ± 0,02
	max	0,14	0,116	0,066	6,89	0,03

Anmerkung: n Zahl der Geschwindigkeitswerte

Denitrifikation: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Denitrifikation: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub>

Nitritammonifikation: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → NH<sub>4</sub><sup>+</sup>



**Tabelle 6.** Mittlere DNA-Gehalte im denitrifizierenden PVC-Granulatreaktor.

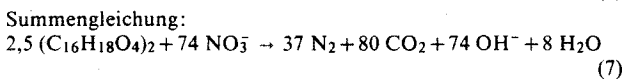
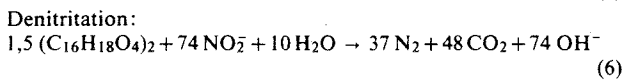
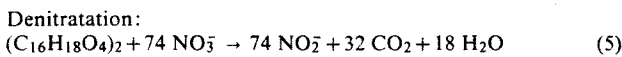
Laufzeit	106 d		591 d	
	GRANULAT			
	nicht gewaschen	gewaschen	nicht gewaschen	gewaschen
Biomasse bez. auf Reaktorvolumen in mg/l DNA	33,1	31,9	82,6	77,6
Reaktorvol. in l	1,4		1,2	
Biomasse bez. auf Bewuchsfläche Granulat in mg/m <sup>2</sup> DNA	32,8	31,6	77,8	73,7
Rechnerisch ermittelte Oberfläche in m <sup>2</sup> /l	1,009		1,062	

*Anmerkungen:* Waschen bedeutet hier, daß das Granulat schonend im Becherglas mit Leitungswasser abgespült wurde, wodurch nur locker anhaftende Flocken zu entfernen waren, ohne den Biofilm anzugreifen.

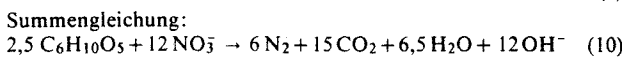
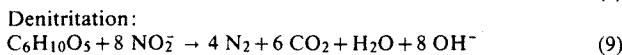
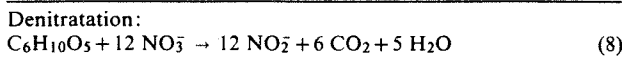
Zur Einordnung der angegebenen DNA-Konzentrationen sei erwähnt, daß nach *Thomanetz* [7] in Abwasser-Belebtschlamm 1 g Schlamm Trockensubstanz rd. 33 mg DNA enthält. In Analogie dazu können somit Schlammgehalte von 1 bzw. 2,5 g je 1 Reaktorvolumen zugrunde gelegt werden.

**Tabelle 7.** Stöchiometrische Beziehungen.

● Denitrifikation mit Di-2-Ethylhexylphthalat



● Denitrifikation mit Stärke



Flora wurde von *Alcaligenes spp.* und *Pseudomonas aeruginosa* gestellt [13].

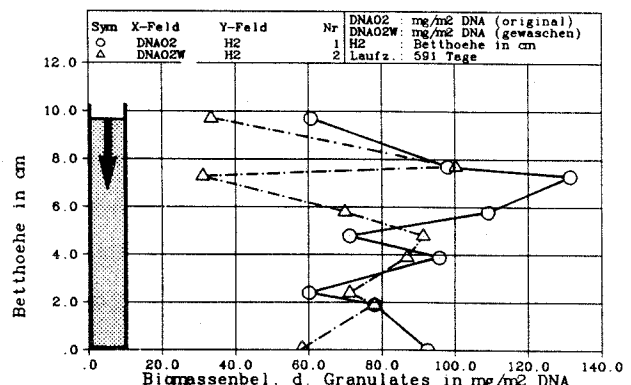
Eine erhebliche Steigerung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten trat nach zwei Rückspülungen in der Phase I ein und kennzeichnet das Geschehen der Phase II (*Bild 4, Tab. 4*). Über rd. 200 d hinweg pendelten sich die Denitrifikationsgeschwindigkeiten auf einen Mittelwert von  $v_{30} = -9,9 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \text{ N}-\text{NO}_3^-$  bzw.  $v_{20} = -9,7 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \text{ N}-\text{NO}_2^-$  bei einer Temperatur von 25°C ein. Eine Profilaufnahme des DNA-Gehaltes im Granulatkörper (*Bild 8 und Tab. 6*) in dieser Versuchsphase zeigt einen die gesamte Betthöhe umfassenden Biomassenbesatz. Eine ausgeprägte Verminderung der



**Bild 6.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines PVC-Granulatkorner zu Beginn des Versuches [13].



**Bild 7.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines PVC-Granulatkorner nach einer Versuchsdauer von 240 Tagen [13].



**Bild 8.** Biomassenbelegung der Granulatoberfläche über die Betthöhe, PVC-Granulat.

Denitrifikationsgeschwindigkeiten war nach Rücknahme der Temperatur auf 15°C zu beobachten. Ungeklärt ist dabei die Ursache. Vermutlich ist eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Denitrifikanten vorhanden, darüberhinaus war die Sauerstoffkonzentration

**Tabelle 8.** Vereinfachte Massenbilanz zur Denitrifikation mit PVC + Di-2-Ethylhexylphthalat ((C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) und PE + Stärke (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) über die Laufzeit.

Granulat	Laufzeit in d	Denitratation NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub>		Denitratation NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub>		TOC Zulauf-Ablauf		Rechnerisch genutzter Weichmacher bzw. Stärke	Gewichtsverlust des Granulats in* g	Rechnerischer Nutzungsgrad d. Weichmachers bzw. der Stärke
		in g N-NO <sub>3</sub>	entspr. n. Gl. 5 g (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	in g N-NO <sub>2</sub>	entspr. n. Gl. 6 g (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	in g C	entspricht <sup>1)</sup> g (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
PVC mit Di-2-Ethylhexylphth.	599,7	122,145	64,6	118,303	93,86	2,249	-	158,46	173,1	37,26
	723,6	130,973	69,27	126,715	100,53	2,882	-	169,80		
PE mit Stärke	146,9	102,115	entspr. n. Gl. 8 g C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	95,623	entspr. n. Gl. 9 g C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	-121,053	entspricht <sup>2)</sup> g C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	509,148		75,5%
			98,468		138,311		272,369			

<sup>1)</sup> 1 g C ≅ 1,4271 g Di-2-Ethylhexylphthalat, wird hier nicht in Rechnung gestellt, da die Differenz positiv ist und somit kein rechnerischer Verlust des Weichmachers zu verzeichnen ist.

<sup>2)</sup> 1 g C ≅ 2,25 g Stärke

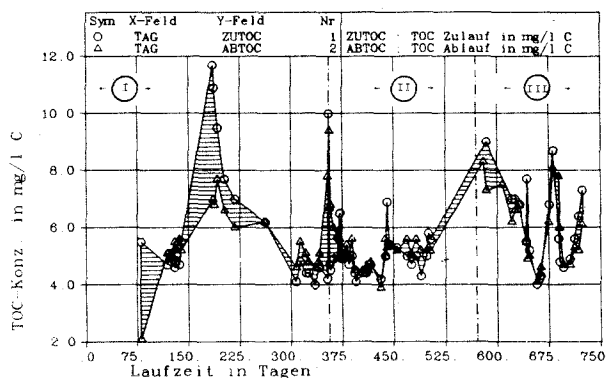
\* Ermittelt aus einem Vergleich des Gewichtes einer Anzahl von Granulatkörnern vor Einbringen in den Reaktor und nach der entsprechenden Laufzeit. Die Körner aus dem Reaktor wurden luftgetrocknet.

Anmerkung: Die Massenbilanzen für die Nitrat-, Nitrit- und TOC-Bewegung über die angegebene Laufzeit hinweg wurden anhand der Stichproben der Zu- und Ablaufkonzentrationen und den entsprechenden Durchsatzwerten ermittelt.

tration mit i.M. 0,6 mg/l erheblich höher als in den Versuchsperioden I u. II. Daß die beträchtliche Verringerung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten mit einer Abnahme des Substratangebotes zusammenhängt, ist weniger wahrscheinlich, weil gemäß der in Tab. 7 angegebenen stöchiometrischen Beziehungen und der in Tab. 8 zusammengestellten vereinfachten Massenbilanzen erst 39,9% des im Granulat enthaltenen Weichmachers nach einer Laufzeit von 723,6 d am Ende der Versuchsperiode III genutzt wurden.

Bemerkenswert und für einen Einsatz in der Wasseraufbereitung entscheidend ist die geringe, durch die Messung des TOC<sup>3)</sup> (Total Organic Carbon) gekennzeichnete Änderung der Ablaufqualität. In den Versuchsperioden I und III war die TOC-Konzentration im Ablauf kleiner als im Zulauf. In der Versuchsperiode II – mit der höchsten Denitrifikationsaktivität – war eine um i.M. 0,3 mg/l C höhere TOC-Konzentration im Ablauf gegenüber dem Zulauf zu verzeichnen, die als geringfügige Verschlechterung der Ablaufqualität einzustufen ist (Bild 9 und Tab. 4).

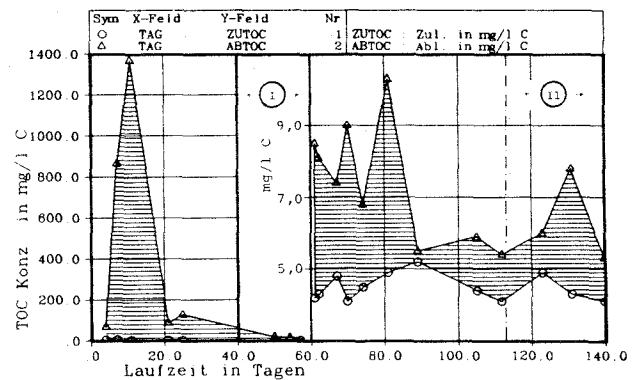
<sup>3)</sup> TOC: Bestimmung mit dem TOC-UNOR der Fa. Mähak nach Dr. Axt mit Infrarot-Gasanalysator nach Dr. Luft, Lizenz ONERA – Frankreich.



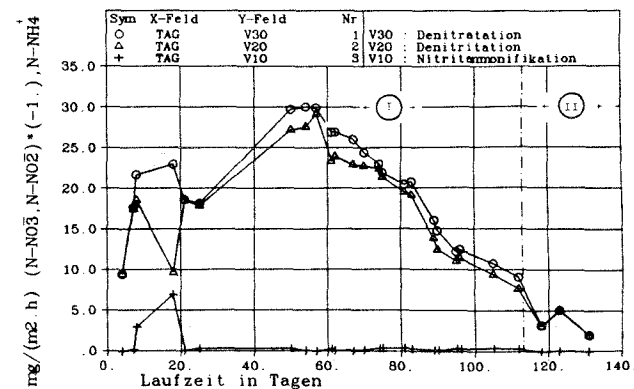
**Bild 9.** TOC Zu- und Ablaufkonzentration als Funktion der Zeit, PVC-Granulat.

### 3.3.2 PE + Stärke

Die beiden Versuchsperioden I und II, deren Ergebnisse in den Tab. 4 und 5 zusammengestellt sind, unterscheiden sich im wesentlichen durch die im Reaktor eingestellten Temperaturen von i.M. 25 und 15°C (Tab. 3). In den ersten Versuchstagen ist durch Freisetzung der Stärke (Stärketest!) aus dem Granulat eine starke Erhöhung des TOC-Wertes im Ablauf zu beobachten.



**Bild 10.** TOC Zu- und Ablaufkonzentration als Funktion der Zeit, PE + Stärke-Granulat.



**Bild 11.** Oberflächenbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeiten als Funktion der Zeit, PE + Stärke-Granulat.

achten, die erst nach rd. 20 Tagen weitgehend abklang (Bild 10). Die Denitrifikationsgeschwindigkeiten nahmen bis zum 60. Tag zu (Bild 11) und erreichten maximal Werte, die dreifach höher waren als die mit PVC-Granulat. In der Anfangsphase bei hoher TOC-Konzentration in der wäßrigen Lösung war eine Nitritammonifikation zu beobachten, die typischerweise bei Substratüberschuß eintritt. Die Bildung von Ammonium ist aber für den Reinigungsprozeß unerwünscht, weil es durch autotrophe Mikroorganismen zu Nitrit und Nitrat zurückoxidiert werden muß, wobei im Gegensatz zur Denitrifikation, die in anoxischem Milieu abläuft, aerobe Bedingungen erforderlich wären. Nach dem 60. Tag nahmen die Denitrifikationsgeschwindig-

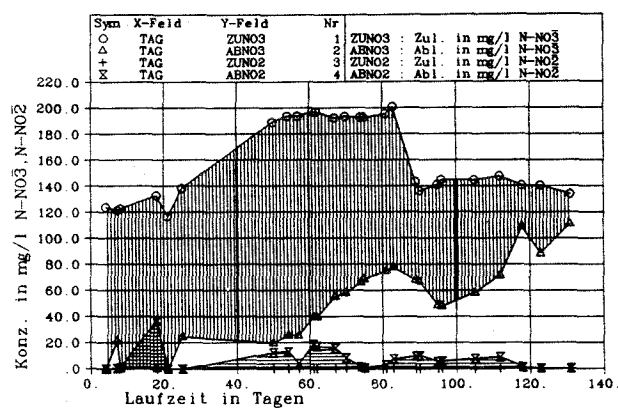


Bild 12. N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; Zu- und Ablaufkonzentration als Funktion der Zeit, PE+Stärke-Granulat.

keiten kontinuierlich ab, und zwar von rd. -30 mg/(m<sup>2</sup> · h) N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> auf rd. -8 mg/(m<sup>2</sup> · h) N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> bei einer Laufzeit von 112 Tagen. Die Ursache für diesen Geschwindigkeitsverlust ist ungeklärt, gegen einen Substratmangel (Aufzehrung der Stärke) spricht, daß im Ablauf immer noch der TOC leicht erhöht war.

Zur weiteren Verdeutlichung des Denitrifikationsgeschehens im Reaktor sind die Nitrat- und Nitrit-Zu- und-Ablaufwerte in Bild 12 aufgezeichnet.

Die vor allem zu Versuchsbeginn gemessene erhebliche Freisetzung von organischem Material zeigt, daß PE mit diesem hohen Stärkeanteil für die Denitrifikation nicht so geeignet ist wie das PVC-Granulat. Modifikationen von PE-Stärke-Granulaten, deren Voruntersuchung begonnen hat, scheinen mehr zu versprechen.

#### 4. Aussicht auf technische Realisierung

Aus den vorgestellten ersten Untersuchungen im Labormaßstab wird deutlich, daß weder das von uns eingesetzte PVC-Granulat noch das PE/Stärke-Granulat allen Anforderungen entspricht, die im Hinblick auf die Qualitätssicherung eines Ablaufes zu stellen sind.

Es ist hier aber der Beginn einer neuen Entwicklung für ein Denitrifikationsverfahren in der Abwasserbehandlung und Wasseraufbereitung zu sehen, die die Herstellung von „Kunststoffen nach Maß“ mit einschließen muß. Vorteilhaft an diesem Verfahren ist das Vorliegen des Substrates in fester Form in einer Trägermatrix.

Wenn die Mechanismen der Substratlieferrung aus dem Granulat durch Diffusion und/oder mikrobiell induzierte Materialkorrosion aufgeklärt sind, läßt sich auch die Frage beantworten, ob dieses System sich selbsttätig dahingehend reguliert, daß sich der Substratverbrauch vorrangig in Abhängigkeit von der Denitrifikationsaktivität einstellt.

Die vorgestellte Laboranlage dient der Suche nach geeigneten Kunststoffgranulaten. Ihr Aufbau mit einem relativ kleinen Filterteil und einem großen Mischbehälter war nie als Modell für einen späteren technischen Großeinsatz konzipiert.

Mit einem für die Denitrifikation geeigneten Granulat kann durch die entsprechende Wahl der Korngröße und unter Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Abriebfestigkeit der Reaktor auch als mechanischer Filter zur Entnahme der ungelösten Stoffe benutzt werden. Für den technischen Betrieb ist eine rückspülbare Filteranlage mit einer Füllung aus Kunststoff-Granulat denkbar. Damit entsteht eine Reaktoreinheit, die gleichzeitig für einen mechanischen und biologischen Prozeß genutzt werden kann.

Wichtig für den technischen Betrieb ist die Standzeit der Kunststoff-Füllung. Diese Frage läßt sich aus zwei Gründen heute noch nicht sicher beantworten. Erstens ist die Suche nach dem optimalen Kunststoffgranulat noch nicht abgeschlossen; sie soll die Frage der Standzeit unter Einbeziehung der Kosten ganz besonders berücksichtigen. Zweitens scheint sich die Standzeit einer Berechnung auf stöchiometrischen Grundlagen zu entziehen, wie Tabelle 8 zeigt. Nach 2 Jahren kontinuierlichem Betrieb sind erst ca. 40% des Weichmachers für die Denitrifikation genutzt worden, trotz eines weiteren Angebotes an C- und H-Donatoren ist die Denitrifikation praktisch zum Erliegen gekommen.

Ein weiterer und nicht zu vernachlässigender Reinigungseffekt beim Einsatz von Kunststoffgranulaten ist ihre Sorptionswirkung auf organische, biologisch nicht oder nur schwer abbaubare Wasserinhaltsstoffe wie z. B. Pestizide [14], Aniline [15] u. a. Dieser Aspekt ist z. B. im Zusammenhang mit der intensiven Diskussion bei der Bewertung von Abwassereinleitungen, insbesondere der organischen Restbelastung, von Bedeutung. Auch die zunehmenden Probleme der Grundwasserverunreinigung durch chlorierte Kohlenwasserstoffe [16] könnten durch die vorgestellte Technologie beherrschbar werden: Während die Chlorkohlenwasserstoffe im Kunststoffgranulat absorbiert werden, könnte sich gleichzeitig auf dem Granulat eine Bakterienpopulation herausbilden, die allmählich auch für den Abbau der chlorierten Kohlenwasserstoffe befähigt wird. Dabei sind die Erkenntnisse zu verwerten, die zeigten, daß unter den anoxischen Bedingungen der Denitrifikation manche schwer abbaubaren Stoffe besser abgebaut werden als in aerobem Milieu [17; 18].

Angesichts der immer weiter um sich greifenden Grundwasserverschmutzung ist eine derartige biologische Grundwasserbehandlung in Kunststoffgranulatbetten sehr wohl denkbar, dabei sollen Probleme, die durch Grundwassertemperaturen von ca. 8 °C auftreten,

nicht ignoriert werden. Die Beschaffungskosten für die Kunststoffgranulate hängen im wesentlichen davon ab, ob es möglich ist, Kunststoffabfälle für diese Behandlung einzusetzen, oder ob die Kunststoffe nach Maß extra produziert werden müssen.

Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 82, der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert wurde.

#### Literatur

- [1] Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässern. Bearb. v. F. Selenka, Mitteilung d. Kommission f. Wasserforsch., Weinheim: Verl. Chemie, 1982.
- [2] European Standards for Drinking Water, 2. Aufl., Genf: World Health Organization, 1970.
- [3] EG-Richtlinie v. 31.7.1980.
- [4] Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie, Stuttgart: G. Thieme Verl., 1969.
- [5] Roennefahrt, R.: Nitratentfernung aus dem Trinkwasser durch biochemische Verfahren. DVGW-Schriftenreihe „Wasser“ Nr. 14 (1977), S. 211–228.
- [6] Wheatly, A. D.; I. L. Williams: Some comparative Studies on the Wetting and Stability of Biological Filter Media. Wat. Pollut. Control, 80 (1981), p. 433–446.
- [7] Thomanetz, E.: Untersuchungen zur Charakterisierung und quantitativen Erfassung der Biomasse von belebten Schlämmen. Stutt. Ber. Siedl. Wasserwirtsch., Bd. 74, München: R. Oldenbourg Verl., 1982.
- [8] Thomanetz, E.; Sperandio, A.; Bardtke, D.: Quantifizierung der Biomasse oberflächiger Bakterienfilme auf Filtersanden und Reaktorfüllkörpern von Anlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung. gwf-wasser/abwasser 124 (1983), H. 1, S. 8–17.
- [9] Gersonde, M.; Kerner-Gang, W.: Porträt: Fachgruppe „Biologische Materialprüfung in der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin-Dahlem, forum mikrobiologie (1980), S. 149–151.
- [10] Müller, W. R.; Sperandio, A.; Erne, M.: Verfahren zur biologischen Denitrifikation und Reaktor zur Denitrifikation. Patentanmeldung P 3410412.7 vom 21.3.1984.
- [11] Sonderforschungsbereich 82 Universität Stuttgart, Arbeits- und Ergebnisbericht Stand 30.6.1981.
- [12] Saeger, V. W.; E. Scott Tucker III: Phthalate Esters Undergo ready Biodegradation. Plastics Engineering (1973), p. 44–49.
- [13] Schmider, F.; J. C. G. Ottow: Bewuchs von Mikroorganismen und Denitrifikanten auf Kunststoffgranulaten in Versuchsreaktoren zur Optimierung der Denitrifikation, Landwirtsch. Forsch. 1985, im Druck.
- [14] Scholz, L.; Z. Altmann: Versuche zur Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus dem Trinkwasser mit Verwendung von Kunststoffen und aktiver Kohle, in: Gewässer und Pestizide, Stuttgart: G. Fischer Verl., 1971.
- [15] Janicke, W.: Sorptionswirkung von Kunststoffen auf organische Wasserinhaltsstoffe. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 17 (1984), S. 7–11.
- [16] Weil, L.: Leichtflüchtige aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe in Wasser – Vorkommen, Verhalten und Erfassung. Korr. Abw. 31 (1984), S. 488–491.
- [17] Bower, E. J.; McCarty, P. L.: Transformations of Halogenated Organic Compounds under Denitrification Conditions. Appl. Environment. Microbiol., 45 (1983) p. 1295–1299.
- [18] Fabig, W.; Ottow, J. C. G.: Denitrifikation bei Verwertung unterschiedlich persistenter oxidiertes und aromatischer Elektronen-Donatoren. gwf-wasser/abwasser 117 (1976), H. 6, S. 274–277.

(Manuskripteingang: 28.3.1985)

Teil II

INTENSIVIERUNG DER DENITRIFIKATION DURCH ERHÖHUNG  
DER SCHLAMMBELASTUNG BEI UNVERMINDERTER NITRIFIKATIONSLEISTUNG,  
VERGLEICH DER DENITRIFIKATIONSGESCHWINDIGKEITEN ZWISCHEN EINEM  
KONVENTIONELLEN BELEBTSCHLAMM-DENITRIFIKATIONSBECKEN UND  
EINEM SCHWEBEBETTREAKTOR MIT TRÄGERMATERIAL ZUR ERHÖHUNG  
DER BIOMASSEKONZENTRATION

von

Dr.-Ing. W.-R. Müller

Mitarbeiter:

Dipl.-Ing. K.-S. Quadt

Dipl.-Ing. K. Strobel

Universität Stuttgart

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
KURZFASSUNG	3
1. STAND DER ERKENNTNISSE UND AUSGANGSFRAGE- STELLUNG	5
1.1 Einführung	5
1.2 Ausgangsfragestellung	8
2. ANGEWANDTE METHODEN	11
2.1 Einleitung	11
2.2 Versuchsanlage	13
2.2.1 Prozeßgestaltung	13
2.2.2 Fließschema	15
2.3 Grundlagen zur Auswertung der Meßergebnisse	21
2.3.1 Verweilzeitverhalten der Reaktoreinheiten	21
2.3.1.1 Theoretische Grundlage	21
2.3.1.2 Durchführung	24
2.3.1.3 Auswertung der Messungen	28
2.3.1.4 Ergebnisse und ihre Deutung	33
2.3.1.5 Simulation des Verweilzeitverhaltens im Ni- trifikationsfestbett mit einem Kaskaden modell	45
2.3.2 Gleichungen zur Auswertung der Untersuchungen über die Nitrifikation-Denitrifikation	47
2.3.2.1 Auswertung der Messungen beim Nitrifika- tionsfestbett unter Vorgabe einer Folge von Kaskaden zur Ermittlung der kinetischen Para- meter der Nitrifikation	47
2.3.2.2 Betrachtung des Nitrifikationsfestbettes un- ter Berücksichtigung der axialen Dispersion	52
2.3.2.3 Überlegungen zur einer Näherungslösung der Differentialgleichungen zur Beschreibung der Nitrifikation im Festbett (Pfropfenströmung) bei Vorgabe der kinetischen Parameter	60

**SFB 82**

	Seite	
2.3.2.4	Ermittlung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten im Schlamm- und im Schwebebettreaktor	65
3.	ERGEBNISSE UND IHRE BEDEUTUNG	69
3.1	Einleitung	69
3.2	Nitrifikationsfestbett	70
3.3	Denitrifikation mit dem Schlamm- und dem Schwebebettreaktor	100
4.	VERGLEICHE MIT ARBEITEN AUßERHALB DES SONDERFORSCHUNGSBEREICHES	127
4.1	Nitrifikation	127
4.2	Denitrifikation	131
5.	OFFENE FRAGEN	135
5.1	Nitrifikation	135
5.2	Denitrifikation	137
6.	VERZEICHNIS DES SCHRIFTTUMS	143
7.	ANHANG II	149

**KURZFASSUNG**

Im dem Teilprojekt B 2 wurde ein in das Belebungsverfahren integrierter Festbettreaktor zur Nitrifikation untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß der Reaktor auch bei hoher Belastung mit organischen Wasserinhaltsstoffen seine Aufgabe befriedigend erfüllt.

Bei einer Raumbelastung bis 3,5 kg BSB<sub>5</sub>/(m<sup>3</sup>.d) bzw. 3,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) konnten oberflächenbezogene Nitrifikationsgeschwindigkeiten von

-19 mg/(m<sup>2</sup>.h) N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bzw. - 18 mg/(m<sup>2</sup>.h) N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
bei 15 °C erreicht werden.

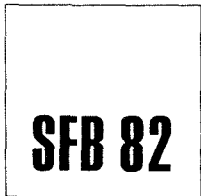
Vor einem großtechnischen Einsatz sind noch Fragen zu einer Optimierung des Trägermaterials zu klären.

Hohe Belastung des Belebtschlammes in der aeroben Stufe bei gleichzeitiger Nitrifikation, sollte zu einer Steigerung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten in der nachgeschalteten anoxischen Stufe führen. Die von diesem Grundgedanken ausgehenden Versuche führten zu keinem positiven Ergebnis. Die Denitrifikationsgeschwindigkeiten erreichten i.M.

- 1 mg/(g TS.h) N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
bei Schlammbelastungen von 1 kg BSB<sub>5</sub>/(kgTS.d), 15°C, d.h. sie ließen sich nicht nennenswert über die aus dem Schrifttum bekannten Werte hinaus steigern.

Versuche durch Einbringen von Trägermaterial die Denitrifikationsleistung wesentlich zu steigern, schlugen fehl, da zur Zeit der Untersuchung noch nicht die Erkenntnisse vorlagen, die in Teil I dieses Abschlußberichtes erörtert werden.





## 1. STAND DER ERKENNTNISSE UND AUSGANGSFRAGESTELLUNG

### 1.1 EINFÜHRUNG

Nach dem heutigen Stand der weitergehenden Abwasserreinigung läßt sich Nitrat und Nitrit mit Hilfe der mikrobiellen Denitrifikation in großtechnischen Anlage eliminieren.

Beim Belebungsverfahren sind in diesem Zusammenhang folgende Alternativen aufzuführen:

- Nachgeschaltete Denitrifikation nach Wuhrmann /40,43/.  
Als Wasserstoffdonatoren werden die internen Reservestoffe des Belebtschlammes genutzt.
- Vorgeschaltete Denitrifikation mit interner Rezirkulation nach Ludzack und Ettinger /25a/.  
Das Rohabwasser dient als Substrat für die Nitratatmung.
- Simultane Denitrifikation.  
Die Denitrifikation erfolgt unter Nutzung von Rohabwasser und Reservestoffen des Belebtschlammes in den anoxischen Zonen des Belebungsbeckens

Von den drei oben genannten Verfahren haben in der Abwasserreinigungstechnik nur die vorgeschaltete und die simultane Denitrifikation Bedeutung erlangt.

Die nachgeschaltete Denitrifikation - obwohl von der Prozeßführung her überzeugend - war im praktischen Betrieb insoweit nicht erfolgreich, als nur geringe Denitrifikationsgeschwindigkeiten erzielt werden konnten, was als Folge zu sehr langen Aufenthaltszeiten in der Denitrifikationsstufe führt. Die in dem Projekt B2 untersuchte Verfahrensführung ist eine Modifikation der nachgeschalteten Denitrifikation nach Wuhrmann.

Versuche, durch die externe Zugabe von Substrat die Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen, waren zwar erfolgreich /6/ (s. Tab. 6 in Anhang I, /12/), doch stehen einer technischen Realisierung schwerwiegende Nachteile entgegen. Reinsubstrate wie Methanol und Ethanol sind technisch bedeutsame Rohstoffe und sollten aufgrund ihrer Hochwertigkeit nicht als C-Quelle für die Abwasserreinigungstechnik herangezogen werden, zumal im Rohabwasser selber in ausreichendem Maße biochemisch verwertbare, organische Verbindungen enthalten sind. Abfallprodukte wie Melasse oder andere hochkonzentrierte organische Abwässer lassen sich zwar einsetzen, doch stehen die Transportkosten oft einer Nutzung entgegen /35/.

Schwerwiegender Nachteil einer externen Substratzugabe in ein nachgeschaltetes Denitrifikationsbecken ist die Notwendigkeit, möglichst exakt das Substrat in Abhängigkeit von der Aktivität des Belebtschlammes zu dosieren. Hiervon hängt ab, ob der zuvor in der aeroben Belebungsstufe erzielte Reingungserfolg nicht in Frage gestellt wird. Eine befriedigende Steuerung wäre unter Einsatz von automatischen TOC- und N-Analysengeräten sicherlich mit einigem Erfolg möglich, doch ist der Wartungsaufwand und besonders auf kleinen Anlagen der damit verbundene erhöhte Personaleinsatz nicht tragbar. Hinzu kommt aber auch, daß vor allem bei Rohabwasser als Substratquelle von der Analyse des C-Gehaltes her nicht unbedingt auf die biologische Verwertbarkeit unter denitrifizierenden Bedingungen geschlossen werden kann.

Als Nachteil der vorgeschalteten Denitrifikation ist aufzuführen, daß mit dieser Verfahrensführung theoretisch nur bei einer unendlich großen Rezirkulationsrate, unter der Voraussetzung gleichbleibender Denitrifikationsgeschwindigkeiten eine weitgehende  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  Elimination zu erzielen ist. Diese Prozeßanordnung eignet sich somit nur für eine Teildenitrifikation, gilt aber derzeit als das wirtschaftlich günstigste Verfahren:

Das in der Nitrifikationsstufe gebildete Nitrit und Nitrat wird in der vorgeschalteten Denitrifikationsstufe für den Abbau organischer Wasserinhaltsstoffe wiederverwertet, was zu einer

Einsparung an einzutragendem Sauerstoff bzw. zu einer Abminderung des Energieaufwandes für die Belüftung führt.

Die simultane Denitrifikation läßt sich bevorzugt in schwachbelasteten Anlagen durchführen, wenn zum einen durch hohes Schlammalter bedingt die Nitrifikation einsetzt und zum anderen im Becken aerobe und anoxische Zonen durch entsprechende Anordnung der Belüfter eingestellt werden. Kennzeichnend für schwachbelastete Belebungsanlagen sind jedoch große Beckenvolumina und niedrige Denitrifikationsgeschwindigkeiten.

Die beiden oben zuletzt diskutierten Verfahrensführungen sind in der Praxis erprobt und werden erfolgreich eingesetzt, doch sind sie keineswegs in die Reihe der Hochleistungsverfahren einzuordnen. Einen Überblick über die Leistung einzelner Verfahren gibt Tabelle 6 in /6/ (s. Anlage I, /12/).

Über Hochleistungsverfahren für die Denitrifikation in der Abwassertechnik wurde Mitte der siebziger Jahre zum ersten Mal im Schrifttum berichtet. Hier sind insbesondere die Arbeiten von Jeris et al. /23/ mit Wirbelschichtreaktoren zu erwähnen. In einem fluidisierten Bett mit Sand ( $\varnothing$  0,6 mm) als Trägermaterial für mikrobiellen Bewuchs ließen sich durch Zugabe eines externen C-Substrates raumbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeiten bis zu  $- 200 \text{ mg}/(\text{l}\cdot\text{h}) \text{ N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  erreichen - bedingt durch den hohen Biomassengehalt mit bis zu 40 g/l TS und durch den intensiven Stoffaustausch in der Grenzschicht Wasser-Biofilm - , die rd. 20 mal höher waren als die mit dem Belebungsverfahren zu erzielenden Werte.

Diesem Verfahren ist wegen der Komplexität der Dosierung des organischen Substrates in Verbindung mit der Sicherung der Qualität des Ablaufes und der im Vergleich zum Belebungsverfahren höchst aufwendigen Verfahrenstechnik in der Praxis der kommunalen Abwasserreinigung bisher kein Durchbruch beschieden gewesen. Für die Reinigung hochverschmutzter Industrieabwässer

hingegen hat dieses Verfahren jedoch erhebliche Bedeutung, zumindest in den U.S.A /36/.

## 1.2 AUSGANGSFRAGESTELLUNG

Die Ausgangsfragestellung, die in diesem Projekt bearbeitet werden sollte, war die Intensivierung der Denitrifikation ohne externe Zugabe eines Wasserstoffdonators nach der Verfahrensführung gemäß Wuhrmann /40,43/ durch Modifikation der vorhergehenden Nitrifikationsstufe.

Die Modifikation der Nitrifikationsstufe erfolgte durch den Einsatz eines Nitrifikationsfestbettes, das im Belebungsverfahren zu integrieren war. Ihm war die Aufgabe zugeordnet, das Nitrifikationsgeschehen unabhängig vom Schlammalter des Belebtschlammes und damit seines Stabilisationszustandes durchzuführen, mit der Leitvorstellung, so genügend im Belebtschlamm noch enthaltene Reservestoffe in die Denitrifikationsstufe einzubringen, um die Denitrifikationsgeschwindigkeit in dem - nach Wuhrmann - nachgeschalteten anoxischen Reaktorraum zu steigern.

Zusätzlich standen die Fragen der Auswirkung der organischen Belastung auf das Nitrifikationsgeschehen in dem im Belebungsbecken integrierten Festbett im Vordergrund des Interesses und sollten durch eingehende und auf längeren Zeitraum angelegte Untersuchungen geklärt werden.

Neben dem konventionellen Denitrifikationsbecken wurde parallel ein Schwebebettreaktor für die Denitrifikation untersucht, mit PVC-Granulat als Trägermaterial, das als bakterielle Bewuchsfläche dienen sollte. Durch interne Rezirkulation und eine Verfahrensführung ähnlich der eines Schlaufenreaktors wurden die Träger in Schwebelage gehalten. Sinn dieser Untersuchung war, zu prüfen, inwieweit eine Intensivierung der Denitrifikation durch das zusätzliche Angebot einer Bewuchsfläche erreicht werden konnte. Die Erkenntnisse über die Freisetzung eines C- und H-Donators

**SFB 82**

für die Denitrifikation aus dem Trägermaterial - s. Projektteil I  
- waren zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen noch nicht so weit  
fortgeschritten, daß sie hier schon in einem Versuchsreaktor  
Anwendung gefunden hätten.



## 2. ANGEWANDTE METHODEN

### 2.1 EINLEITUNG

Die nachfolgenden Ausführungen geben eine Beschreibung der für die Versuche eingesetzten halbtechnischen Anlage und einen Überblick über die Grundlagen zur Auswertung der Meßergebnisse.

In Kap. 2.2 wird die eingesetzte Versuchsanlage beschrieben und die verwendeten Träger-Materialien für das Nitrifikationsfestbett und den Denitrifikationsschwebebettreaktor spezifiziert.

Im darauffolgenden Kapitel 2.3.1 sind die theoretischen Grundlagen zu den durchgeführten Untersuchungen über das Verweilzeitverhalten kurz wiedergegeben. Die Ergebnisse der Messungen werden mitgeteilt.

Die Gleichungen zur Auswertung der Versuchsergebnisse sind in den Kapiteln 2.3.2.1 bis 2.3.2.4 zusammengestellt.

Die Ermittlung der Nitrifikationsgeschwindigkeiten aus den im Zu- und Ablauf des Festbettes bestimmten Analysenwerten erfolgte mit einem Kaskadenmodell (s. Kap. 2.3.2.1), das das gemessene Verweilzeitverhalten sehr gut wiedergab. Das Bett wurde dabei als eine Folge von vollständig durchmischten Kaskaden betrachtet, in denen den Mikroorganismen Besiedlungsflächen in Form des Trägermaterials zur Verfügung gestellt wurden.

Eine andere Möglichkeit für die Auswertung der mit dem Nitrifikationsfestbett erhaltenen Ergebnisse bestünde darin, die axiale Dispersion mit in die Überlegungen einzubeziehen. Ganz abgesehen davon, daß der EDV-Rechenzeitaufwand vor allem durch die Anpassung an die Randbedingungen hoch ist, konnte auch numerisch nachgewiesen werden, daß für praktische Berechnungen das Nitrifikationsfestbett unter Zugrundelegung einer Propfenströmung in seinem Leistungsvermögen für praktische Bedürfnisse ausreichend



genau zu charakterisieren ist (s. Kap.2.3.2.2).

Für die Praxis sollten für überschlägige Dimensionierungen auch einfache Gleichungen zur Verfügung stehen.

In Kapitel 2.3.2.3 wurden Überlegungen zur Beschreibung der Nitrifikation im Festbett angestellt, bei Vorgabe der kinetischen Parameter und unter Nutzung dimensionsloser Kenngrößen. Wir zeigen, daß ein einfacher analytischer Ausdruck für die Ammonium-, Nitrit- und Nitratbewegung grundsätzlich möglich ist. Zusätzliche Arbeit ist hier noch zu leisten, um die Palette der Randbedingungen, die im praktischen Betrieb auftreten, voll abzudecken.

In Kapitel 2.3.2.4 werden die aus einer einfachen Massenbilanz hergeleiteten Gleichungen angegeben, mit denen die Denitrifikationsgeschwindigkeiten des Belebtschlammes im Schlammreaktor wie auch die oberflächenbezogenen Geschwindigkeiten im parallel betriebenen Schwebebett zur Denitrifikation zu ermitteln sind.

## 2.2 Versuchsanlage

### 2.2.1 Prozeßgestaltung

Die aus dem vorhergehenden Versuchszeitraum von 1979 bis 1981 bestehende Versuchsanlage zur Nitrifikation und Denitrifikation mußte für die Versuchsperiode IV geändert werden.

Das Bild 2.1 zeigt den schematischen Aufbau, die Zuordnung der Anlagenteile und die Fließwege. In Tab. 2.1 finden sich die wichtigsten Kenndaten der einzelnen Becken.

Tabelle 2.1 Kenndaten des Nitrifikationsfestbettes, des Denitrifikations-Belebtschlammbeckens und des Schwebebettreaktors

#### Nitrifikationsbestbett:

Säule aus PCV - glasklar

Innendurchmesser $D_i$	0,441	m
Querschnittsfläche $F$	0,1527	m <sup>2</sup>
Volumen ohne Berücksichtigung der Füllkörper und Einbauten	0,175	m <sup>3</sup>

#### Belüftung:

Max. Durchsatz (durch 6-armigen Belüftungstern)	12,96	m <sup>3</sup> /h
Durchsatz Normalbetrieb	2,1 bis 4,64	m <sup>3</sup> /h
Durchsatz Verteilerring	3,0 bis 5,6	m <sup>3</sup> /h

Zur Luftverteilung Einbau eines Sulzer-Mischelementes SMV - 16 DN 450 mm Polypropylen

Durchmesser	0,441	m
Höhe	0,26	m
Spezifische Oberfläche	250	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

#### Füllkörper:

Liapor Blähton	Mittl. Korndurchmesser	0,485	cm
Steinzeugkugeln	Durchmesser	2,7	cm
Steinzeugkugeln	"	1,2	cm
Blähton	Dichte	1,14	kg/l
Steinzeugkugeln	"	2,5	kg/l

Einfüllmengen

Blähton	79,935 kg	≐	0,0701	m <sup>3</sup>
Steinzeug gesamt	11,45 kg	≐	0,0045	m <sup>3</sup>

Leervolumen

bei einer Betthöhe 0,87 mm	$V_L$	=	0,133	m <sup>3</sup>
Materialvolumen	$V_M$	=	0,747	m <sup>3</sup>
Porösität	$\epsilon$	=	43,8	%

Oberflächen

Sulzelement	9,925	m <sup>2</sup>
Steinzeugkugeln	1,56	m <sup>2</sup>
Blähton	86,57	m <sup>3</sup>
Gesamtoberfläche	98,06	m <sup>2</sup>

Denitrifikationsbecken (DN)

Säule aus PCV - glasklar	Innendurchmesser	0,441	m
Wasservolumen		1,162	m <sup>3</sup>
Paddelrührwerk, Drehzahl		15	min <sup>-1</sup>

Schwebebettreaktor (DB)

Säule aus PVC - glasklar	Innendurchmesser	0,441	m
--------------------------	------------------	-------	---

## Einbauten für Schlaufenbetrieb

Steigrohr	Durchmesser	0,15	m
	Höhe	0,80	m
Umwälzpumpe	Durchsatz ca.	50	l/min

Füllkörpermaterial PVC-Weichgranulat SKF 60  
(Chem. Werke Hüls)

Die Bestandteile waren:

- 51,5 % PVC
- 19,8 % DOP (Dioctylphtalat)
- 5,2 % DIDP (Di-Iso-Decyl-Phtalat)
- 9,5 % Chlorparaffin als Sekundärweichmacher
- 12,9 % Kreide
- 1,3 % Stabilisatoren

Korngewicht	0.0264	g
Kornoberfläche	50	mm <sup>2</sup>
Gesamteinwaage	64,3901	kg
Gesamtoberfläche	134,66	m <sup>2</sup>

Belebungsbecken, höhenverstellbar, Volumen:	0 - 60	l
Becken zur Zwischenbelüftung vor dem Nachklärbecken,	Volumen: 25	l
Nachklärbecken mit Tauchwand	Volumen: 109	l

## 2.2.2 Fließschema

### Ausgleichsbecken

Um den Einfluß der Tagesganglinie im Zulauf des Lehr- und Forschungsklärwerks Stuttgart-Büsnau weitgehend für unsere Versuche auszuschalten, wurde unserer Anlage ein Ausgleichsbecken vorgeschaltet. Ein ständig langsam laufender Rührer besorgte die kontinuierliche Durchmischung des Zulaufs. Bei einem Volumen von  $2,84 \text{ m}^3$ , einem Durchsatz von rund  $2 \text{ l/min}$  ( $1 \text{ l/min}$  für die Anlage und  $1 \text{ l/min}$  Überlauf) ergibt sich eine mittlere Verweilzeit von  $24 \text{ h}$ .

### Belebungsbecken

Aus dem Ausgleichsbehälter fördert eine regulierbare Exzenter-schneckenpumpe den Zulauf für die Versuchsanlage in das Belebungsbecken. Sein Wasserspiegel kommuniziert mit dem im Nitrifikationsfestbett, sodaß bei unterschiedlich hoher Aufhängung variable Betriebsvolumina einzustellen waren. Im Laufe der Versuche wurde das Volumen verringert, das Becken diente ab dem 227. Tag nur noch der Durchmischung von Zulauf und Rücklaufschlamm.

### Nitrifikationsfestbett

Der gemeinsame Volumenstrom gelangt durch ein U-Rohr von unten in das Nitrifikationsfestbett unter Stützboden, Belüfterrohre und Verteilerelement.

Die gleichmäßige Begasung mit Luft ermöglichte ein sechsstrahliger Verteilerstern aus perforierten PVC-Rohren. Die mittelgroßen Luftblasen passierten danach ein  $26 \text{ cm}$  hohes Mischelement vom Typ SMV-16 DN 450 (Polypropylen) der Firma Sulzer.

Auf dem darüber angebrachten zweiten Stützboden sorgte eine ca.  $0,1 \text{ m}$  mächtige Schicht von Duranitkugeln mit einem Durchmesser von  $1,2$  und  $2,7 \text{ cm}$  für die weitere Homogenisierung des Dreiphasenstromes

Abwasser-Schlamm-Luft, der von unten nach oben das eigentliche, 0,87 m hohe Festbett aus einer Blähtonkugelschüttung durchströmte. Über der Kugelschicht im Überstand des Schlamm-Wasser-Gemisches befand sich der Ablauftrichter. Kombiniert mit einem engmaschigen Stahldrahtgewebe hielten die Schlitze im Ablauf eventuell aufgewirbelte Blähtonkugeln zurück.

Wenige Zentimeter über dem Beckenboden unterhalb des Luftverteilers ermöglichte eine Ringleitung aus durchlöcherter PVC eine zusätzliche Belüftung insbesondere der Randzonen. Zusammen mit der Spülpumpe mit einem maximal möglichen Wasserdurchsatz von 50 l/min konnte das gesamte Festbett gespült werden.

#### Denitrifikationsbecken als Schwebebettreaktor mit PVC-Granulat als Trägermaterial

Ein Verteiler nach dem Prinzip der Wasserweiche ermöglichte eine Aufteilung des Schlammwasserstroms in zwei gleiche Teile, die im freien Gefälle von unten nach oben die zwei verschiedenen Becken zur Denitrifikation durchflossen.

Der Schwebebettreaktor, nach dem Prinzip des Schlaufenreaktors betrieben (jet loop reactor) hielt das PVC-Granulat in ständiger Bewegung, sodaß durch gegenseitige Reibung und dauerndes Umbetten sich kein Schlamm in Porenwinkeln ansammeln konnte. Dazu zog eine Umwälzpumpe fortwährend aus dem oberen Reaktorteil einen Schlammwasserstrom von 50 l/min und drückte ihn mit hoher Geschwindigkeit wieder zentrisch durch eine Öffnung im Trichterboden in den Reaktor. Der schnelle Injektorstrom riß einen Teil des PVC-Granulats und des umgebenden Schlammes in das Innere des Steigrohres, wo beides bis zur Oberkante des Steigrohres aufstieg und in den Randzonen des Reaktors wieder zur Trichterspitze absank.

Ein mechanisch gereinigtes Sieb verhinderte ein Ansaugen von PVC-Körnern durch die Umwälzpumpe. Allerdings führte der hohe Energieeintrag durch das Umwälzen zu einer Temperaturerhöhung bis zu 4°C gegenüber dem Parallelbecken.

### Denitrifikationsbecken ohne Trägermaterial

Das zweite Denitrifikationsbecken wurde konventionell mit dem Belebtschlamm beaufschlagt, wie er aus der Nitrifikationsstufe kam. Um sein Absetzen zu verhindern, wurde er mit einem 15 Mal pro Minute drehenden Paddelwerk in Bewegung gehalten. Um die temperaturabhängigen Denitrifikationsvorgänge mit denen des Schwebebettreaktors vergleichen zu können, mußte dieses Becken mit einer Heizung und Regelungseinheit bis auf die Temperatur des anderen Beckens aufgeheizt werden.

### Zwischenbelüftungsbecken

Das Zwischenbelüftungsbecken mit einem Volumen von ca. 25 l sollte möglicherweise an den Schlammflocken haftende  $N_2$ -Gasblasen austreiben, damit es im Nachklärbecken nicht durch Flotationsvorgänge zur Schwimmschlamm-Bildung kam.

### Nachklärbecken

Im freien Gefälle fließt das Schlammwassergemisch ins Nachklärbecken, wo aufsteigender Schaum bzw. Schwimmschlamm im Einlaufrohr schadlos zerstört werden konnte und eine Tauchwand vor dem Zahnwehr zur Verbesserung der Rückhaltewirkung diente.

Nach jeder Spülung im Dreitagesrhythmus der Nitrifikationseinheit, nach der der Schlammpegel über den Betriebspegel anstieg, wurde Überschussschlamm aus dem Nachklärbecken abgezogen.

Die regelbare Rücklaufschlammpumpe förderte kontinuierlich Belebtschlamm aus dem Trichter des Nachklärbeckens. Die Rezirkulationsrate betrug etwa 100%.

### Spülbetrieb

Der Luft-Wasser-Schlamm-Strom hatte im Normalbetrieb rechnerische Geschwindigkeiten von  $V_{\text{Wasser}} = 0,2 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  und  $V_{\text{Luft}} = 95 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ , damit

**SFB 82**

konnte der Schlamm nicht von den Kugeloberflächen gelöst und ebenso wenig aus den Winkelporen zwischen den Kugeln entfernt werden. Im Dreitagesrhythmus, bzw. wenn es nach visueller Kontrolle notwendig erschien, mußte das Nitrifikationsfestbett gespült werden. Dazu stand die Spülpumpe mit einem max. Durchsatz von 1,2 l/s sowie weitere Druckluft mit einem max. Volumenstrom von 1,5 l/s zur Verfügung. Die Spülung mußte "mit Gefühl", d.h. kleinen Spülströmen begonnen werden, da sonst pfropfenähnliche Luftblasen das ganze Bett anhoben und das Trägermaterial über den Beckenrand hinaus geschoben wurde. Erst wenn Verbackungen zwischen den einzelnen Kugeln gelöst waren, durfte mit den maximalen Spülströmen das Bett fluidisiert werden. Die rechnerischen Spülgeschwindigkeiten nahmen dabei die Werte von  $V_{W\text{-spül.}} = 28,3 \frac{\text{m}}{\text{h}}$  für Wasser und  $V_{L\text{-spül.}} = 94 \frac{\text{mm}}{\text{s}} + 98 \frac{\text{mm}}{\text{s}} = 64,5 \frac{\text{m}}{\text{h}}$  für Luft an. Mit diesen hohen Geschwindigkeiten konnte der gesamte freie Schlamm aus dem Festbett getrieben werden

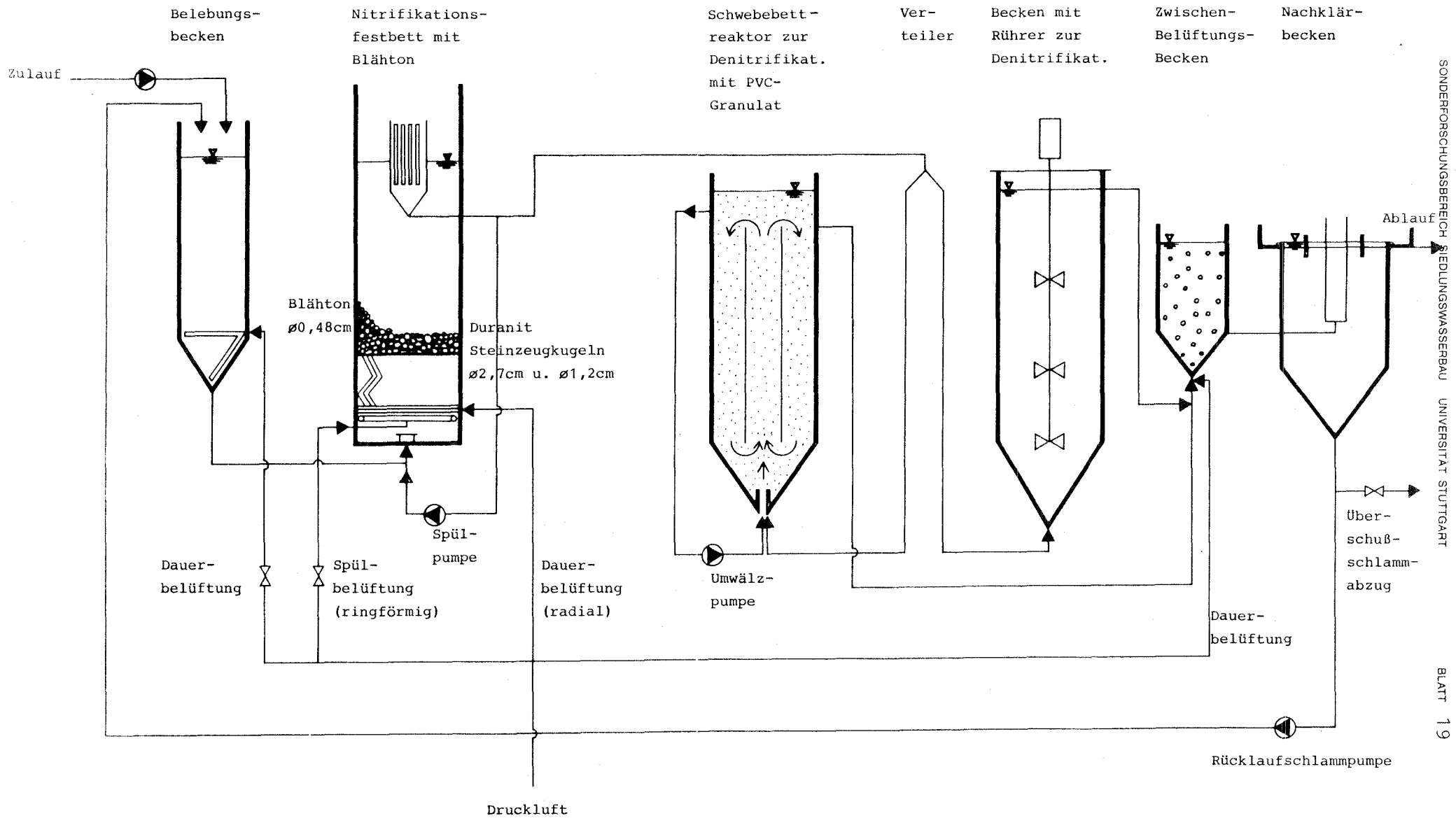
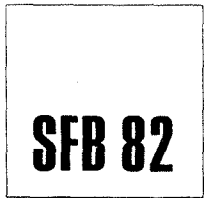


BILD 2.1 : SCHEMA DER VERSUCHSANLAGE ZUR NITRIFIKATION - DENITRIFIKATION





## 2.3 GRUNDLAGEN ZUR AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

## 2.3.1 Verweilzeitverhalten der Reaktoreinheiten

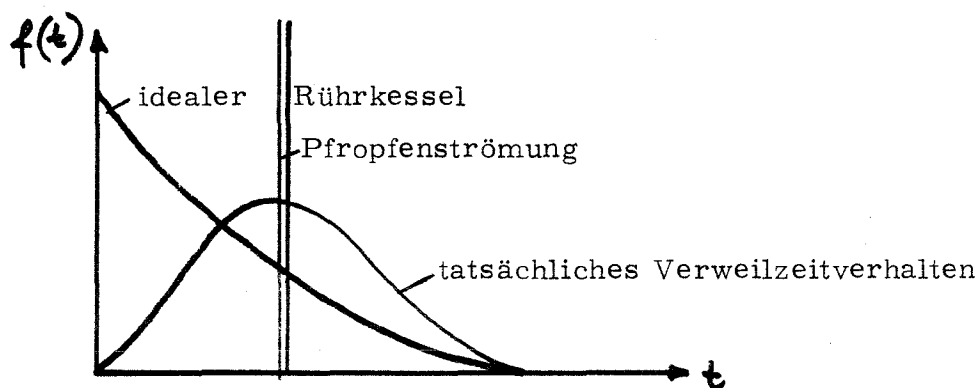
## 2.3.1.1 Theoretische Grundlagen /28/

In Analogie zur Gasdiffusion und dem Fick'schen Gesetz gilt:

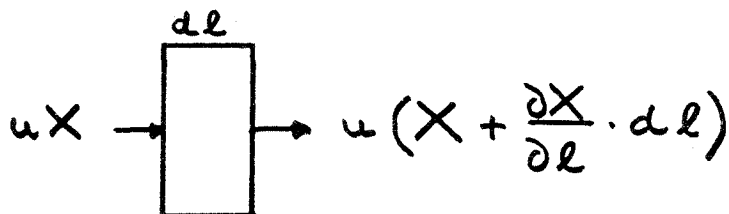
$$uX \equiv ux - D \cdot \frac{dx}{dl}$$

wobei  $ux$  den Durchfluß in axialer Richtung und  $-D \frac{dx}{dl}$  den Diffusionsfluß darstellt.  $D$  ist der Diffusions- oder Dispersionskoeffizient.

In den folgenden Versuchen erfolgte die Störung in Form einer Impulsfunktion im Zulauf der kontinuierlich betriebenen Reaktoren. Deshalb war folgender Kurvenverlauf zu erwarten:



Der mathematische Ansatz wird über eine Massenbilanz an einem Element des Reaktors erhalten.



Daraus folgt:

$$\begin{aligned} uX &= u \left( X + \frac{\partial X}{\partial l} \cdot dl \right) + \frac{\partial X}{\partial t} \cdot dl \\ &= uX + u \cdot \frac{\partial X}{\partial l} \cdot dl + \frac{\partial X}{\partial t} \cdot dl \\ -u \cdot \frac{\partial X}{\partial l} &= \frac{\partial X}{\partial t} \end{aligned}$$

Die Gleichung wird unter Verwendung von

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{z}{L} \\ z &= \frac{\theta \cdot L}{1} \\ \theta &= \frac{z}{L} \end{aligned}$$

zu

$$\begin{aligned} u \cdot \frac{\partial x}{\partial z} \cdot \frac{L}{u} &= \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \frac{L}{u} \\ - \frac{\partial x}{\partial z} &= \frac{\partial x}{\partial \theta} \end{aligned}$$

Außerdem gilt:

$$uX = u_x - D \cdot \frac{dx}{dz}$$

mit der Definition der Pecletzahl

zu

$$P = \frac{u \cdot L}{D}$$

wird die Grundgleichung zu:

$$uX = u_x - \frac{u \cdot L}{P} \cdot \frac{dx}{dz}$$

$$X = x - \frac{1}{P} \cdot \frac{dx}{dz}$$

Die Randbedingungen dieser Gleichungen lauten:

$$x_{in} = X \quad \text{bei } z=0 \quad (\text{alle } \theta)$$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad \text{bei } z=1 \quad (\text{alle } \theta)$$

$$x = 0 \quad \text{bei } \theta = 0 \quad (\text{alle } z)$$

Um diese Gleichungen zu lösen, wird die Laplace-Transformierte eingeführt.

$$\bar{X} = L(x) \equiv \int_0^{\infty} e^{-T \cdot \theta} \cdot x \, d\theta$$

Ableitung nach  $z$ : 
$$\frac{d\bar{x}}{dz} = L\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)$$

Ableitung nach  $\theta$ : 
$$L\left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right) = T\bar{x} - x$$

und wenn  $\theta = 0$ : 
$$L\left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right) = T\bar{x}$$

Damit ändern sich die Gleichungen zu:

$$\frac{d\bar{x}}{dz} = -T \cdot \bar{x}$$

$$\bar{x} = \bar{x} - \frac{1}{p} \cdot \frac{d\bar{x}}{dz}$$

$$z=0: \quad \bar{x}_{in} = \bar{x}$$

$$z=1: \quad \frac{d\bar{x}}{dz} = 0$$

Lösungsansatz

$$\bar{x} = \bar{x}_{in} \cdot g(T)$$

( $\bar{x}_{in}$  hängt von der Art der Injektion ab)

Die Transformationsfunktion  $g(T)$  ergibt sich zu

$$g(T) = 2 \cdot e^{\frac{p \cdot z}{2}} \cdot \left[ \frac{(1+a) \cdot e^{\frac{p \cdot z}{2}(1-z)} - (1-a) \cdot e^{-\frac{p \cdot z}{2}(1-z)}}{(1+a)^2 \cdot e^{\frac{p \cdot z}{2}} - (1-a)^2 \cdot e^{-\frac{p \cdot z}{2}}} \right]$$

worin  $a = \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{T}{p}}$  bedeutet.

### 2.3.1.2 Durchführung

#### 1. Markierungsstoff bzw. Tracer

Als Markierungsstoff diente Uranin in verschiedenen Stammlösungskonzentrationen. Es ist darauf zu achten, daß die Extinktionswerte von 1 ./ 1,5 nicht überschritten werden, da im höheren Meßbereich die Linearität zwischen Extinktion und Konzentration nicht mehr gegeben ist und eine Umrechnung höchst aufwendig und ungenau wäre.

Ein Abfiltern der gezogenen Proben ist bei stärkerer Verschmutzung angebracht, ansonsten genügt längeres Absetzenlassen.

Die Extinktion wurde mit dem Lange Digitalphotometer LP 1 W gemessen. Die Konzentration ist proportional zur Extinktion und kann aus den Eichkurven in Bild 2.2 bestimmt werden.

#### 2. Probemenge

- Isokinetische Probenahme

$$V_{\text{Reaktor}} = V_{\text{Probenahmestutzen}}$$

$$a) \quad v_R = \frac{Q}{A}$$

wobei A = Querschnittsfläche ohne Berücksichtigung des Füllmaterials des Reaktors

und Q = Reaktor-Durchsatz

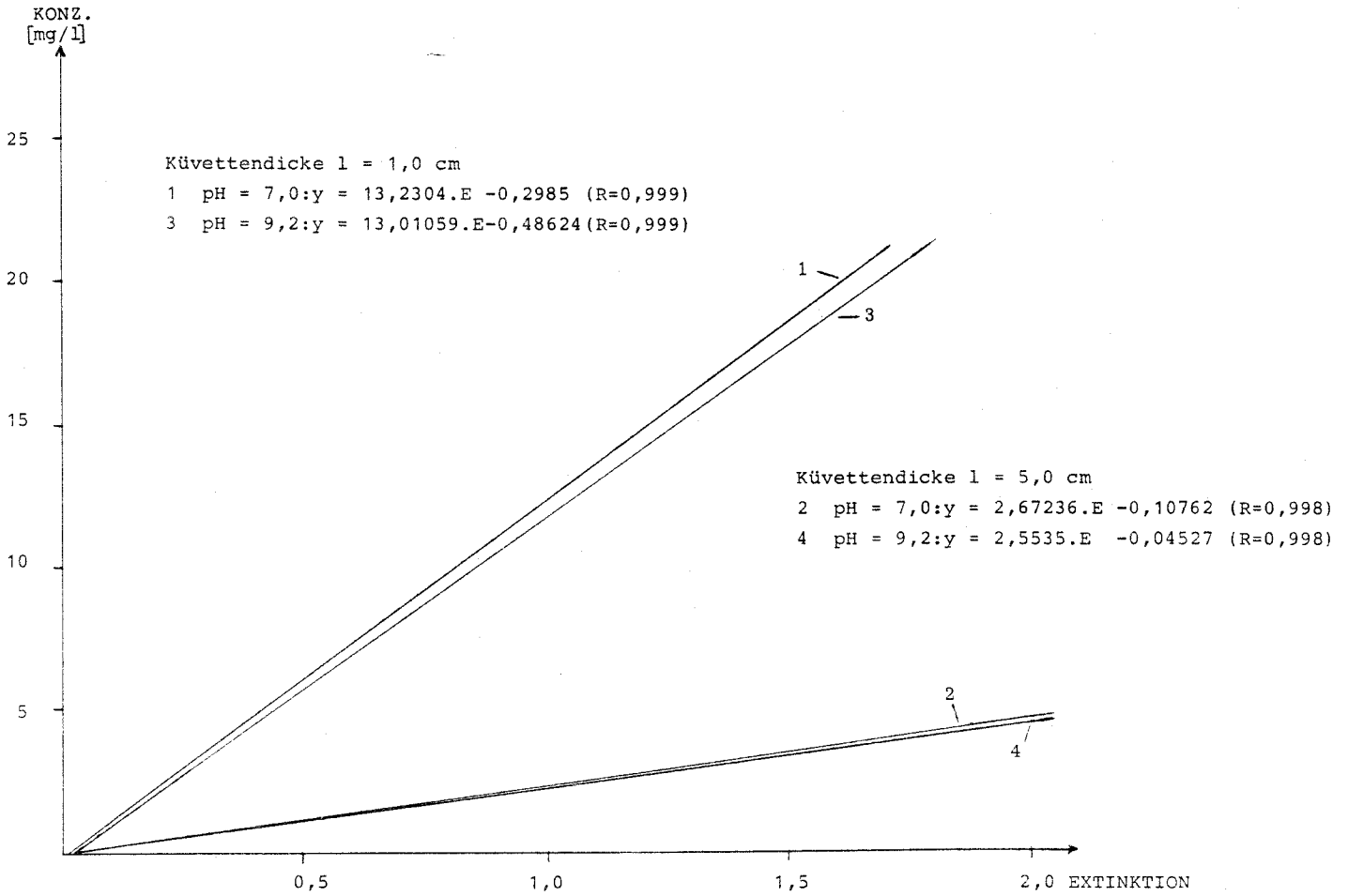


Bild 2.2: Eichkurven zur Uraninbestimmung  
in Abhängigkeit von Küvettdicke  $l$  und pH-Wert

$$b) Q_{\text{Probe}} = V_{\text{St}} \cdot A_{\text{St} \perp} = V_{\text{R}} \cdot A_{\text{St} \perp}$$

wobei  $A_{\text{St} \perp}$  = die senkrecht auf Strömungsrichtung projizierte Fläche des Entnahmestutzens, d.h. bei rundem Stutzen Durchmesser  $d$  . Länge  $l$ .

Durch diese Probenahme wird eine Beeinträchtigung des Strömungsverhaltens im Reaktor möglichst klein gehalten.

Aus dem zur Extinktionsmessung erforderlichen Probenvolumen  $V$  und  $Q_{\text{Probe}}$  ergibt sich mit  $t = \frac{V}{Q_{\text{Pr.}}}$  die Probenahmedauer.

Erfahrungsgemäß ist

bei Küvette 1,0 cm:  $V \cong 4$  ml

bei Küvette 5,0 cm:  $V \cong 20$  ml

### 3. Messen des pH-Wertes

Da eine Abhängigkeit zwischen Extinktion und pH-Wert existiert (s. Tabelle 2.2), ist es notwendig, den pH-Wert zu messen bzw. ihn bei Änderungen innerhalb des Reaktors mittels Puffer konstant zu halten.

### 4. Messen des Zuflusses

Bestimmen von  $Q_{\text{zu}}$ ,  $Q_{\text{Kreislauf}}$  und gegebenenfalls von  $Q_{\text{Luft}}$ , um die Anströmgeschwindigkeiten zu erfassen.

Tabelle 2.2: Bestimmung der Extinktion in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Uraninlösungen

Stammlösung  $x_0 = 1 \text{ g Uranin} / 1$

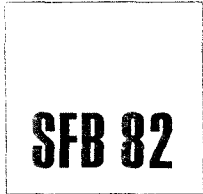
Filter  $470 \mu\text{m}$

Küvettdicke  $l = 5,0 \text{ cm}$

Die verschiedenen Konzentrationen wurden jeweils mit der entsprechenden Pufferlösung hergestellt

Konzentration	pH 5	pH 7	pH 9
1:100	2,287	2.582	2.588
	2.287	2.582	2.582
	2.288	2.587	2.587
1:500	0,581	0.792	0.822
	0.579	0.797	0.824
	0.584	0.793	0.832
1:1000	0.282	0.404	0.426
	0.280	0.401	0.412
	0.287	0.398	0.423
1:2000	0.142	0.201	0.204
	0.143	0.197	0.212
	0.136	0.192	0.202





5. Messen der Temperatur

6. Bestimmen der Probenahmestellen

$$z = \frac{1}{L}$$

7. Festlegung der Meßzeitpunkte

Verdichten der Messungen an kurvenbestimmenden Punkten wie Beginn des Anstiegs, Peak usw. Die Meßzeitpunkte können bei einem zweiten Versuch optimiert werden. Die Intervalle der einzelnen Meßzeitpunkte müssen nicht konstant sein.

2.3.1.3 Auswertung der Messungen

I Bestimmung der Rückvermischung mit einer Messung am Ausgang

- 1) Bestimmung der mittleren Verweilzeit  $\bar{t}$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} X_{out} \cdot t \, dt}{\int_0^{\infty} X_{out} \, dt}$$

2) Daraus mit  $\bar{x}_{out}$

$$g_{out} = \frac{\int_0^{\infty} X_{out} \, dt}{\int_0^{\infty} X_{out} \, dt} = \frac{\int_0^{\infty} X_{out} \cdot e^{-T \cdot \frac{dt}{\bar{t}}} \, dt}{\int_0^{\infty} X_{out} \, dt}$$

T wird so gewählt, daß der auslaufende Schwanz in den Ergebnissen durch die e-Funktion unterdrückt wird.

Anhaltswert:  $T = \frac{t \text{ bei } \frac{df(t)}{dt} = 0}{\bar{t}} \quad \text{oder} \quad \frac{z}{t}$

3) Iteration von P  $\bar{x} = \bar{x}_i \cdot g(T)$

$g(T) = s. A.)$

Mit Hilfe von  $\mu = \frac{1}{2} (P - \sqrt{P^2 - 4TP})$   
wird nun P iterativ bestimmt.

Anhaltswert:

Setze  $\mu = \ln g_{\text{out}}$

Iteration:

$$\begin{aligned} \text{a) } P &= \frac{\mu^2}{\mu + T} \\ \text{b) } a &= \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{T}{P}} \\ \text{c) } \mu &= -\ln \left[ \frac{4 \left( \frac{a}{2\text{out}} \right) + (1-a)^2 \cdot e^{-\frac{P}{2}(1+a)}}{(1+a)^2} \right] \end{aligned}$$

Mit  $\mu$  aus c) wird neues P mittels a) berechnet usw., bis P konvergiert (s. Programm)

II Bestimmung der Rückvermischung mit zwei Messungen - am Ausgang und innerhalb des Reaktors.

1) Bestimmung der mittleren Verweilzeit  $\bar{t}$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} x_{\text{out}} \cdot t}{\int_0^{\infty} x_{\text{out}}}$$

2) Daraus mit Laplacetransformation

$$g_{\text{out}} = \frac{\int_0^{\infty} x_{\text{out}} \cdot e^{-T \cdot \frac{t}{\tau}}}{\int_0^{\infty} x_{\text{out}}}$$

Wahl von T s. I.)

3) Bestimmung mit  $\bar{x} = \int_0^{\infty} e^{-T\theta} x d\theta$

$$g = \frac{\int_0^{\infty} x \cdot e^{-T \cdot \frac{t}{\tau}}}{x}$$

mit gleichem T wie unter 2)

## 4) Iteration von P

Mit Hilfe von  $\mu$  wird nun wiederum P iterativ bestimmt.

Anhaltswert:

$$\text{Setze } \mu = \frac{1}{z-1} \cdot \ln \left( \frac{q}{q_{\text{out}}} \right)$$

$$\text{Iteration: a) } P = \frac{n^2}{u+T}$$

$$\text{b) } a = \sqrt{1 + 4 \frac{T}{P}}$$

$$\text{c) } \mu = \frac{1}{z-1} \ln \left[ \frac{z \cdot a \left( \frac{q}{q_{\text{out}}} \right) + (1-a) e^{\frac{P}{2}(1+a)(z-1)}}{1+a} \right]$$

Mit  $\mu$  aus c) wird neues P mittels a) berechnet usw., bis P konvergiert (s. Programmauflistung).

Falls die Iterationsberechnung divergiert, ist eine Interpolation von  $\frac{1}{p}$  nach Newton in das Programm eingebaut.

Eine Zusammenstellung der Meßergebnisse ist in Tabelle dargestellt.

In das Programm "Tabelle" wurde außer der Berechnung von

$\epsilon_x$ ,  $\bar{\epsilon}_x$ ,  $\epsilon_x \cdot t$  und  $\epsilon_x \cdot t^2$  auch die Bestimmung der Fläche unter der  $\times$ -Kurve eingebaut. Es handelt sich dabei um eine modifizierte Simpson-Regel.

Bei der Näherung nach Simpson werden das Integral durch eine endliche Summe ersetzt und die Einzelwerte dieser Summe einer Funktion 2. Ordnung (Parabel) angepaßt /15/.

Allgemeine Parabelgleichung:

$$f(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2$$

Das bestimmte Integral in den Grenzen  $x_1$  und  $x_3$  ergibt

$$\int_{x_1}^{x_3} f(x) dx = a_0 (x_3 - x_1) + \frac{a_1}{2} (x_3^2 - x_1^2) + \frac{a_2}{3} (x_3^3 - x_1^3)$$

$$\text{mit } h = x_3 - x_1$$

ergibt das Integral

$$(a): \int_{x_1}^{x_3} f(x) dx = a_0 \cdot h + \frac{a_1}{2} \cdot h (h + 2x_1) + \frac{a_2}{3} \cdot h (h^2 + 3hx_1 + 3x_1^2)$$

Näherung nach Simpson:

$$\int_{x_1}^{x_3} f(x) dx = \frac{h}{6} (y_1 + 4y_2 + y_3)$$

Allgemeiner Ansatz:

$$x_1 = x_1$$

$$x_2 = x_1 + n \cdot h \quad 0 < n < 1$$

$$x_3 = x_1 + h$$

Entsprechende Funktionswerte:

$$y_1 = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_1^2$$

$$y_2 = a_0 + a_1 (x_1 + n \cdot h) + a_2 \cdot (x_1 + n \cdot h)^2$$

$$y_3 = a_0 + a_1 (x_1 + h) + a_2 \cdot (x_1 + h)^2$$

Berechnung mit Simpson:

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = a_0 \cdot h + a_1 \cdot x_1 \cdot h + \frac{a_1 \cdot h^2}{6} (4n+1) \\ + a_2 \cdot h \cdot x_1^2 + \frac{a_2 \cdot x_1 \cdot h^2}{3} (4n+1) \\ + \frac{a_2 \cdot h^3}{6} (4n^2+1)$$

Die Näherung stimmt nur für  $n = 0,5$  mit dem berechneten Integral überein. Da bei uns aber keine konstanten  $\Delta x$  vorliegen, werden nach jedem dritten Eingabewert mit Determinantenberechnung Werte von  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  bestimmt.

Die Fläche ergibt sich aus Gleichung (a). (s. Anlage 4)

Die Fläche unter der X-Kurve hat die Einheit  $\text{mg} \cdot \text{min}/\text{l}$ . Dieser Wert multipliziert mit  $Q_{\text{zu}}$  ergibt die Menge Uranin, die zugegeben wurde.

$$\int_0^{\infty} f(t) dt \cdot Q_{\text{zu}} = M_{\text{Tracer}} = X_0 \cdot V$$

wobei  $X_0$  = Konzentration der Stammlösung

$V$  = Volumen des Tracers

Bei Messungen an zwei Stellen des Reaktors können die Flächen unter beiden Kurven miteinander verglichen werden.

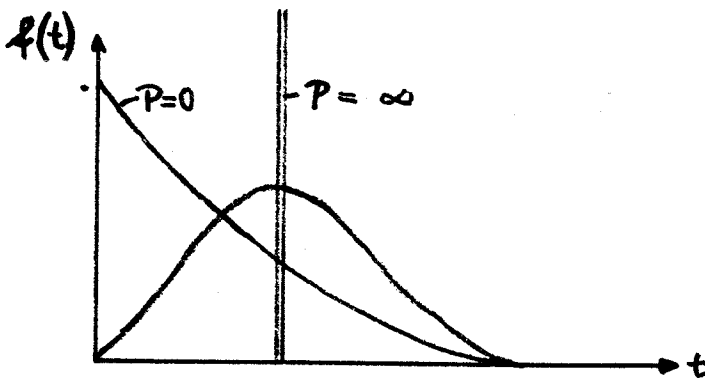
Beim Festbett ergaben sich Unterschiede der beiden Flächen im Bereich von 1,4 %, d.h. daß im Festbett kein Tracer vom Füllmaterial (Blähton) adsorbiert wurde.

### 2.3.1.4 Ergebnisse und ihre Deutung

Die Pecletzahl  $P$  kann Werte zwischen 0 und  $\infty$  annehmen, wobei

$P = 0$  den idealen Rührkessel und

$P = \infty$  den idealen Rohrreaktor repräsentiert.



wobei  $P = \frac{u \cdot L}{D}$

Moser / 29 / gibt für die Bodensteinzahl  $Bo$  den Grenzwert  $Bo = 7$  an, der mittels Umsatzberechnungen bzw. Messungen belegt wird. Die Bodensteinzahl ist gleich definiert wie die Pecletzahl:  $Bo = \frac{u \cdot L}{D}$

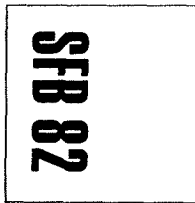
$P < 7$ : Tendenz zur vollständigen Durchmischung

$P > 7$ : Tendenz zur Pfropfenströmung

Tabelle 2.3: Verweilzeitverhalten der Reaktoren der Versuchsanlage

Becken	Q zu Wasser l/min	Vw m/h	Q zu (Luft) m <sup>3</sup> /h	VL m/h	pH	Temp. °C	Tracer Xo g/l	Rührer U/min	Proben- nahme- dauer s	Schicht- dicke l cm	Proben- gefil- tert	$\bar{t}$		$\int f(t)dt$		Pe
												Za min	Zout min	ZA	Zout	
Nitrifikations- festbett	2,47	0,97	9,5	62,2	9,2	17,3	4	./.	15	1,0	x	21,175	31,461	434,970	652,117	5,96
Vollständig durch- misches Becken Denitrifikation	1,65	0,65	./.	./.	7,5	18,3	4	50	20	1,0	./.	./.	17,63	640	335,1	0,09
	1,64	0,64	./.	./.	7,5	17,8	4	50	30	5,0	./.	./.	23,35	640	331,62	0,09
Schlaufenreaktor zur Denitrifikation	1,45	28,66	./.	./.	7,3	13,9	4	20	5	5,0	./.	./.	14,88	640	215,23	0,16

Anmerkungen: -Tracervolumen V<sub>Tr</sub> = 160 ml bei jedem Versuch  
 -zugegebene Uraninmenge MTR = X<sub>o</sub> · V<sub>Tr</sub>  
 -Bei ZA bzw. Zout ermittelte Uraninmenge =  $\int f(t)dt \cdot Q$



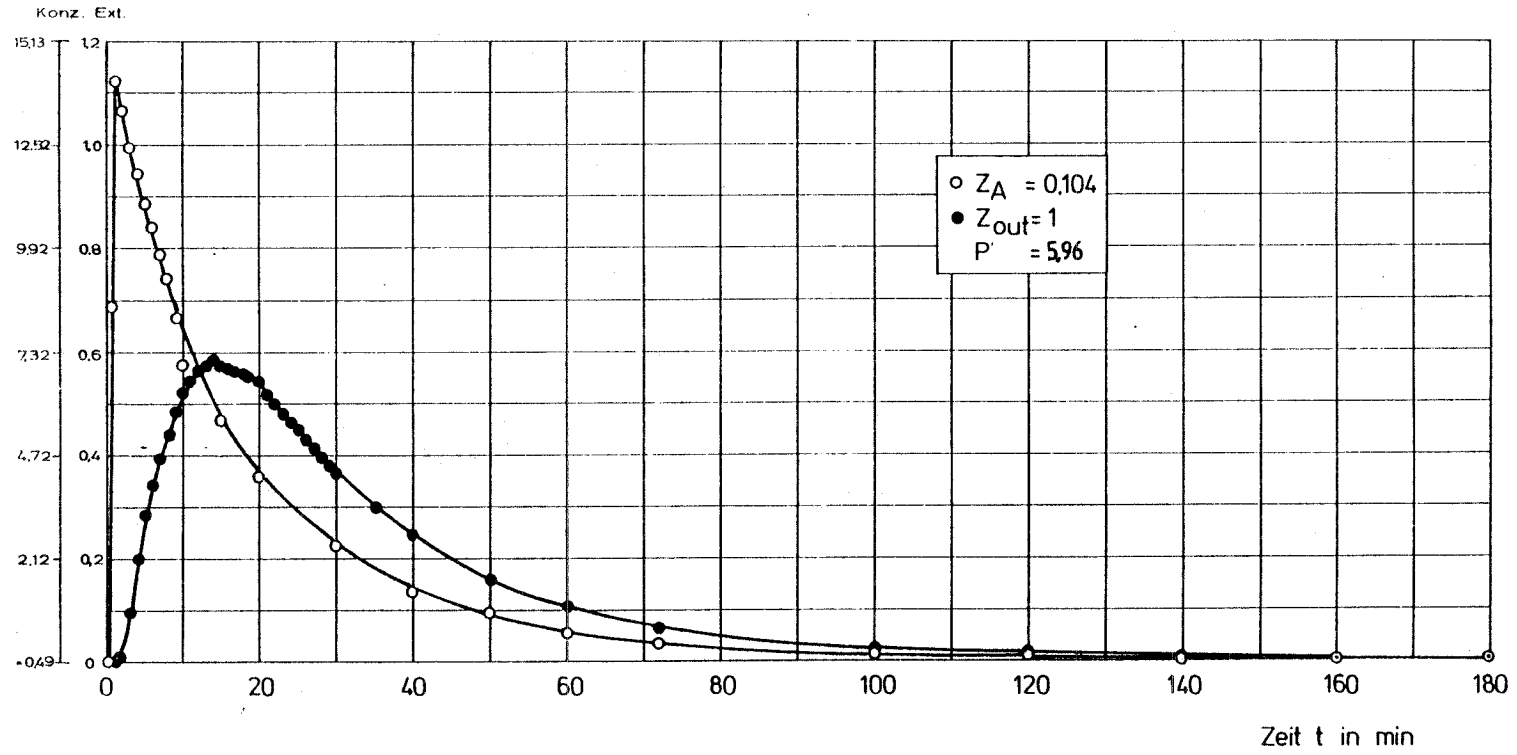


Bild 2.3: Tracermessungen im Nitrifikationsfestbett

**SFB 82**



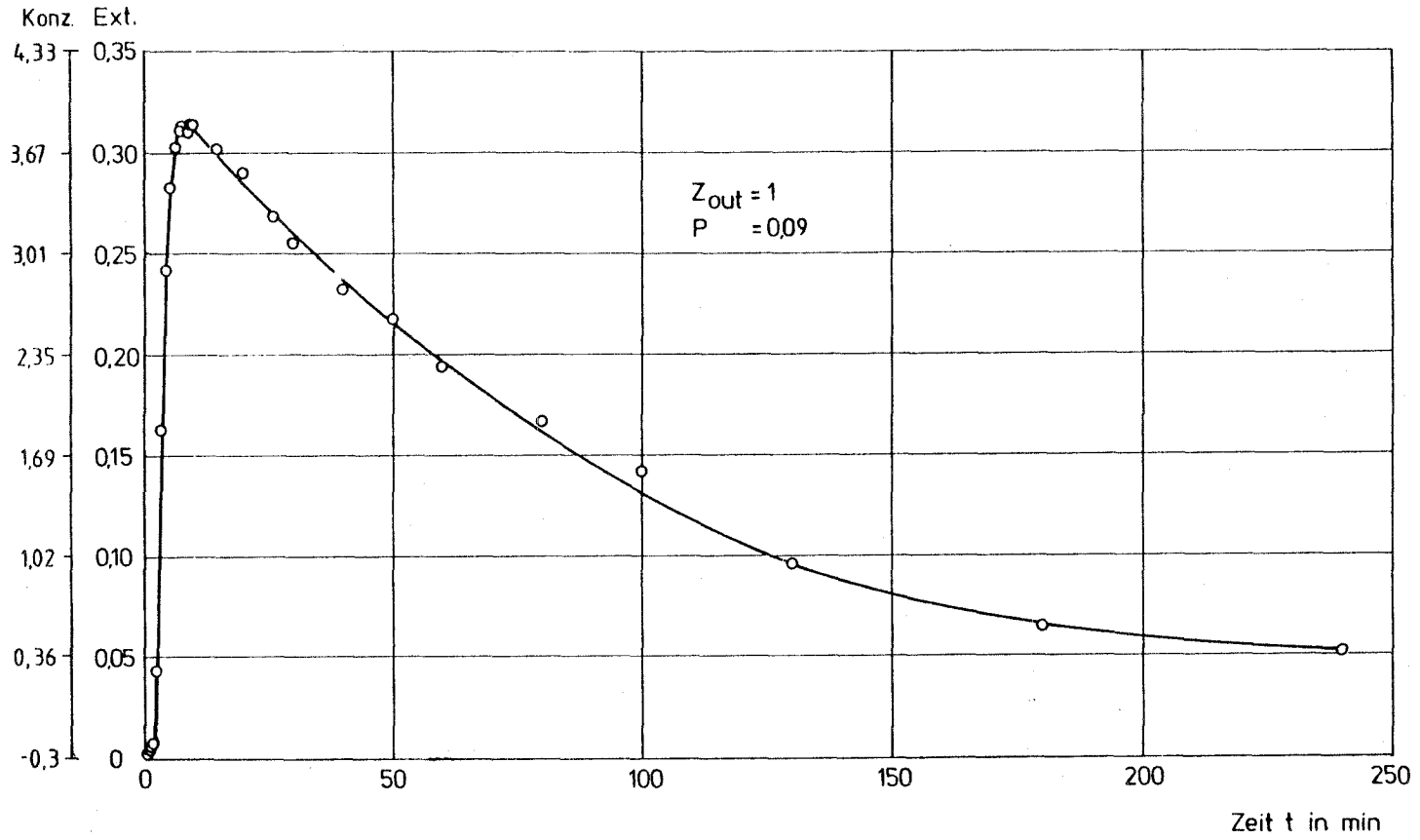


Bild 2.4: Tracermessungen im vollständig durchmischten Denitrifikationsbecken (DN)

**SFB 82**

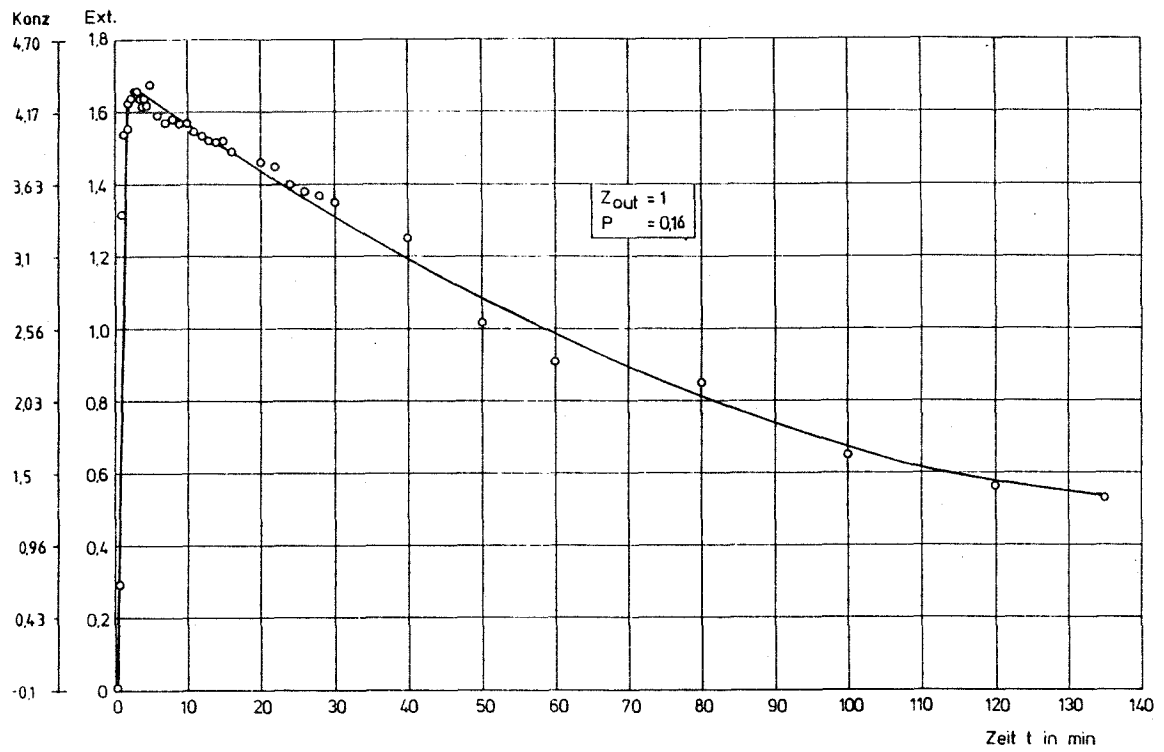


Bild 2.5: Tracermessungen im Schwebebettreaktor zur Denitrifikation (DB)

## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

D = Diffusions-, Dispersionskoeffizient

l = Länge Anfang Reaktor bis Probenahmestelle

L = Gesamtlänge Reaktor

P =  $\frac{u \cdot l}{D}$  = Pecletzahl

$\bar{t}$  = mittlere Verweilzeit

u = Geschwindigkeit

x = Konzentration

z =  $\frac{l}{L}$  dimensionslose Länge

$\theta$  =  $\frac{t}{\tau}$  dimensionslose Zeit

$\tau$  =  $\frac{L}{u}$  mittlere Verweilzeit (Pfropfenströmung)



1.) Programm "Tabelle": Berechnung von:

Lbl C  
 $\sum x$   
 $\sum x \cdot t$   
 $\sum x \cdot t^2$   
 $\int f(t) dt$

Lbl D  
 $\sum x \cdot e^{\frac{t}{T}}$

EINGABE	000	76	LBL	057	76	LBL	115	65	*
t (Teil)	001	11	A	058	45	Y*	116	43	RCL
	002	42	STD	059	53	(	117	06	06
	003	01	01	060	01	1	118	75	-
	004	91	R/S	061	44	SUM	119	43	RCL
EINGABE	005	76	LBL	062	00	00	120	06	06
X (Kurs)	006	12	B	063	29	CP	121	33	X <sup>2</sup>
f(t)	007	42	STD	064	01	1	122	65	*
	008	02	02	065	32	X/T	123	43	RCL
	009	91	R/S	066	43	RCL	124	01	01
START	010	76	LBL	067	00	00	125	75	-
BERECHNUNG	011	13	C	068	67	EQ	126	43	RCL
Σx	012	43	RCL	069	85	+	127	04	04
Σx·t	013	02	02	070	29	CP	128	65	*
Σx·t <sup>2</sup>	014	44	SUM	071	02	2	129	43	RCL
∫f(t)dt	015	11	11 EX	072	32	X/T	130	01	01
	016	43	RCL	073	43	RCL	131	33	X <sup>2</sup>
	017	01	01	074	00	00	132	95	=
	018	65	*	075	67	EQ	133	42	STD
	019	43	RCL	076	75	-	Det. 134	10	10
	020	02	02	077	00	0	135	25	CLR
	021	95	=	078	42	STD	136	43	RCL
	022	44	SUM	079	00	00	137	07	07
	023	22	22 Ex·t	080	43	RCL	138	65	*
	024	43	RCL	081	01	01	139	43	RCL
	025	01	01	082	95	=	140	01	01
	026	33	X <sup>2</sup>	083	42	STD	141	33	X <sup>2</sup>
	027	65	*	084	08	08	142	85	+
	028	43	RCL	085	43	RCL	143	43	RCL
	029	02	02	086	02	02	144	05	05
	030	95	=	087	95	=	145	65	*
	031	44	SUM	088	42	STD	146	43	RCL
	032	55	55 Ex·t <sup>2</sup>	089	09	09	147	06	06
	033	71	SBR	090	25	CLR	148	33	X <sup>2</sup>
	034	45	Y*	091	43	RCL	149	85	+
	035	43	RCL	092	06	06	150	43	RCL
	036	00	00	093	65	*	151	04	04
	037	91	R/S	094	43	RCL	152	33	X <sup>2</sup>
START	038	76	LBL	095	01	01	153	65	*
BERECHNUNG	039	14	D	096	33	X <sup>2</sup>	154	43	RCL
Σx·e <sup>-t/T</sup>	040	53	(	097	85	+	155	02	02
= Σx	041	43	RCL	098	43	RCL	156	75	-
	042	03	03	099	04	04	157	43	RCL
STD 03	043	65	*	100	65	*	158	04	04
= 1/t	044	43	RCL	101	43	RCL	159	33	X <sup>2</sup>
t	045	01	01	102	06	06	160	65	*
	046	94	+/-	103	33	X <sup>2</sup>	161	43	RCL
	047	54	)	104	85	+	162	07	07
	048	22	INV	105	43	RCL	163	75	-
	049	23	LNx	106	04	04	164	43	RCL
	050	65	*	107	33	X <sup>2</sup>	165	06	06
	051	43	RCL	108	65	*	166	33	X <sup>2</sup>
	052	02	02	109	43	RCL	167	65	*
	053	95	=	110	01	01	168	43	RCL
	054	44	SUM	111	75	-	169	02	02
	055	33	33 Ex	112	43	RCL	170	75	-
	056	91	R/S	113	04	04	171	43	RCL
				114	33	X <sup>2</sup>	172	05	05

SFB 82

*Dao*

173 65 X  
 174 43 RCL  
 175 01 01  
 176 33 X<sup>2</sup>  
 177 95 =  
 178 42 STD  
 179 12 12  
 180 25 CLR  
 181 43 RCL  
 182 06 06  
 183 65 X  
 184 43 RCL  
 185 02 02  
 186 85 +  
 187 43 RCL  
 188 04 04  
 189 65 X  
 190 43 RCL  
 191 07 07  
 192 85 +  
 193 43 RCL  
 194 05 05  
 195 65 X  
 196 43 RCL  
 197 01 01  
 198 75 -  
 199 43 RCL  
 200 05 05  
 201 65 X  
 202 43 RCL  
 203 06 06  
 204 75 -  
 205 43 RCL  
 206 07 07  
 207 65 X  
 208 43 RCL  
 209 01 01  
 210 75 -  
 211 43 RCL  
 212 04 04  
 213 65 X  
 214 43 RCL  
 215 02 02  
 216 95 =  
 217 42 STD  
 218 13 13  
 219 25 CLR  
 220 43 RCL  
 221 05 05  
 222 65 X  
 223 43 RCL  
 224 06 06  
 225 65 X  
 226 43 RCL  
 227 01 01  
 228 33 X<sup>2</sup>  
 229 85 +  
 230 43 RCL  
 231 04 04

*Dao1*

*Dao2*

*Dao3*

232 65 X  
 233 43 RCL  
 234 06 06  
 235 33 X<sup>2</sup>  
 236 65 X  
 237 43 RCL  
 238 02 02  
 239 85 +  
 240 43 RCL  
 241 04 04  
 242 33 X<sup>2</sup>  
 243 65 X  
 244 43 RCL  
 245 07 07  
 246 65 X  
 247 43 RCL  
 248 01 01  
 249 75 -  
 250 43 RCL  
 251 04 04  
 252 33 X<sup>2</sup>  
 253 65 X  
 254 43 RCL  
 255 06 06  
 256 65 X  
 257 43 RCL  
 258 02 02  
 259 75 -  
 260 43 RCL  
 261 05 05  
 262 65 X  
 263 43 RCL  
 264 06 06  
 265 33 X<sup>2</sup>  
 266 65 X  
 267 43 RCL  
 268 01 01  
 269 75 -  
 270 43 RCL  
 271 04 04  
 272 65 X  
 273 43 RCL  
 274 07 07  
 275 65 X  
 276 43 RCL  
 277 01 01  
 278 33 X<sup>2</sup>  
 279 95 =  
 280 42 STD  
 281 14 14  
 282 25 CLR  
 283 43 RCL  
 284 14 14  
 285 55 +  
 286 43 RCL  
 287 10 10  
 288 95 =  
 289 42 STD  
 290 15 15



291 43 RCL  
 292 12 12  
 293 55 +  
 294 43 RCL  
 295 10 10  
 296 95 =  
 297 42 STD  
 298 16 16  
 299 43 RCL  
 300 13 13  
 301 55 +  
 302 43 RCL  
 303 10 10  
 304 95 =  
 305 42 STD  
 306 17 17  
 307 25 CLR  
 308 43 RCL  
 309 15 15  
 310 65 ×  
 311 53 ( )  
 312 43 RCL  
 313 01 01  
 314 75 -  
 315 43 RCL  
 316 04 04  
 317 54 )  
 318 85 +  
 319 43 RCL  
 320 16 16  
 321 55 +  
 322 02 2  
 323 65 ×  
 324 53 ( )  
 325 43 RCL  
 326 01 01  
 327 33 X²  
 328 75 -  
 329 43 RCL  
 330 04 04  
 331 33 X²  
 332 54 )  
 333 85 +  
 334 43 RCL  
 335 17 17  
 336 55 +  
 337 03 3  
 338 65 ×  
 339 53 ( )

$\frac{D_{c,2}}{D}$

$\frac{D_{c,1}}{D}$

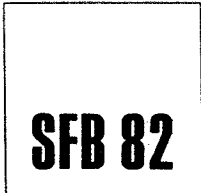
$\Delta f_{(t)} dt$

340 43 RCL  
 341 01 01  
 342 33 X²  
 343 65 ×  
 344 43 RCL  
 345 01 01  
 346 75 -  
 347 43 RCL  
 348 04 04  
 349 33 X²  
 350 65 ×  
 351 43 RCL  
 352 04 04  
 353 54 )  
 354 95 =  
 355 44 SUM  
 356 44 44  
 357 54 )  
 358 92 RTN  
 359 76 LBL  
 360 85 +  
 361 53 ( )  
 362 01 1  
 363 44 SUM  
 364 20 20  
 365 29 CP  
 366 01 1  
 367 32 X/T  
 368 43 RCL  
 369 20 20  
 370 67 EQ  
 371 65 ×  
 372 43 RCL  
 373 08 08  
 374 95 =  
 375 42 STD  
 376 04 04  
 377 43 RCL  
 378 09 09  
 379 95 =  
 380 42 STD  
 381 05 05  
 382 54 )  
 383 92 RTN  
 384 76 LBL  
 385 75 -  
 386 43 RCL  
 387 01 01  
 388 95 =  
 389 42 STD  
 390 06 06

391 43 RCL  
 392 02 02  
 393 95 =  
 394 42 STD  
 395 07 07  
 396 54 )  
 397 92 RTN  
 398 76 LBL  
 399 65 ×  
 400 53 ( )  
 401 43 RCL  
 402 01 01  
 403 95 =  
 404 42 STD  
 405 04 04  
 406 43 RCL  
 407 02 02  
 408 95 =  
 409 42 STD  
 410 05 05  
 411 54 )  
 412 92 RTN

*SP44*

*2.11  
3.11  
3.11*



2.) Programm "Iteration P"

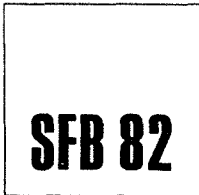
Berechnung der Pecletzahl bei am Ausgang erfolgter

Messung

	000	47	CMS	050	85	+	098	93	.
	001	76	LBL	051	43	RCL	099	01	1
EINGABE	002	11	A	052	04	04	100	32	X↑T
T	003	42	STO	053	54	)	101	25	CLR
	004	01	01	054	54	)	102	43	RCL
	005	91	R/S	055	22	INV	103	07	07
	006	76	LBL	056	23	LNx	104	22	INV
EINGABE	007	12	B	057	54	)	105	77	GE
fint	008	42	STO	058	55	÷	106	16	A'
	009	02	02	059	53	(	107	53	(
	010	91	R/S	060	01	1	108	43	RCL
	011	76	LBL	061	85	+	109	06	06
START	012	13	C	062	43	RCL	110	35	1/X
	013	43	RCL	063	04	04	111	65	*
	014	02	02	064	54	)	112	04	4
	015	23	LNx	065	33	X²	113	65	*
	016	95	=	066	54	)	114	43	RCL
	017	42	STO	067	23	LNx	115	01	01
	018	05	05	068	94	+/-	116	85	+
	019	61	GTO	069	95	=	117	01	1
	020	14	D	070	42	STO	118	54	)
	021	76	LBL	071	05	05	119	34	FX
	022	15	E	072	76	LBL	120	95	=
	023	53	(	073	14	D	121	42	STO
	024	53	(	074	43	RCL	122	04	04
	025	04	4	075	05	05	123	43	RCL
	026	65	*	076	33	X²	124	06	06
	027	43	RCL	077	55	÷	125	95	=
	028	04	04	078	53	(	126	42	STO
	029	55	÷	079	43	RCL	127	03	03
	030	43	RCL	080	05	05	128	61	GTO
	031	02	02	081	85	+	129	15	E
	032	85	+	082	43	RCL	130	76	LBL
	033	53	(	083	01	01	131	16	A'
	034	01	1	084	54	)	132	43	RCL
	035	75	-	085	95	=	133	06	06
	036	43	RCL	086	42	STO	134	92	RTN
	037	04	04	087	06	06			
	038	54	)	088	66	PAU			
	039	33	X²	089	43	RCL			
	040	65	*	090	03	03			
	041	53	(	091	75	-			
	042	43	RCL	092	43	RCL			
	043	03	03	093	06	06			
	044	94	+/-	094	95	=			
	045	55	÷	095	50	I×I			
	046	02	2.	096	42	STO			
	047	65	*	097	07	07			
	048	53	(						
	049	01	1						

ANZEIGE  
ZWISCHEN  
WERT P

AVERAGE  
ENDWERT  
P

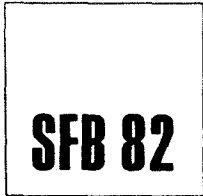


3.) Programm "Iteration P"

Berechnung der Pecletzahl bei zwei Meßstellen

	000	47	CMS		055	43	RCL		108	43	RCL
EINGABE	001	76	LBL		056	05	05		109	01	01
T	002	11	A		057	75	-		110	65	*
	003	42	STD		058	43	RCL		111	04	4
	004	01	01		059	08	08		112	55	+
	005	91	R/S		060	95	=		113	43	RCL
EINGABE	006	76	LBL		061	50	I×I		114	08	08
Z <sub>A</sub> = $\frac{z}{L}$	007	12	B		062	42	STD		115	85	+
	008	42	STD		063	09	09		116	01	1
	009	02	02		064	29	CP		117	54	)
	010	91	R/S		065	93	.		118	34	FX
EINGABE	011	76	LBL		066	01	1		119	54	)
g	012	13	C		067	32	XIT		120	42	STD
	013	42	STD		068	25	CLR		121	06	06
	014	03	03		069	43	RCL		122	92	RTN
	015	91	R/S		070	09	09		123	76	LBL
EINGABE	016	76	LBL		071	22	INV		124	18	C'
g <sub>out</sub>	017	14	D		072	77	GE		125	53	(
	018	42	STD		073	10	E'		126	53	(
	019	04	04		074	71	SBR		127	53	(
	020	91	R/S		075	17	B'		128	02	2
START	021	76	LBL		076	43	RCL		129	65	*
	022	15	E		077	08	08		130	43	RCL
	023	53	(		078	95	=		131	06	06
	024	43	RCL		079	42	STD		132	65	*
	025	03	03		080	05	05		133	43	RCL
	026	55	+		081	71	SBR		134	03	03
	027	43	RCL		082	18	C'		135	55	+
	028	04	04		083	61	GTO		136	43	RCL
	029	54	)		084	85	+		137	04	04
	030	23	LN <sub>X</sub>	ANZEIGE	085	66	PAU		138	85	+
	031	55	+	ZWISCHEN-	086	76	LBL		139	53	(
	032	53	(	WERTE	087	16	A'		140	01	1
	033	43	RCL	ITERATION	088	53	(		141	75	-
	034	02	02	P	089	43	RCL		142	43	RCL
	035	75	-		090	07	07		143	06	06
	036	01	1		091	33	X <sup>2</sup>		144	54	)
	037	54	)		092	55	+		145	65	*
	038	95	=		093	53	(		146	53	(
	039	42	STD		094	43	RCL		147	43	RCL
	040	07	07		095	07	07		148	05	05
	041	76	LBL		096	85	+		149	65	*
	042	85	+		097	43	RCL		150	53	(
	043	71	SBR		098	01	01		151	01	1
	044	16	A'		099	54	)		152	85	+
ANZEIGE	045	66	PAU		100	54	)		153	43	RCL
ZWISCHEN-	046	29	CP		101	42	STD		154	06	06
WERT P	047	00	0		102	08	08		155	54	)
	048	32	XIT		103	92	RTN		156	65	*
ABFRAGE	049	25	CLR		104	76	LBL		157	53	(
INTERPOLATION	050	43	RCL		105	17	B'		158	43	RCL
NEWTON	051	08	08		106	53	(		159	02	02
	052	22	INV		107	53	(		160	75	-
	053	77	GE						161	01	1
	054	19	D'						162	54	)





163	55	+		216	54	)		269	71	SBR
164	02	2		217	65	x		270	17	B'
165	54	)		218	53	(		271	71	SBR
166	22	INV		219	43	RCL		272	18	C'
167	23	LNx		220	00	00		273	71	SBR
168	54	)		221	35	1/X		274	16	A'
169	55	+		222	75	-		275	66	PAU
170	53	(		223	43	RCL		276	43	RCL
171	01	1		224	05	05		277	05	05
172	85	+		225	35	1/X		278	75	-
173	43	RCL		226	54	)		279	43	RCL
174	06	06		227	55	+		280	08	08
175	54	)		228	53	(		281	95	=
176	54	)		229	02	2		282	50	IxI
177	23	LNx		230	55	+		283	42	STO
178	55	+		231	43	RCL		284	09	09
179	53	(		232	05	05		285	29	CP
180	43	RCL		233	75	-		286	93	.
181	02	02		234	43	RCL		287	01	1
182	75	-		235	00	00		288	32	XIT
183	01	1		236	35	1/X		289	25	CLR
184	54	)		237	75	-		290	43	RCL
185	54	)		238	43	RCL		291	09	09
186	42	STO		239	08	08		292	22	INV
187	07	07		240	35	1/X		293	77	GE
188	92	RTN		241	54	)		294	10	E'
189	76	LBL		242	95	=		295	61	GTO
190	19	D'		243	35	1/X		296	75	-
191	25	CLR		244	42	STO		297	76	LBL
192	01	1		245	05	05		298	10	E'
193	00	0		246	66	PAU		299	43	RCL
194	00	0		247	43	RCL		300	08	08
195	00	0		248	05	05		301	92	RTN
196	00	0		249	95	=				
197	00	0		250	42	STO				
198	00	0		251	00	00				
199	95	=		252	43	RCL				
200	42	STO		253	05	05				
201	00	00		254	95	=				
202	76	LBL		255	42	STO				
203	75	-		256	08	08				
204	43	RCL		257	71	SBR				
205	00	00		258	17	B'				
206	35	1/X		259	71	SBR				
207	75	-		260	18	C'				
208	53	(		261	71	SBR				
209	43	RCL		262	16	A'				
210	05	05		263	66	PAU				
211	35	1/X		264	43	RCL				
212	75	-		265	08	08				
213	43	RCL		266	95	=				
214	00	00		267	42	STO				
215	35	1/X		268	05	05				

INTER-  
POLATION  
NEWTON

ANZEIGE  
ZUSÄTZLICHEN  
WERT P

ANZEIGE  
ENDWERT  
P

ANZEIGE  
ZUSÄTZLICHEN  
WERT P

Die Programme wurden auf einem Taschenrechner der Marke Texas TI 59 Programmable erstellt.

### 2.3.1.5 Simulation des Verweilzeitverhaltens im Nitrifikationsfestbett mit einem Kaskadenmodell

(s. Tab. 2.3 )

Wasserdurchsatz $Q_w$	=	2,47 l/min
Luftdurchsatz $Q_L$	=	158,34 l/min
Schwerpunkt des Konzentrationsverlaufes des Tracers im Zulauf	=	21,17 min
Schwerpunkt des Konzentrationsverlaufes des Tracers (Uranin) im Ablauf	=	31,46 min
Höhe der Meßstelle im Bett für Zulaufkonzentration	=	0,07 m
Höhe der Meßstelle im Bett für Ablaufmessung	=	0,67 m
Berechnung des Liquid-Hold-Up nach folgender Gleichung /34/		

$$H_{tL} = Q \cdot t_m / (\rho \cdot \varepsilon \cdot V_0)$$

mit $Q$	=	Durchsatz in kg/min
$t_m$	=	mittlere Verweilzeit in min
$\rho$	=	Dichte des Wassers in kg/l
$\varepsilon$	=	Porosität des Festbettes 0,44
$V_0$	=	Leervolumen des Bettes 91,65 l
Damit ergibt sich	$H_{tL} =$	0,6284
Wasservolumen innerhalb der Meßstrecke	$V_w =$	25,34 l

Die Simulation des Verweilzeitverhaltens an der Ablauf-Meßstelle mit unterschiedlichen Kaskadenanordnungen (ganz- und nichtganz-zahlig) ist im Vergleich zu der dort aufgenommenen Tracerkonzentration und dem Konzentrationsverlauf des Tracers im Zulauf in den Bildern 2.6, 2.7 dokumentiert.

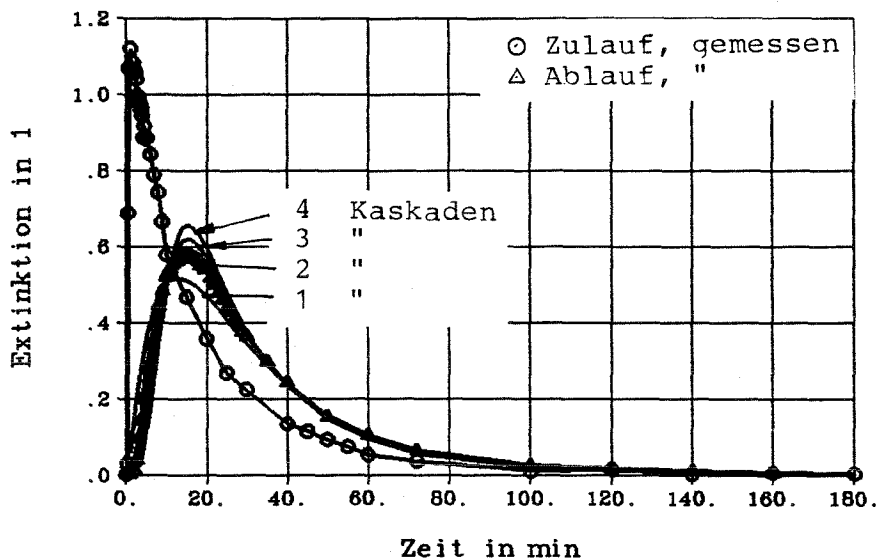
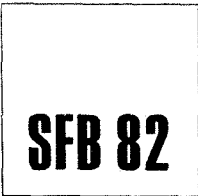


Bild 26: Verweilzeitverhalten, Nitrif.-Festbett gemessen, angepasst mit Kaskaden (ganzz.)

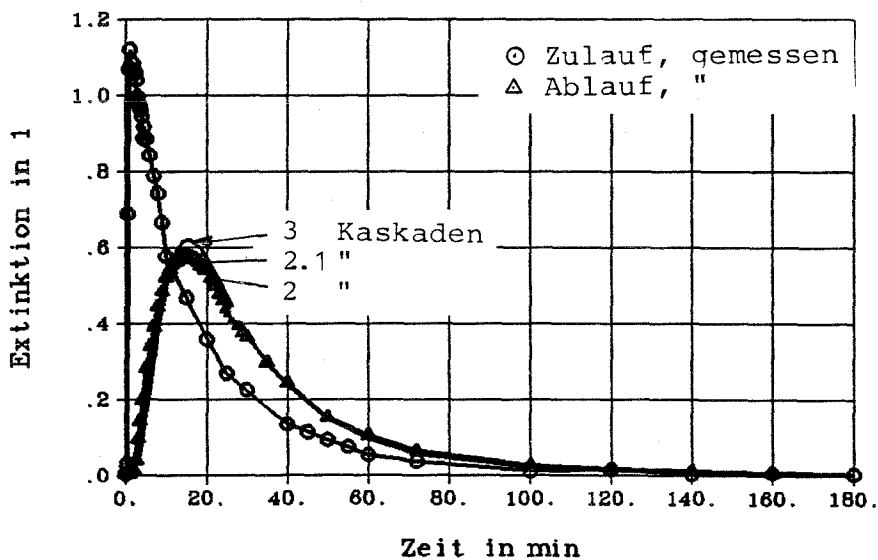
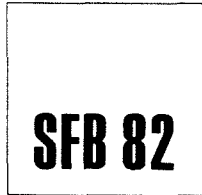


Bild 27: Verweilzeitverhalten, Nitrif.-Festbett gemessen, angepasst mit Kaskaden



2.3.2 Gleichungen zur Auswertung der Untersuchungen über die Nitrifikation-Denitrifikation

2.3.2.1 Auswertung der Messungen am Nitrifikationsfestbett unter Vorgabe einer Folge von Kaskaden zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Nitrifikation.

Wie anhand der Verweilzeitmessungen über die Meßstrecke im Festbett nachgewiesen wurde, läßt sich das Nitrifikationsfestbett als Folge von Kaskaden beschreiben.

Bei Betrachtung der tatsächlichen Verhältnisse wählen wir zur Ermittlung der kinetischen Parameter folgende Kaskadenanordnung (jeweils als vollständig durchmischt angesehen !)

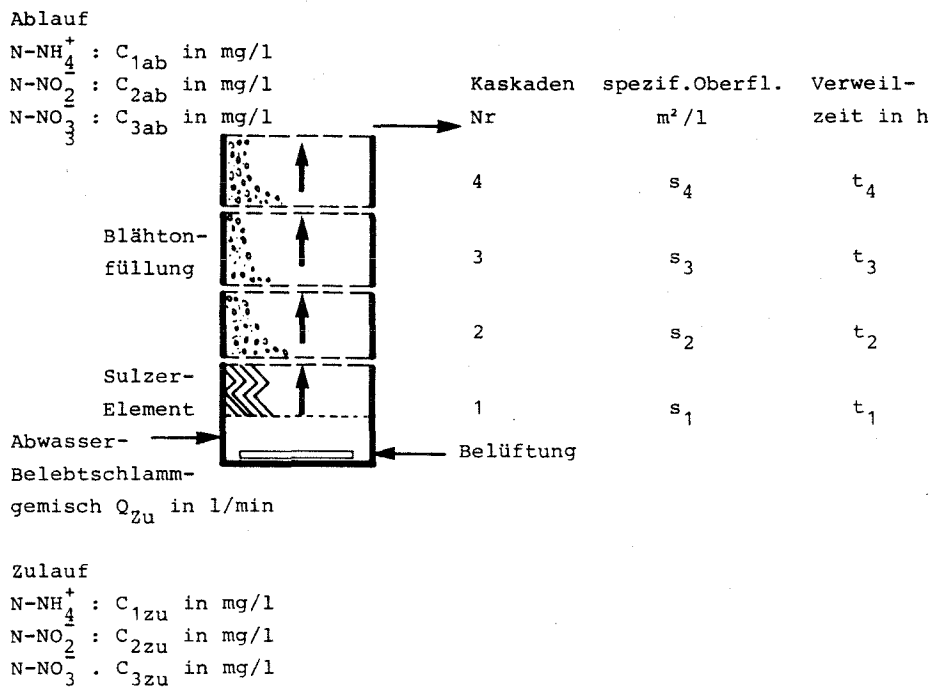


BILD 28: SCHEMA DES NITRIFIKATIONSFESTBETTES ALS KASKADENREIHE ( EINZELKASKADE VOLLSTÄNDIG DURCHMISCHT )

Kaskade 1 : Zulaufraum Wasservolumen Volumen VBNFB mit Sulzer-  
element der Oberfläche 9.925 m<sup>2</sup>. Daraus spezifische  
Oberfläche S<sub>1</sub> und Aufenthaltszeit t<sub>1</sub>.

Kaskaden 2 bis 4 : Der Festkörper wird in drei gleiche Kaskaden  
aufgeteilt. Aus dem Wasservolumen und der rechnerischen  
Oberfläche des Blähtons ermittelt sich die spezifische  
Oberfläche S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> und die mittlere Aufenthaltszeit t<sub>2</sub>,  
t<sub>3</sub>, t<sub>4</sub>.

Zur Ermittlung der kinetischen Parameter werden die N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,  
N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Zu- und Ablaufkonzentrationen herangezogen. Die  
Gleichungen nach dem Michaelis-Menten Ansatz /4/ zur Ermittlung  
der oberflächenspezifischen kinetischen Parameter der Nitrifika-  
tion beinhalten 4 Größen v<sub>max1NFK</sub>, v<sub>max2NFK</sub>, km<sub>1</sub> und km<sub>2</sub>.  
Da aber nur 3 Meßgrößen zur Verfügung stehen, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und  
N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; fassen wir die Halbwertskonstanten km<sub>1</sub> und km<sub>2</sub> zu einer  
Größe km zusammen. Das Nitrifikationsvermögen des Belebtschlammes  
wird anhand der Ammonium-, Nitrit- und Nitratbewegung im vorge-  
schalteten Belebungsbecken bestimmt zu v<sub>mx1Ts</sub> und v<sub>mx2Ts</sub>.

Die Unterschiede der Feststoffgehalte im Zu- und Ablauf des  
Nitrifikationsfestbettes werden durch lineare Interpolation in  
Form von Feststoffgehalten TS<sub>1</sub>, TS<sub>2</sub>, TS<sub>3</sub> und TS<sub>4</sub> in den einzelnen  
Kaskaden berücksichtigt.

Damit ergibt sich folgendes zu lösendes und an die Zu- und  
Ablaufwerte durch numerische Iteration anzupassenes Gleichungs-  
system :

$$FF(1) = \frac{C_{12u} - C_{11}}{t_1} + cc11 * ( v_{mx10} * S_1 + v_{mx1Ts} * TS_1 )$$

$$FF(2) = \frac{C_{11} - C_{12}}{t_2} + cc12 * ( v_{mx10} * S_2 + v_{mx1Ts} * TS_2 )$$

$$FF(3) = \frac{C_{12} - C_{13}}{t_3} + cc13 * (v_{mx10} * S_3 + v_{mx1Ts} * TS_3)$$

$$FF(4) = \frac{C_{13} - C_{1ab}}{t_4} + cc1ab * (v_{mx10} * S_4 + v_{mx1Ts} * TS_4)$$

$$FF(5) = \frac{C_{2zu} - C_{12}}{t_1} + cc21 * (v_{mx20} * S_1 + v_{mx2Ts} * TS_1) - cc11 * (v_{mx10} * S_1 + v_{mx1Ts} * TS_1)$$

$$FF(6) = \frac{C_{21} - C_{22}}{t_2} + cc22 * (v_{mx20} * S_2 + v_{mx2Ts} * TS_2) - cc12 * (v_{mx10} * S_2 + v_{mx1Ts} * TS_2)$$

$$FF(7) = \frac{C_{22} - C_{23}}{t_3} + cc23 * (v_{mx20} * S_3 + v_{mx2Ts} * TS_3) - cc13 * (v_{mx10} * S_3 + v_{mx1Ts} * TS_3)$$

$$FF(8) = \frac{C_{23} - C_{2ab}}{t_4} + cc2ab * (v_{mx20} * S_4 + v_{mx2Ts} * TS_4) - cc1ab * (v_{mx10} * S_4 + v_{mx1Ts} * TS_4)$$

$$FF(9) = \frac{C_{3zu} - C_{31}}{t_1} - cc21 * (v_{mx20} * S_1 + v_{mx2Ts} * TS_1)$$

$$FF(10) = \frac{C_{31} - C_{32}}{t_2} - cc22 * (v_{mx20} * S_2 + v_{mx2Ts} * TS_2)$$

$$FF(11) = \frac{C_{32} - C_{33}}{t_3} - cc23 * (v_{mx20} * S_3 + v_{mx2Ts} * TS_3)$$

$$FF(12) = \frac{C_{33} - C_{3ab}}{t_4} - cc2ab * (v_{mx20} * S_4 + v_{mx2Ts} * TS_4)$$

mit :

$$cc11 = \frac{C_{11}}{C_{11} + km}$$

$$cc12 = \frac{C_{12}}{C_{12} + km}$$

$$cc13 = \frac{C_{13}}{C_{13} + km}$$

$$cc1ab = \frac{C_{1ab}}{C_{1ab} + km}$$

$$cc21 = \frac{C_{21}}{C_{21} + km}$$

$$cc22 = \frac{C_{22}}{C_{22} + km}$$

$$cc23 = \frac{C_{23}}{C_{23} + km}$$

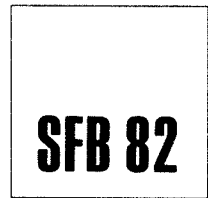
$$cc2ab = \frac{C_{2ab}}{C_{2ab} + km}$$

Durch Variation der 12 unbekanntenen Größen

$C_{11}, C_{12}, C_{13}$	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Konz. im Ablauf der Kaskaden 1 bis 3
$C_{21}, C_{22}, C_{23}$	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Konz. im Ablauf der Kaskaden 1 bis 3
$C_{31}, C_{32}, C_{33}$	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Konz. im Ablauf der Kaskaden 1 bis 3

sowie der kinetischen Parameter  $v_{mx10}, v_{mx20}$  in mg N-NH<sub>4</sub> bzw. mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/(m<sup>2</sup>.h) und der Halbwertskonstanten km in mg/l N wird die Summe der Abweichungen F(1) bis F(12) nach dem Box-Draper Kriterium (Hunter, 1967,/19/) minimiert, um so die besten Schätzwerte aus den Zu- und Ablaufwerten

$C_{1zu}$	mg/l N-NH <sub>4</sub>	Zulauf zum Nitrifikationsfestbett
$C_{2zu}$	mg/l N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
$C_{3zu}$	mg/l N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
$C_{1ab}$	mg/l N-NH <sub>4</sub>	Ablauf aus Nitrifikationsfestbett



C<sub>2</sub> a b      mg/l N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>      Ablauf aus Nitrifikationsfestbett  
C<sub>3</sub> a b      mg/l N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

zu erhalten.



### 2.3.2.2 Betrachtung des Nitrifikationsfestbettes unter Berücksichtigung der axialen Dispersion.

Bei einem begasteten Festbett kann nicht a priori von einer Profenströmung ausgegangen werden. Zur näheren Erläuterung s. Bild 2.9.

Mit der Vereinfachung des Nitrifikationsgeschehens durch Betrachtung des mikrobiellen Bewuchs der Füllkörper als Einzelschicht und ohne Berücksichtigung der Stofftransportvorgänge, doch mit Einschluß der axialen Dispersion ergibt sich folgendes Gleichungssystem mit den oberflächenspezifischen kinetischen Parametern

$$v_{\max 1} \quad (\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-) \text{ und}$$

$$v_{\max 2} \quad (\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-)$$

sowie den Halbwertskonstanten  $km_1$  und  $km_2$  :

Ammonium :

$$D_{ax} * \frac{d^2 c_1}{ds^2} - \frac{v_F}{E_w} * \frac{dc_1}{ds} + v_{\max} * \frac{O_i}{E_w} * \frac{c_1}{c_1 + km_1} = 0 \quad (1)$$

Nitrit :

$$D_{ax} * \frac{d^2 c_2}{ds^2} - \frac{v_F}{E_w} * \frac{dc_2}{ds} + \frac{O_i}{E_w} * \left( -v_{\max 1} * \frac{c_1}{c_1 + km_1} + v_{\max 2} * \frac{c_2}{c_2 + km_2} \right) = 0 \quad (2)$$

Nitrat :

$$D_{ax} * \frac{d^2 c_3}{ds^2} - \frac{v_F}{E_w} * \frac{dc_3}{ds} - \frac{O_i}{E_w} * v_{\max 2} * \frac{c_2}{c_2 + km_2} = 0 \quad (3)$$

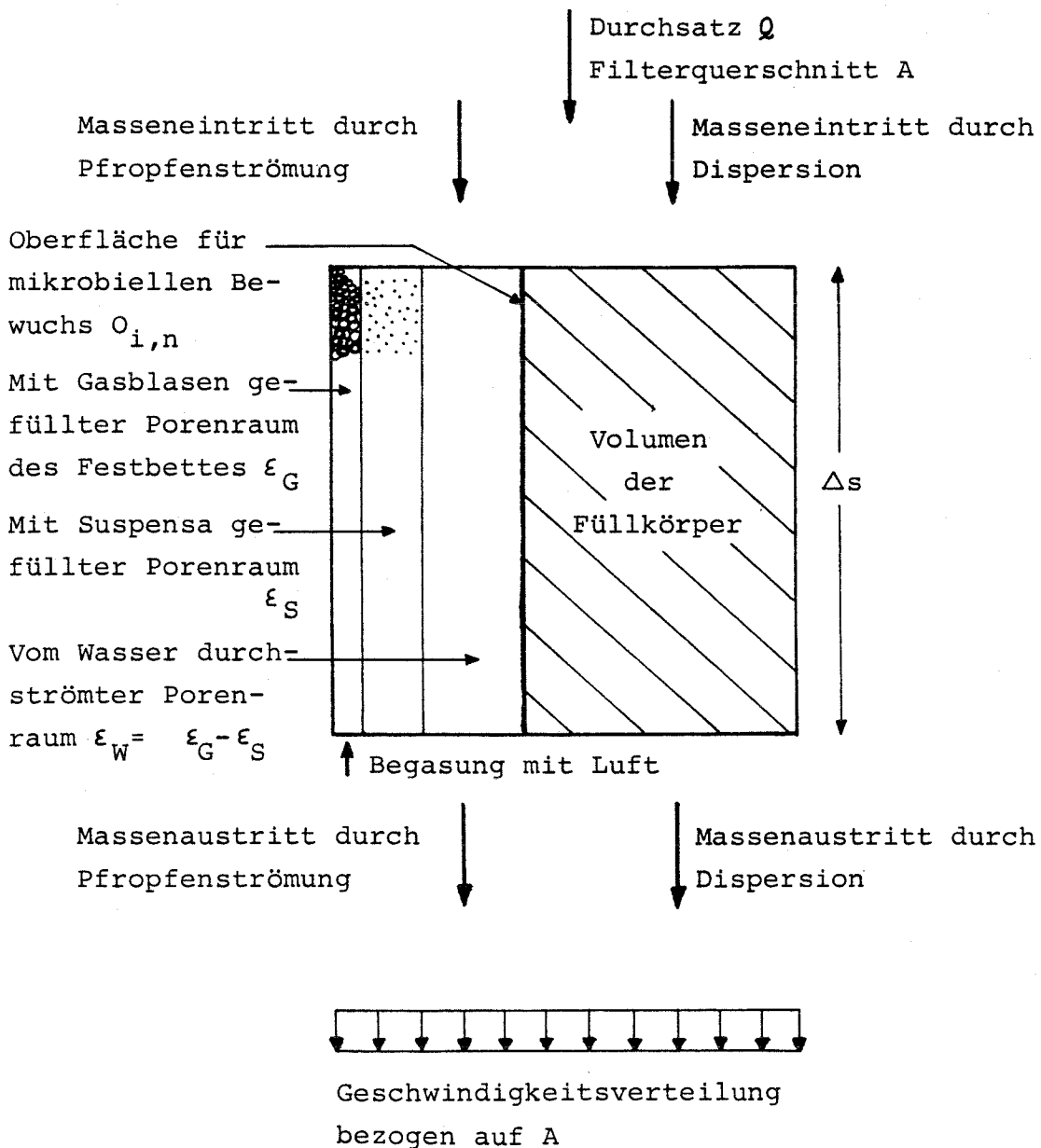
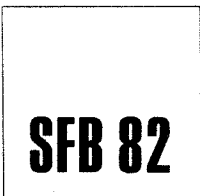


BILD 2.9 : SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES DURCHFLUSSES IM BEGASTEN NITRIFIKATIONSFESTBETT

$D_{ax}$	axialer Dispersionskoeffizient
$c_1$	N-NH <sub>4</sub> Konzentration
$c_2$	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> "-
$c_3$	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> "-
$v_F$	Anströmgeschwindigkeit bezogen auf Leerrohrquerschnitt F
$E_w$	mit Wasser gefüllter Volumenanteil
$O_i$	spezifische Oberfläche des Trägermaterials
$v_{max 1}$	max. Nitritationsgeschw. nach Michaelis-Menten Ansatz bezogen auf Trägeroberfläche
$v_{max 2}$	max. Nitratationsgeschwindigkeit
$km_1, km_2$	Halbwertskonstanten nach Michaelis-Menten Ansatz

Die Randbedingungen bei  $s = 0$  (Festbetteingang) lauten :

$$c_1(0^-) = c_1(0^+) - \frac{D_{ax} * E_w}{v_F} * \frac{dc_1}{ds} \quad (4)$$

$$c_2(0^-) = c_1(0^+) - \frac{D_{ax} * E_w}{v_F} * \frac{dc_1}{ds} \quad (5)$$

$$c_3(0^-) = c_3(0^+) - \frac{D_{ax} * E_w}{v_F} * \frac{dc_3}{ds} \quad (6)$$

bei  $s = L$  (L : Reaktorhöhe)

$$\frac{dc_1(L^-)}{ds} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{dc_2(L^-)}{ds} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{dc_3(L^-)}{ds} = 0 \quad (9)$$

Zu den Randbedingungen s. Bischoff /14/ und Wicke /39/.

Dieses gekoppelte Differentialgleichungssystem 2. Ordnung läßt sich in ein gekoppeltes Dgl.-System 1. Ordnung überführen.

Setzen wir

$$\frac{d^2 c_1}{ds^2} = \frac{dx_1}{ds} \quad ; \quad \frac{dc_1}{ds} = x_1 \quad (10)$$

$$\frac{d^2 c_2}{ds^2} = \frac{dx_2}{ds} \quad ; \quad \frac{dc_2}{ds} = x_2 \quad (11)$$

$$\frac{d^2 c_3}{ds^2} = \frac{dx_3}{ds} \quad ; \quad \frac{dc_3}{ds} = x_3 \quad (12)$$

und

$$w_1 = \frac{O_i}{v_F} \quad (13)$$

$$w_2 = \frac{v_F}{E_w * D_{ax}} \quad (14)$$

$$w_3 = \frac{O_i}{E_w * D_{ax}} \quad (15)$$

dann wird aus den oben angegebenen Gleichungen :

$$\frac{dx_1}{ds} = w_2 * x_1 - w_3 * v_{max1} * \frac{c_1}{c_1 + km_1} \quad (16)$$

$$\frac{dx_2}{ds} = w_2 * x_2 - w_3 * \left( -v_{max1} * \frac{c_1}{c_1 + km_1} + v_{max2} * \frac{c_1}{c_2 + km_2} \right) \quad (17)$$

$$\frac{dx_3}{ds} = w_2 * x_3 + v_{max2} * \frac{c_2}{c_2 + km_2} \quad (18)$$

$$\frac{dc_1}{ds} = x_1 \quad (19)$$

$$\frac{dc_2}{ds} = x_2 \quad (20)$$

$$\frac{dc_3}{ds} = x_3 \quad (21)$$

Über die "Konstanz" des Massenstroms ergeben sich die klassischen Randbedingungen :

$$Q * c_1(-0) = Q * c_1(+0) - D_{ax} * F * E_w * \frac{dc_1}{ds} \quad (22)$$

$$Q * c_2(-0) = Q * c_2(+0) - D_{ax} * F * E_w * \frac{dc_2}{ds} \quad (23)$$

$$Q * c_3(-0) = Q * c_3(+0) - D_{ax} * F * E_w * \frac{dc_3}{ds} \quad (24)$$

sowie

$$\frac{dc_1}{ds} (L^-) = 0 \quad (25)$$

$$\frac{dc_2}{ds} (L^-) = 0 \quad (26)$$

$$\frac{dc_3}{ds} (L^-) = 0 \quad (27)$$

Da die Randbedingungen (25) - (27) nur am Reaktorauslauf  $s = L^-$  bekannt sind, müssen zum Start der DGL"s (16) - (21) Werte für

$$\frac{dc_1}{ds} (+0) \quad ; \quad \frac{dc_2}{ds} (+0) \quad ; \quad \frac{dc_3}{ds} (+0)$$

geschätzt werden und mit Hilfe der Gleichungen (22) bis (24) die Konzentrationswerte  $c_1(+0)$  ;  $c_2(+0)$  ;  $c_3(+0)$  berechnet werden.

Über einen Iterationsprozeß "Shooting Method" werden die Randbedingungen an der Stelle  $s = +0$  so lange variiert, bis

$$\frac{dc_1}{ds} (L^-) \quad ; \quad \frac{dc_2}{ds} (L^-) \quad ; \quad \frac{dc_3}{ds} (L^-)$$

innerhalb vorgegebener Abbruchgrenzen einen Wert nahe Null erreicht.

$$\text{Erste Schätzwerte für } \frac{dc_1}{ds} (0+) \quad ; \quad \frac{dc_2}{ds} (0+) \quad ; \quad \frac{dc_3}{ds} (0+)$$

lassen sich aus folgenden Beziehungen ermitteln :

$$\frac{dc_1 (0+)}{ds} \approx \frac{O_i}{V_F} * v_{max1} * \frac{c_1 (0-)}{c_1 (0-) + km_1} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_2 (0+)}{ds} \approx \frac{O_i}{V_F} * ( & -v_{max1} * \frac{c_1 (0-)}{c_1 (0-) + km_1} \\ & + v_{max2} * \frac{c_2 (0-)}{c_2 (0-) + km_2} ) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\frac{dc_3(0^+)}{ds} \approx \frac{O_i}{v_F} * v_{max2} * \frac{c_2(0^-)}{c_2(0^-) + km_2} \quad (30)$$

Wegen des Iterationsverfahrens zur Einhaltung der Randbedingungen ist das Rechenverfahren sehr zeitaufwendig.

Der Vergleich einer Berechnung (s. Bild 2.10 ) mit und ohne Berücksichtigung der axialen Dispersion zeigt jedoch, daß die Unterschiede zwischen den Rechenergebnissen als u.U. geringfügig einzustufen sind, so daß für die Dimensionierung eines Festbettes in erster Näherung Propfenströmung angenommen werden kann.

Für die Auswertung und Ermittlung der kinetischen Parameter ist das Rechenmodell mit axialer Dispersion zu zeitaufwendig; Aus diesem Grunde wurden die Auswertungen mit dem Kaskadenmodell, s.Kap. 2.3.2.1 durchgeführt.

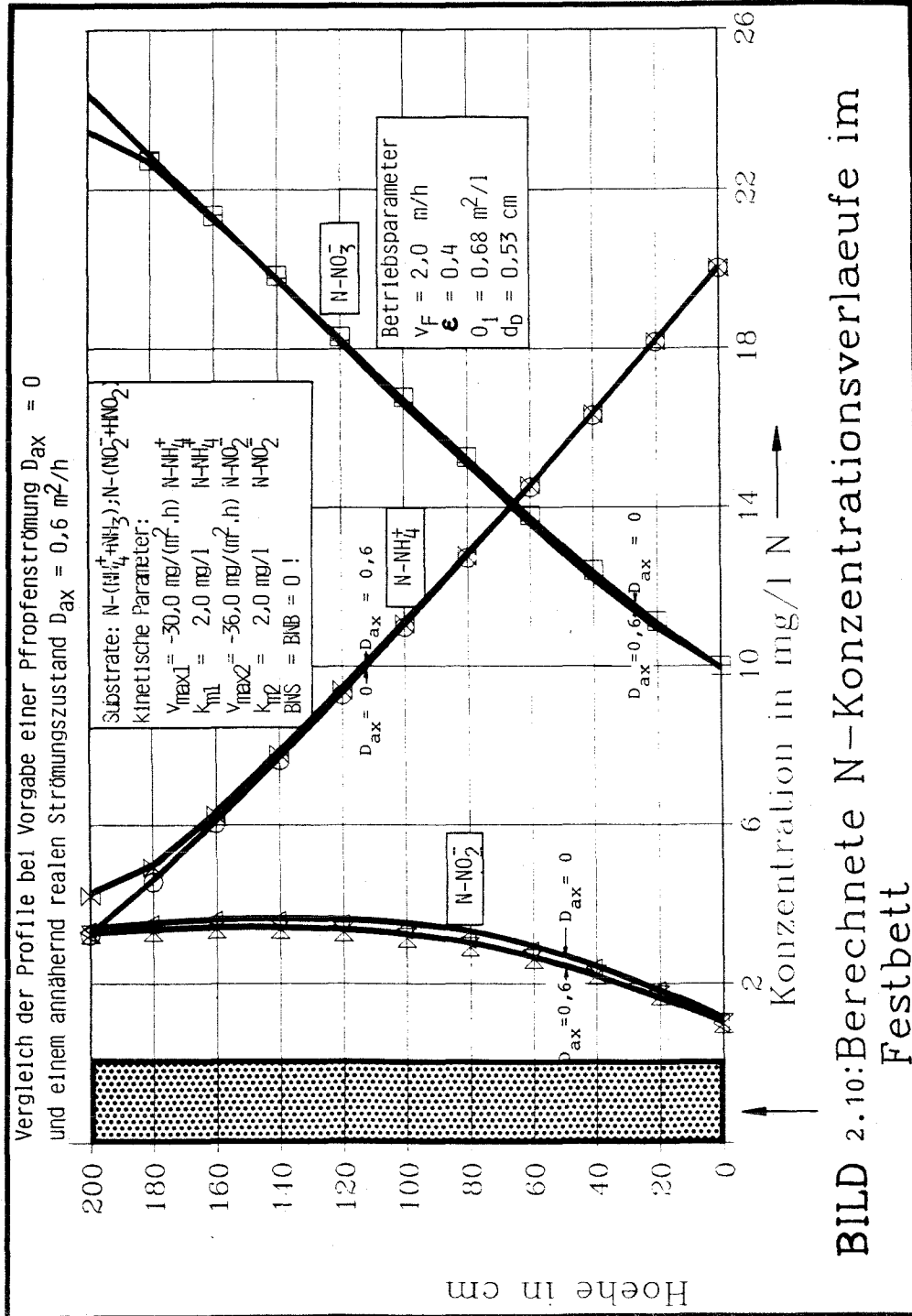


BILD 2.10: Berechnete N-Konzentrationsverläufe im Festbett



### 2.3.2.3 Überlegungen zu einer Näherungslösung der Differentialgleichungen zur Beschreibung der Nitrifikation im Festbett (Propfenströmung), bei Vorgabe der kinetischen Parameter.

Wie in Kap.2.3.2.2 beschrieben, kann das Nitrifikationsgeschehen im begasten Festbett vereinfachend als Oberflächenreaktion des sessilen Nitrifikantenbewuchses unter Vorgabe einer Propfenströmung beschrieben werden.

Die Gleichungen hierzu sind (s.Müller, /4/) :

$$\frac{dc_1}{ds} = \frac{O_i}{v_F} * v_{max1} * \frac{c_1}{c_1 + km_1} \quad (1)$$

$$\frac{dc_2}{ds} = \frac{O_i}{v_F} * \left( -v_{max1} * \frac{c_1}{c_1 + km_1} + v_{max2} * \frac{c_2}{c_2 + km_2} \right) \quad (2)$$

$$\frac{dc_3}{ds} = -\frac{O_i}{v_F} * \frac{c_2}{c_2 + km_2} \quad (3)$$

Wir stellten uns die Aufgabe, dieses DGL-System möglichst einer analytischen Lösung zuzuführen, um für Zwecke der Vordimensionierung ein einfaches Rüstzeug zu haben.

Vorab ist festzustellen, daß eine analytische Lösung dieses Gleichungssystems weder mit Hilfe der Laplace-Transformation noch unter Einsatz von MACSYMA /26/ erarbeitet werden konnte.

Der Weg zu einer Näherungslösung mit Hilfe dimensionsloser Kennwerte wird nachfolgend beschrieben.

Zum Erhalt dimensionsloser Kennzahlen für die Ammonium- ( $B_1$ ), Nitrit- ( $B_2$ ) und Nitratkonzentration ( $B_3$ ) setzen wir mit den

tatsächlichen Konzentrationen  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  und der Halbwertskonstanten  $km_1$  folgende Gleichungen an :

$$B_1 = \frac{c_1}{km_1 * a_1} \quad (4)$$

$$B_2 = \frac{c_2}{km_1 * a_2} \quad (5)$$

$$B_3 = \frac{c_3}{km_1 * a_3} \quad (6)$$

Die Größen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  dienen dazu, die Startbedingungen für  $B_{1zu}$ ,  $B_{2zu}$ ,  $B_{3zu}$  d.h. die dimensionslosen Konzentrationen im Reaktorzu-  
lauf auf 1 zu normieren.

Weiter gelte :

$$K = \frac{km_1}{km_2}$$

$$V = \frac{v_{max1}}{v_{max2}}$$

Zur Einführung einer dimensionslosen Wegstrecke setzen wir :

$$S = \frac{s * O_i * v_{max1}}{km_1 * a_1 * v_F}$$

Zur Vereinfachung der Ausdrücke führen wir weiter ein :

$$A_1 = \frac{a_1}{a_2} ; \quad A_2 = \frac{a_1}{a_3} ; \quad Z_1 = K * a_2 ; \quad Z_2 = V * K * a_2$$

Dann wird aus dem Gleichungssystem (1) - (3) in dimensionsloser Form :

$$\frac{dB_1}{dS} = - \frac{B_1 * a_1}{B_1 * a_1 + 1} \quad (4)$$

$$\frac{dB_2}{dS} = A_1 * \left( \frac{B_1 * a_1}{B_1 * a_1 + 1} - \frac{B_2 * Z_2}{B_2 * Z_1 + 1} \right) \quad (5)$$

$$\frac{dB_3}{dS} = A_2 * \frac{B_2 * Z_2}{B_2 * Z_2 + 1} \quad (6)$$

Setzen wir für die Auswertung eines Beispiels

$K = 1$ ,  $V = 1$ ,  $Z_1 = 1$  und  $Z_2 = 1$

vereinfachen sich Gl. (4) - (6) zu :

$$\frac{dB_1}{dS} = - \frac{B_1}{B_1 + 1} \quad (7)$$

$$\frac{dB_2}{dS} = \frac{B_1}{B_1 + 1} - \frac{B_2}{B_2 + 1} \quad (8)$$

$$\frac{dB_3}{dS} = \frac{B_2}{B_2 + 1} \quad (9)$$

Eine Reihenentwicklung dieser Ausdrücke nach Taylor bis zur 5. Ableitung und die gliedweise Integration über  $S$  mit den Randbedingungen  $B_1 = B_2 = B_3 = 1$  bei  $S = 0$  erbrachte folgende numerische Ausdrücke:

(Wegen der Komplexizität der dabei entstehenden Ausdrücke war diese Aufgabe nur unter Einsatz von MACSYMA /26/ in angemessenem zeitlichen Rahmen zu bearbeiten.)

$$B_1 = 1 - \frac{S}{2} + \frac{S^2}{16} + \frac{S^3}{192} - \frac{S^4}{3072} - \frac{13 S^5}{61440} \quad (10)$$

$$B_2 = 1 - \frac{S^2}{16} + \frac{S^4}{3072} + \frac{3 S^5}{10240} \quad (11)$$

$$B_3 = 1 + \frac{S}{2} - \frac{S^3}{192} - \frac{S^5}{12288} \quad (12)$$

Die Übereinstimmung zwischen numerischer Lösung der Differentialgleichungen (7) - (9) und den aus der Reihenentwicklung enthaltenen Werten ist in Bild 2.11 dokumentiert.

Es ist klar, daß die praktische Bedeutung der Gl. (10) - (12) wegen der hier beispielhaft gewählten Randbedingungen zunächst gering ist. Doch wurde ein prinzipieller Weg aufgezeigt, für das Nitrifikationsfestbett "einfache" Dimensionierungsgleichungen zu erhalten.

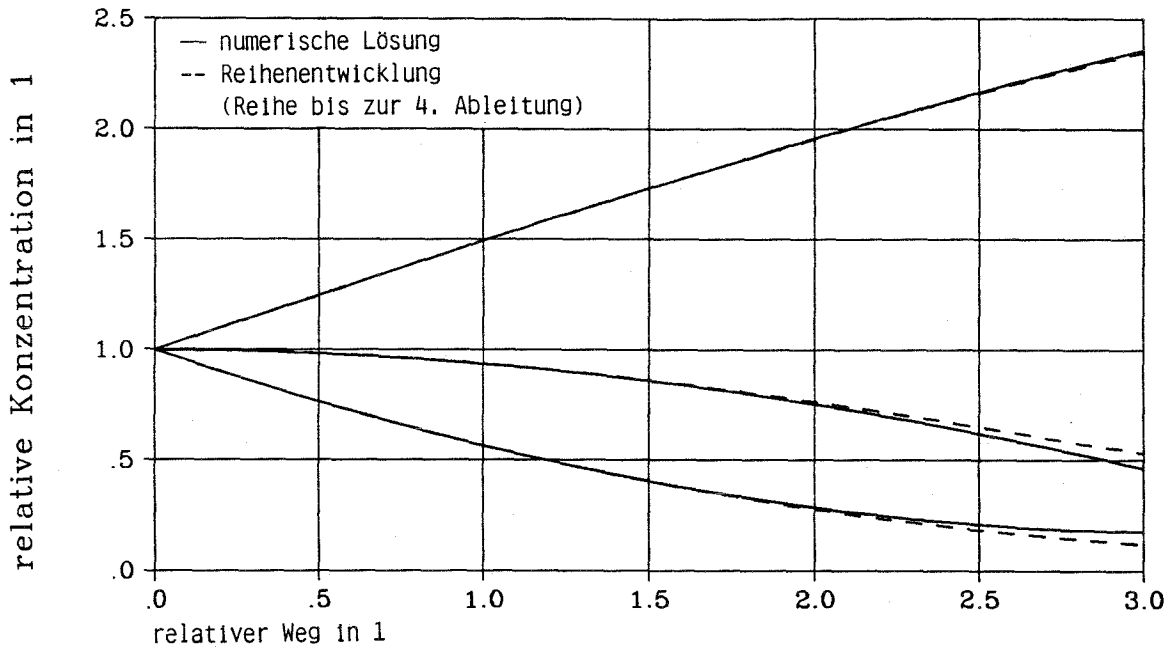
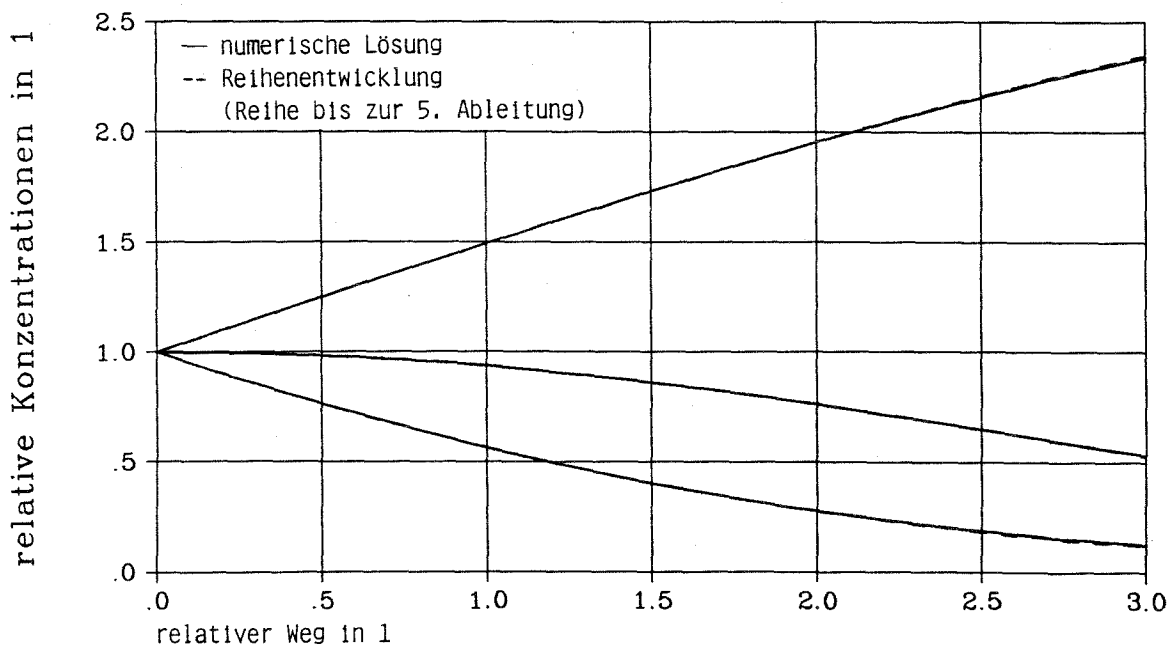


BILD 2.11: LÖSUNG DER DIMENSIONSLOSEN GLEICHUNGEN FÜR DIE NITRIFIKATION IM FESTBETT, NUMERISCH UND ÜBER REIHENENTWICKLUNG



### 2.3.2.4 Ermittlung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten im Schlamm- und Schwebebettreaktor

Denitrifikationsbecken (DN)

(s. Bild 2.12)

An Hand einer Massenbilanz lassen sich die volumenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten ermitteln zu :

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$

$$v_{\text{mxDN3R}} = - \frac{C_{3zu} - C_{3ab}}{Q_{zu}} * V$$

$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$

$$v_{\text{mxDN2R}} = - \frac{C_{2zu} - C_{2ab}}{Q_{zu}} * V + v_{\text{mxDN3R}}$$

Bezogen auf den Feststoffgehalt gilt :

$$v_{\text{mxDN3}} = - \frac{C_{3zu} - C_{3ab}}{Q_{zu} * TS} * V$$

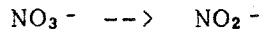
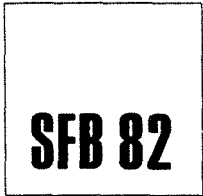
$$v_{\text{mxDN2}} = - \frac{C_{2zu} - C_{2ab}}{Q_{zu} * TS} * V + v_{\text{mxDN3}}$$

Schwebebett (DB)

(s. Bild 2.13)

Da die Reaktoren parallel betrieben wurden, gehen wir für Bestimmung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten durch oberflächigen Bewuchs des Trägermaterials davon aus, daß die spezifischen Geschwindigkeiten des Belebtschlammes ( $\text{mg N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^- / (\text{g TS} \cdot \text{h})$ ) unverändert bleiben, abgesehen von einer Temperaturkorrektur, bedingt durch die leicht höhere Temperatur im DB.

Damit ergibt sich :



$$V_{DB3} = \left( -V_{m \times DN3R} - \frac{C_{3zu} - C_{3ab}}{Q_{zu}} * V \right) * \frac{V}{O_{DB}}$$

$$V_{DB2} = \left( -V_{m \times DN2R} - \frac{C_{2zu} - C_{2ab}}{Q_{zu}} * V \right) * \frac{V}{O_{DB}}$$

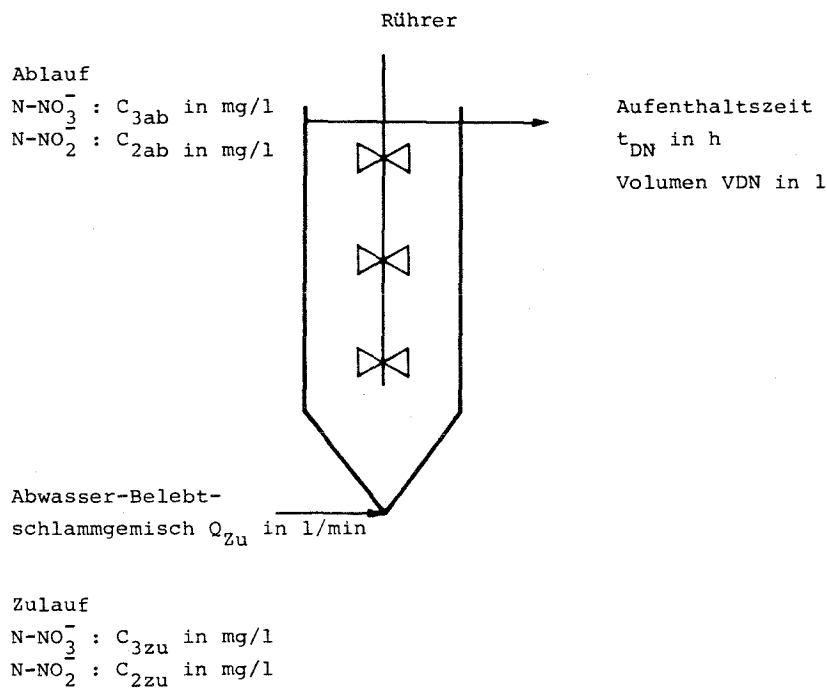
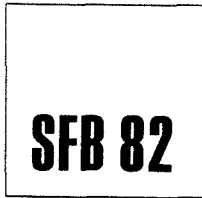


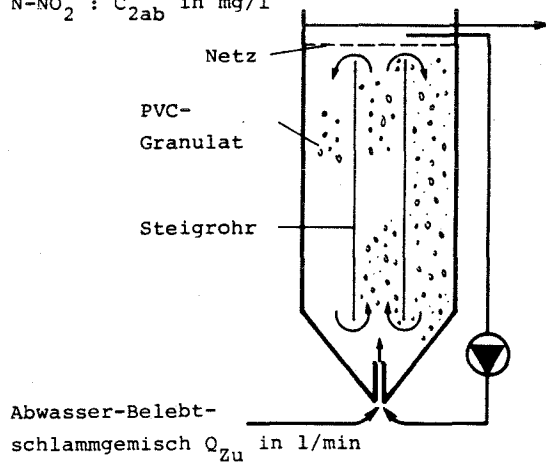
BILD : SCHEMA DES DENITRIFIKATIONS-  
 2.12 BELEBTSCHLAMMBECKENS ALS  
 VOLLSTÄNDIG DURCHMISCHTES BECKEN.  
 (DN)



Ablauf

$N-NO_3^-$  :  $C_{3ab}$  in mg/l

$N-NO_2^-$  :  $C_{2ab}$  in mg/l



Aufenthaltszeit

$t_{DB}$  in h

Oberfläche des

PVC-Granulates

ODB in  $m^2$

Volumen VDB in l

Rezirkulationspumpe

$Q_R$  in l/min

Zulauf

$N-NO_3^-$  :  $C_{3zu}$  in mg/l

$N-NO_2^-$  :  $C_{2zu}$  in mg/l

BILD : SCHEMA DES DENITRIFIKATIONSSCHWEBE-  
 2.13 BETTES ALS VOLLSTÄNDIG DURCHMISCHTES  
 BECKEN.  
 (DB)





### 3. ERGEBNISSE UND IHRE BEDEUTUNG

#### 3.1 EINLEITUNG

Zu den in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnissen ist vorab zu bemerken, daß die Versuche mit dem in das Belebungsverfahren integrierten Festbett weitgehend erfolgreich waren. Es sind noch technische Details zu klären, wie z.B. die Materialfrage. Ein als optimal zu bezeichnendes Trägermaterial, das auch kostenmäßig tragbar ist, steht heute noch nicht in Aussicht.

Die Ergebnisse zeigen, daß ein Nitrifikationsfestbett selbst bei hoher Belastung mit organischen Wasserinhaltsstoffen seine Aufgabe befriedigend erfüllen kann.

Unsere Erwartungen, eine erheblichen Steigerung der Denitrifikation in der nachgeschalteten anoxischen Stufe durch den Einsatz des Nitrifikationsfestbettes zu erreichen, durch höhere Schlammbelastung und damit verbunden, niederes Schlammalter und geringerer Stabilisationsgrad des Belebtschlammes durch kürzere Aufenthaltszeit in der aeroben Stufe, wurden nicht in dem erhofften Maße erfüllt.

Das gleiche gilt für den Schwebebettreaktor zur Denitrifikation, dessen Leistungssteigerung gegenüber dem parallel betriebenen Denitrifikationsbecken gering war. Allerdings bestand das Trägermaterial aus einem PVC-Granulat (s.Kap.2.2), das offensichtlich nicht in ausreichendem Maße Substrat für die Denitrifikation im Biofilmbewuchs freisetzte.

Die für die Einstellung des Schwebebettes erforderliche hohe Anströmgeschwindigkeit durch Rezirkulation führte zu einem erheblichen Energieaufwand. Die mit diesem Reaktor erzielte geringe Leistungssteigerung ist somit in keiner Weise zu rechtfertigen.

### 3.2 NITRIFIKATIONSFESTBETT

Eine Zusammenfassung der Betriebsergebnisse für das Nitrifikationsfestbett findet sich in Tab.3.1, S. 96.

Die Anlage wurde mit dem mechanisch gereinigten Ablauf aus dem Vorklärbecken des Lehr- und Forschungsklärwerkes der Universität Stuttgart in Bösau beaufschlagt. Der Versuchsanlage vorgeschaltet war ein Ausgleichsbecken mit einer Aufenthaltszeit von i.M. 24 Stunden. Damit war gewährleistet, daß angenähert ein Tagesausgleich der Konzentrationschwankungen gegeben war und die Analysenwerte weitgehend repräsentativ für den jeweiligen Versuchstag sind.

#### Temperatur

Die Temperatur schwankte in einem Bereich von 10 bis 20 °C, so daß die Versuche als praxisnah einzustufen sind.

#### O<sub>2</sub>-Konzentration

Das Nitrifikationsfestbett wurde ohne Steuerung zur Einhaltung einer Sauerstoffkonzentration im Ablauf begast. Dies erklärt den weiten Bereich der O<sub>2</sub>-Konzentrationen. In der Regel aber wurde im Ablauf eine Sauerstoffkonzentration nahe dem Sättigungswert gemessen. Fragen der Sauerstofflimitierung spielten somit keine Rolle, doch muß aus wirtschaftlichen Überlegungen für die Praxis noch eine Optimierung erfolgen. Mit ein Grund für die starke Begasung mit Luftgeschwindigkeiten von i.M. 62,5 m/h war unsere Sorge der Verstopfung des Festbettes und der Bildung von Totzonen durch Ablagerung des Belebtschlammes. Dies führt direkt zu der noch ungelösten Frage des optimalen Materials. Mit Blähton der spezifischen Wichte von 1,14 kg/l ist bei einem Korndurchmesser von rd. 6 mm die Gefahr einer Totzonenbildung gegeben. Vorteilhaft wäre im Normalbetrieb eine fortwährende geringe Bewegung des Trägermaterials, um so die Ausbildung von Toträumen und Schlammnestern zu unterbinden.

### pH-Wert

Sowohl im Zulauf wie auch im Ablauf bewegte sich der pH-Wert in einem Bereich von 7 bis 8.2, der für die Nitrifikation als günstig anzusehen ist und nach allgemein gewonnenen Erfahrungen /10,13,31/ sich nicht negativ auswirkt. Das gleiche gilt auch für die Säure- und Basekapazität, welcher bei diesen Versuchen kein negativer Einfluß auf die Nitrifikationsaktivität beigemessen werden kann.

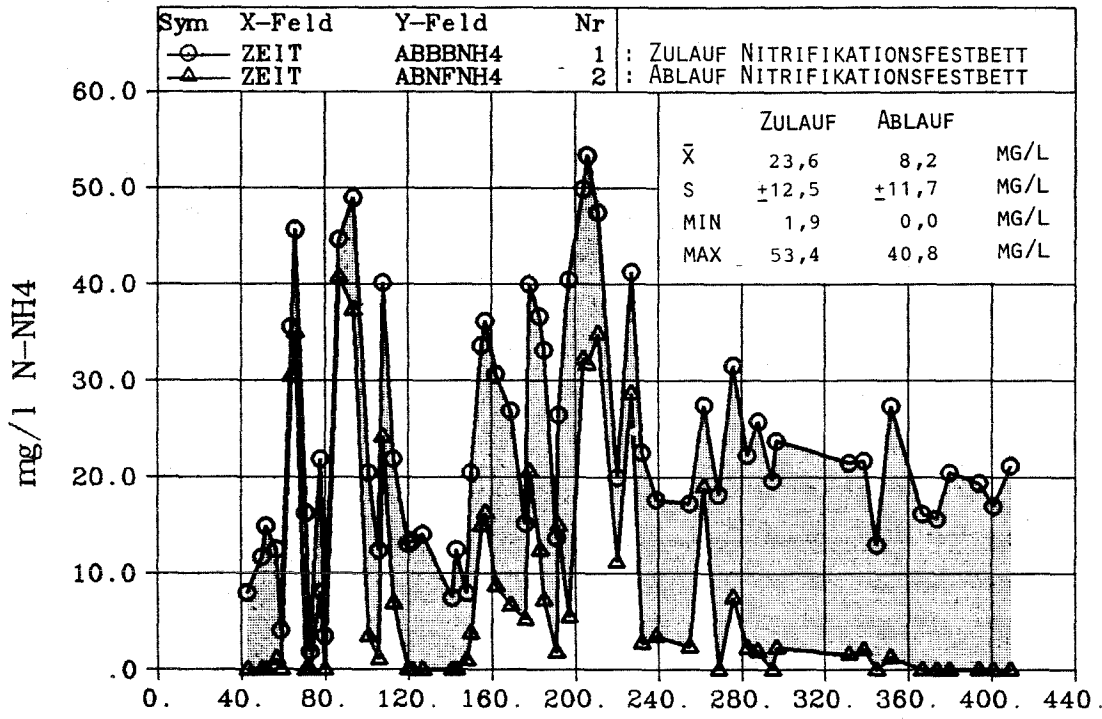
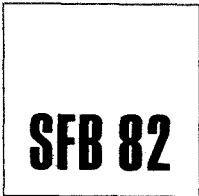
### Zum Nitrifikationsgeschehen

Das Nitrifikationsgeschehen im Bett wird über die Versuchszeit hinweg in den Bildern 3.1 bis 3.3 in Form der aufgetragenen Analysenwerte in Abhängigkeit von der Laufzeit dokumentiert. Es geht daraus hervor, daß i.M. mit diesem Bett bei einer Aufenthaltszeit von 0,7 h eine Abnahme der  $\text{N-NH}_4^+$ -Konzentration von rd. 15,5 mg/l zu verzeichnen war. Die Nitrifikation lief ohne nennenswerte Entkoppelung ab, wenn man die Zunahme von i.M. 0,3 mg/l  $\text{N-NO}_2^-$  im Ablauf des Festbettes als geringfügig einstuft.

Wie aus Bild 3.3 hervorgeht, war mit dem Geschehen im Festbett auch eine Abnahme des N-Gesamt-Stickstoffes verbunden. Es ist einer späteren Analyse vorbehalten, aufzugliedern, welche Anteile davon auf die Nitrifikation zurückzuführen sind und welchen Anteil daran der Belebtschlamm hat.

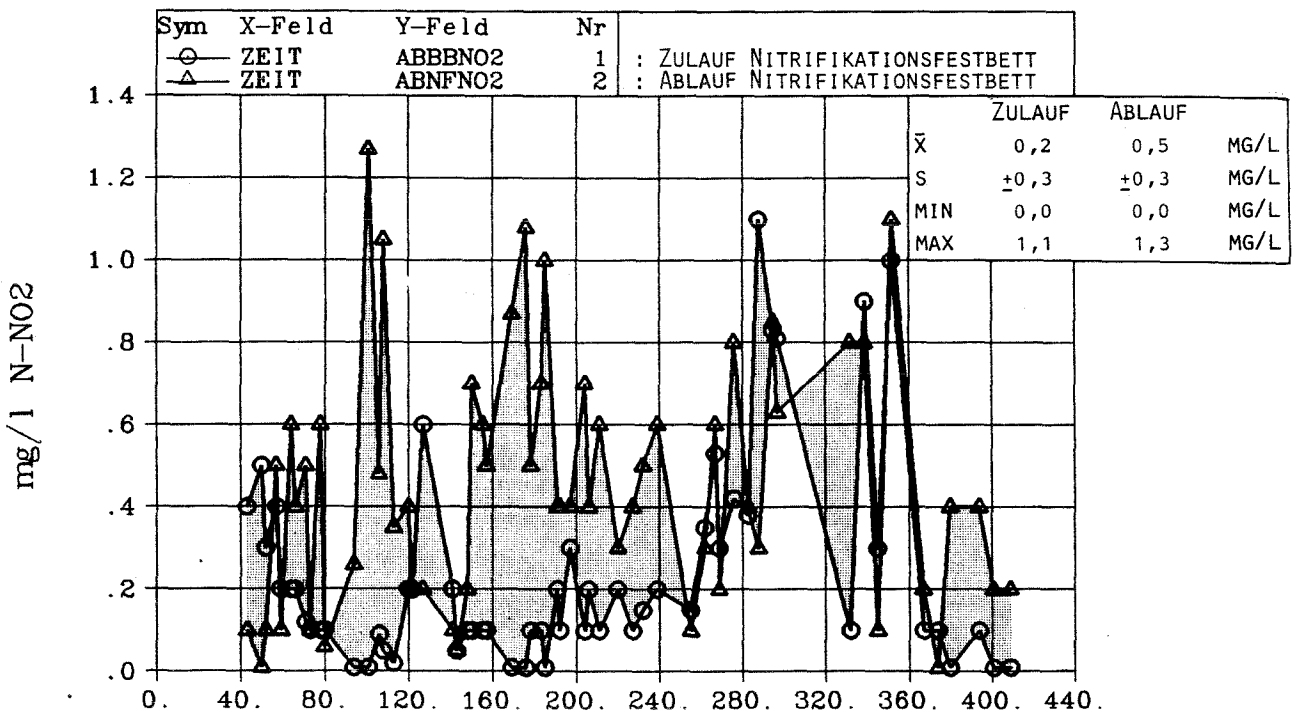
Aus den Bildern 3.4 und 3.5 ist zu entnehmen, daß sich der prozentuale Anteil des organischen Stickstoffes mit im Zulauf von rd. 5.2% auf 9.9 % im Ablauf erhöht, wenn man die normierten Regressionsgeraden für diese Aussage heranzieht. Insgesamt ist eine Abnahme des N-Ges. von i.M. 15.5% im Nitrifikationsfestbett zu verzeichnen, s. Bild 3.6.

Auch die Summe der anorganischen N-Verbindungen  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  die einzeln erfaßt wurden, nimmt i.M. um 6.1% ab, s. Bild 3.7.



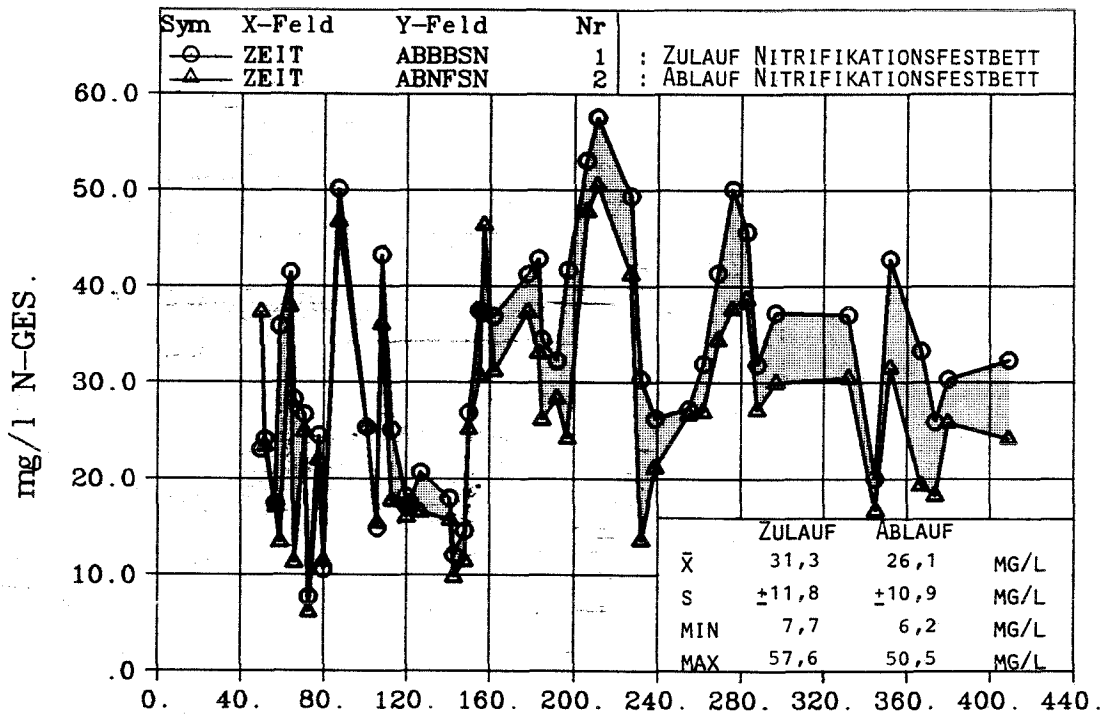
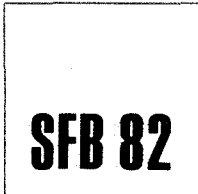
Dauer der Versuchszeit in Tagen

Bild 3.1 : N-NH<sub>4</sub> Bewegung, Zu- und Abl. NITRIFIKATIONSFESTBETT



Versuchszeit in Tagen

Bild 3.2 : N-NO<sub>2</sub> Bewegung, Zu-, Abl. NITRIFIKATIONSFESTBETT



Dauer der Versuchszeit in Tagen

Bild 3.3 : N-GES. Bewegung, Zu- und Abl.  
NITRIFIKATIONSFESTBETT

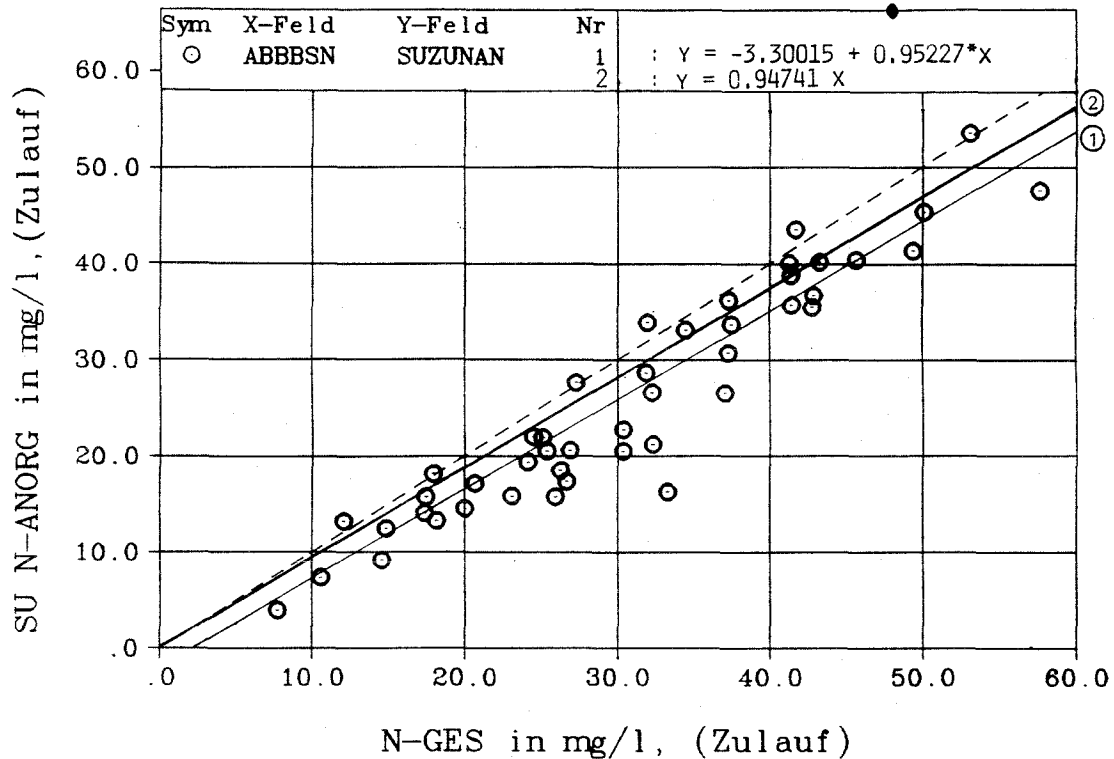
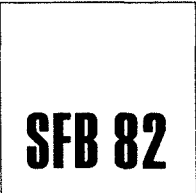


Bild 3.4 : SU N-ANORG. im Zulauf als Funktion von N-GES im Zulauf, - NFB -

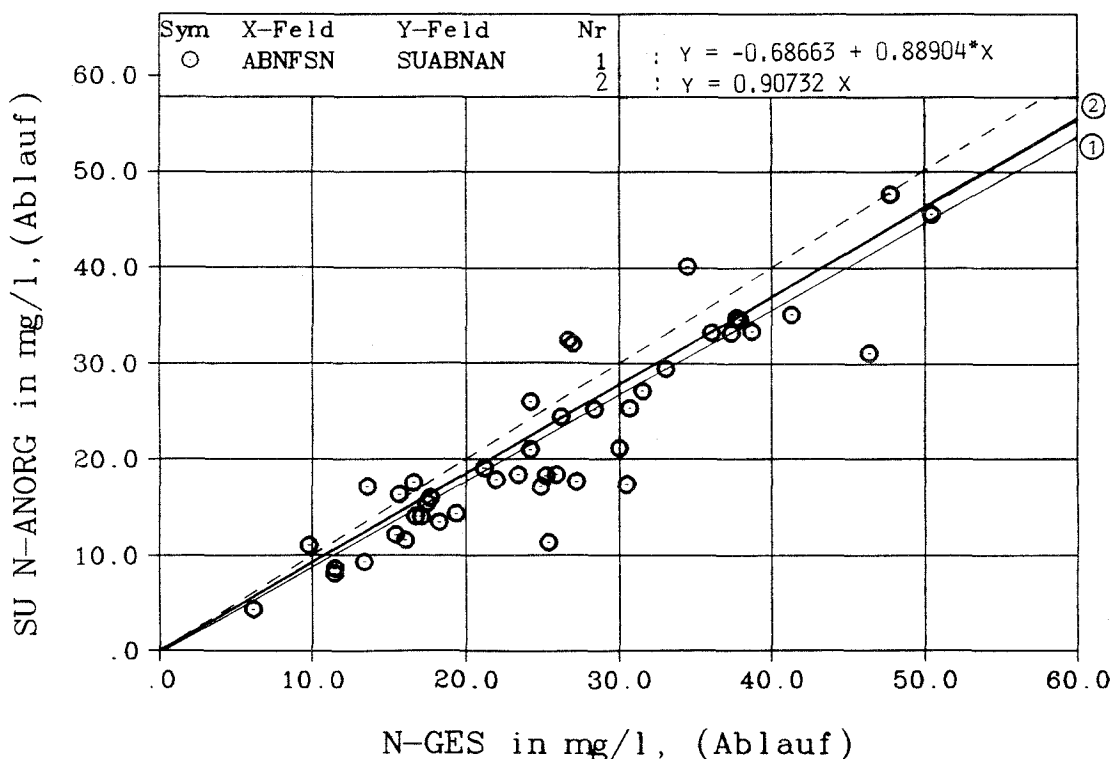


Bild 3.5 : SU N-ANORG. im Ablauf als Funktion von N-GES im Ablauf, - NFB -

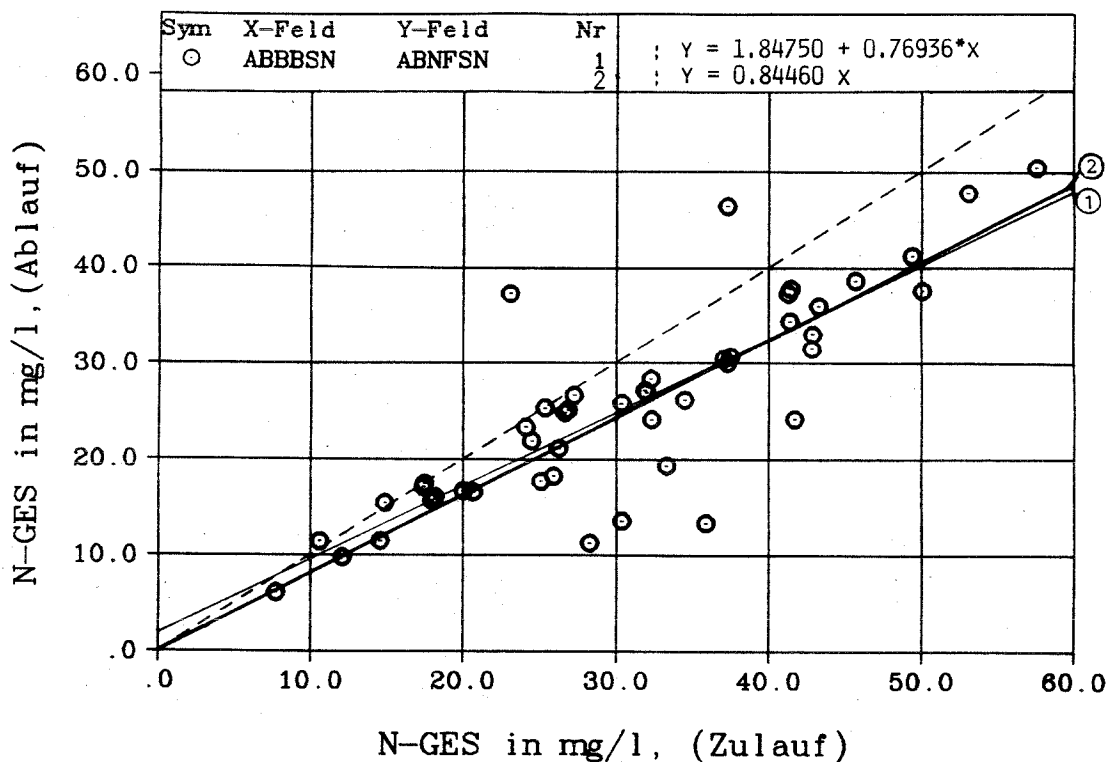


Bild 3.6 : N-GES im Ablauf als Funktion von N-GES im Zulauf, - NFB -

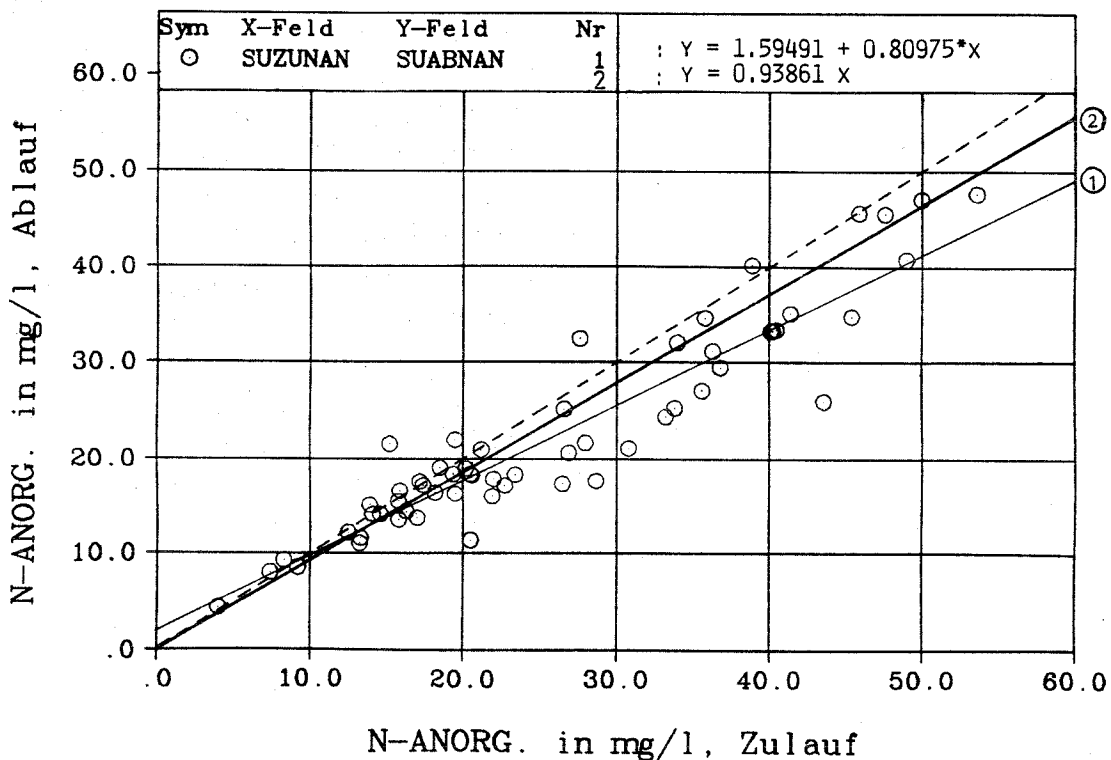


Bild 3.7: N-ANORG. im Ablauf als Funktion von N-ANORG. im Zulauf, - NFB -



Eine weitere Betrachtung der N-Bewegung im Festbett deutet darauf hin, daß die Entnahme des organischen Stickstoffs Vorrang vor der des anorganischen hat und ihm bei Wachstumsvorgängen im wäßrigen Milieu große Bedeutung zuzumessen ist (s. Vollenweider /37/). Die Entnahme von 1 mg N-Ges. geht mit einer Entnahme von 0.45 bzw. 0.33 mg N-anorg. einher, s. Bild 3.8 u. 3.9.

Für die Deutung des Nitrifikationsgeschehens, aber auch im Hinblick auf die rechnerisch Erfassung der Nitrifikation in einem von Belebtschlamm durchströmten Festbett scheint uns das Ergebnis von Bedeutung, das in Bild 3.10 dokumentiert ist. Einer Entnahme von 1 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> steht nur die Bildung von 0,72 mg N-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) gegenüber. Dies bedeutet, daß die hohe Schlammbelastung und damit verbunden die erhöhte Wachstumsrate des Belebtschlammes und des Biofilmes zu einer starken Inkorporation des Ammoniums führen und bei einem mathematischen Ansatz zur Beschreibung der Vorgänge entsprechend zu berücksichtigen sind.

Ein wesentlicher Punkt der Ausgangsfragestellung des Projektes war die Ermittlung der Einflußgrößen, die das Nitrifikationsgeschehen beeinflussen. Insbesondere war die Frage zu klären, inwieweit die Nitrifikation durch das konkurrierende Wachstum der heterotrophen Mikroorganismen beeinträchtigt wird. In diesem Zusammenhang ist die bemerkenswerte Arbeit von Wanner u. Gujer /38/ anzuführen, die den Einfluß der Substratkonzentration auf das kompetitive Wachstum der heterotrophen und autotrophen Mikroorganismen in einem Tropfkörper zur Nitrifikation modellhaft beschreiben.

Zur Erkundung der Einflußgrößen, die das Nitrifikationsgeschehen beeinflussen können, - durch überwucherndes Wachstum der heterotrophen Mikroorganismen - wurden nur die Werte aus dem Datenmaterial benutzt, bei denen die entsprechenden N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration im Auslauf des Festbettes größer 0 mg/l

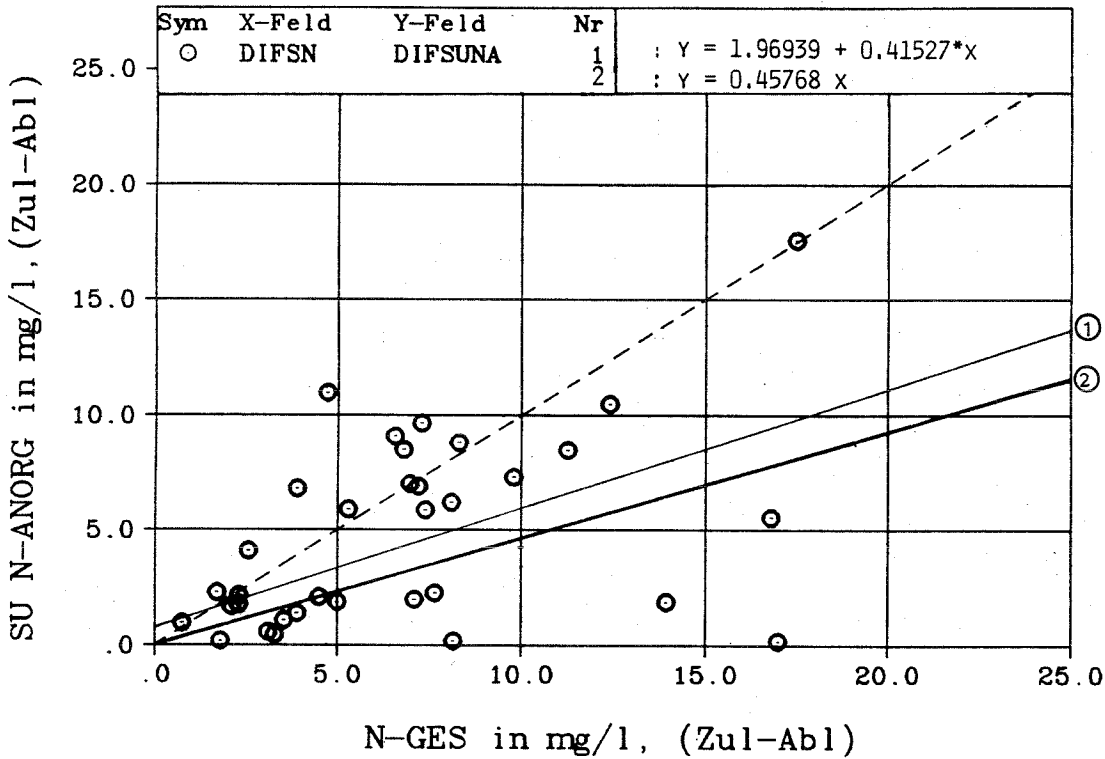


Bild 3.8:  $\Delta$  SU N-ANORG. (Zul.-Abl) als Funktion von  $\Delta$  N-GES, (Zul-Abl), - NFB -

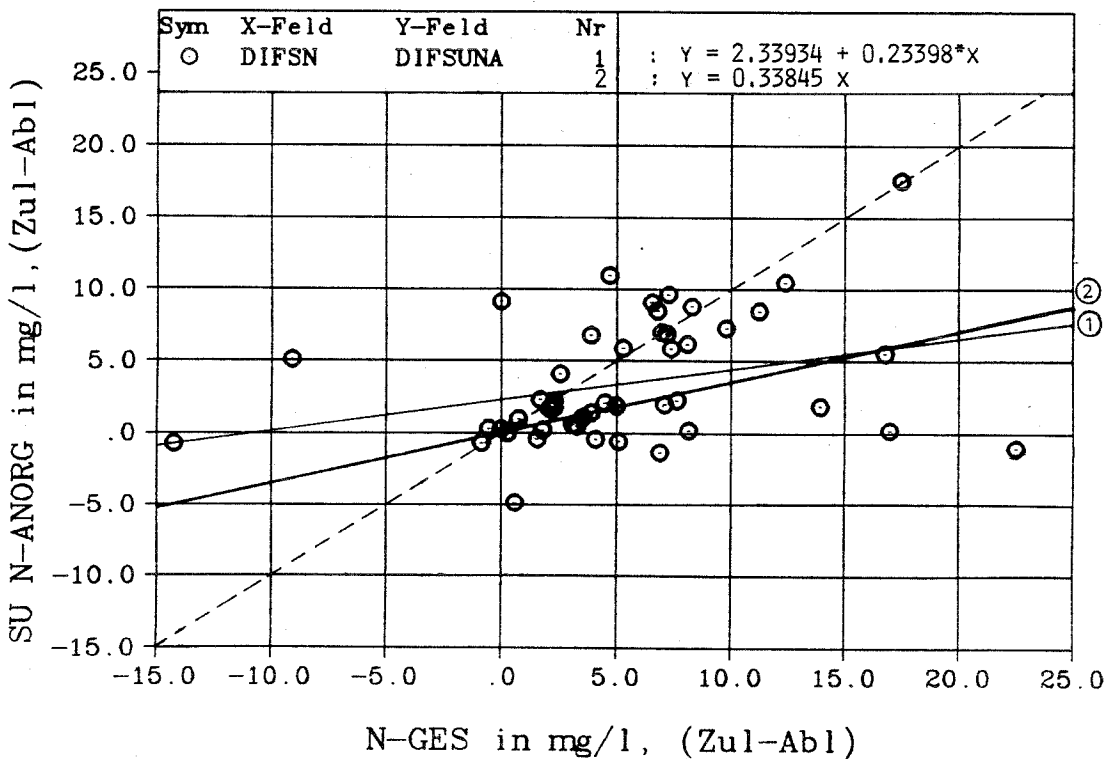


Bild 3.9:  $\Delta$  SU N-ANORG. (Zul.-Abl) als Funktion von  $\Delta$  N-GES, (Zul-Abl), - NFB -

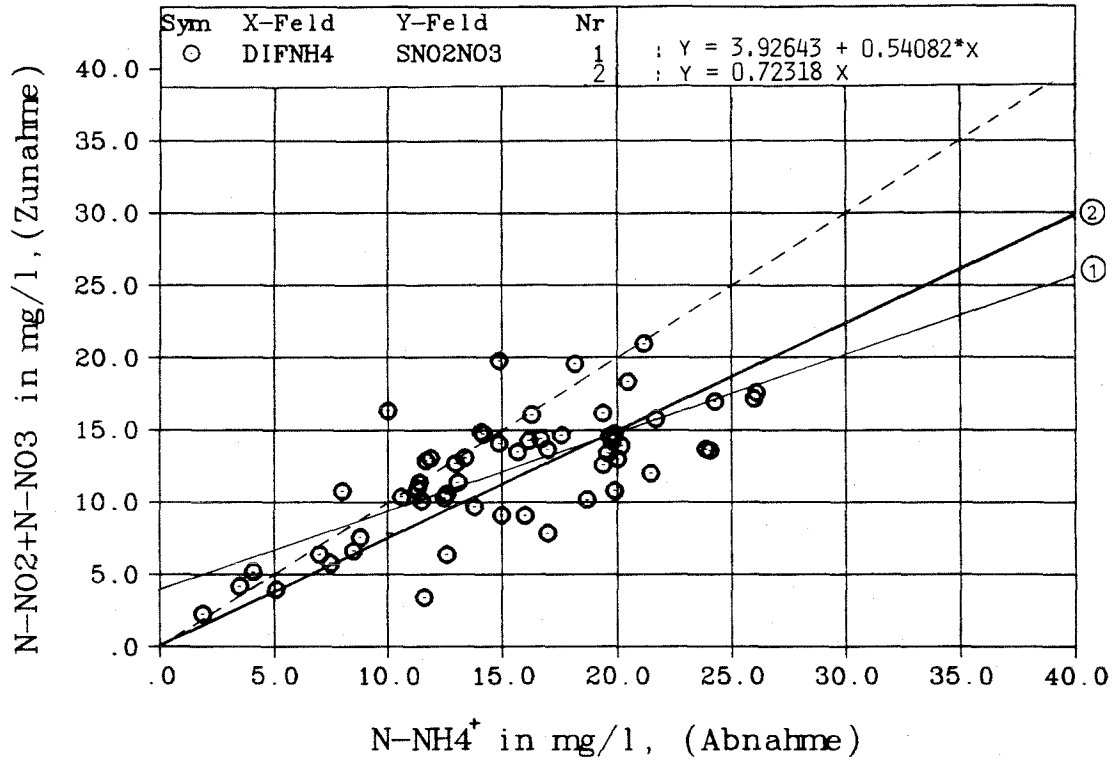


Bild 3.10: N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gebildet als Funktion von N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> entnommen, - NFB -

waren. So war zu gewährleisten, daß das potentielle Nitrifikationsvermögen in die Betrachtung Eingang fand. Weiter wurden die Nitrifikationsgeschwindigkeiten mit folgendem Ansatz :

$$v_{\max}(15^{\circ}\text{C}) = v_{\max}(t) * \theta^{(15-t)}$$

auf eine Temperatur von 15 °C bezogen.

Die Untersuchung der Auswirkung der BSB<sub>5</sub>-, TOC-, CSB- und COD-Werte im Ablauf des Festbettes auf die Nitrifikationsgeschwindigkeiten ist in den Bildern 3.11 bis 3.14 dokumentiert. Aus diesen Bildern läßt sich erkennen, daß in dem vorliegenden Konzentrationsbereich keine eindeutige Tendenz zu einer Verschlechterung der Nitrifikationsaktivität mit zunehmender Konzentration zu entdecken ist.

Bei dem zu beobachtenden Reaktionsgeschehen im Festbett läßt sich keine Trennung vornehmen zwischen der Aktivität des Belebtschlammes und der des Biofilmes auf dem Trägermaterial. Es ist aber zu vermuten, daß bei hoher CSB-Abnahme im Festbett der Biofilm - die heterotrophen Mikroorganismen - in erheblichem Maße an den Abbauprozessen teilnimmt. Aus diesem Grunde wurden die Nitrifikationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentrationsabnahme für die CSB- und COD-Werte im Festbett aufgetragen, s. Bilder 3.15 u. 3.16. Auch hier war keine, das Nitrifikationsgeschehen beeinflussende Tendenz festzustellen.

Aus den Konzentrationen der Summenparameter BSB<sub>5</sub>, TOC, COD und CSB im Ablauf des Bettes und den Konzentrationsdifferenzen von Zu- und Ablauf ist somit keine, die Nitrifikation negativ beeinträchtigende Größe abzuleiten.

Um weitgehend das Feld möglicher Wirkungsgrößen abzudecken, wurden die Schlammbelastungen für den aeroben Teil der Anlage (Belebungsbecken und Nitrifikationsfestbett) in ihrer Auswirkung auf die Nitrifikation untersucht. Zum einen

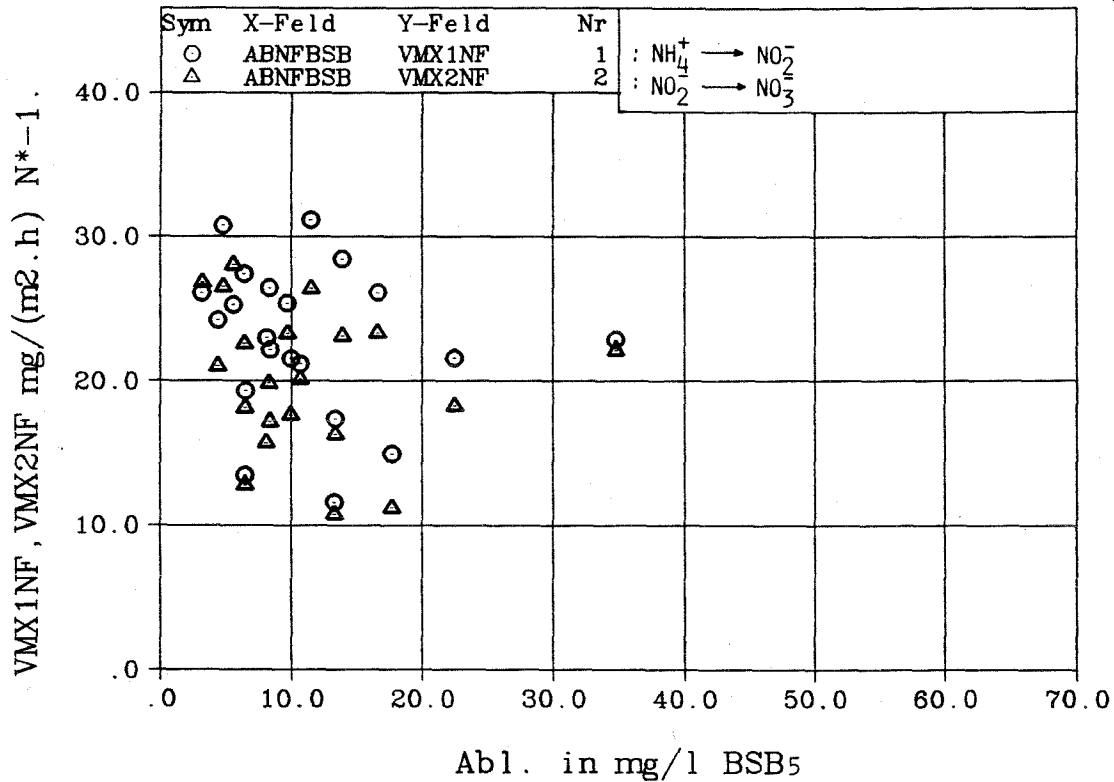


Bild 3.11: Nitrifikationsgeschw. bei 15 oC als Funktion der BSB5-Abl.-Konz., NFB

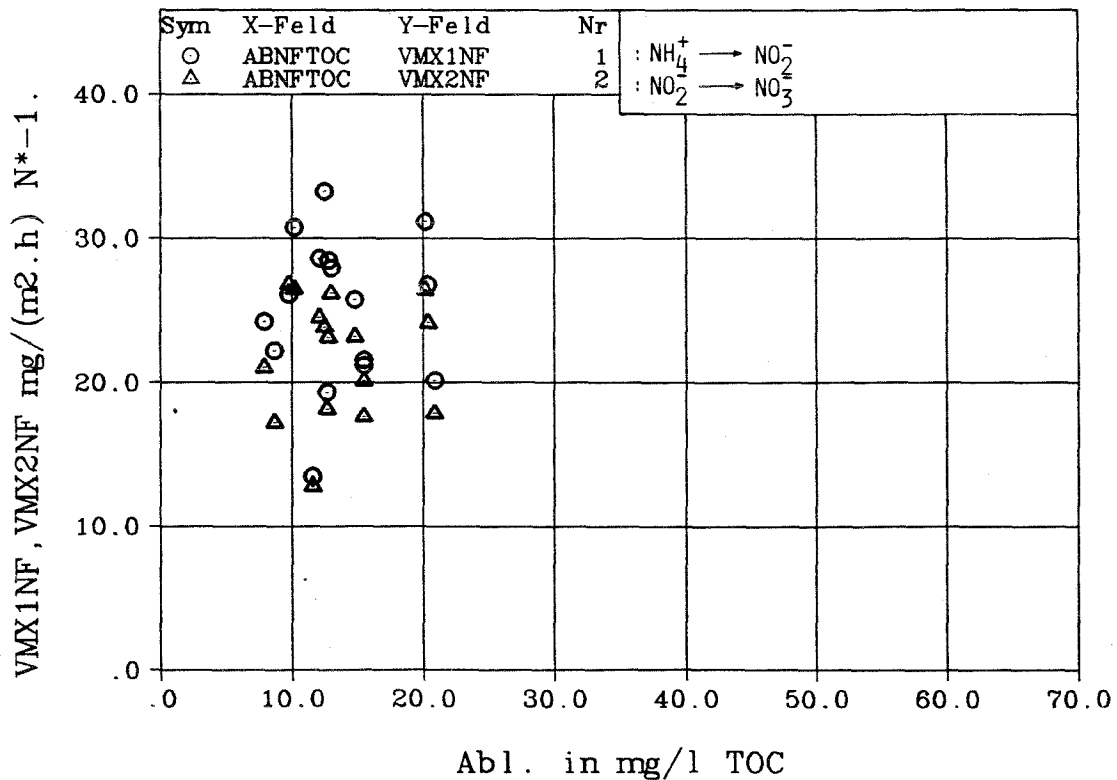
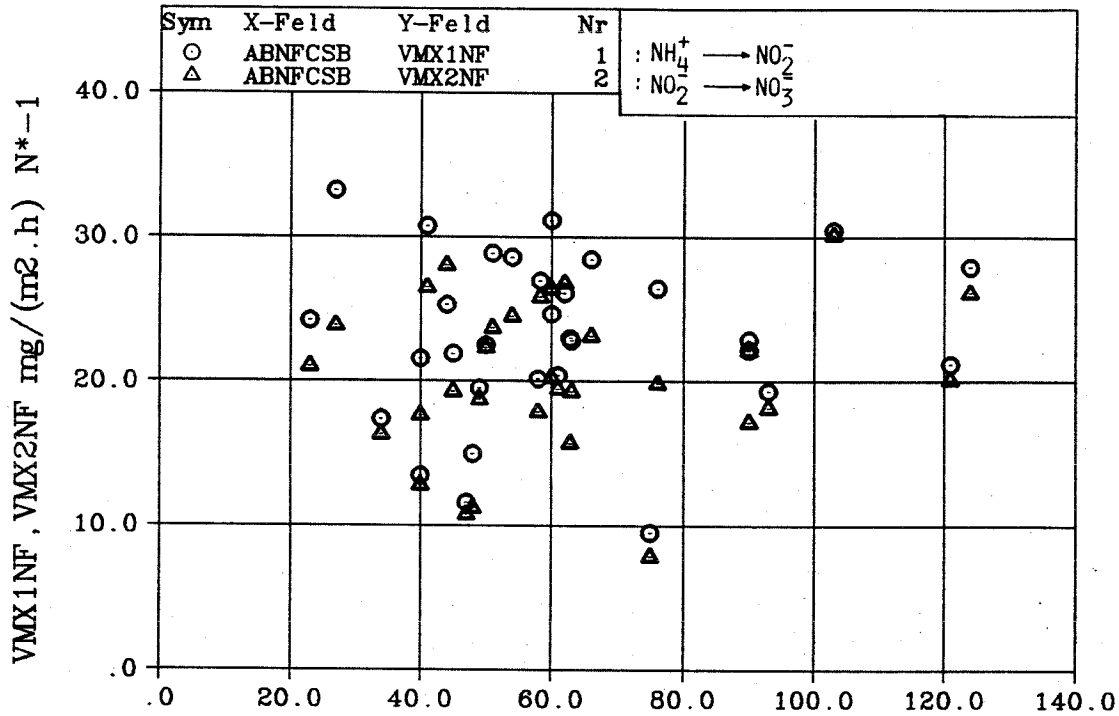
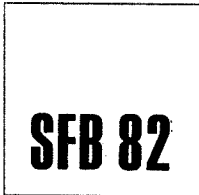
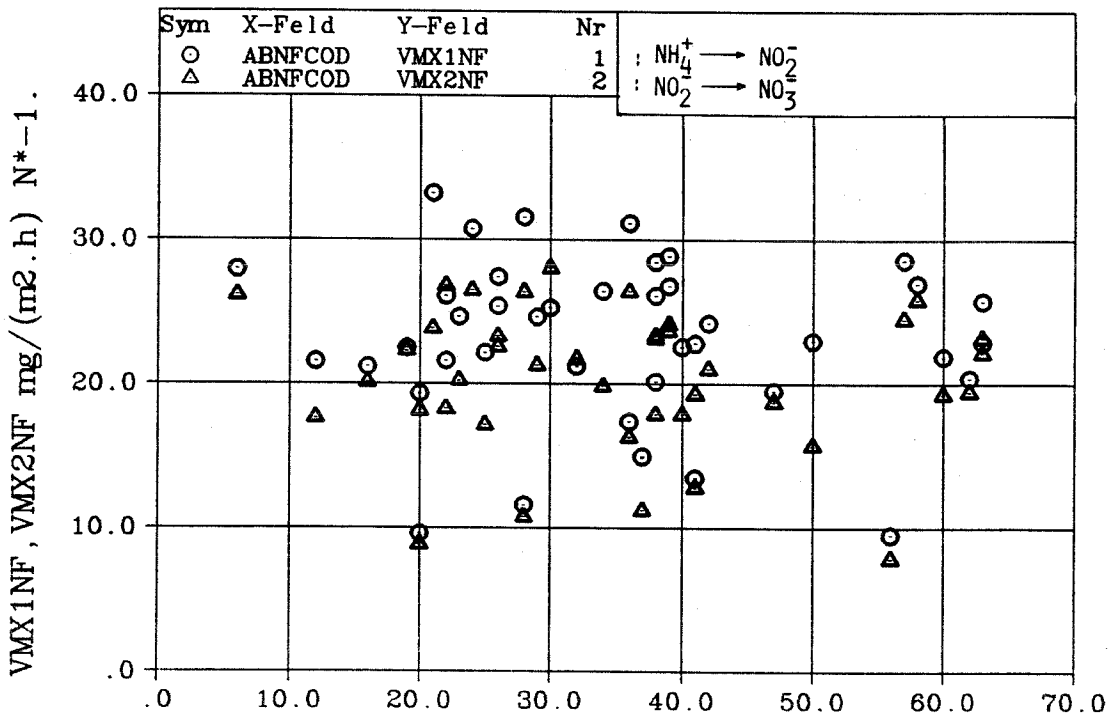


Bild 3.12: Nitrifikationsgeschw. bei 15 oC als Funktion der TOC-Abl.-Konz., NFB



Abl. in mg/l CSB

Bild 3.13 : Nitrifikationsgeschw. bei 15 oC als Funktion der CSB-Abl.-Konz.NFB



Abl. in mg/l COD

Bild 3.14 : Nitrifikationsgeschw. bei 15 oC als Funktion der COD-Abl.-Konz.NFB

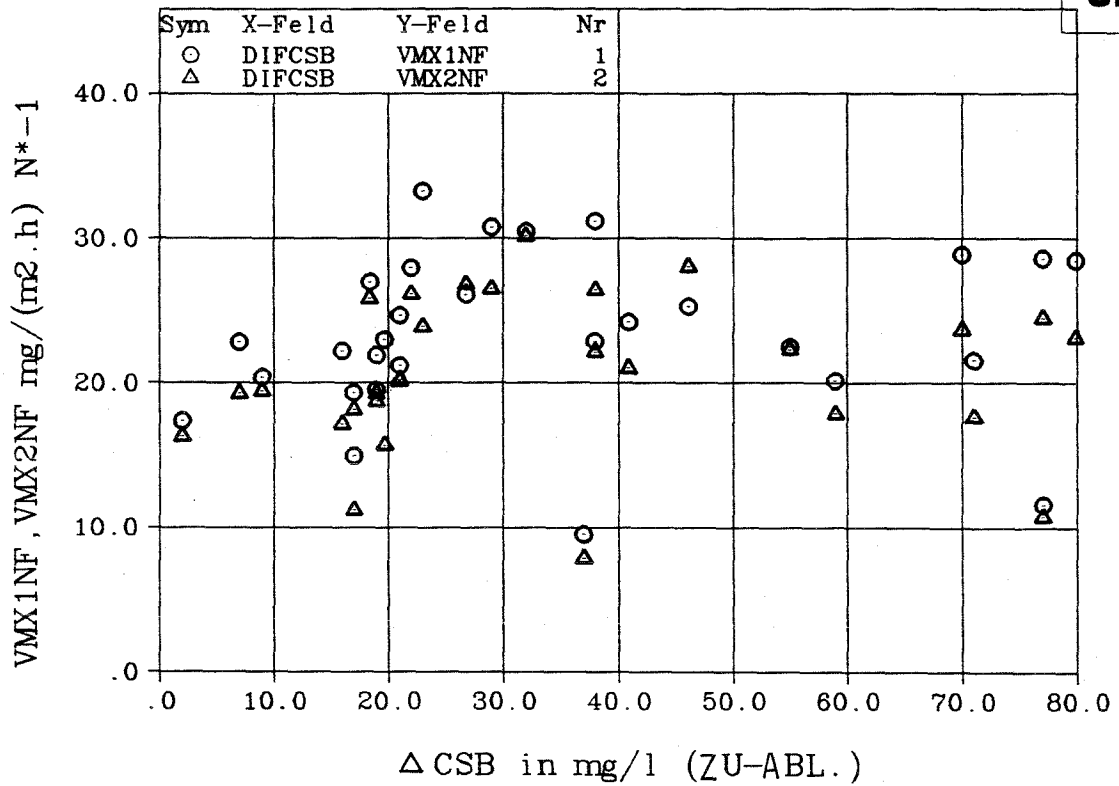


Bild 3.15: Nitrifikationsgeschw. bei 15 oC als Funktion der CSB-Abnahme, NFB

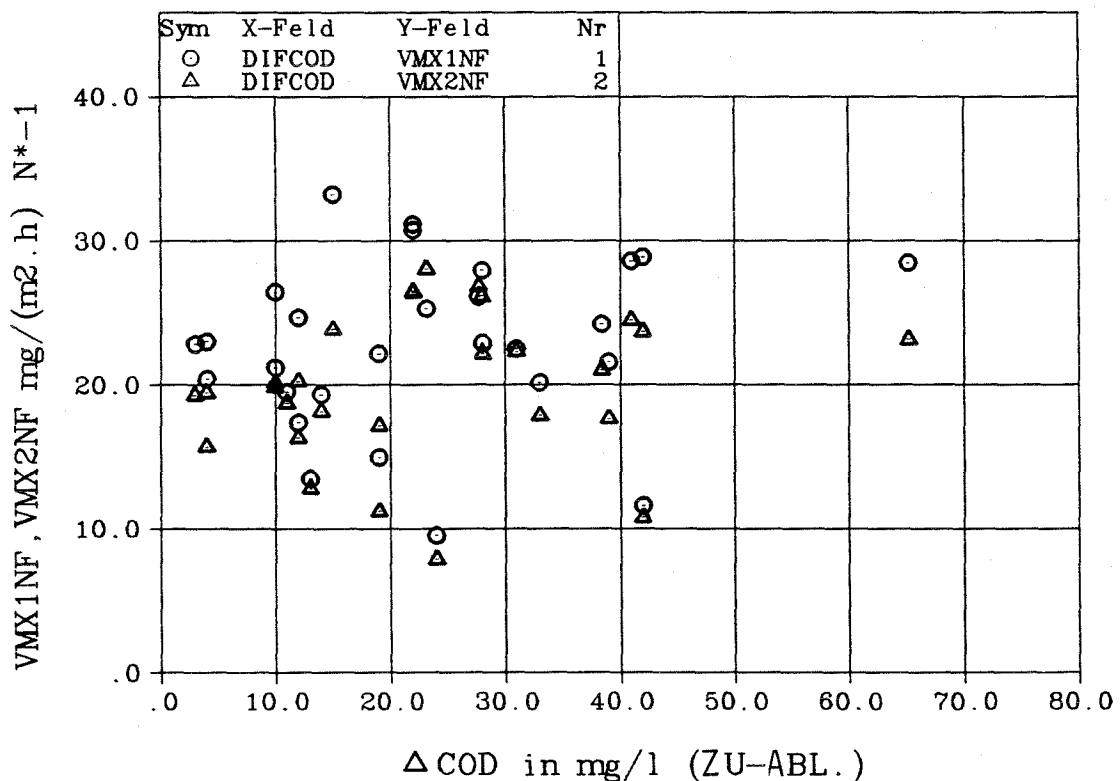


Bild 3.16: Nitrifikationsgeschw. bei 15 oC als Funktion der COD-Abnahme, NFB

wurden die konventionellen Schlammbelastungen aus  $BSB_5$  und CSB herangezogen, hier bezeichnet als  $BTS_3$  ( in  $kg BSB_5/(kg TS.d)$ ) und  $BCSB_3$  (in  $kg CSB/(kg TS.d)$ ), zum anderen berechneten wir die Schlammbelastungen, bezogen auf den lebenden Anteil im Feststoffgehalt (hier genannt TSA), der sich aus der Bestimmung der DNA ergibt /8/. Die Bezeichnungen hierzu lauten  $BTS_3BIO$  (in  $kg BSB_5/(kg TSA.d)$ ) bzw.  $BCB_3BIO$  (in  $kg CSB/(kg TSA.d)$ ).

Rückschlüsse erhofften wir aus der Betrachtung des tatsächlichen Abbaus in der aeroben Stufe in Form einer Schlammbelastung, die mit Hilfe einer Massenbilanz aus den Summenparametern im Zu-, Ablauf und im Rücklaufschlamm bestimmt wurde. In Anlehnung an die oben gemachten Ausführungen nannten wir sie  $BTS_5$  (in  $kg BSB_5/(kg TS.d)$ ),  $BSCB_5$  in ( $kg CSB/(kg TS.D)$ ) und  $BTS_5BIO$  (in  $kg BSB_5/(kg TSA.d)$ ) bzw.  $BCB_5BIO$  (in  $kg CSB/(kgTSA.d)$ ).

Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in den Bildern 3.17 bis 3.24 wiedergegeben. In keinem Fall konnte eine Tendenz zur Minderung der Nitrifikationsgeschwindigkeiten durch diese Einflußgrößen nachgewiesen werden.

#### **Die Elimination organischer Wasserinhaltsstoffe im Festbett und die Auswirkungen auf die Nitrifikation**

Das Nitrifikationsfestbett war bis zum 227. Tag einer hoch belasteten Belebungsstufe nachgeschaltet und wurde danach direkt mit Rohabwasser beaufschlagt.

Der Abbau organischer Wasserinhaltsstoffe deren Charakterisierung durch die Summenparameter  $BSB_5$ , CSB, COD und TOC erfolgt, bezogen auf die Konzentrationswerte im Gesamtzulauf, d.h. Konzentration im Mischwasser aus Rohwasser und Rücklaufschlamm, ist in den Bildern 3.25 bis 3.32 dokumentiert.



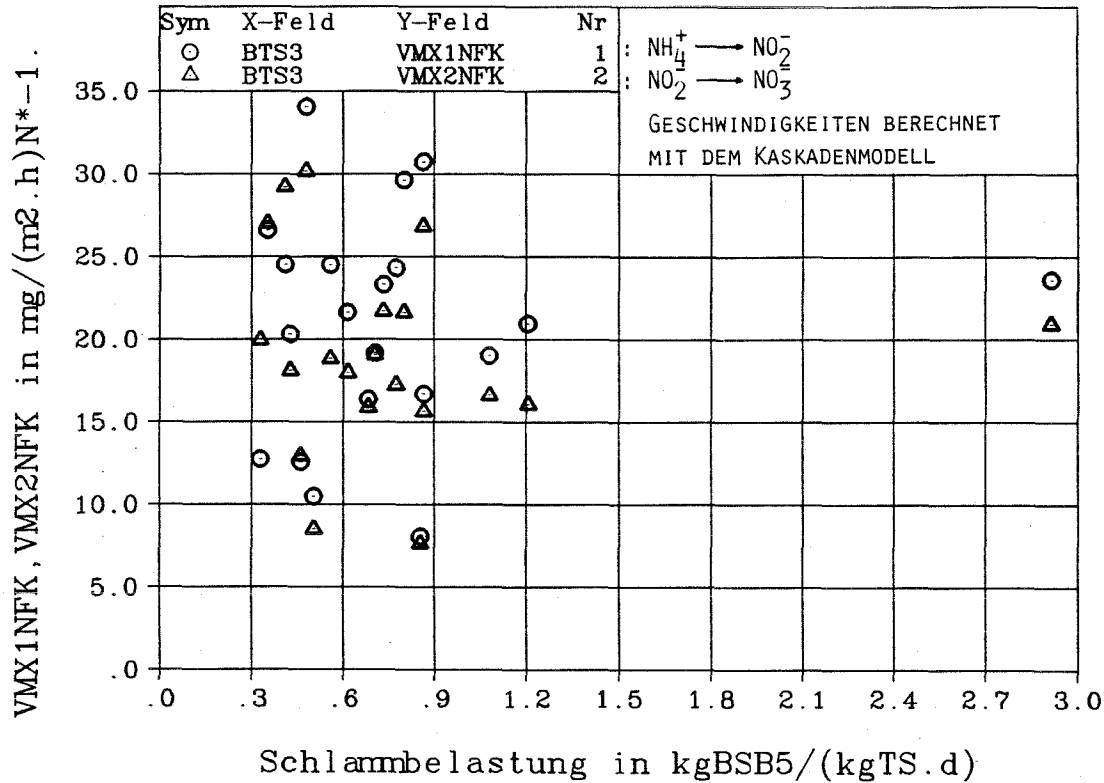
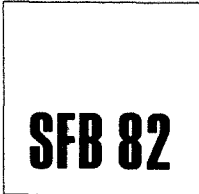


Bild 3.17: Einfluss Schlammbel. BTS3 auf Nitrifikat.geschw. bei 15oC, -NFB-

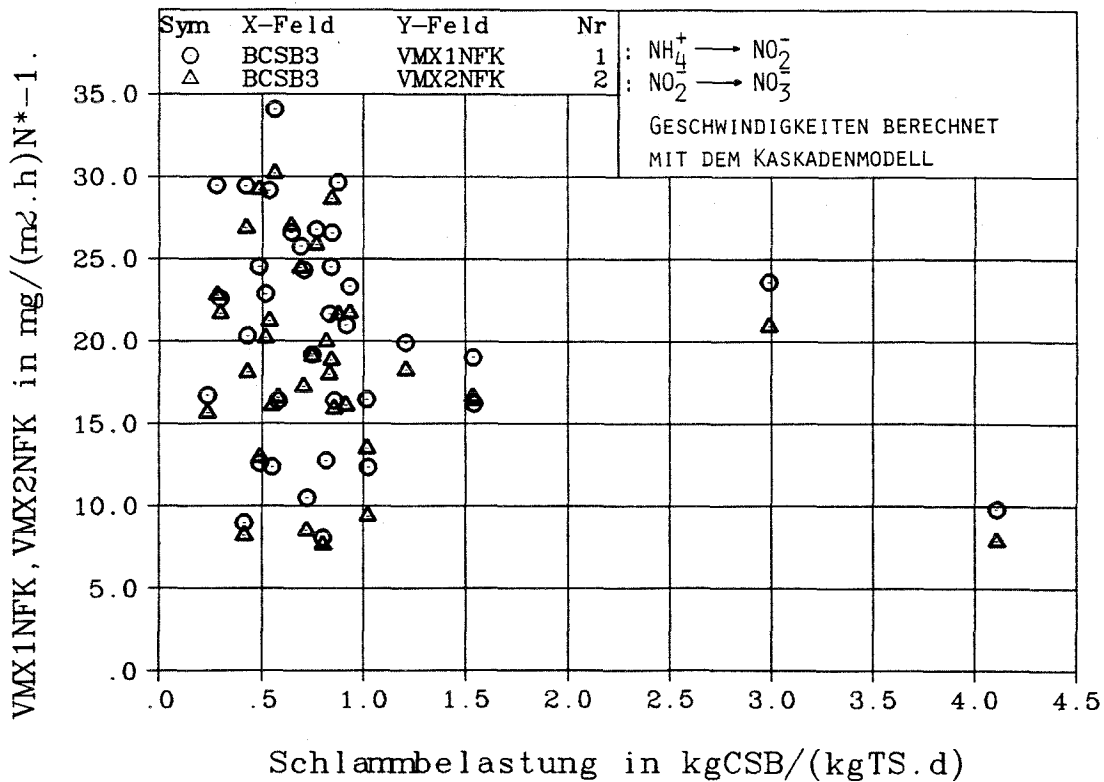


Bild 3.18: Einfluss Schlammbel. BCSB3 auf Nitrifikat.geschw. bei 15oC, -NFB-

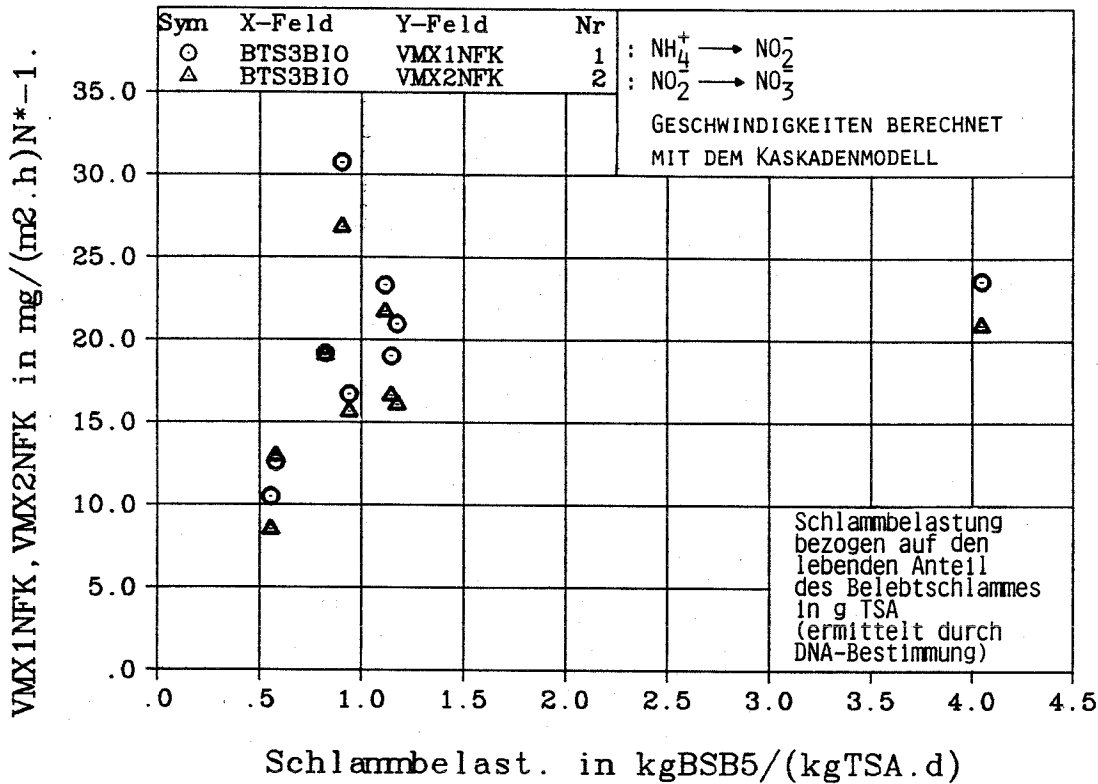


Bild 3.19: Einfluss Schlammbel. BTS3B10 auf Nitrifikat.geschw. bei 15°C, -NFB-

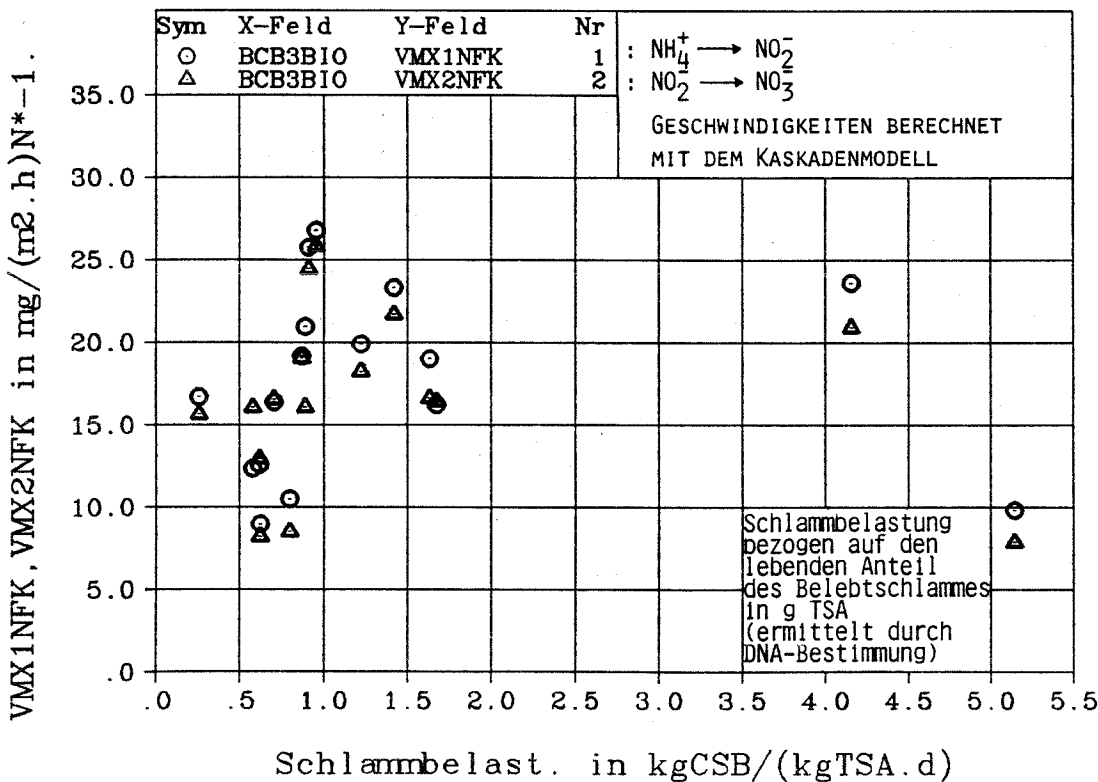


Bild 3.20: Einfluss Schlammbel. BCB3B10 auf Nitrifikat.geschw. bei 15°C, -NFB-

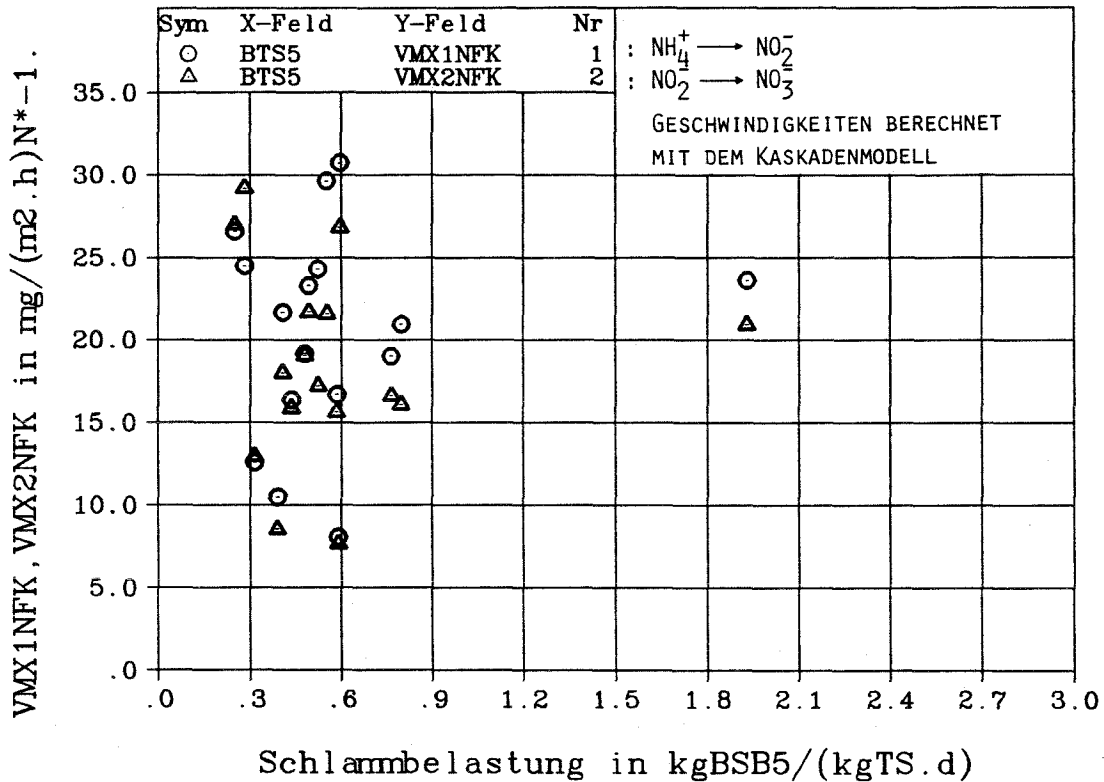
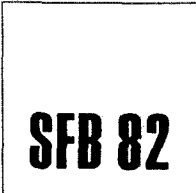


Bild 321: Einfluss Schlammbel. BTS5 auf Nitrifikat.geschw. bei 15oC, -NFB-

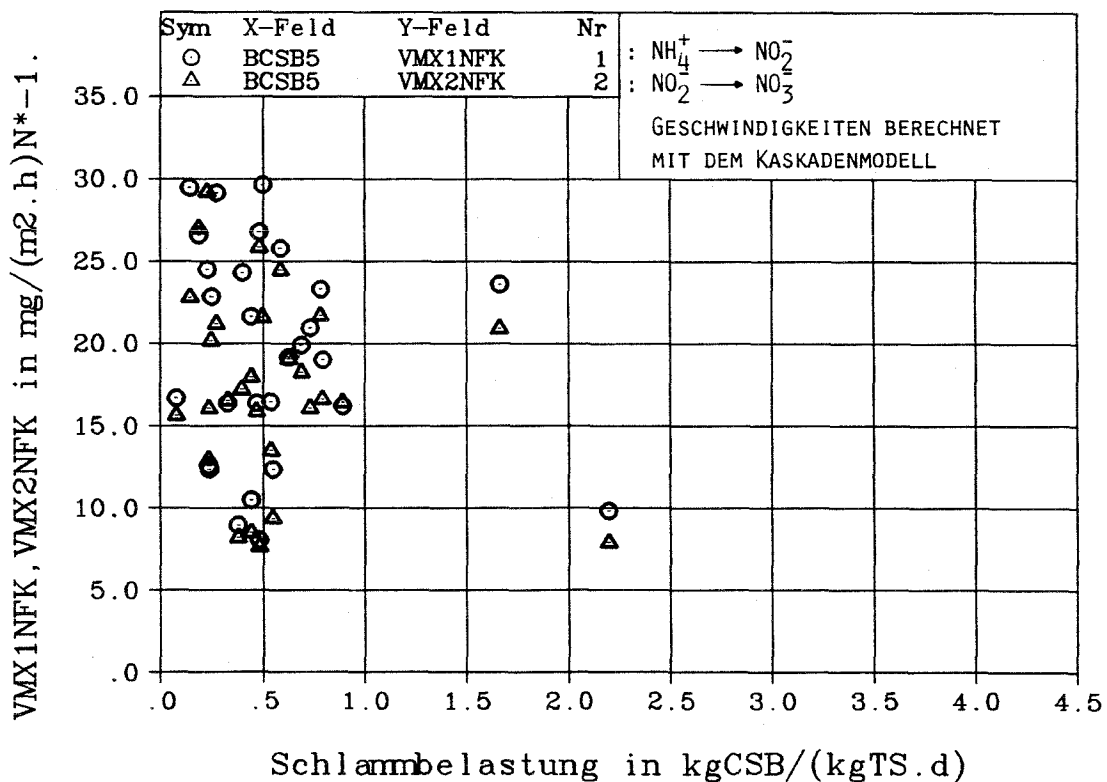


Bild 322: Einfluss Schlammbel. BCSB5 auf Nitrifikat.geschw. bei 15oC, -NFB-

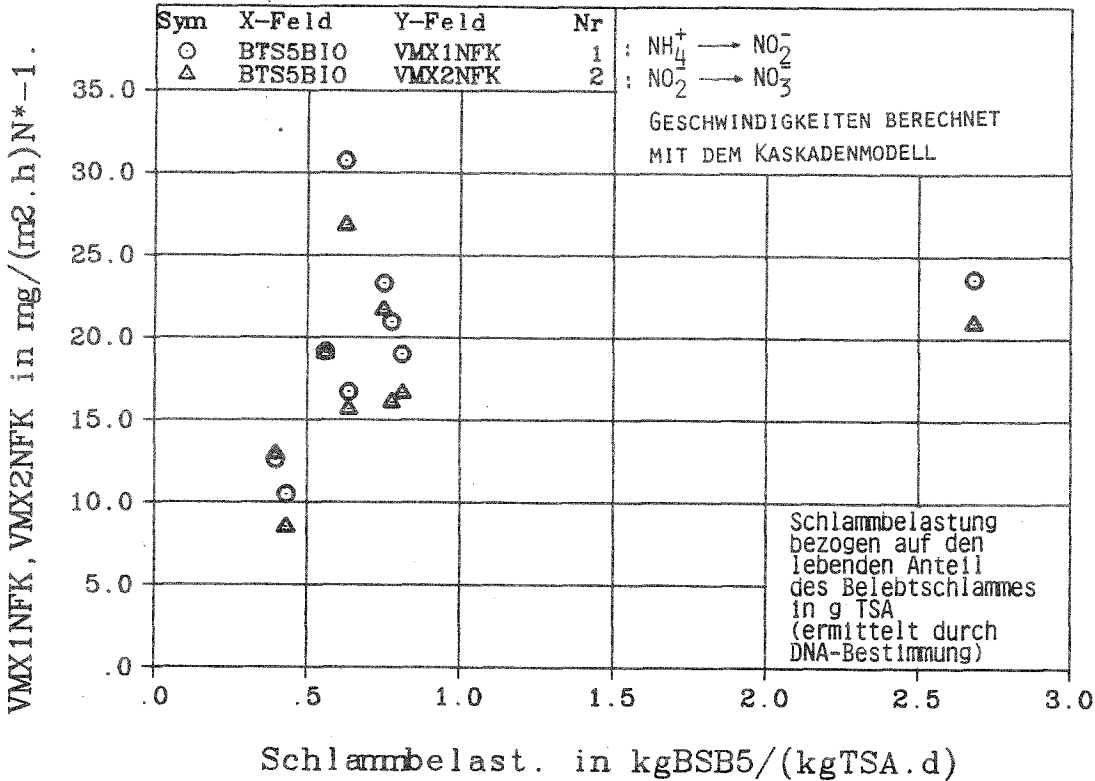
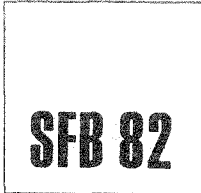


Bild 323: Einfluss Schlammbel. BTS5B10 auf Nitrifikat.geschw. bei 15°C, -NFB-

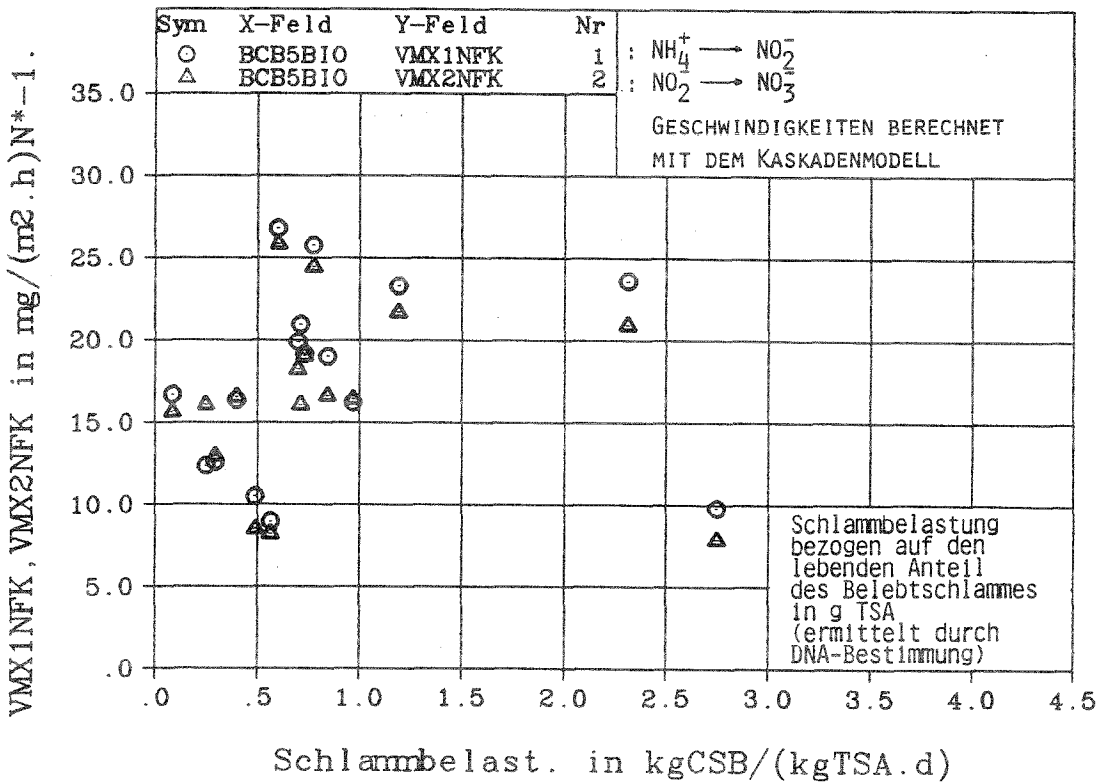


Bild 324: Einfluss Schlammbel. BCB5B10 auf Nitrifikat.geschw. bei 15°C, -NFB-

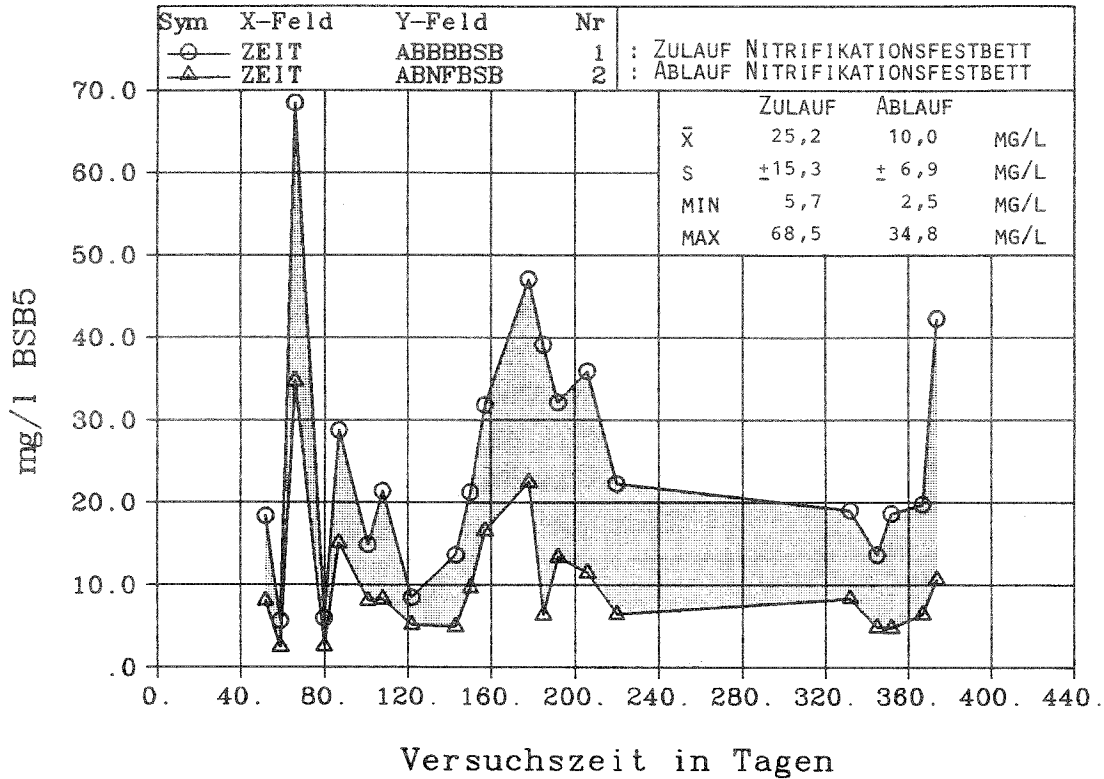
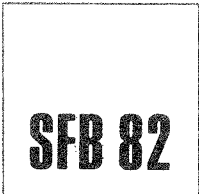


Bild 325 : BSB5-Bewegung Zu-, Ablauf Nitrifikationsfestbett

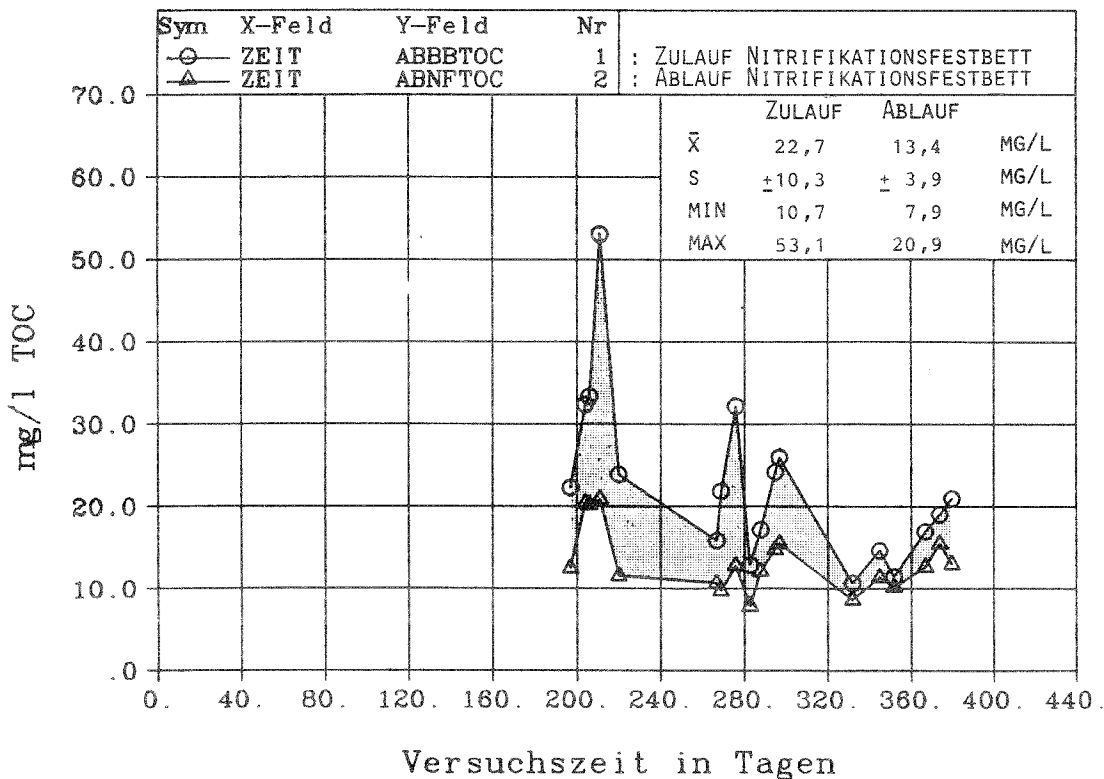


Bild 326 : TOC-Bewegung Zu-, Ablauf Nitrifikationsfestbett

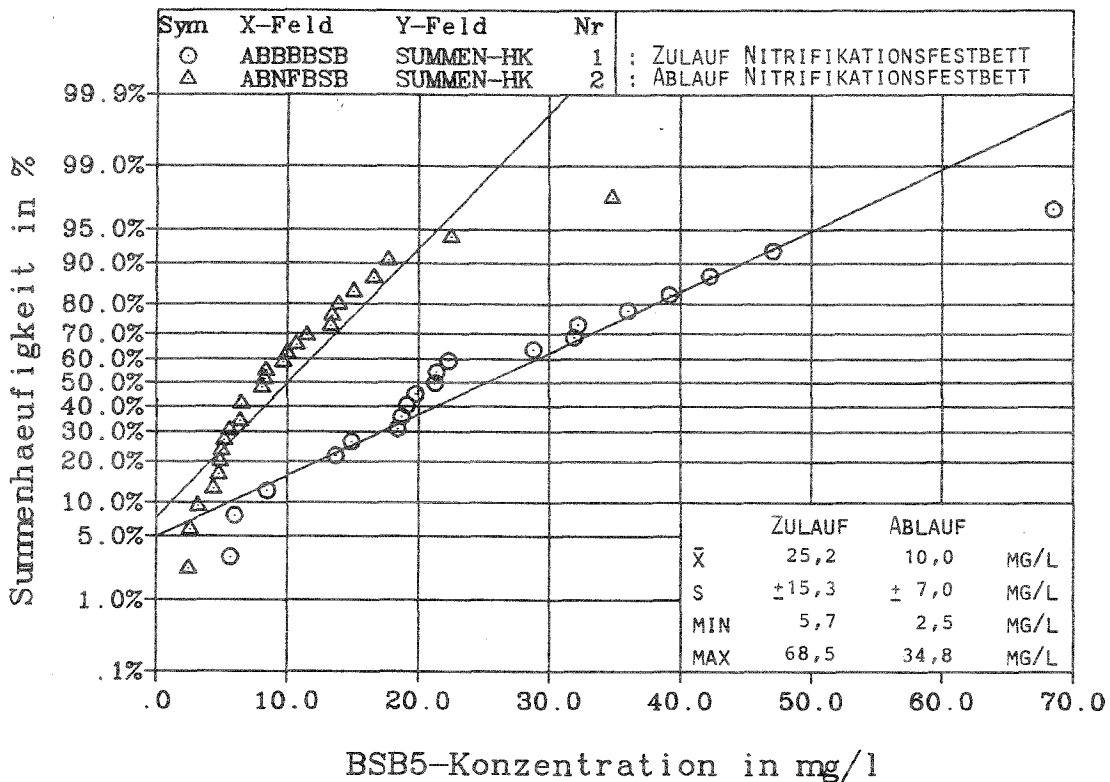
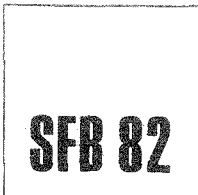


Bild 327 : BSB5 Zu und Ablaufkonz. NITRIFIKATIONSFESTBETT

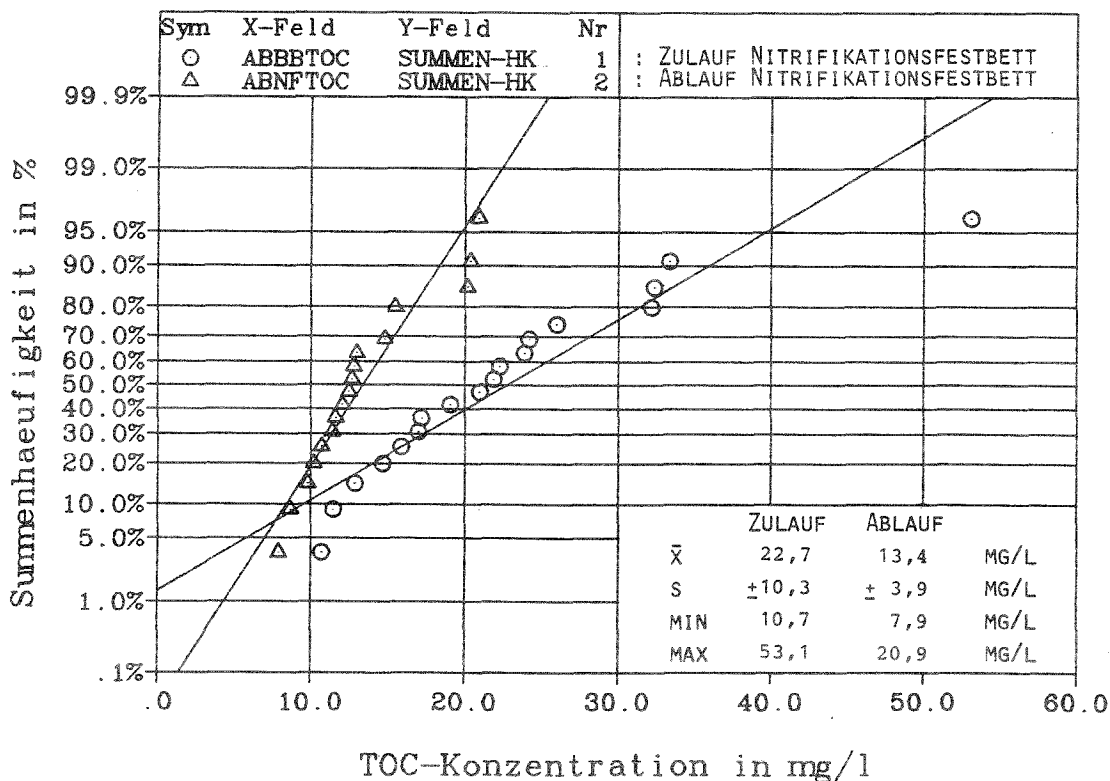


Bild 328 : TOC Zu und Ablaufkonz. NITRIFIKATIONSFESTBETT

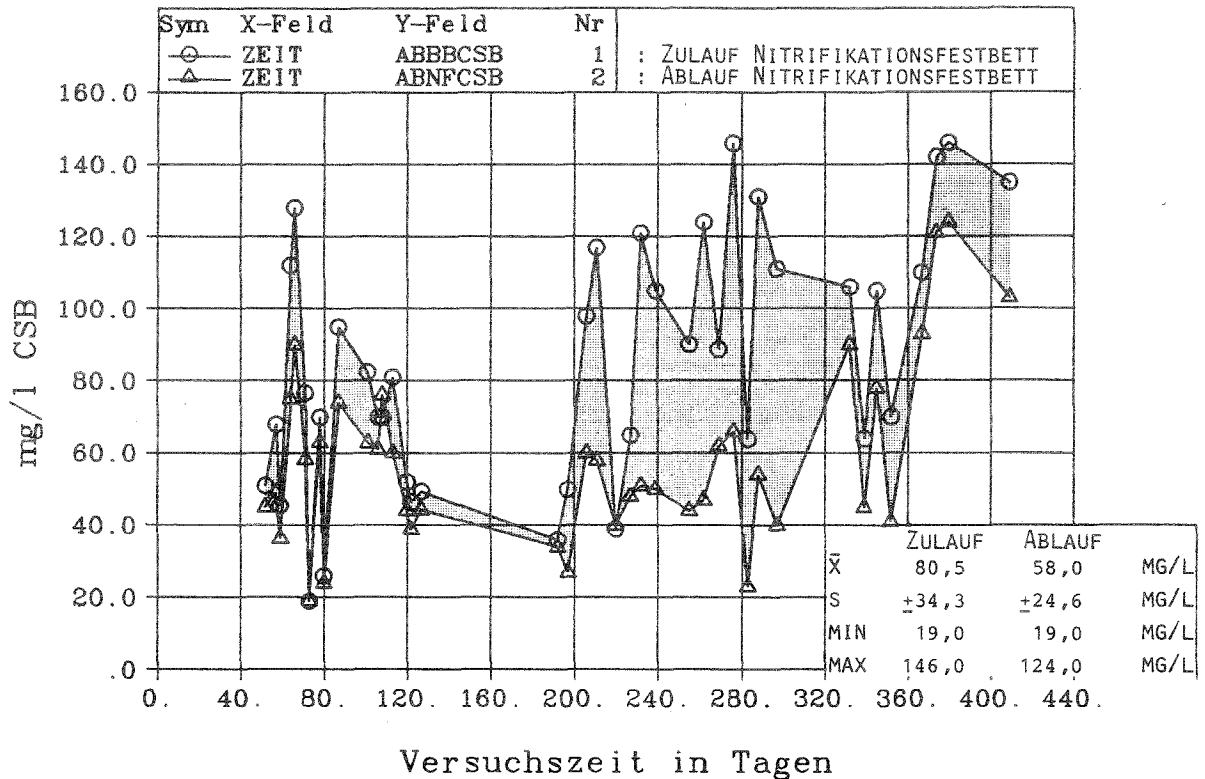


Bild 329 : CSB-Bewegung Zu-, Ablauf Nitrifikationsfestbett

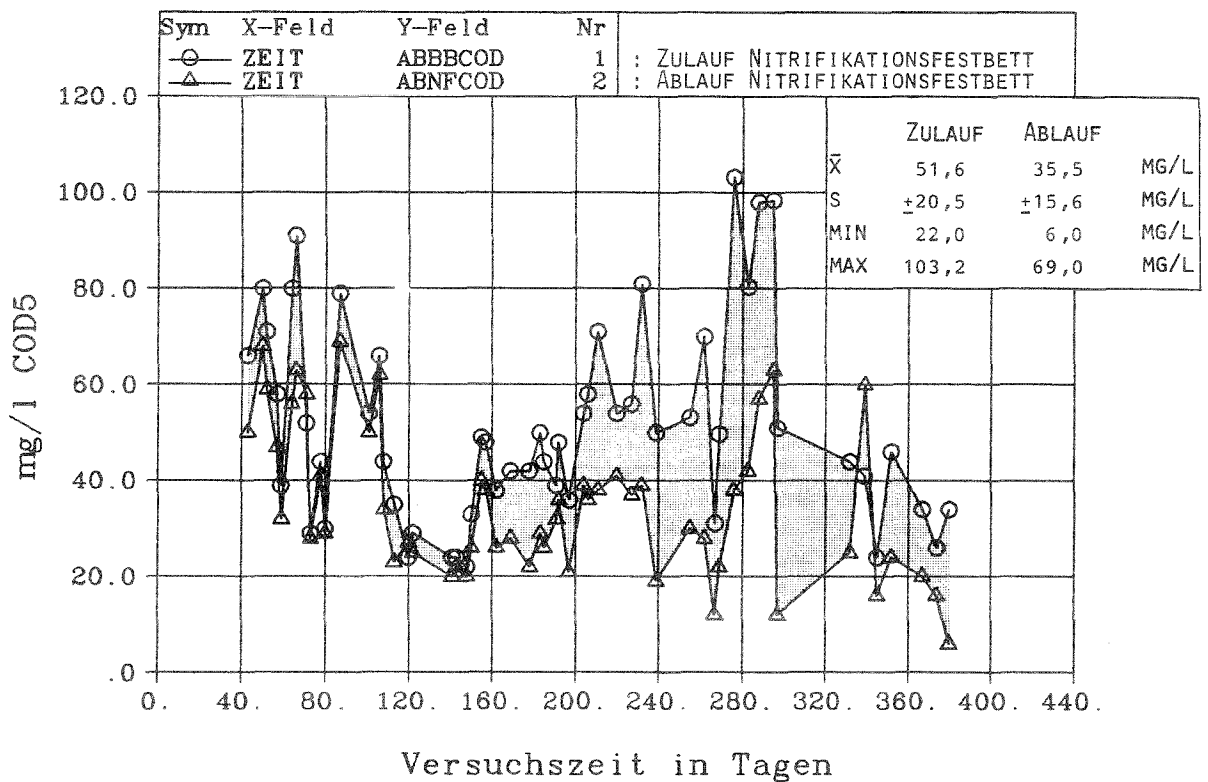


Bild 330 : COD-Bewegung Zu-, Ablauf Nitrifikationsfestbett

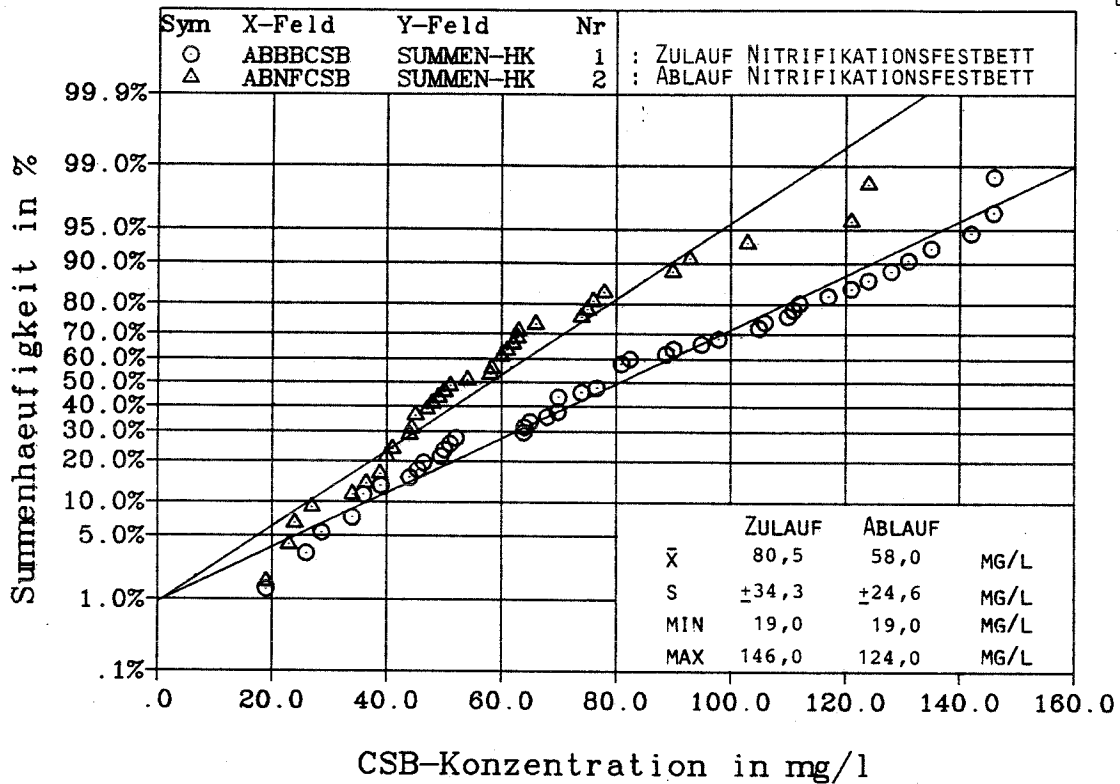


Bild 331 : CSB Zu und Ablaufkonz. NITRIFIKATIONSFESTBETT

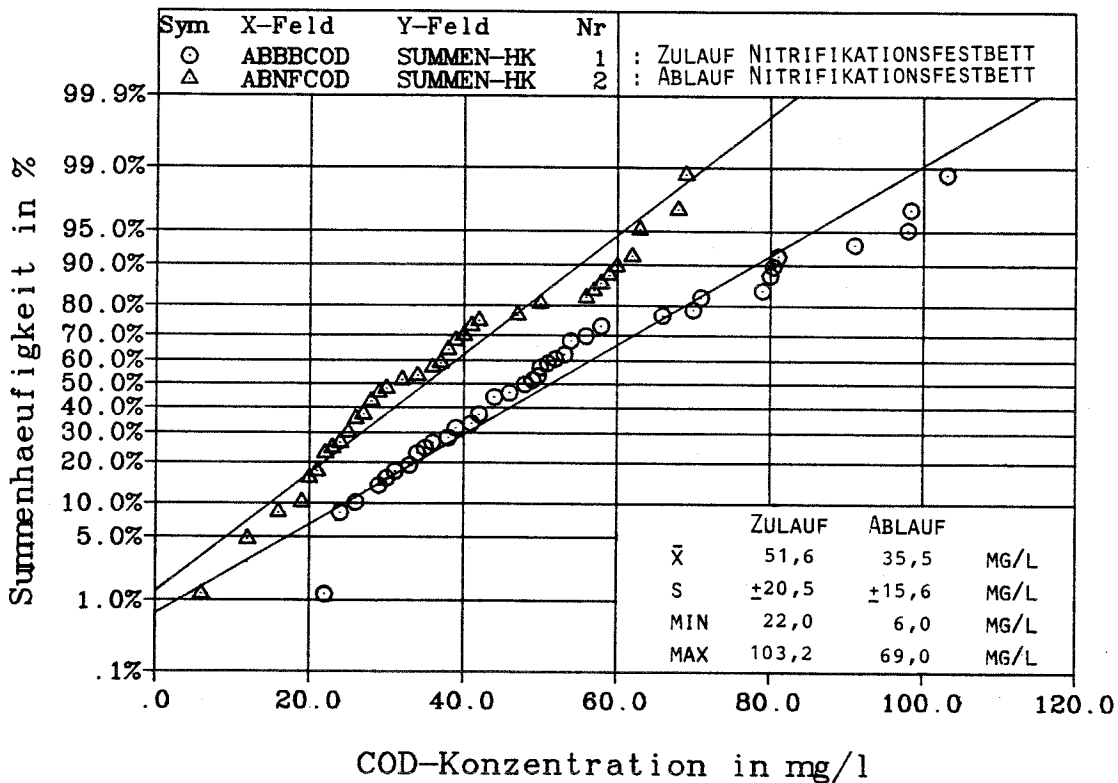


Bild 332 : COD Zu und Ablaufkonz. NITRIFIKATIONSFESTBETT



Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse für das Nitrifikationsfestbett wird in Tab. 3.1, S. 96 gegeben. An Hand der Aufschlüsselung der Werte, getrennt nach den beiden Versuchsperioden bis zum 227. Tag und ab dem 228. Tag, dem Zeitpunkt, ab dem das Nitrifikationsfestbett direkt mit Rohabwasser beschickt wurde, läßt sich ein Einfluß der Raumbelastung auf die Nitrifikation ableiten.

Die Auswertung läßt folgendes erkennen:

Die Nitrifikationsgeschwindigkeiten im Festbettreaktor werden von der Raumbelastung beeinflusst. Bei einer mittleren Raumbelastung von

$$\begin{array}{lcl} \text{BR BSB} & = & 3.5 \quad \text{kg BSB5/(m3.d) bzw.} \\ \text{BR CSB} & = & 3.3 \quad \text{kg CSB / (m3.d)} \end{array}$$

waren Nitrifikationsgeschwindigkeiten (bezogen auf 15 °C) von

$$\begin{array}{lcl} \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- : \text{vmx1nfk (15°C)} & = & -19.0 \quad \text{mg/(m2.h) N-NH}_4^+ \\ \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- : \text{vmx2nfk (15°C)} & = & -17.6 \quad \text{mg/(m2.h) N-NO}_2^- \end{array}$$

zu erreichen. Bei einer Abminderung der mittleren Raumbelastung auf

$$\begin{array}{lcl} \text{BR BSB} & = & 2.2 \quad \text{kg BSB5/(m3.d) bzw.} \\ \text{BR CSB} & = & 2.8 \quad \text{kg CSB / (m3.d)} \end{array}$$

erhöhten sich die Geschwindigkeitswerte auf:

$$\begin{array}{lcl} \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- : \text{vmx1nfk (15°C)} & = & -22.6 \quad \text{mg/(m2.h) N-NH}_4^+ \\ \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- : \text{vmx2nfk (15°C)} & = & -19.6 \quad \text{mg/(m2.h) N-NO}_2^- \end{array}$$

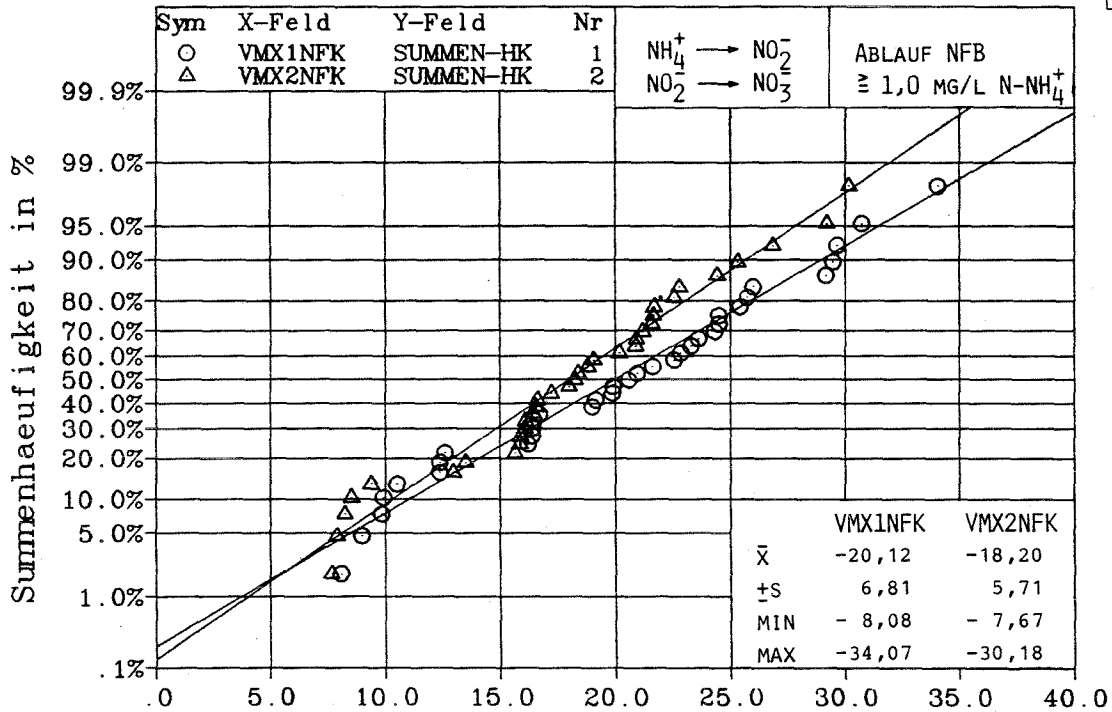
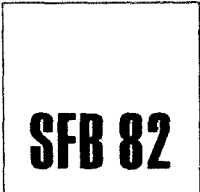
**SFB 82**

Der Verlauf der Nitrifikationsgeschwindigkeiten, die Summenhäufigkeiten über die gesamte Versuchszeit und über die beiden Zeiträume mit unterschiedlichen Betriebsweisen:

0 -227 d -> vorgeschaltete Hochlastbelegung;

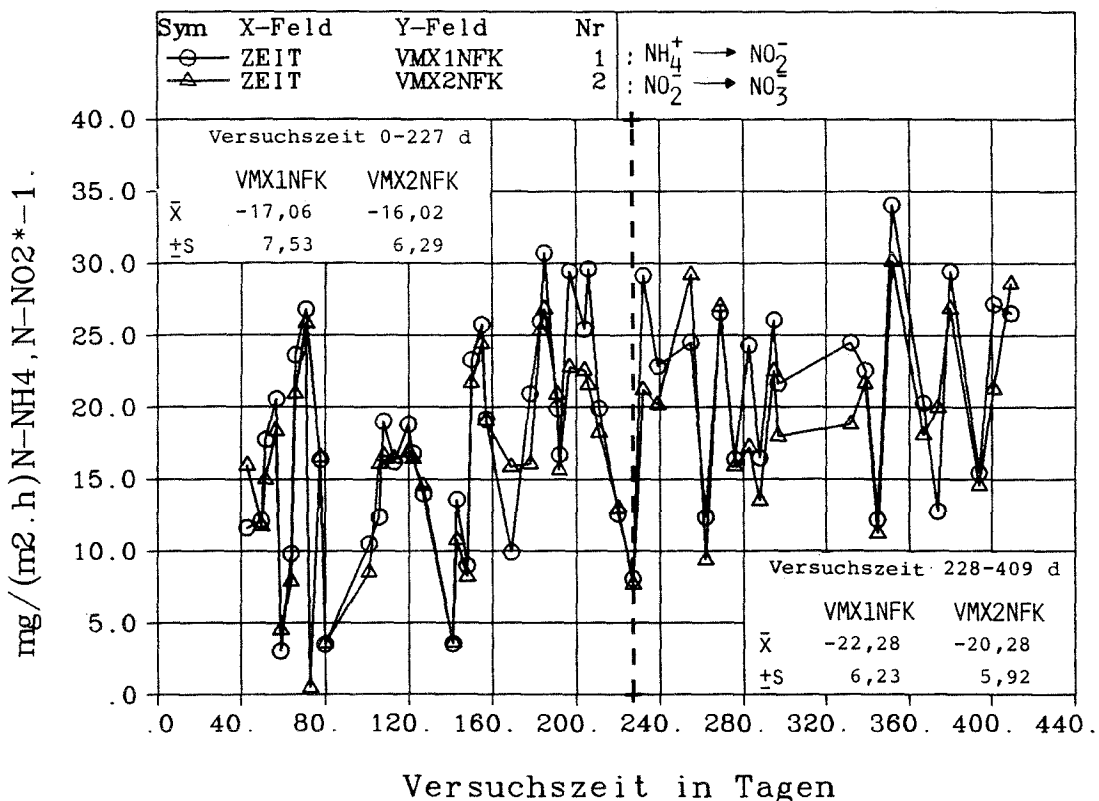
228-409 d -> direkte Beaufschlagung des Nitrifikationsfestbettes

sind in den Bildern 3.33 bis 3.36 dokumentiert.



NITR. GESCHW., mg/(m2.h) N-NH4, N-NO2\*-1.

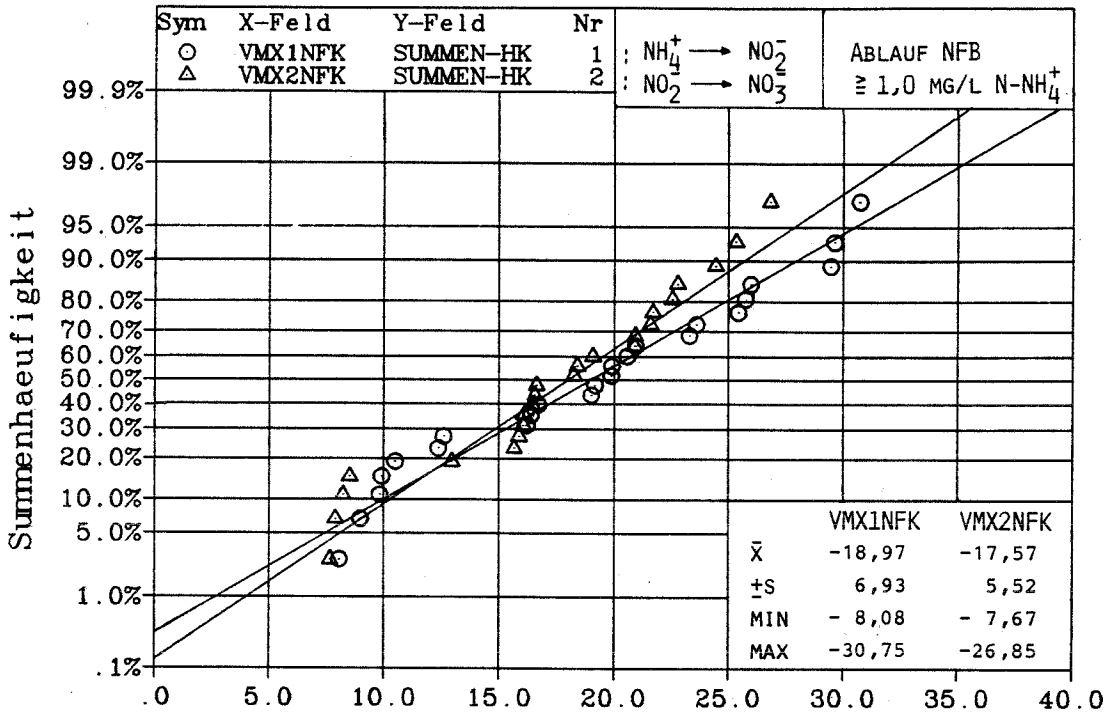
Bild 333 : Nitrifikationsgeschw. bez. auf 15oC, NITRIFIKATIONSFESTBETT gesamte Versuchszeit



Versuchszeit in Tagen

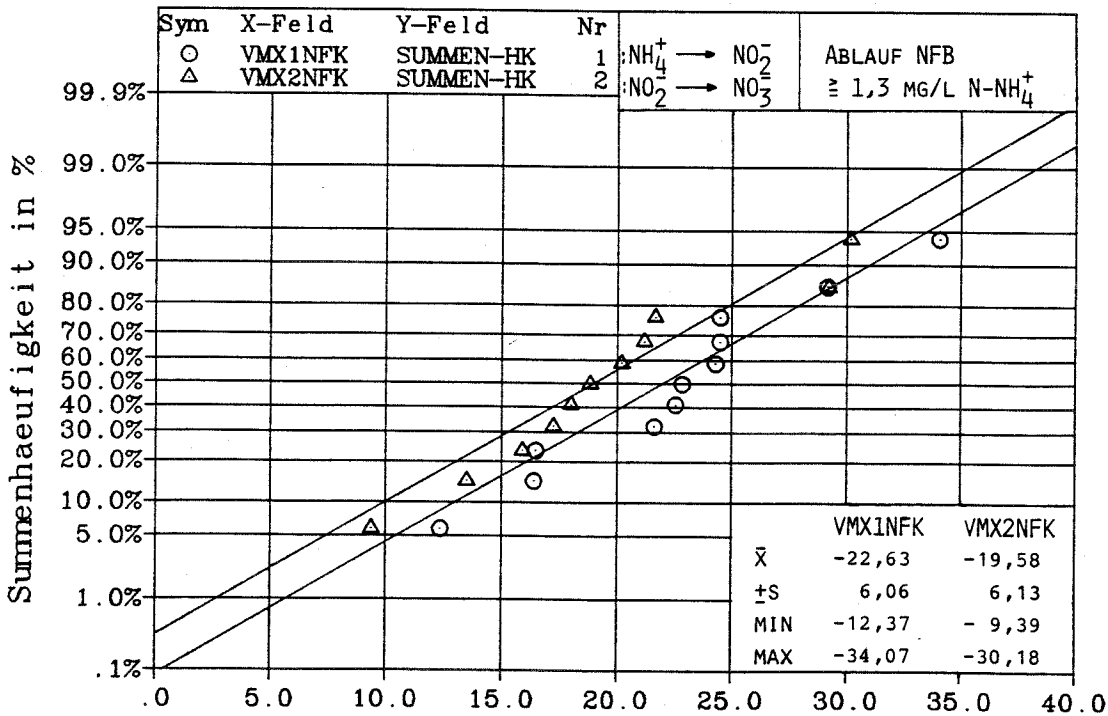
Bild 334 : Nitrifikationsgeschwindigkeiten bez. auf 150C, NITRIFIKATIONSFESTBETT

SFB 82



NITRIF. GESCHW. mg/(m<sup>2</sup>.h) N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>2</sub>\*-1.

Bild 335 : Nitrifikationsgeschwindigkeiten bez. auf 150C, NITRIFIKATIONSFESTBETT (0-227d)



NITR. GESCHW., mg/(m<sup>2</sup>.h) N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>2</sub>\*-1.

Bild 336 : Nitrifikationsgeschw. bez. auf 150C, NITRIFIKATIONSFESTBETT, (228-409d)

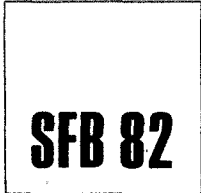


Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Betriebsergebnisse für das Nitrifikationsfestbett (NFB)  
(Mittelwerte, Standardabweichungen, Bereiche)

<b>Gesamter Versuchszeitraum</b>			
Verweilz. vorg. Bel.Beck. in h		0.12 +- 0.06	
Verweilzeit im NFB in h		0.70 +- 0.12	
Anströmgeschwindigkeit in m/h		0.95 +- 0.17	
<b>Trägermaterialoberflächen</b>			
Blähton in m <sup>2</sup>		88.1	
Sulzer-Misch-Elem. in m <sup>2</sup>		9.9	
raumspezif. Oberfläche des Trägermaterials bez. auf gesamtes Reaktorvolumen in m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> 511.5			
<b>Versuchszeitraum in d</b>	:	0. - 227.	228.- 409.
Verweilzeit im BB in h		0.12 +- 0.06	-
Anströmgeschwindigkeit in m/h		1.04 +- 0.18	0.9 +- 0.08
und Verweilzeit im NFB in h		0.67 +- 0.13	0.76+- 0.08
Temperatur in °C	Zulauf	14.6 +- 2.6	16.2 +- 2.1
	Ablauf	14.6 +- 2.6	16.4 +- 2.2
O <sub>2</sub> -Konzentration in mg/l	Zulauf	0.1 _ 8.3	0.0 _ 4.4
	Ablauf	7.5 _ 10.2	5.9 _ 11.0
pH-Wert	Zulauf	7.94 +- 0.15	7.79 +-0.16
	Ablauf	7.65 +- 0.19	7.49 +-0.20
Säurekapazität K <sub>S4.3</sub> in mmol/l	Zulauf	2.1 _ 7.3	- -
	Ablauf	1.5 _ 6.6	0.78 _ 2.7
Basekapazität K <sub>B8.2</sub> in mmol/l	Zulauf	0.2 _ 0.6	0.2 _ 0.3
	Ablauf	0.1 _ 0.6	0.2 _ 0.3
<b>Analysenwerte</b>			
Versuchszeitraum in d	:	0. - 227.	228.- 409.
Anordnung der Daten	:		
Mittelwert +- Stand.Abw.	->	x <sub>1</sub> +- s <sub>1</sub>	x <sub>2</sub> +- s <sub>2</sub>
Zahl der Werte	->	( n <sub>1</sub> )	( n <sub>2</sub> )
Min., Max. Wert	->	min <sub>1</sub> _ max <sub>1</sub>	min <sub>2</sub> _ max <sub>2</sub>

**SFB 82**

Versuchszeitraum in d :		0. - 227.	228.- 409.
N-Ges. in mg/l	Zulauf	30.0 +-13.2 ( 33 )	34.0 +- 7.9 ( 16 )
	Ablauf	7.7 _ 57.6 25.9 +-12.3 ( 33 )	20.0 _ 50.1 26.5 +- 7.3 ( 16 )
		6.2 _ 50.5	16.8 _ 38.7
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in mg/l	Zulauf	25.0 +-14.9 ( 40 )	20.9 +- 4.5 ( 21 )
	Ablauf	1.9 _ 53.4 11.2 +-13.1 ( 40 )	0.0 _ 40.6 2.3 +- 4.3 ( 20 )
		0.0 _ 40.8	0.0 _ 19.0
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/l	Zulauf	0.2 +- 0.1 ( 38 )	0.4 +- 0.4 ( 21 )
	Ablauf	0.0 _ 0.6 0.5 +- 0.3 ( 38 )	0.0 _ 1.1 0.5 +- 0.3 ( 21 )
		0.0 _ 1.3	0.0 _ 1.1
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in mg/l	Zulauf	1.3 +- 2.6 ( 38 )	5.4 +- 6.4 ( 21 )
	Ablauf	0.0 _ 10.5 11.9 +- 4.6 ( 38 )	0.0 _ 20.4 19.9 +- 7.5 ( 21 )
		3.2 _ 20.1	12.8 _ 40.0
BSB <sub>5</sub> in mg/l	Zulauf	26.0 +-16.6 ( 16 )	22.7 +-11.2 ( 5 )
	Ablauf	5.7 _ 68.5 11.4 +- 8.2 ( 17 )	13.7 _ 42.3 7.8 +- 3.7 ( 11 )
		2.5 _ 34.8	3.2 _ 13.9
CSB in mg/l	Zulauf	65.3 +-27.3 ( 32 )	109.3 +-27.1 ( 17 )
		19.0 _128.0	63.9 _146.0

Versuchszeitraum in d	:	0. - 227.	228.- 409.
Ablauf		51.6 +-18.0 ( 23 )	66.6 +-29.8 ( 17 )
		19.0 _ 90.0	23.0 _124.0
COD in mg/l Zulauf		49.4 +-17.5 ( 39 )	56.4 +-25.8 ( 18 )
		22.0 _ 91.0	24.0 _103.2
Ablauf		38.2 +-14.2 ( 39 )	29.4 +-17.1 ( 18 )
		20.0 _ 69.0	6.0 _ 63.0
TOC in mg/l Zulauf		33.0 +-12.3 ( 5 )	18.8 +-6.2 ( 13 )
		22.3 _ 53.1	10.7 _32.2
Ablauf		17.1 +- 4.6 ( 5 )	11.9 +-2.5 ( 13 )
		11.6 _ 20.9	7.9 _15.5

**Raumbelastungswerte BR für BB und NFB**

(bezogen auf Belebungsbecken (BB) und Nitrifikationsfestbett (NFB), vorgeschaltete Belebungsstufe bis zum 227. d, danach direkte Beschickung des NFB mit Rohabwasser und Rücklauf)

Versuchszeitraum	:	0. - 227.	228.- 409.
Versuchstage	:	40	21
BR in kg BSB5/(m <sup>3</sup> .d)	:	3.47+-1.95 (17)	2.21+0.96(10)
in kg CSB /(m <sup>3</sup> .d)	:	3.31+-2.01 (32)	2.84+-0.60(17)
in kg COD /(m <sup>3</sup> .d)	:	1.80+-0.89 (37)	1.55+-0.55(18)
in kg TOC /(m <sup>3</sup> .d)	:	0.98+-0.60 ( 5 )	0.47+-0.20(13)

Werte in ( ): Zahl der zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung herangezogenen Daten

SFB 82

Nitrifikationsgeschwindigkeiten  
im Festbett

Versuchszeitraum Betrieb NFB	0. - 409	0. - 227. vorgesch. Hochlast BB	228.-409. direkt be- aufschl.
Temperatur in °C	15.2 +- 2.6 10.3 _ 20.2	14.6 +- 2.6 10.3 _ 20.2	16.3 +- 2.2 12.7 _ 19.8
Anströmgeschwindigkeit in m/h	0.99+- 0.2 0.66_ 1.5	1.04+- 0.1 0.68_ 1.4	0.9 +- 0.1 0.66_ 1.0
Aufenthaltszeit NFB in h	0.70+- 0.1 0.48_ 1.5	0.67+- 0.1 0.48_ 1.0	0.76+- 0.1 0.68_ 1.0
Bezugs-Temperat.für vmx1nfk, vmx2nfk in °C	Original- werte	15.0	15.0
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> im Abl., mg/l	"	> 1.0	> 1.3
vmx1nfk in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-18.6 +- 7.8 0.0 _ -32.5	-19.0 +- 6.9 - 8.1 _ -30.8	-22.6 +- 6.1 -12.4 _ -34.1
vmx2nfk in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NO <sub>2</sub> - km	-17.2 +- 6.8 - 0.5 _ -30.4	-17.6 +- 5.5 - 7.7 _ -26.9	-19.6 +- 6.1 - 9.4 _ 30.2
in mg/l N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> -	0.0_ 1.2	0.0 _ 1.2	0.0 _ 0.4

Die Nitrifikationsgeschwindigkeiten wurden mit folgenden Temperaturgleichungen, deren Temperaturkoeffizienten aus einer Anpassungsrechnung erhalten wurden, auf 15 °C bezogen:

$$\text{Nitritation : } \text{vmx1nfk} (15 \text{ °C}) = \text{vmx1nfk}(t \text{ °C}) * 0.98918^{*(15 - t)}$$

$$\text{Nitratation : } \text{vmx2nfk} (15 \text{ °C}) = \text{vmx2nfk}(t \text{ °C}) * 1.00157^{*(15 - t)}$$

Es ist ungewöhnlich, wenn wie bei der Nitritation der Temperaturkoeffizient kleiner 1 ist. Jedoch wurde durch die Ausgleichsrechnung, die auf einer Minimierung der Summe der Abweichungen im Quadrat beruht, dieser Wert gefunden. Dies deutet darauf hin, daß andere Faktoren den Einfluß der Temperatur sehr stark überlagern. Hilfsweise und als erste Näherung wurde dieser Wert zur Umrechnung auf 15 °C benutzt.



### 3.3 DENITRIFIKATION MIT DEM SCHLAMM- UND SCHWEBEBETTREAKTOR

Eine Zusammenstellung der wesentlichen Betriebsergebnisse, die mit diesen beiden Reaktoren erhalten wurden, finden sich für die gesamte Versuchsdauer in Tab. 3.2, S.117. Um einen Vergleich zwischen den beiden Einheiten zu ermöglichen, wurden in Tab. 3.3, S.122, zusätzlich die Ergebnisse der zeitlich parallel durchgeführten Versuche dokumentiert. Einen Eindruck von der Bewegung der anorganischen N-Verbindungen  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NH}_4^+$  in den beiden Reaktoren, über den Versuchszeitraum hinweg, vermitteln die Bilder 3.37 bis 3.41

#### Temperatur

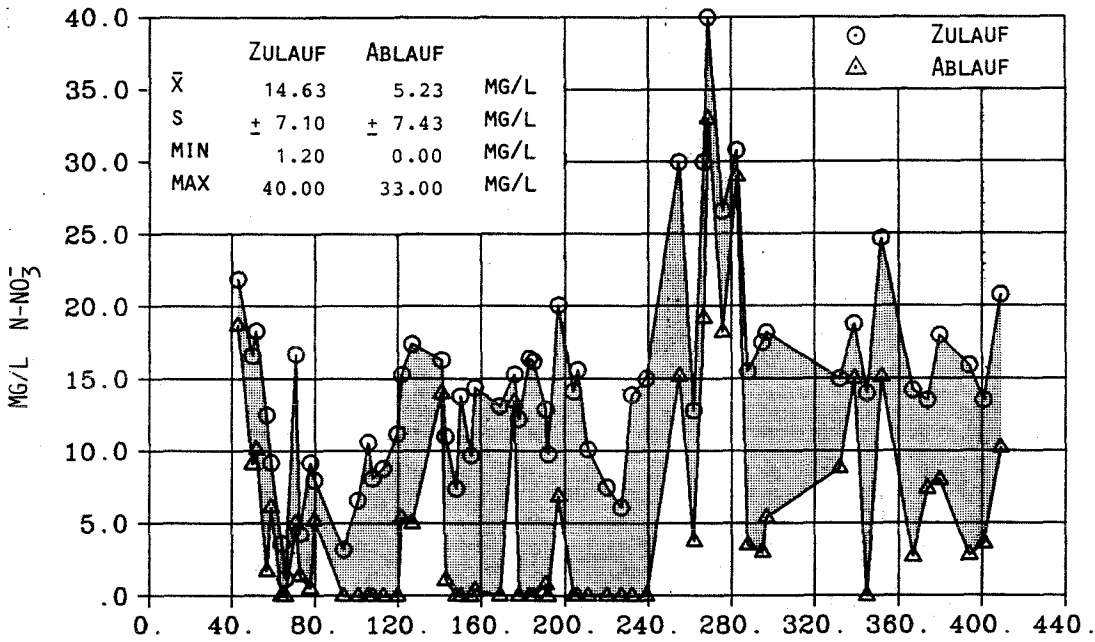
Wie schon im vorhergehenden Kapitel erwähnt, war der Temperaturbereich des anfallenden Abwassers so groß, daß alle in der Praxis auftretenden Temperaturen abgedeckt waren. Bedingt durch die hohe Rezirkulationsrate im Schwebebettreaktor war eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Einheiten von i.M.  $0,7^\circ\text{C}$  zu beobachten. Daraus läßt sich der zusätzliche Energieeintrag in das System ermitteln zu mindestens  $400\text{ W/m}^3$  !

#### $\text{O}_2$ -Konzentration

Die maximale  $\text{O}_2$  -Konzentration erreichte im Schlammreaktor (DN) einen Wert von  $0,6\text{ mg/l}$  und im Schwebebett (DB)  $0,5\text{ mg/l}$ .

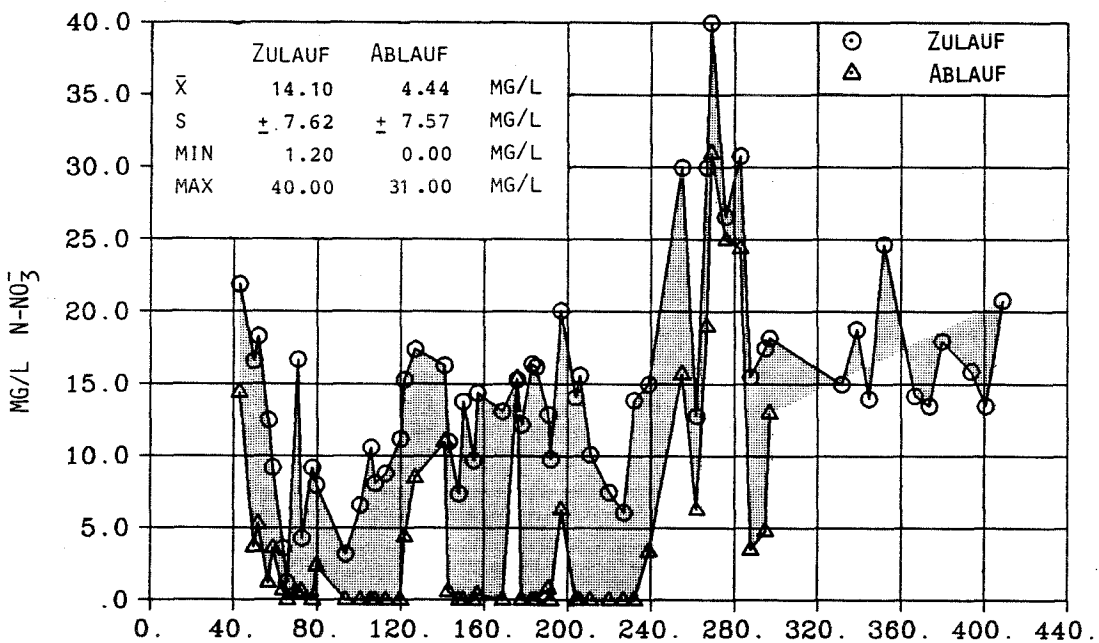
Untersuchungen von Wuhrmann et al. /42/ und Fabig /7/ haben gezeigt, daß geringe Sauerstoffkonzentrationen keinen negativen Einfluß auf die Denitrifikation haben müssen. Dies hängt allerdings stark von der Zusammensetzung der mikrobiellen Population ab.

Fabig /7/ konnte überraschenderweise nachweisen, daß bei extrem hohen organischem Substratüberschuß die Denitrifikation in mit Sauerstoff gesättigter Lösung abläuft. Für die



Dauer der Versuchszeit in Tagen

Bild 337 : N-NO<sub>3</sub> - Bewegung, Zu- und Ablauf, Denitrifikationsschlammreaktor (DN)



Dauer der Versuchszeit in Tagen

Bild 338 : N-NO<sub>3</sub> - Bewegung, Zu- und Ablauf, Denitrifikationsschwebbett (DB)

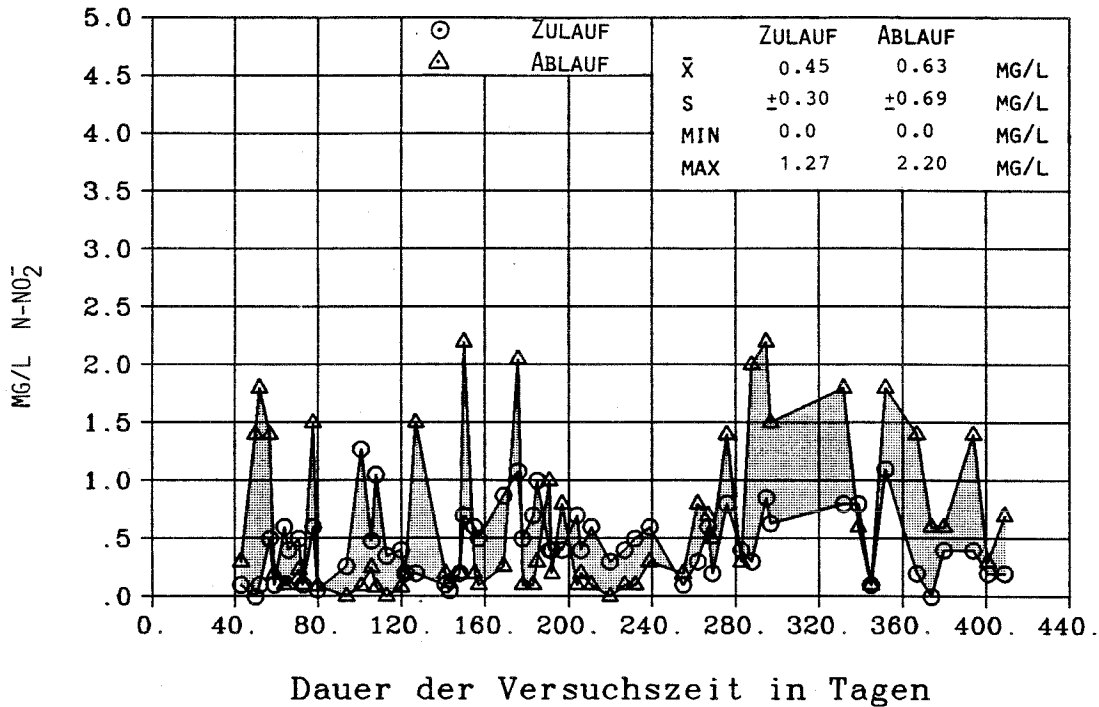
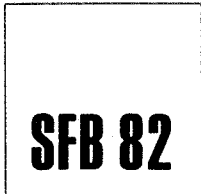


Bild 339: N-NO<sub>2</sub> - Bewegung, Zu- und Ablauf, Denitrifikationsschlammreaktor (DN)

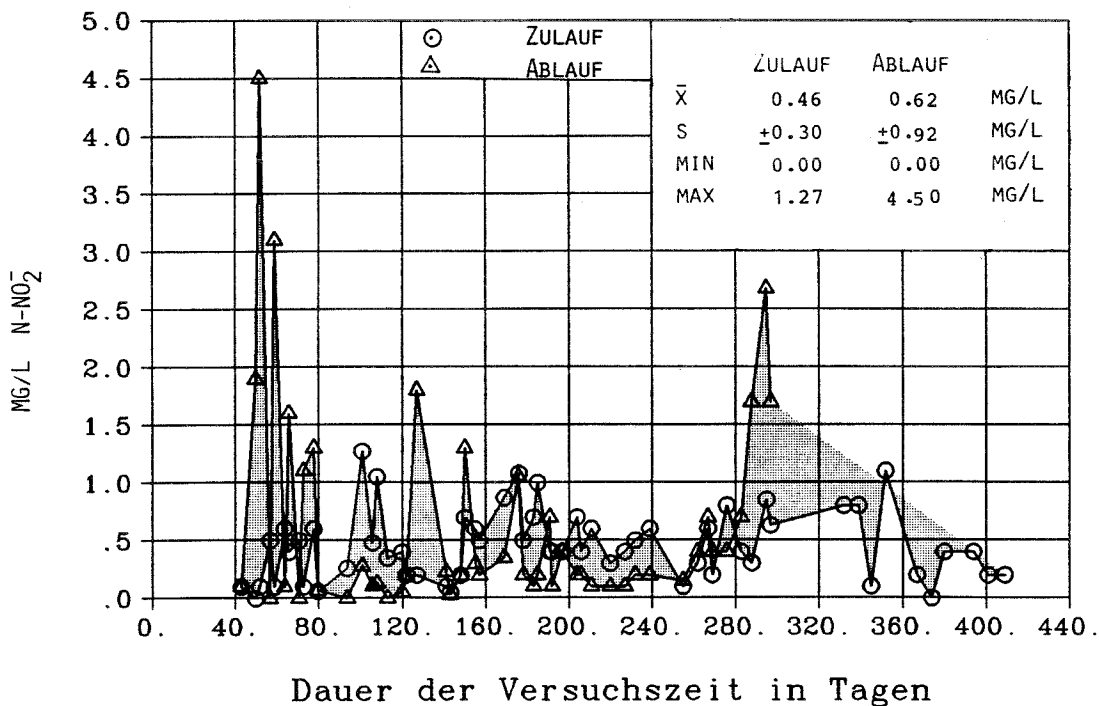
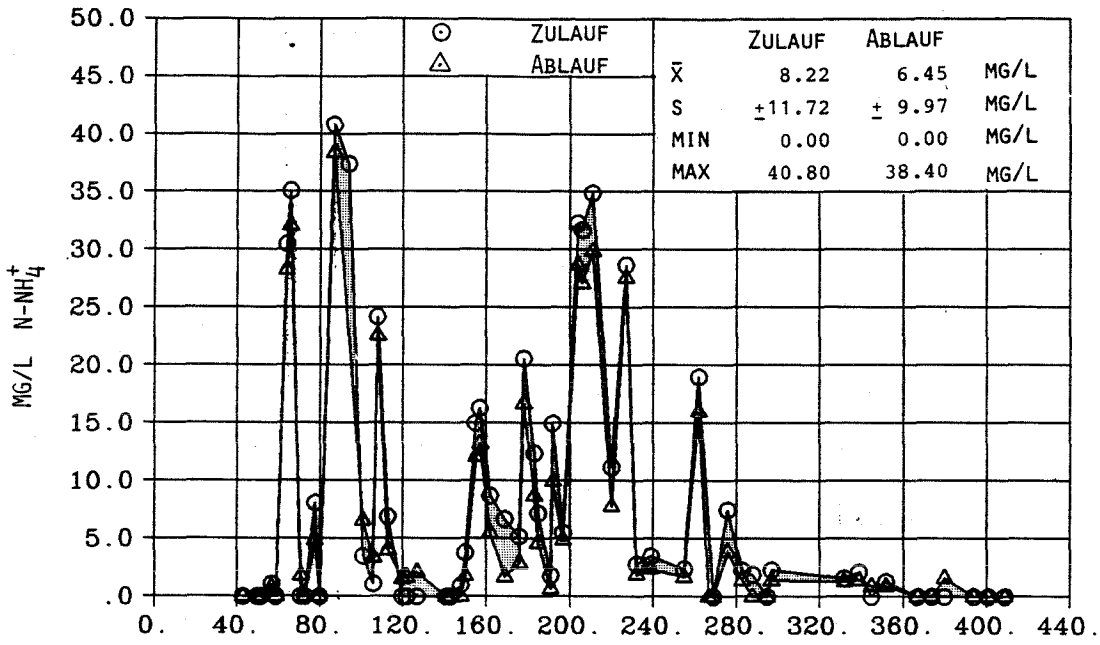
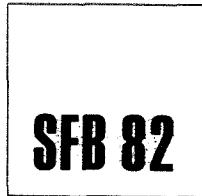


Bild 340: N-NO<sub>2</sub> - Bewegung, Zu- und Ablauf, Denitrifikationsschwebbett (DB)



Dauer der Versuchszeit in Tagen

Bild 341: N-NH<sub>4</sub> - Bewegung, Zu- und Ablauf, Denitrifikationsschlammreaktor (DN)

abwassertechnische Praxis blieben diese Erkenntnisse bis jetzt ohne Bedeutung.

#### **pH-Wert**

Der pH-Wert schwankte in den beiden vollständig durchmischten Reaktoren in einem Bereich zwischen 7 und 7,8 für den Schlammreaktor (DN) und zwischen 6,5 und 7,8 im Denitrifikationsschwebbett (DB). Eine negative Auswirkung des pH-Wertes in diesen Bereichen ist nach Schrifttumsangaben /31/ nicht oder nur in sehr geringem Maße zu erwarten. Grundsätzlich kann bei enzymatischen Reaktionen, zu denen die Denitrifikation gehört, der pH-Einfluß nicht vernachlässigt werden.

#### **Zum Denitrifikationsgeschehen im Schlammreaktor (DN)**

Ein vorrangiges Ziel dieser Untersuchung bestand darin, die Denitrifikationsaktivität des Belebtschlammes zu steigern und ihre Einflußgrößen zu bestimmen. Von der Verfahrensführung her sollte für die Denitrifikation der Anteil der nutzbaren Speicherstoffe im Belebtschlamm wesentlich erhöht werden. Durch den Einsatz des Nitrifikationsfestbettes ist bei voller Nitrifikation eine höhere Schlammbelastung einzustellen, die zu einer Verkürzung der Aufenthaltszeit und zu einer Verringerung des Schlammalters führt. Damit sollte ein aktiver, mit Speicherstoffen beladener Belebtschlamm für die Denitrifikation erhalten werden. Auf dieser Überlegung, die Speicherstoffe des Belebtschlammes zu nutzen, basiert die Verfahrensführung von Wuhrmann zur nachgeschalteten Denitrifikation /40,41,43/.

Die Auswertung der Untersuchungen zur Denitrifikationsaktivität des Belebtschlammes erfolgt nach einem Vorschlag von Johnson /24/, der als indirektes Maß für den Reservestoffgehalt die organische Belastung heranzieht.

Der mathematische Ansatz für die Ermittlung der schlamm-spezifischen Geschwindigkeiten für die Denitratation ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ ) und Denitritation ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$ ) als Funktion der Temperatur und der Schlammbelastung lautet:

$$\text{VDN}(t) = \text{VDN}(15^\circ\text{C}) * \Theta^{(t-15^\circ\text{C})} * (a * \text{BTS} + b)$$

$\text{VDN}(t)$  in  $\text{mg}/(\text{gTSA} \cdot \text{h})$   $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  bzw.

in  $\text{mg}/(\text{gTSA} \cdot \text{h})$   $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  bei Temperatur  $t$  in  $^\circ\text{C}$

$\text{BTS}$  in  $\text{kg BSB}_5 / (\text{kg TSA} \cdot \text{d})$ , in  $\text{kg BSB}_5 / (\text{kg TSA} \cdot \text{d})$

" "  $\text{CSB} /$  " , " "  $\text{CSB} /$  "

" "  $\text{COD} /$  " , " "  $\text{TOC} /$  "

" "  $\text{TOC} /$  " , " "  $\text{TOC} /$  "

$a, b$  dimensionsbehaftete Konstanten der Anpassungsrechnung

Der Gehalt an Biomasse TSA in  $\text{g/l}$  wurde aus dem DNA-Gehalt des Belebtschlammes nach folgender, bei Thomanetz /8/ angegebener Beziehung ermittelt :

$$1 \text{ g Biomasse} = 28.2 \text{ mg DNA} ; 1 \text{ mg DNA} = 35,4 \text{ mg TSA}$$

Die Ergebnisse sind, soweit sie einen sinnvollen Zusammenhang ergaben, für die konventionellen  $\text{BSB}_5$ - und  $\text{CSB}$ -Schlammbelastungen bezogen auf das Gesamtvolumen der vorgeschalteten aeroben Stufen in den Bildern 3.42 bis 3.44 zusammengestellt.

In den Bildern 3.45 bis 3.47 sind die Denitrifikationsgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur und der auf die Biomasse bezogenen Schlammbelastungen aufgetragen und die Anpassungsgleichungen angegeben. Für die Auswertung wurden nur Geschwindigkeiten berücksichtigt, bei denen die Nitratkonzentration im Ablauf des Beckens größer 0 waren, um die potentielle Reaktionsgeschwindigkeit zu erfassen.

Auf  $15^\circ\text{C}$  und ausgewählten Schlammbelastungswerten bezogen, ergaben sich folgende Geschwindigkeiten im

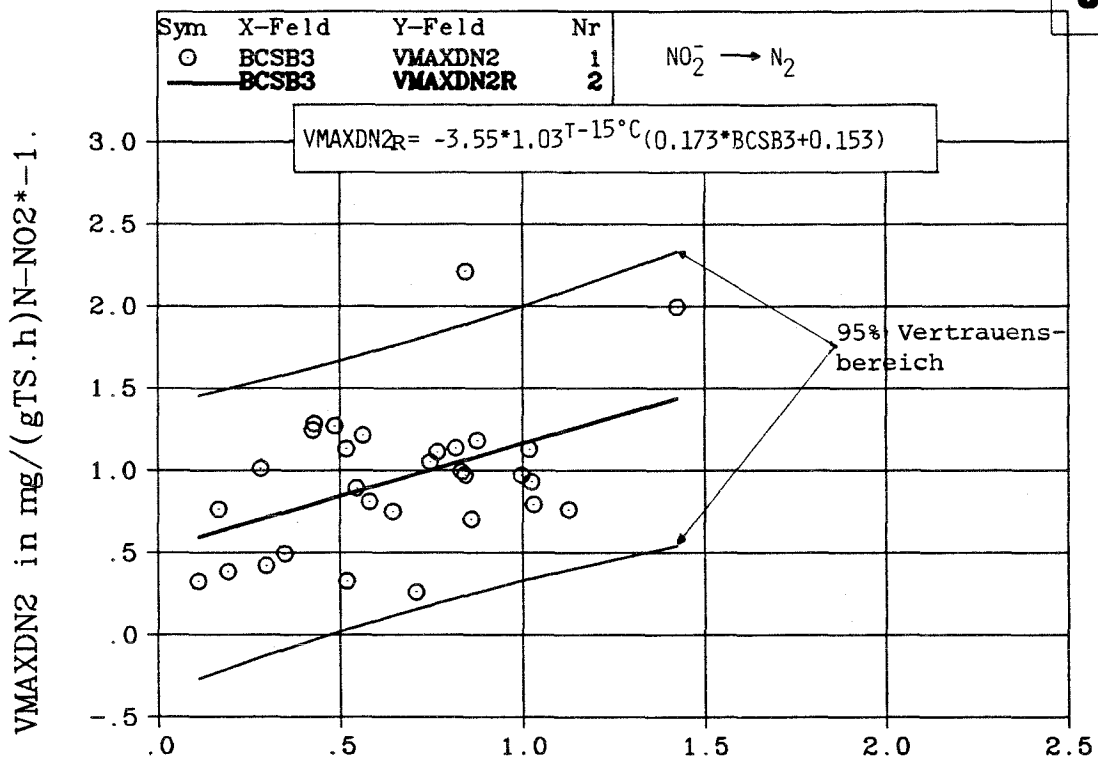


BILD 3.42 :EINFLUSS TEMP.,SCHLAMMBEL. BCSB3  
AUF VMAXDN2,NI-DENI-ANL. BEI 15°C

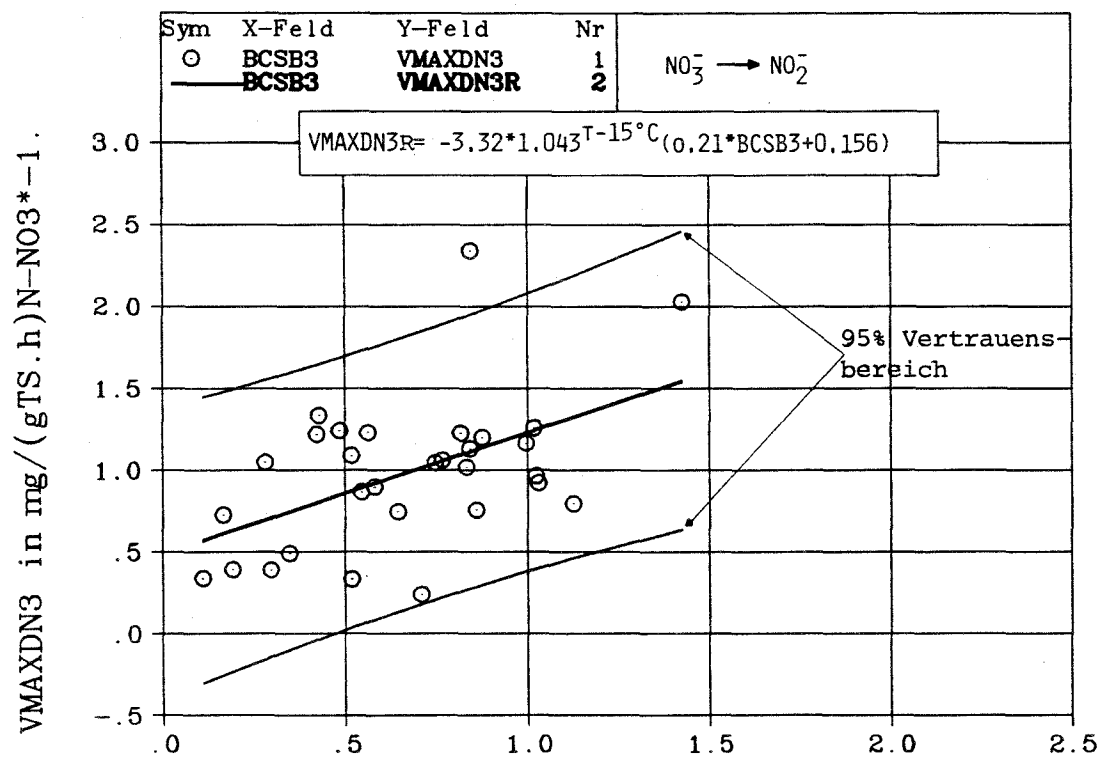
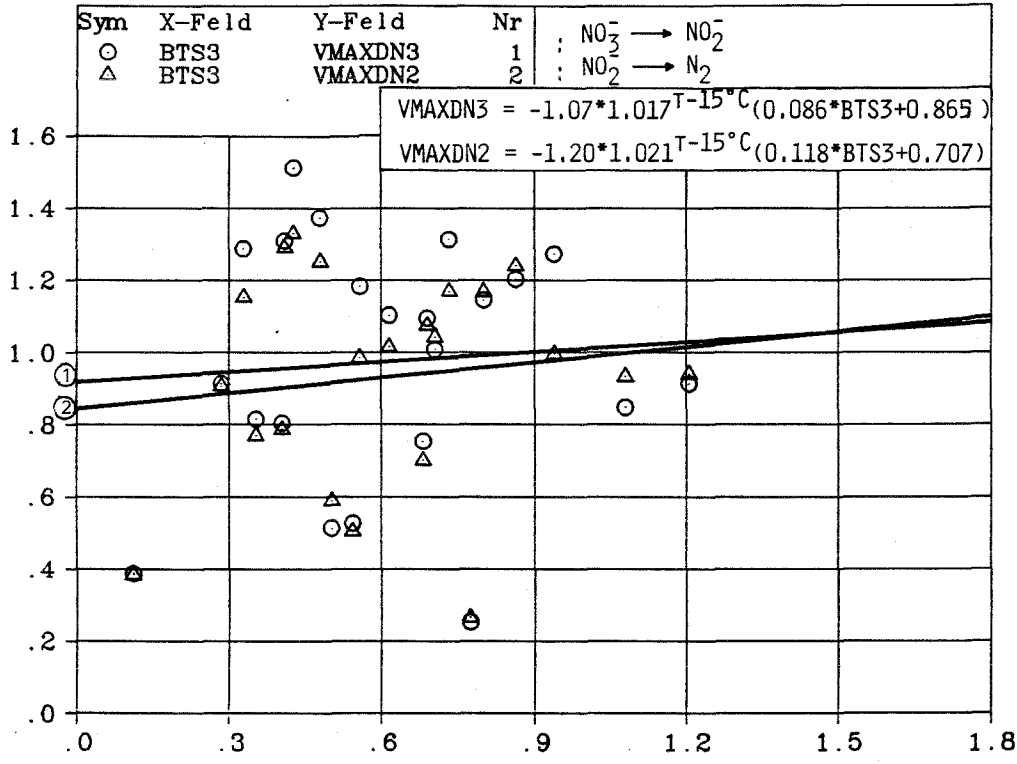


BILD 3.43 :EINFLUSS TEMP.,SCHLAMMBEL. BCSB3  
AUF VMAXDN3,NI-DENI-ANL. BEI 15°C



VMAXDN3, VMAXDN2 in mg/(gTS.h)N\*-1.



Schlammbelast. BTS3, kgBSB5/(kgTS.d)

Bild344: Einfluss Temp., Schlammbelast. BTS3 auf VMAXDN3, VMAXDN2, Ni-Deni-Anl.

BEI 15°C



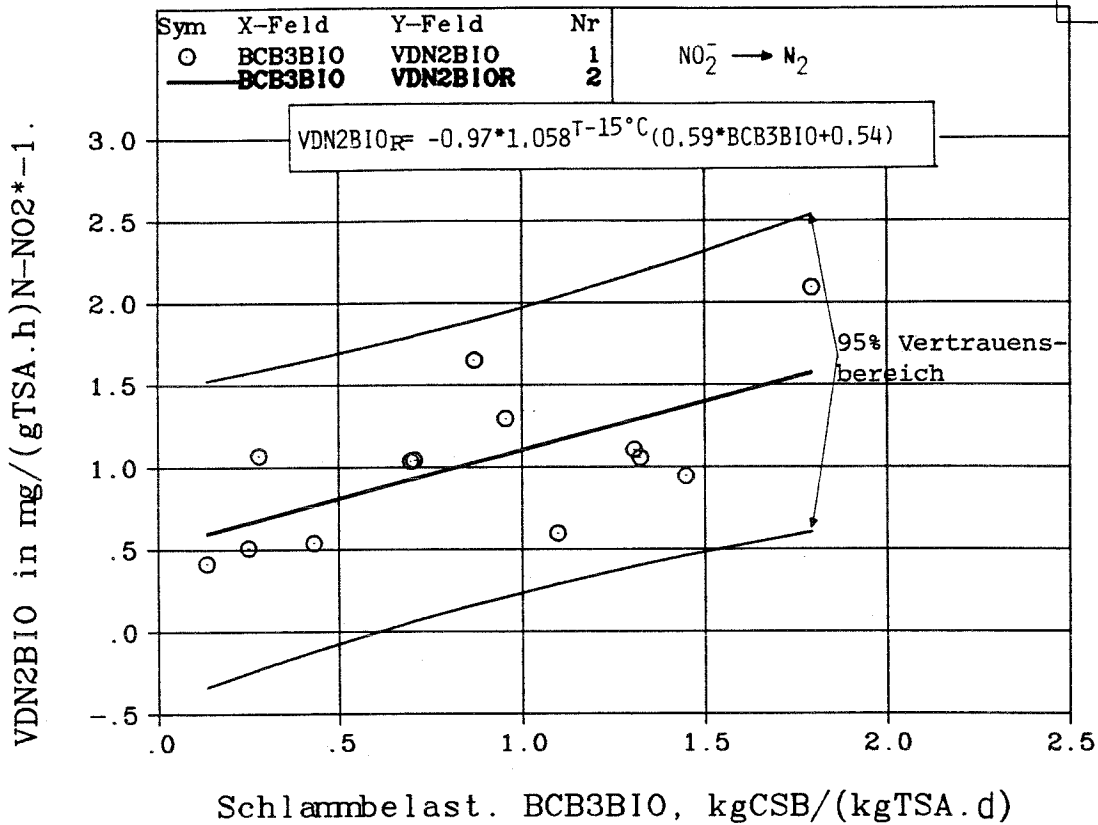


BILD 3.45 :EINFLUSS TEMP.,SCHLAMMBEL. BCB3BIO AUF VDN2BIO,NI-DENI-ANL. BEI 15°C

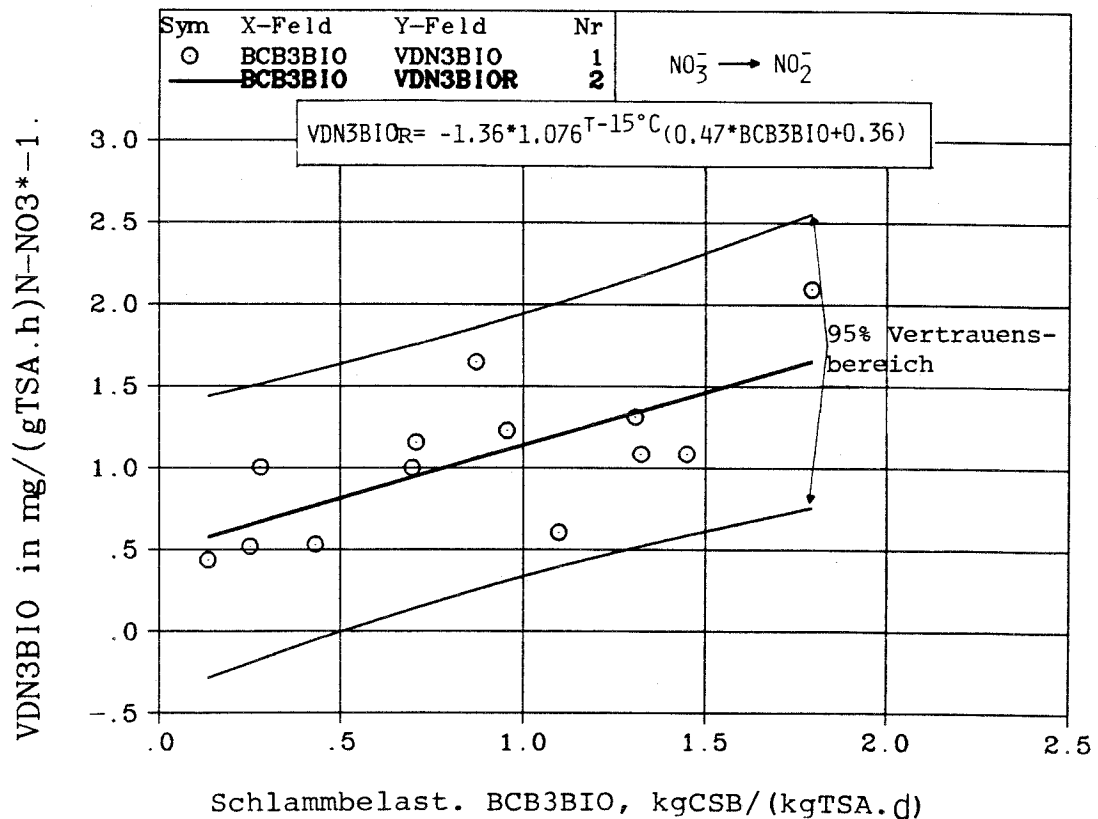
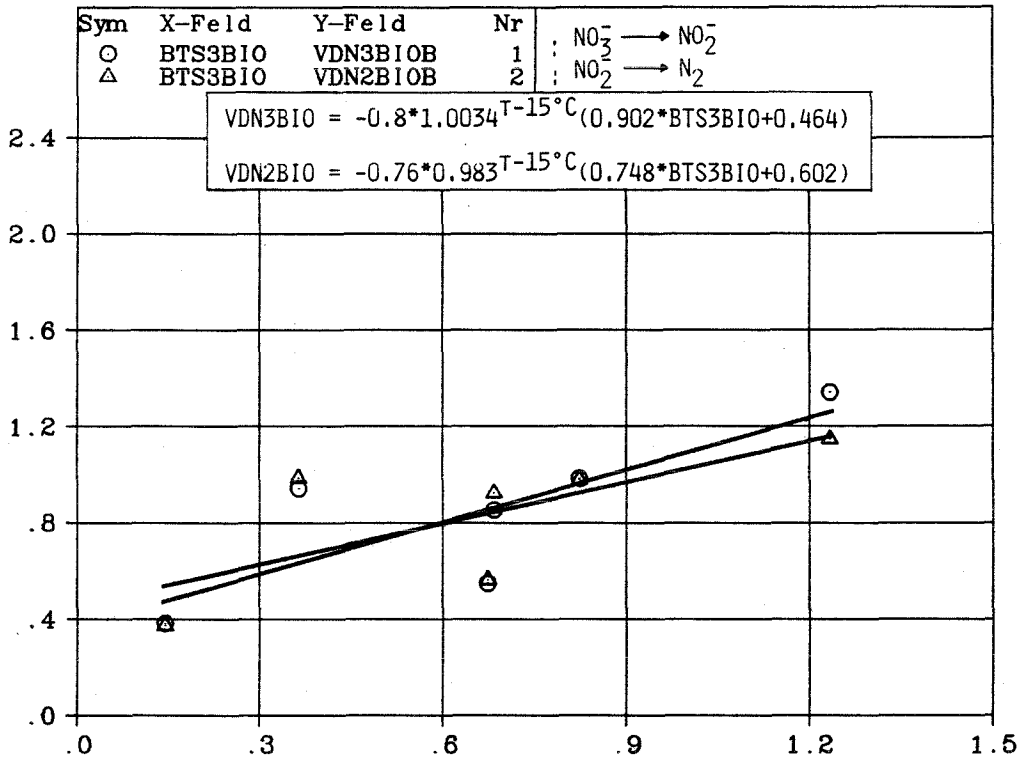


BILD 3.46 :EINFLUSS TEMP.,SCHLAMMBEL. BCB3BIO AUF VDN3BIO,NI-DENI-ANL. BEI 15°C



VDN3B10B, VDN2B10B in mg/(g TSA.h)N\*-1.



Schlammbelastung BTS3B10 kg BSB5/(kg TSA.d)

Bild 347: Einfluss Temperatur, Schlammbelast. auf VDN3B10, VDN2B10, Ni-Deni-Anlage BEI 15°C

## Belebtschlamm-Denitrifikationsbecken (DN):

Schlammbelastung kg CSB / (kgTS.d)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/(gTS .h), mg/(gTSA.h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> mg/(gTS .h), mg/(gTSA.h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Bemerk.
0.5	-0.86	-0.85	s.Bild
1.0	-1.22	-1.16	3.42, 3.43
kg BSB5/(kgTS.d)			
0.5	-0.97	-0.92	s.Bild
1.0	-1.02	-0.99	3.44
kg CSB / (kgTSA.d)			
0.5	-0.81	-0.81	s.Bild
1.0	-1.13	-1.10	3.45, 3.46
kg BSB5/(kgTSA.d)			
0.5	-0.73	-0.74	s.Bild
1.0	-1.10	-1.03	3.47

Wie die Auswertung zeigt, ist mit unterschiedlicher Signifikanz eine funktionale Beziehung zwischen Denitrifikationsgeschwindigkeiten, Schlammbelastungen und Temperatur herzustellen.

Ein Zusammenhang zwischen CSB-Abbau und Denitrifikationsgeschwindigkeit des Belebtschlammes war, im Gegensatz zu den Angaben von v. Haandel et al. /16/, nicht zu finden, s. Bild 3.48.

Die von uns erhaltenen Geschwindigkeitswerte stimmen z.T mit den Angaben im Schrifttum überein.

Der Wertebereich, den Wuhrmann /43/ angibt, von -1,4 bis -2,8 mg/(gTS.h) N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> bei 15 °C, konnte nicht erreicht werden. Eine bessere Übereinstimmung hingegen ist mit den Angaben von Barnard et al. /11a/ gegeben, die folgende Beziehung für die Denitrifikationsgeschwindigkeiten

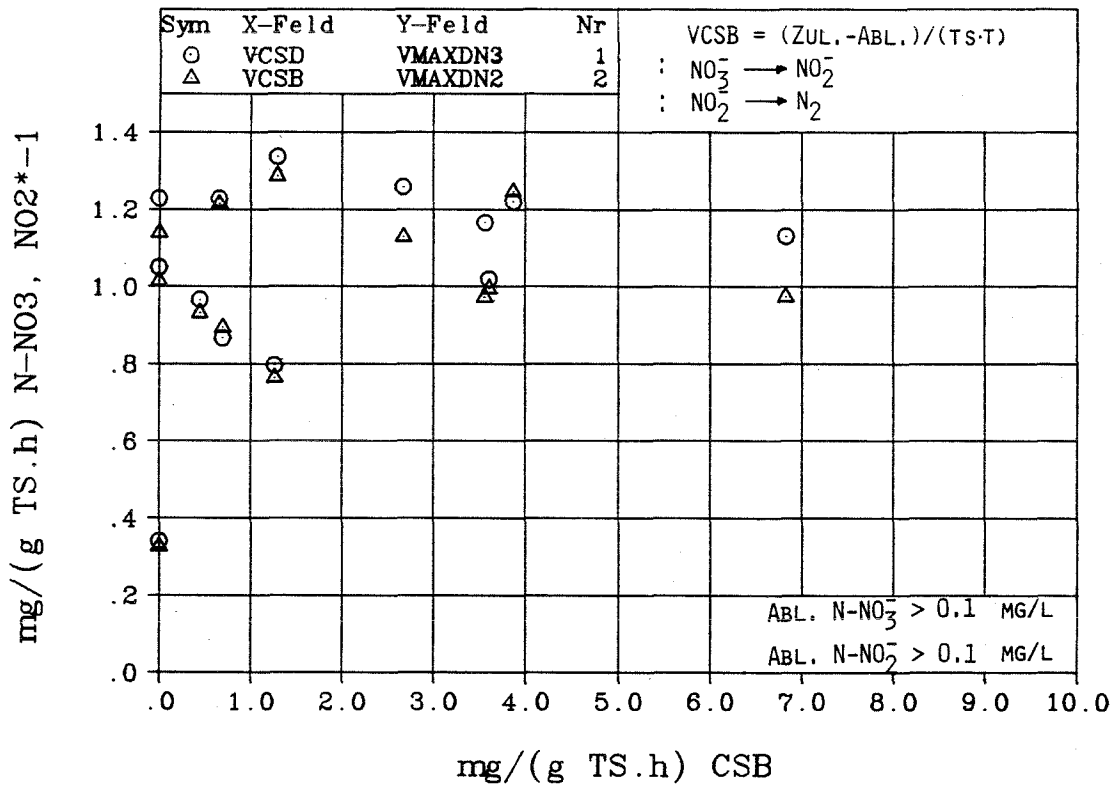
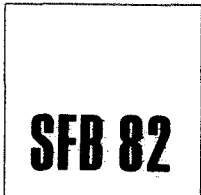


Bild 348: Deni.-geschw. als Funktion der CSB-Bewegung, 15 oC, DENITRIFIKATIONSSCHLAMMREAKTOR (DN)

in der nachgeschalteten anoxischen Stufe aufstellten:

$$\text{VDN}(t) = -1.3 * 1.2 ** (t-20) \text{ in mg/(g TS.h) N-NO}_3^-.$$

Van Handel et al. /16/ beziehen die Denitrifikationsgeschwindigkeit auf die aktive Biomasse - ohne sie allerdings genauer zu spezifizieren - und fanden für die nachgeschaltete Denitrifikationstufe folgende Beziehung:

$$\text{VDN}(t) = -3.3 * 1.03 ** (t-20) \text{ in mg/(g TSA.h)N-NO}_3^-.$$

Unsere Erwartungen, eine wesentliche Steigerung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten durch eine vorgeschaltete hochbelastete aerobe Stufe erreichen zu können, gingen nicht in Erfüllung.

Erfolglos blieb der Versuch, die Denitrifikationsaktivität durch Angebot einer Besiedlungsfläche zu intensivieren. Allerdings waren zum Zeitpunkt der Untersuchungen unsere in Teil I dieses Abschlußberichtes beschriebenen Experimente noch nicht so weit gediehen, daß wir hier aufgrund der Erfahrung schon ein Trägermaterial hätten einsetzen können, das Substratquelle für die Denitrifikation im Biofilm ist.

Dies erklärt die geringen auf die Oberfläche des PVC Trägermaterials im Schwebebettreaktor (DB) bezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten von i.M., (s. Bild 3.49) :

$$- 2 \text{ mg/(m}^2 \cdot \text{h) N-NO}_3^-, \text{ N-NO}_2^- \text{ bei } 15 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Wie aus Tab. 3.3 zu entnehmen ist, sind die Nitratatablaufwerte im Denitrifikationsschwebebett (DB) etwas niedriger als im Schlammreaktor (DN). Dieser geringe Vorteil wird zum einen durch den erforderlichen hohen Energieeintrag und zum anderen durch die Verschlechterung der Ablaufqualität hin-

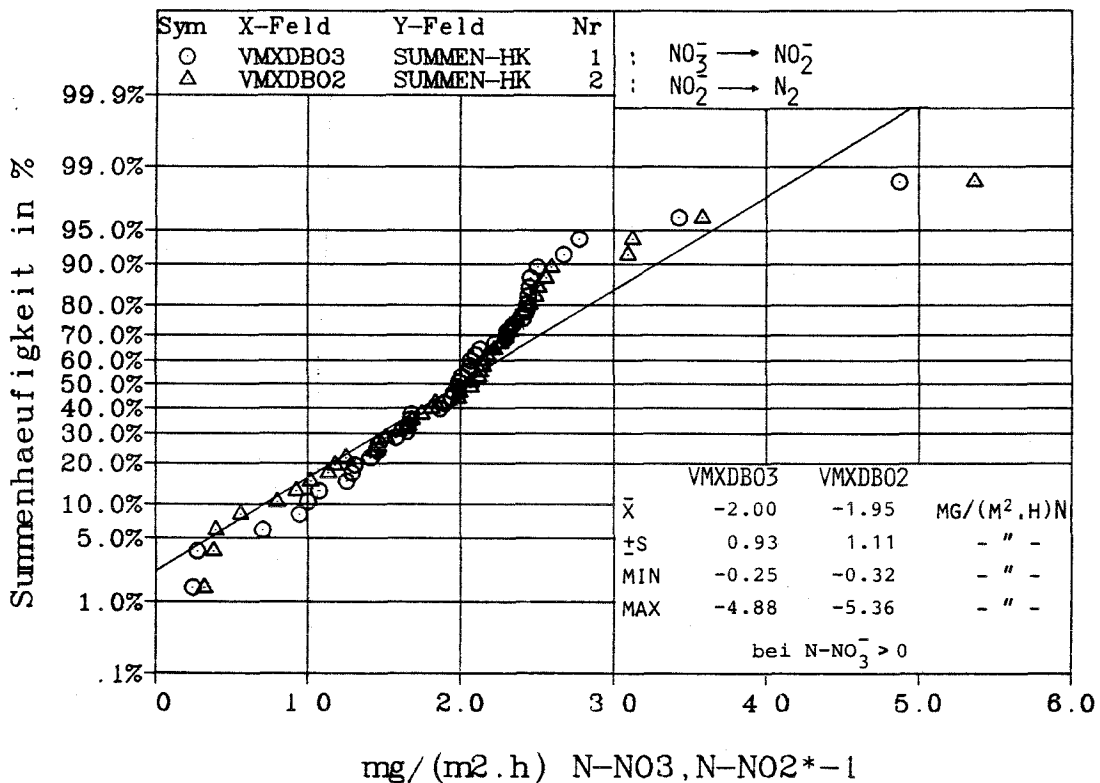
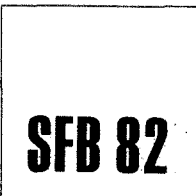


Bild 349 : Oberflaechenbez. Denigeschw. bei 15oC, Schwebbett zur Denitrifikation

**SFB 82**

sichtlich der Summenparameter BSB<sub>5</sub>, TOC, CSB und COD wieder zunichte gemacht, s. Bilder 3.50 bis 3.53.

Diese Bilder zeigen jedoch, daß beim Einsatz einer konventionellen, nachgeschalteten Denitrifikationsstufe keine Verschlechterung der Qualität des Ablaufes eintritt, wenn man zu seiner Charakterisierung die üblichen Summenparameter heranzieht.

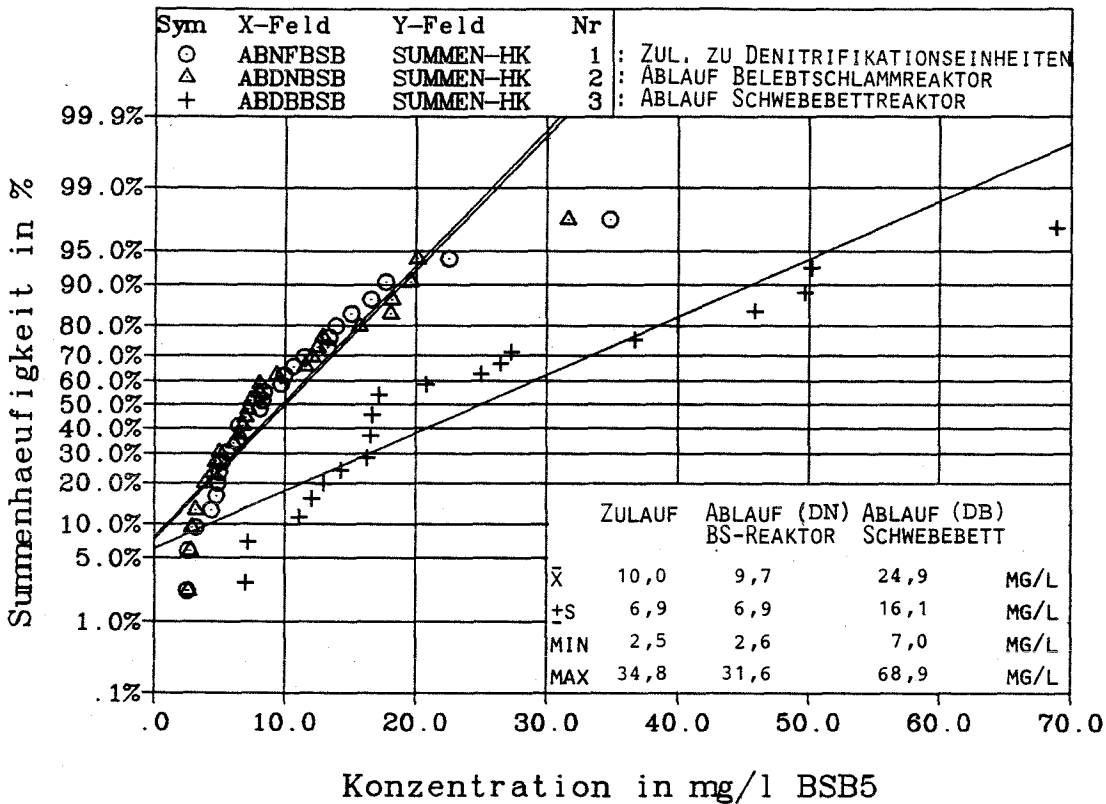
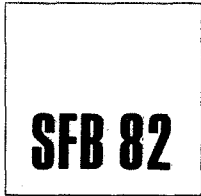


Bild 350 : Vergleich Schlamm-, Schwebebettreakt. zur Denitrifikation, - BSB5 -

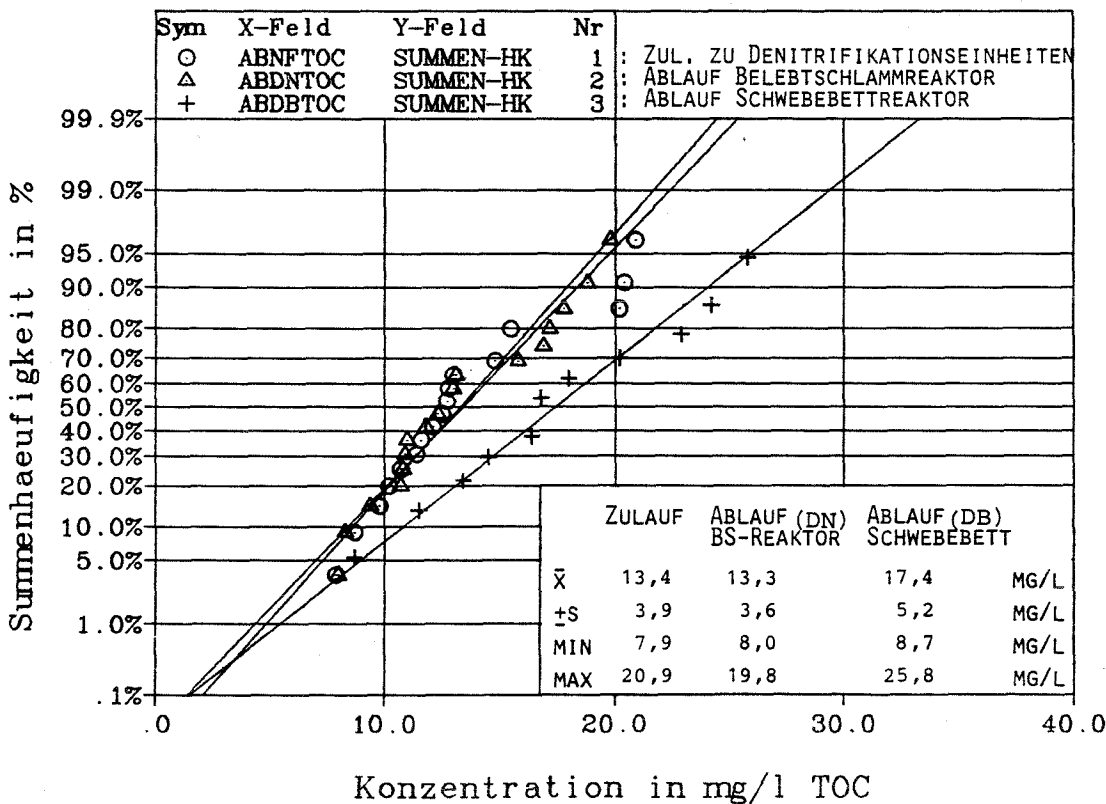


Bild 351 : Vergleich Schlamm-, Schwebebettreakt. zur Denitrifikation, - TOC -



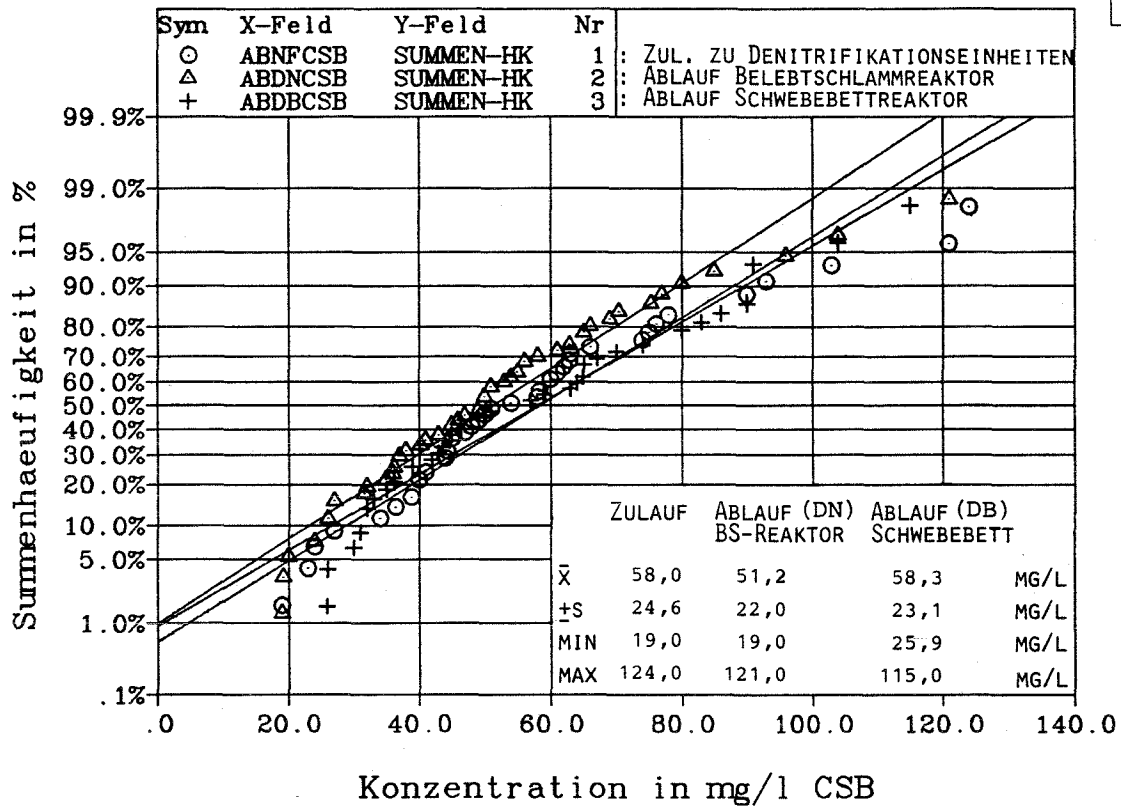
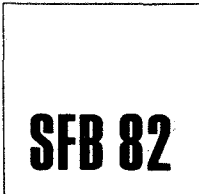


Bild 352: Vergleich Schlamm-, Schwebebettreakt. zur Denitrifikation, - CSB -

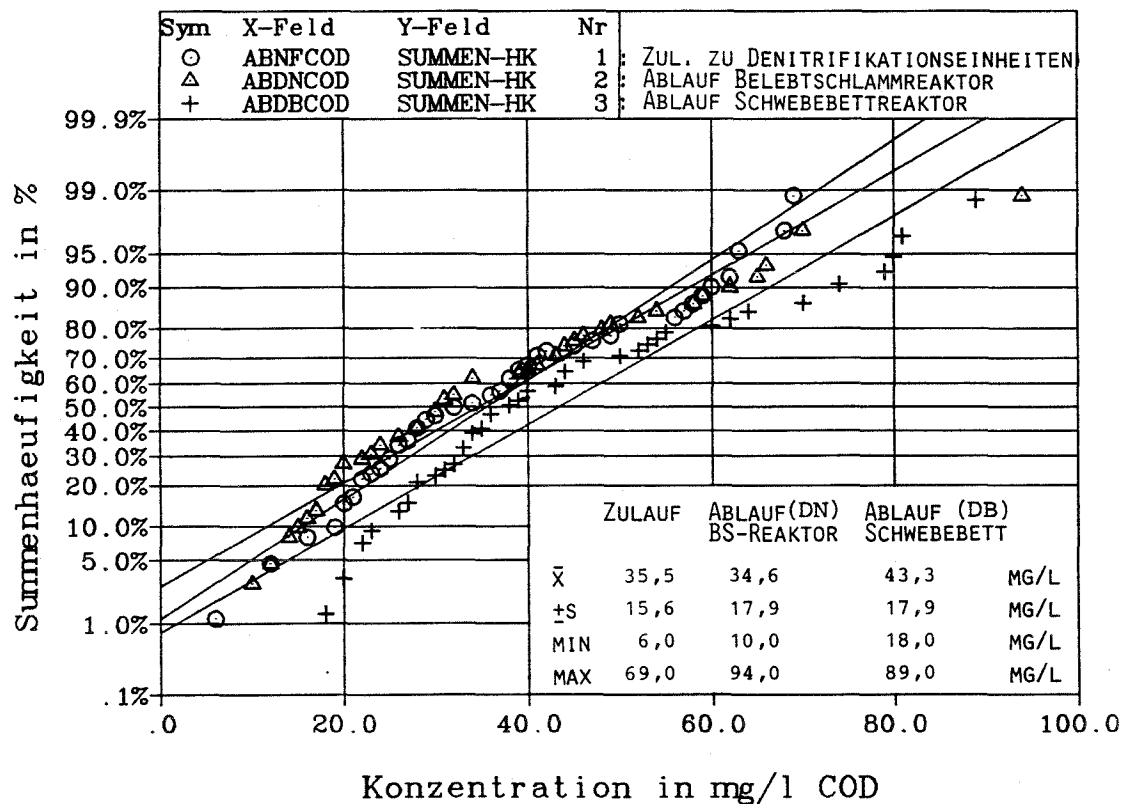
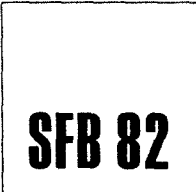


Bild 353: Vergleich Schlamm-, Schwebebettreakt. zur Denitrifikation, - COD -

SFB 82

**Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Betriebsergebnisse für den Denitrifikationsbelebtschlammreaktor (DN) und das Denitrifikationsschwebebett (DB)**  
**Jeweils gesamte Versuchsdauer**  
**(Mittelwerte, Standardabweichungen, Bereiche)**

	DN	DB
<b>Versuchszeitraum in d</b>	0 - 409	0 - 295
<b>Versuchstage</b>	61	50
<b>Spezifikationen</b>	<b>DN</b>	<b>DB</b>
<b>Trägermaterialoberflächen</b>		
PVC-Granulat in m <sup>2</sup>		134.7
raumspezif. Oberfläche des		
Trägermaterials bez. auf		
ges. Reaktorvolumen in m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>		831.5
<b>Betriebsergebnisse</b>	<b>DN</b>	<b>DB</b>
<b>Verweilzeit in h</b>	2.25 +- 0.55 ( 58 ) 1.3 _ 3.5	1.73 +- 0.3 ( 47 ) 1.2 _ 2.5
<b>Temperatur in °C</b>	17.00 +- 2.17 ( 59 ) 12.0 _ 23.2	17.4 +- 2.54 ( 48 ) 12.6 _ 23.4
<b>O<sub>2</sub> -Konzentration in mg/l</b>	0.0 _ 0.6	0.0 _ 0.5
<b>pH-Wert</b>	7.40 +- 0.15 ( 59 ) 6.95 _ 7.78	7.36 +- 0.22 ( 49 ) 6.45 _ 7.78
<b>Säurekapazität K<sub>S4.3</sub> in mmol/l</b>	1.0 _ 6.5	1.2 _ 6.5
<b>Basekapazität K<sub>B8.2</sub> in mmol/l</b>	0.2 _ 0.6	0.1 _ 0.5
<b>Analysenwerte</b>	<b>DN</b>	<b>DB</b>
<b>Anordnung der Daten :</b>		
<b>Mittelwert +- Stand.Abw. -&gt;</b>	x <sub>1</sub> +- s <sub>1</sub>	x <sub>2</sub> +- s <sub>2</sub>
<b>Zahl der Werte -&gt;</b>	( n <sub>1</sub> )	( n <sub>2</sub> )
<b>Min., Max. Wert -&gt;</b>	min <sub>1</sub> _ max <sub>1</sub>	min <sub>2</sub> _ max <sub>2</sub>



			DN	DB
N-Ges. in mg/l	Zulauf	26.1	+ -10.9	26.4 + -11.7
		( 49 )		( 41 )
	Ablauf	6.2	_ 50.5	6.2 _ 50.5
		15.3	+ -10.0	15.7 + -10.9
		( 49 )	( 41 )	
		2.7	_ 42.5	2.0 _ 44.8
N-NH4+ in mg/l	Zulauf	8.2	+ -11.7	9.9 + -12.4
		( 60 )		( 49 )
	Ablauf	0.0	_ 40.8	0.0 _ 40.8
		6.5	+ -10.0	9.3 + -11.1
		( 60 )	( 49 )	
		0.0	_ 38.4	0.0 _ 38.4
N-NO2- in mg/l	Zulauf	0.45	+ - 0.30	0.45+ -0.30
		( 59 )		( 48 )
	Ablauf	0.0	_ 1.3	0.0 _ 1.3
		0.63	+ - 0.68	0.62+ -0.92
		( 59 )	( 48 )	
		0.0	_ 2.2	0.0 _ 4.5
N-NO3- in mg/l	Zulauf	14.6	+ - 7.1	14.1 + - 7.6
		( 59 )		( 48 )
	Ablauf	1.2	_ 40.0	1.2 _ 40.0
		5.2	+ - 7.4	4.4 + - 7.6
		( 59 )	( 48 )	
		0.0	_ 33.0	0.0 _ 31.0
BSB <sub>5</sub> in mg/l	Zulauf	10.0	+ - 6.9	10.7 + - 7.6
		( 28 )		( 22 )
	Ablauf	2.5	_ 34.8	2.5 _ 34.8
		9.7	+ - 6.9	25.3 + -16.4
		( 28 )	( 22 )	
		2.6	_ 31.6	7.0 _ 68.9
CSB in mg/l	Zulauf	58.0	+ -24.6	51.1 + -16.7
		( 40 )		( 31 )
		19.0	_ 124.0	19.0 _ 90.0

**SFB 82**

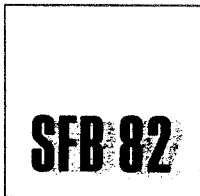
		DN		DB	
Ablauf		51.2	+ -22.2	58.8	+ -23.2
		( 49 )		( 40 )	
		19.0	_ 121.0	25.9	_ 115.0
COD	in mg/l Zulauf	35.5	+ -15.6	37.6	+ -14.5
		( 57 )		( 49 )	
		6.0	_ 69.0	12.0	_ 69.0
	Ablauf	34.6	+ -17.9	43.8	+ -17.7
		( 57 )		( 49 )	
		10.0	_ 94.0	20.0	_ 89.0
TOC	in mg/l Zulauf	13.4	+ - 3.9	14.0	+ -4.5
		( 18 )		( 11 )	
		7.9	_ 20.9	7.9	_ 20.9
	Ablauf	13.3	+ - 3.6	17.4	+ -5.4
		( 18 )		( 11 )	
		8.0	_ 19.8	8.7	_ 25.8

**Belastungswerte BR der vorgeschalteten aeroben Stufen BB und NFB (klassische Belastungsparameter)**

		DN		DB	
Versuchszeitraum		0. - 409.		0.- 295.	
Versuchstage :		61		50	
BR	in kg BSB5/(m³ .d) :	3.00+ -1.74 (27)		3.17+ -1.88(21)	
	in kg BSB5/(kg TS.d) :	0.73+ -0.52 (27)		0.80+ -0.57(21)	
	in kg CSB /(m³ .d) :	3.15+ -1.67 (49)		3.20+ -1.84(40)	
	in kg CSB /(kg TS.d) :	0.84+ -0.68 (49)		0.89+ -0.74(40)	
	in kg COD /(m³ .d) :	1.72+ -0.79 (55)		1.77+ -0.82(47)	
	in kg COD /(kg TS.d) :	0.47+ -0.40 (55)		0.51+ -0.43(47)	
	in kg TOC /(m³ .d) :	0.61+ -0.41 (18)		0.70+ -0.49(11)	
	in kg TOC /(kg TS.d) :	0.13+ -0.08 (18)		0.16+ -0.08(11)	

Werte in ( ): Zahl der zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung herangezogenen Daten

Denitrifikationsgeschwindigkeiten	DN	DB
gesamter Versuchszeitraum in d (Temperaturbereich s. o.)	0 - 409	0 - 295
<u>Raumbezogen (Originalwerte)</u>		
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -> N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/(l.h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-4.4 +- 2.1 (58)	-4.5+- 1.7 (47)
	-0.7 _ -10.1	-0.7_ -8.9
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -> N <sub>2</sub> in mg/(l.h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-4.3 +- 2.0 (58)	-4.4+- 1.8 (47)
	-0.7 _ - 9.3	0.0_ -9.1
<u>Schlammbezogen (Originalwerte)</u>		
a) Feststoffgehalt g/l TS	4.1 +- 1.35 (60)	3.9+- 1.3 (49)
	0.44_ 7.02	0.6 _ 5.9
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -> N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/(gTS.h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.1 +- 0.6 (57)	wurde nicht
	-0.3 _ - 4.3	getrennt
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -> N <sub>2</sub> in mg/(gTS.h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1.1 +- 0.6 (57)	ermittelt
	-0.3 _ - 4.0	
b) Feststoffgehalt g TSA/l bezogen auf Biomasse (Originalwerte)		
DNA-Gehalt mg/l DNA	89.9 +- 32.1 (46)	84.9+-35.3 (38)
(1 mg DNA = 35,4 mg TSA )		
( = 35,4 mg BIOMASSE)	25.6 _ 149.0	25.5_155.0
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -> N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/(gTSA.h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.3 +- 0.6 (44)	wurde nicht
	-0.3 _ - 3.0	getrennt
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -> N <sub>2</sub> in mg/(gTSA.h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1.3 +- 0.6 (44)	ermittelt
	-0.6 _ - 2.8	



Bezogen auf Trägeroberfläche (PVC-Granulat, Originalwerte)

	DN	DB
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-1.9+- 0.9 (47)
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	- 0.0_ -5.2 -1.8+- 1.0 (47) 0.0_ -5.4

<b>SFB 82</b>
---------------

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Betriebsergebnisse für den Denitrifikationsbelebtschlammreaktor (DN) und das Denitrifikationsschwebbett (DB)

Gleicher Versuchszeitraum, Parallelmessungen

(Mittelwerte, Standardabweichungen, Bereiche)

	DN	DB
Versuchszeitraum in d	0 - 295	0 - 295
Versuchstage	50	50
<b>Spezifikationen</b>	<b>DN</b>	<b>DB</b>
Trägermaterialoberflächen		
PVC-Granulat in m <sup>2</sup>		134.7
raumspezif. Oberfläche des		
Trägermaterials bez. auf		
ges. Reaktorvolumen in m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>		831.5
<b>Betriebsergebnisse</b>	<b>DN</b>	<b>DB</b>
Verweilzeit in h	2.42 +- 0.42 ( 47 )	1.73 +- 0.3 ( 47 )
	1.7 _ 3.5	1.2 _ 2.5
Temperatur in °C	16.73 +- 2.17 ( 48 )	17.4 +- 2.56 ( 48 )
	12.0 _ 23.2	12.6 _ 23.4
O <sub>2</sub> -Konzentration in mg/l	0.0 _ 0.6	0.0 _ 0.5
pH-Wert	7.40 +- 0.14 ( 48 )	7.36 +- 0.22 ( 48 )
	6.95 _ 7.78	6.45 _ 7.78
Säurekapazität K <sub>S4.3</sub> in mmol/l	1.0 _ 6.5	1.2 _ 6.5
Basekapazität K <sub>B8.2</sub> in mmol/l	0.2 _ 0.6	0.1 _ 0.5
<b>Analysenwerte</b>	<b>DN</b>	<b>DB</b>
Anordnung der Daten :		
Mittelwert +- Stand.Abw. ->	x <sub>1</sub> +- s <sub>1</sub>	x <sub>2</sub> +- s <sub>2</sub>
Zahl der Werte ->	( n <sub>1</sub> )	( n <sub>2</sub> )
Min., Max. Wert ->	min <sub>1</sub> _ max <sub>1</sub>	min <sub>2</sub> _ max <sub>2</sub>

**SFB 82**

		DN		DB
N-Ges. in mg/l	Zulauf	26.4	+ -11.6	26.4 + -11.6
			( 41 )	( 41 )
	Ablauf	6.2	_ 50.5	6.2 _ 50.5
		15.4	+ -10.6	15.7 + -10.9
		( 41 )	( 41 )	
		2.7	_ 42.5	2.0 _ 44.8
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in mg/l	Zulauf	9.9	+ -12.4	9.9 + -12.4
			( 49 )	( 49 )
	Ablauf	0.0	_ 40.8	0.0 _ 40.8
		7.7	+ -10.6	9.3 + -11.1
		( 49 )	( 49 )	
		0.0	_ 38.4	0.0 _ 38.4
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/l	Zulauf	0.45	+ - 0.30	0.45 + -0.30
			( 48 )	( 48 )
	Ablauf	0.0	_ 1.3	0.0 _ 1.3
		0.55	+ - 0.67	0.62 + -0.92
		( 48 )	( 48 )	
		0.0	_ 2.2	0.0 _ 4.5
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in mg/l	Zulauf	14.1	+ - 7.6	14.1 + - 7.6
			( 48 )	( 48 )
	Ablauf	1.2	_ 40.0	1.2 _ 40.0
		4.8	+ - 7.9	4.4 + - 7.6
		( 48 )	( 48 )	
		0.0	_ 33.0	0.0 _ 31.0
BSB <sub>5</sub> in mg/l	Zulauf	10.7	+ - 7.6	10.7 + - 7.6
			( 22 )	( 22 )
	Ablauf	2.6	_ 31.6	2.5 _ 34.8
		10.9	+ - 7.3	25.3 + -16.4
		( 22 )	( 22 )	
		2.5	_ 34.8	7.0 _ 68.9
CSB in mg/l	Zulauf	51.1	+ -16.7	51.1 + -16.7
			( 31 )	( 31 )
		19.0	_ 90.0	19.0 _ 90.0



		DN	DB
	Ablauf	46.5 +-15.6 ( 40 ) 19.0 _ 77.0	58.8 +-23.2 ( 40 ) 25.9 _115.0
COD	in mg/l Zulauf	37.6 +-14.5 ( 49 ) 12.0 _ 69.0	37.6 +-14.5 ( 49 ) 12.0 _ 69.0
	Ablauf	37.1 +-18.0 ( 49 ) 10.0 _ 94.0	43.8 +-17.7 ( 49 ) 20.0 _ 89.0
TOC	in mg/l Zulauf	14.0 +- 4.5 ( 11 ) 7.9 _ 20.9	14.0 +-4.5 ( 11 ) 7.9 _20.9
	Ablauf	13.5 +- 4.2 ( 11 ) 8.0 _ 19.8	17.4 +-5.4 ( 11 ) 8.7 _25.8

**Belastungswerte BR der vorgeschalteten aeroben Stufen BB und NFB  
(klassische Belastungsparameter)**

	DN	DB
Versuchszeitraum	0.- 295.	0.- 295.
Versuchstage :	50	50
BR in kg BSB5/(m <sup>3</sup> .d) :	3.17+-1.88	(21)
in kg BSB5/(kg TS.d) :	0.80+-0.57	(21)
in kg CSB /(m <sup>3</sup> .d) :	3.20+-1.84	(40)
in kg CSB /(kg TS.d) :	0.89+-0.74	(40)
in kg COD /(m <sup>3</sup> .d) :	1.77+-0.82	(47)
in kg COD /(kg TS.d) :	0.51+-0.43	(47)
in kg TOC /(m <sup>3</sup> .d) :	0.70+-0.49	(11)
in kg TOC /(kg TS.d) :	0.16+-0.08	(11)

Werte in ( ): Zahl der zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung herangezogenen Daten

Denitrifikationsgeschwindigkeiten	DN	DB
Versuchszeitraum in d (Temperaturbereich s. o.)	0. - 295.	0. - 295.
<u>Raumbezogen (Originalwerte)</u>		
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/(l.h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-3.9 +- 1.7 (47)	-4.5+- 1.7 (47)
	-0.7 _ - 6.4	-0.7_ -8.9
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> in mg/(l.h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-3.9 +- 1.7 (47)	-4.4+- 1.8 (47)
	-0.7 _ - 6.5	0.0_ -9.1
<u>Schlammbezogen (Originalwerte)</u>		
a) Feststoffgehalt g/l TS	4.1 +- 1.38 (49)	3.9+- 1.3 (49)
	0.44_ 7.02	0.6 _ 5.9
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/(gTS.h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.0 +- 0.4 (46)	wurde nicht
	-0.3 _ - 2.5	getrennt
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> in mg/(gTS.h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1.0 +- 0.4 (46)	ermittelt
	-0.3 _ - 2.3	
b) Feststoffgehalt g TSA/l bezogen auf Biomasse (Originalwerte)		
DNA-Gehalt mg/l DNA	87.4 +- 33.4	84.9+-35.2
(1 mg DNA = 35,4 mg TSA )	(38)	(38)
( = 35,4 mg BIOMASSE)	25.6 _ 145.5	25.5_155.0
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/(gTSA.h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.2 +- 0.6 (36)	wurde nicht
	-0.3 _ - 3.0	getrennt
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> in mg/(gTSA.h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1.2 +- 0.5 (36)	ermittelt
	-0.4 _ - 2.8	



<u>Bezogen auf Trägeroberfläche (PVC-Granulat, Originalwerte)</u>		
	DN	DB
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -> N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-1.9+- 0.9 (47) 0.0_ -5.2
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -> N <sub>2</sub> in mg/(m <sup>2</sup> .h) N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	-1.8+- 1.0 (47) 0.0_ -5.4

#### 4. VERGLEICHE MIT ARBEITEN AUßERHALB DES SONDERFORSCHUNGSBEREICHES

##### 4.1 NITRIFIKATION

Ein Festbett zur Nitrifikation im Belebungsbecken wird derzeit im großtechnischen Maßstab auf der Kläranlage Osnabrück untersucht /33/. Eine Umsetzung der im SFB 82 gewonnenen Erkenntnisse in die Praxis ist somit gewährleistet.

Großtechnisch erprobt ist der Einbau von Tropfkörperelementen im Belebungsbecken /21,25/, s. Bild 4.1. Die Trägerkörper sind hier über die gesamte Beckenlänge hinweg angeordnet, dienen der Verbesserung des Schlammvolumenindex und können, in Abhängigkeit von der Konzentration "des organischen Substrates" und dem damit verbundenen Selektionsdruck auf heterotrophe und autotrophe Mikroorganismen durch entsprechende Besiedlung des Festbettes zur Steigerung der Nitrifikationsgeschwindigkeit in der Belebungsstufe beitragen.

Die Firma Simon und Hartley (Großbritannien) hat ein auf Vorschlägen von Atkinson beruhendes Verfahren entwickelt (CSP Captivated Sludge Process) /20/, s. Bild 4.2, bei dem mit Hilfe von im Belebungsbecken schwimmenden Schaumstoffkuben (Kantenlänge 1 cm) eine Belebtschlammkonzentration von 9 bis 15 g/l erreichbar ist. Durch das Einbringen dieser Träger in das Belebungsbecken läßt sich neben einer beträchtlichen Erhöhung der Biomassenkonzentration auch das für die Nitrifikation erforderliche hohe Schlammalter einstellen. Eine Regeneration der Schaumstoffwürfel erfolgt mit Hilfe von Preßwalzen, durch deren Wirkung auch der Überschussschlammabzug aus dem System erfolgt.

Ein auf dem gleichen Prinzip beruhendes Verfahren (LINPOR),

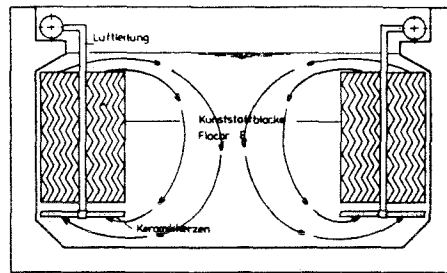


BILD 4.1 : EINBAU VON KUNSTSTOFFBLÖCKEN IN EINEM BELEBUNGSBECKEN ZUR STEIGERUNG DER NITRIFIKATION

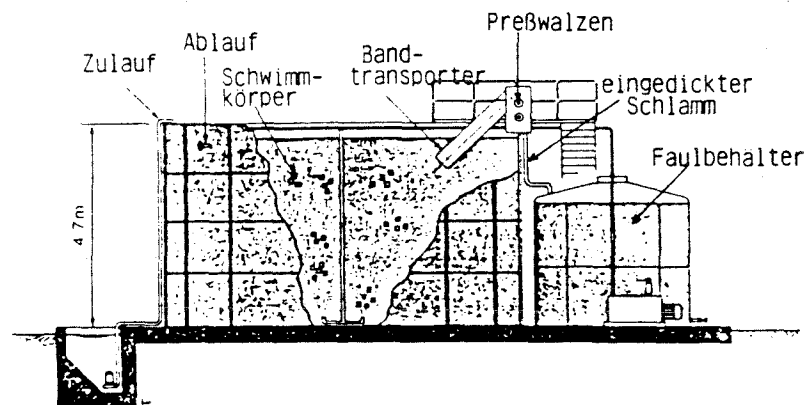
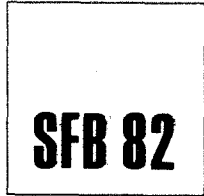


BILD 4.2 : SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER CSP-ANLAGE (SYSTEM SIMON UND HARTLEY, GROBBRITANIEN)

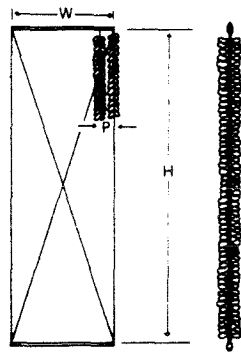
**SFB 82**

die Verwendung von schwimmenden Schaumstoffkuben, setzt die Firma Linde u.a. für die Intensivierung der Nitrifikation beim Belebungsverfahren ein /17,32/.

Die Firma Nissanki (Tokio, Japan) bietet eine Einrichtung ("Ring Lace") zum Einbau in Belebungsbecken an, eine Entwicklung von Iwai und Kitao, s. Bild 4.3,/22/. Flauschige Kunststoffäden werden auf Elementen angeordnet als Siedlungsflächen für Mikroorganismen genutzt. Betriebsergebnisse liegen uns keine vor, so daß eine weitere Bewertung dieses Verfahrens hier nicht möglich ist.



Typical Dimensions of Type S



WIDTH W m m	PITCH P m m	LENGTH H m m
1 000	30	1 000
	40	~
	50	5 000



BILD 4.3 : SCHEMATISCHER AUFBAU EINER "RING LACE" EINHEIT, BEISPIEL FÜR DEN EINBAU IN EIN BELEBUNGSBECKEN

#### 4.2 DENITRIFIKATION

Arbeiten zur nachgeschalteten Denitrifikation im Rahmen des Belebungsverfahrens sind in den letzten Jahren nur sehr wenige erschienen. Wie auch mit den hier vorgelegten Ergebnissen gezeigt werden konnte, scheint es nicht möglich zu sein, die Denitrifikationsgeschwindigkeit in der nachgeschalteten Stufe wesentlich über eine Geschwindigkeit von  $-1 \text{ mg}/(\text{gTS}\cdot\text{h})$   $\text{N-NO}_3^-$  bzw.  $\text{N-NO}_2^-$  hinaus zu steigern /18/.

Die Arbeiten aus jüngerer Zeit beschäftigten sich besonders mit der modellhaften Beschreibung der Vorgänge beim Belebungsverfahren unter Einbeziehung der Nährstoffelimination durch Nitrifikation-Denitrifikation und biologische Phosphor-Elimination. Hier sind die Untersuchungen zu erwähnen, die von der Arbeitsgruppe von Marais an der University of Cape Town durchgeführt wurden /16,27/. Das Denitrifikationsgeschehen wurde sehr eingehend analysiert und im biotechnologischen Sinne einer mathematischen Analyse unterworfen. Verfahrenstechnisch neue Ansätze für eine Intensivierung der nachgeschalteten Denitrifikation finden sich hier nicht.

Obwohl die Möglichkeiten zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zumindest im Augenblick "als ausgereizt" zu betrachten sind, hat die nachgeschaltete Denitrifikation als Reaktionsstufe beim Belebungsverfahren immer noch eine ganz erhebliche Bedeutung im Rahmen der biologischen P-Elimination, insbesondere beim Bardenpho-Verfahren /11,12/, s. Bild 4.4. Um in der ersten Stufe anaerobe Bedingungen zu erzielen, die für die Einstellung der "Stress-Situation" und damit verbunden die Induktion der vermehrten P-Aufnahme durch Mikroorganismen erforderlich ist, muß Nitrat in einer nachgeschalteten Stufe weitgehend reduziert werden.

Als Verfahren zur Nitratelimination werden derzeit in der Bundesrepublik Deutschland bevorzugt die vorgeschaltete und



**SFB 82**

die simultane Denitrifikation eingesetzt /10/, da die Ansicht vertreten wird, daß für den Gewässergüteschutz eine Teildenitrifikation in den meisten Fällen ausreicht.

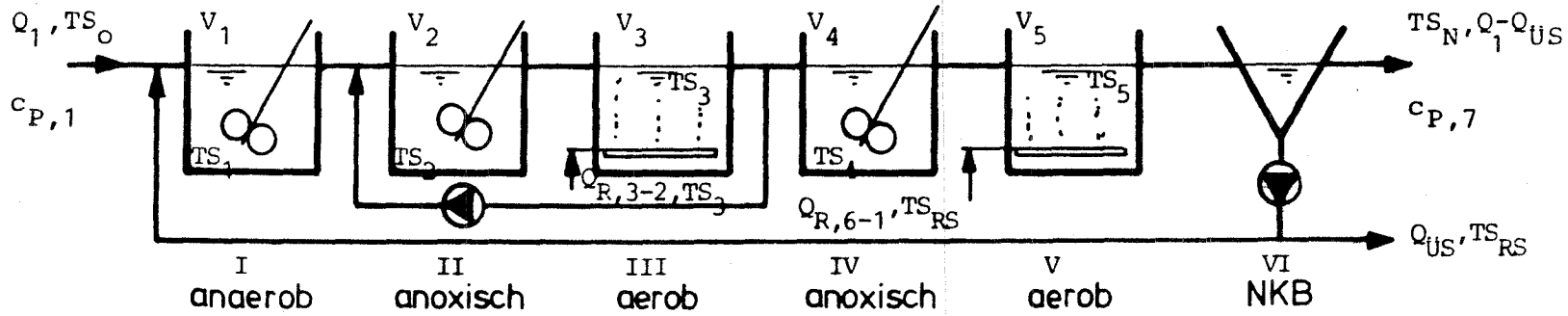
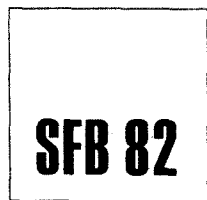


BILD 4,4 : FLIESSCHEMA DES BARDENPHO - VERFAHRENS

SFB 82



## 5. OFFENE FRAGEN

### 5.1 NITRIFIKATION

Die Nitrifikation wurde im Rahmen dieses Projektes mit einem in das Belebungsverfahren integrierten Festbettreaktor erfolgreich durchgeführt. Im Hinblick auf eine großtechnische Realisierung steht jedoch die Lösung einiger Probleme noch aus.

Von zentraler Bedeutung ist die Frage, welcher Träger für eine mikrobielle Besiedlung optimal den Anforderungen entspricht, die aufgrund der Untersuchungen wie folgt zu stellen sind:

- 1) gute mikrobielle Besiedelbarkeit
- 2) Wichte nahe 1
- 3) große spezifische Oberfläche
- 4) Beständigkeit
- 5) geringe Materialkosten
- 6) leicht zu reinigen

Blähton erfüllte ohne Einschränkung die Bedingungen 1, 3, 4, 5. Die Wichte mit i.M. 1,14 muß als zu groß eingestuft werden, da hohe Wasser- bzw. Wasser-Luftgeschwindigkeiten für die Reinigung des Bettes durch Fluidisierung erforderlich sind, bei einer Korngröße von ca. 5 mm.

Geeignet für das Festbett wäre ein Material, das schon durch Erhöhung des Luftdurchsatzes kurzfristig in einen fluidisierten Zustand versetzt werden kann, um Ablagerungen im Bett und damit die Ausbildung von Totzonen zu unterbinden.

Gespräche mit dem Produzenten, einen Blähton der Wichte nahe 1 herzustellen, blieben bislang ohne Erfolg, da nur bei entsprechenden Marktchancen gezielt ein neues Produkt entwickelt wird.

Der Einsatz von Schaumstoffkuben ist für uns keine befriedigende Alternative, wenngleich in der Praxis schon eingesetzt, da die Reinigung des Schaumstoffes durch Preßwalzen technisch zu aufwendig ist. Werden die Schaumstoffkuben nicht gezielt einem Regenerationsprozeß unterworfen, dann wird aus dem Würfel ein "Belebtschlammklumpen", bei dem u.U. aufgrund der bakteriellen Besiedlung und Schleimbildung keine ausreichende Diffusion von Substrat und Stoffwechselprodukten gewährleistet ist.

Als Alternative für das von uns verwendete Trägermaterial mineralischen Ursprunges sehen wir den Einsatz eines Massenkunststoffes, wie z. B. Polystyrol-Granulat, das eine Wichte von 1,01 bis 1,03 hat. Die Erfüllung der Anforderung 1 "gute mikrobielle Besiedelbarkeit" ist allerdings noch zu klären. Ein Bett mit diesem Trägermaterial ist ohne großen Energieeintrag aufzuwirbeln. Die Ausbildung von Totzonen durch Belebtschlammverbackung ist dann nicht zu befürchten. Bei Erfüllung der oben genannten Anforderungen ist die Verwendung eines Trägermaterial aus Kunststoff aussichtsreich. Mit entsprechend geringer Korngröße und einer ausgefeilten technischen Konstruktion ist der Bau von Hochleistungs-Nitrifikationsmodulen vorstellbar, die entweder im Belebungsbecken integriert oder als eigenständige Einheiten einer hochbelasteten Belebungsstufe nachgeschaltet sind. Die auf den Oberflächen sich ausbildende Mischbiozönose trüge nicht nur zu einer Intensivierung der Nitrifikation bei, sondern auch zu einer Beschleunigung des Abbaus organischer Wasserinhaltsstoffe.

Ausschlaggebend für den Erfolg eines solchen Verfahrens - im Sinne der Akzeptanz in der Praxis - ist die Frage, ob diese Module entsprechend den Anforderungen des Betriebes einer Kläranlage gestaltet werden können.

In /6/, (s. Anhang I,/12/, Tab. 4) werden u.a. die ober-

flächenbezogenen Nitrifikationsgeschwindigkeiten in Festbett- und Wirbelschichtreaktoren aufgeführt. Es fällt dabei auf, daß der von Belebtschlamm durchströmte Festbettreaktor unter Berücksichtigung der Temperatur nahezu die gleichen Geschwindigkeitswerte aufweist, wie ein Abstromsandfilter, der über die Zugabe von  $H_2O_2$  mit Sauerstoff versorgt wurde. Ein mit dem Ablauf aus dem Nachklärbecken beaufschlagtes Festbett hingegen, wies erheblich höhere Geschwindigkeitswerte auf. Eine Erklärung für dieses überraschende Phänomen war nicht zu finden. Die Dynamik sessiler Populationen muß in die Reihe der noch ungeklärten Fragen eingeordnet werden.

## 5.2 DENITRIFIKATION

Wenn durch eine hohe Belastung des Belebtschlammes in der aeroben Stufe, die bakterielle Speicherung von Reservestoffen gesteigert werden kann, so sollte sich in einer nachgeschalteten Denitrifikationsstufe die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch erhöhen lassen, daß die zuvor gebildeten Reservestoffe hier verstärkt als C- und H- Donatoren für die Denitrifikation genutzt werden.

Die von diesem Grundgedanken ausgehenden Versuche, bei denen in der kombinierten Belebungs- und Nitrifikationsstufe durch Einsatz eines Festbettes die Schlammbelastung erhöht werden konnte, führten zu keinem, im Sinne der Erwartungen positiven Ergebnis. Die Denitrifikationsgeschwindigkeiten ließen sich in der nachgeschalteten Stufe nicht nennenswert über die aus dem Schrifttum /11a,18,31/ bekannten Werte hinaus steigern.

Das laut Finanzierungsantrag /2/ geplante zusätzliche Untersuchungsprogramm zu einer Verfahrenskombination mit vorge-schalteter Flotationseinheit, s. Bild 5.1, die dem oben dargelegten Grundgedanken entspricht, konnte aufgrund der

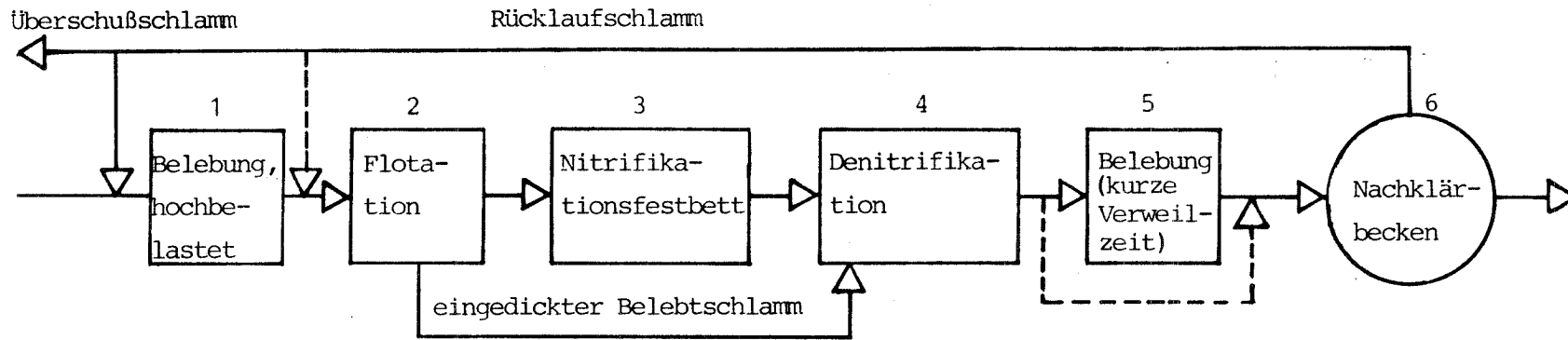


Bild 5.1: Verfahrensschema zur Intensivierung der Nitrifikation-Denitrifikation ohne Zugabe eines externen Wasserstoffdonators unter Einsatz einer Flotations-einheit

**SFB 82**

Gewichtsverlagerung innerhalb des Projektes B2 zugunsten des in Teil I beschriebenen Arbeitsgebietes nicht durchgeführt werden.

Ein praktischer Nachweis der Vorteile dieser Prozeßführung steht damit aus. Die Fragestellungen wären es wert, in einem weiteren Forschungsvorhaben bearbeitet zu werden.

Als Vorbedingung für die Durchführung eines solchen Projektes sind zunächst grundlegende Untersuchungen zum Denitrifikationspotential des Belebtschlammes und die erzielbaren Geschwindigkeiten bei ausschließlicher Nutzung interner Speicherstoffe aber auch unter Berücksichtigung adsorbierten Substrates notwendig.

Aus den Untersuchungen, die im Teil I dieses Abschlußberichtes erörtert wurden, ist der Einsatz biologisch abbaubaren Trägermaterials als aussichtsreiches Verfahren zur Restdenitrifikation zu nennen. Als Festbett, mit einem Granulat der Größe 2 bis 3 mm betrieben, könnte eine solche Einheit nicht nur als Denitrifikationsstufe, sondern auch als Filter zur Entnahme der ungelösten suspendierten Stoffe genutzt werden.

Darüberhinaus sind Kunststoffe geeignet, eine große Palette organischer Verbindungen zu absorbieren. Unter Berücksichtigung dieser Vielfalt an positiven Wirkungen und der Möglichkeit, angepaßt an die Bedürfnisse und Anforderungen des Reinigungsprozesses, einen Kunststoff "nach Maß" herzustellen, sehen wir Aussichten für eine neue verfahrenstechnische Gestaltung der biologischen Reinigung von schwierigen Abwässern.

Für die biologische Phosphorelimination ist u.a. das Bardenpho-Verfahren einzusetzen. Wie in /5/ gezeigt, hängt die P-Eliminationsleistung, abgesehen vom "Luxury Uptake" des Phosphors durch den Belebtschlamm, von der Überschuß-



schlammproduktion des Systemes ab. Beim "konventionellen" Bardenpho-Verfahren ist sie vor allem durch die mit dem Belebungsverfahren durchgeführte Nitrifikation gering.

Als offene Frage und als Anregung für weitere Arbeiten stellen wir die beiden Prozeßschemata zur Diskussion, s. Bild 5.2 und 5.3.

Als erste Maßnahme, die Überschussschlammproduktion bei voller Nitrifikation zu steigern, bietet sich ein in das Belebungsverfahren integriertes Nitrifikationsfestbett an, s. Bild 5.2.

Eine noch weitergehendere Alternative ist in Bild 5.3 aufgezeigt. Die Nitrifikation-Denitrifikation und Suspensaentnahme wird vom P-Eliminationsprozeß abgekoppelt und in Festbettreaktoren zur Nitrifikation und Denitrifikation verlagert.

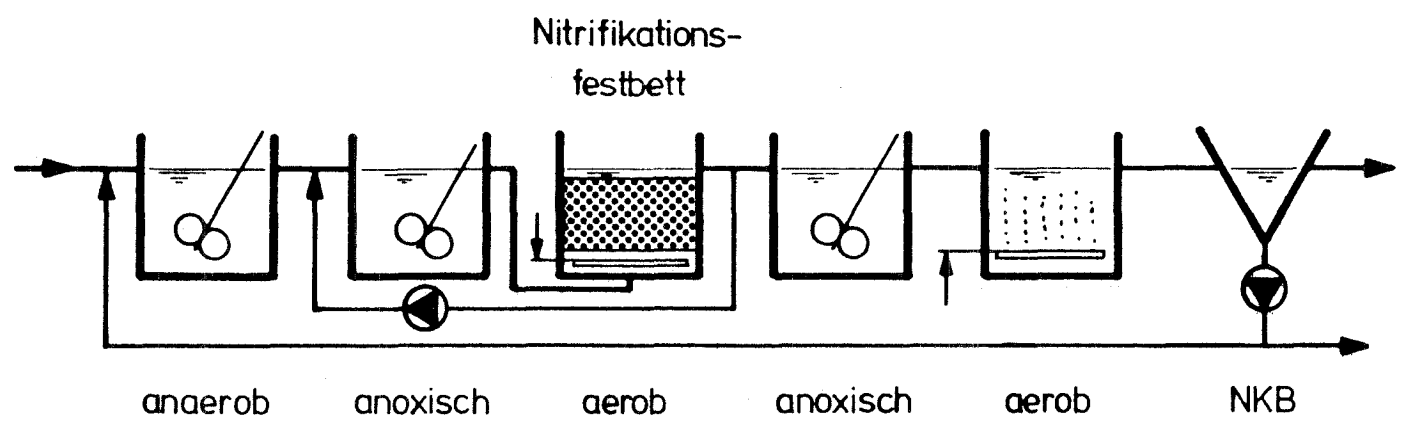


BILD 5.2: VERÄNDERTES FLIESSCHEMA DES BARDENPHO-VERFAHRENS

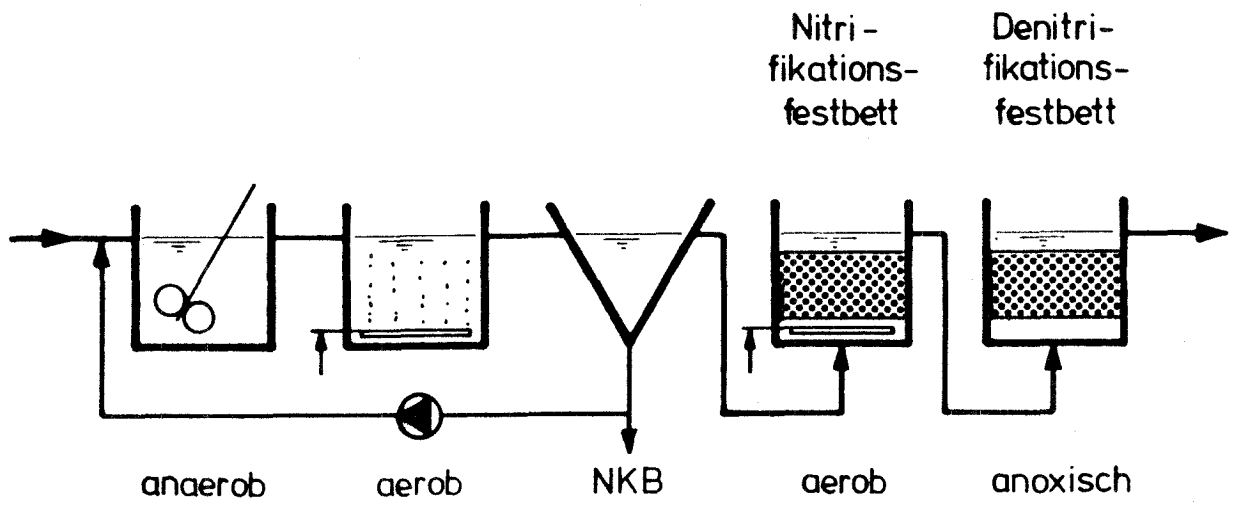


BILD 5.3: VERFAHRENSSCHEMA ZUR P-ELIMINATION, NITRIFIKATION UND DENITRIFIKATION

SFB 82



**SFB 82****6. VERZEICHNIS DES SCHRIFTTUMS****I. Anträge, Berichte und Publikationen aus dem Sonderforschungsbereich 82 zu Teilprojekt B 2 (1978-1984),**

- / 1/ Sonderforschungsbereich 82, Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft, Arbeits- und Ergebnisberichte, Teilprojekt B2  
Stand 30.06.1981
- / 2/ Finanzierungsantrag für den Zeitraum 1982 - 1984, Sonderforschungsbereich 82, Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft, Universität Stuttgart, 1981
- / 3/ Müller, W.-R.; Cremer, R.:  
Intensivierung der Nitrifikation im Belebtschlammssystem durch Einsatz eines Festbettes zur Leistungssteigerung der nachgeschalteten Denitrifikationseinheit  
Effektive Verfahren und Anlagen für die Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer  
Symposiumsberichte Warna 18. bis 19.10.1982, Bd II, S. 134-155.
- / 4/ Müller, W.-R.:  
Beitrag zur Nitrifikation in Festbetten am Beispiel eines abwärts durchströmten Sandfilters  
Stuttg. Ber. z. Siedl.Wass.Wrtschft, Bd 82,  
München: R. Oldenbourg, Kommissionsverl., 1984
- / 5/ Sekoulov, I; Müller, W.-R.; Both, G.:  
Zur biologischen Phosphorelimination mmit dem Bardenphoverfahren  
Wasser und Boden, 198-202 (1984)
- / 6/ Hanisch, B.; Hunken, K.H.; Müller, W.-R.; Ottow, J.C.G.; Roth, M.; Schmider, F.; Szweringi, H.:  
Qualitätsverbesserung und Weiterbehandlung gereinigter Abwässer, Sonderforschungsbereich "Siedlungswasserbau und Wassergütewirtschaft" (82), Universität Stuttgart, Sonderforschungsbereiche 1969-1984, Weinheim: Verlag Chemie, 1985

Ib. Anträge, Berichte und Publikationen aus dem Sonderforschungsbereich 82 aus anderen Teilprojekten (1978-1984),

/ 7/ Fabig, W. :

Einfluß des Sauerstoff-Partialdruckes auf die Eignung von einfachen aromatischen Wasserstoffdonatoren (Benzoat, p-Hydroxybenzoat) für die anaerobe Atmung (Denitrifikation)

Hochschulsammlung Naturwiss. Biol., Bd. 8, Freiburg: Hochschulverl., 1980

/ 8/ Thomanetz, E.:

Untersuchungen zur Charaktersierung und quantitativen Erfassung der Biomasse von belebten Schlämmen

Stuttg. Ber. z. Siedl.Wass.Wrtschft, Bd. 74

München: R. Oldenbourg, Kommissionsverl., 1982

/ 9/ Heinrich, D.:

Untersuchung zur Nitrifikation von Abwässern in überstauten Festbettreaktoren

Stuttg. Ber. z. Siedl.Wass.Wrtschft, Bd. 81

München: R. Oldenbourg, Kommissionsverl., 1984

## II. Fremde Literatur

- /10/ Anwendung des Belebungsverfahrens zur Nitrifikation und Denitrifikation  
Stuttg. Ber. z. Siedl.Wass.Wrtschft, Bd. 93  
München: R. Oldenbourg, Kommissionsverl., 1986
- /11/ Barnard, J. L.:  
Cut P and N without Chemicals  
Water and Wastes Eng., 11, 7 ff (1974)
- /11a/Barnard, J. L.; Meiring, P. G. J.:  
Sources of Hydrogen Donors and their effects on Denitrification Rates  
Prog. Wat. Tech. 8, 577-588 (1977)
- /12/ Barnard, J.L.:  
Design Consideration Regarding Phosphate Removal in Activated Sludge Plants  
Wat. Sci. Tech., 15, 319-328 (1983)
- /13/ Barnes, D.; Bliss, P.J.:  
Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment  
New York: E.&F. Spon, 1983
- /14/ Bischoff, K. B.:  
A Note on Boundary Conditions for Flow Reactors  
Chem. Engng. Sci., 16, 131-133 (1961)
- /15/ Bronstein, I.N.; Semendjajew, K. A.:  
Taschenbuch der Mathematik, 7. Aufl.  
Zürich: Verl. H. Deutsch, 1976
- /16/ Haandel van, A.C.; Ekama, G. A.; Marais, G.v. R.:  
The Activated Sludge Process - 3, Single Sludge Denitrification  
Wat. Res. 15, 1135-1152 (1981)
- /17/ Hegemann, W; Engelmann, E.:  
Belebungsverfahren mit Schaumstoffkörpern zur Aufkonzentrierung von Biomasse  
GWF Wass., Abwass. 124, 233-239 (1983)

- /18/ Henze Christensen, M.; Harremoes, P.:  
A Literature Review of Biological Denitrification of  
Sewage  
Proceedings of Nitrogen as a Water Pollutant, IAWPR-  
Specialized Conference, Vol. 3, Copenhagen: 18.-20.08.  
1975
- /19/ Hunter, W.G.:  
Estimation of unknown Constants from multiresponse  
Data  
Industr. Eng. Chem. Fundament., 6, 461- 463, (1967)
- /20/ Informationsschrift: Simon Hartley, Great Britain;  
"Captor" Waste Water Treatment Plant with CSP, (1981)
- /21/ Informationsschrift: Dr.-Ing. Weber GmbH  
Mitteilung 82.2, Belebtschlammanlagen nach dem Bio-2-  
schlammverfahren (1982)
- /22/ Informationsschrift: Nissanki, Tokyo, Japan:  
High Rate Biological Filtration Elements for Sewage &  
Wastewater Treatment (keine Jahresangabe)
- /23/ Jeris, J.S.; Beer, C.; Mueller, J.A.:  
High Rate biological Denitrification using a granular  
fluidized Bed  
J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 46, 2118-2128 (1974)
- /24/ Johnson, W.K.:  
Process Kinetics for Denitrification.  
J. San. Eng. Div., 623 - 634 (1972)
- /25/ Lang, H.:  
Nitrifikation in biologischen Klärstufen mit Hilfe des  
Bio-2-Schlammverfahrens  
Wasserwirtschaft, 71, 166 ff. (1981)
- /25a/Ludzack, F.J.; Ettinger M.B.:  
Controlling Operation to Minimize Activated Sludge  
Effluent Nitrogen  
Jour. Wat. Pollut. Control Fed., 34, 920 ff (1962)
- /26/ MACSYMA, Version 10  
The Mathlab Group Laboratory for Computer Science  
MIT, Cambridge: Dec. 1983

**SFB 82**

- /27/ Marais, G. v. R. et al.:  
Selected Papers on Activated Sludge Process Research at  
the University of Cape Town, Department of Civil  
Engineering  
Cape Town, April 1982
- /28/ Mecklenburgh, J.C., Hartland S.:  
The Theory of Backmixing  
New York: J. Wiley & Sons, 1975
- /29/ Moser A.:  
Bioprozeßtechnik, Berechnungsgrundlagen der Reaktions  
technik biokatalytischer Prozesse  
Wien: Springer Verl., 1981
- /30/ Narkis, N.; Rebhun, M.; Sheidorf, Ch.:  
Denitrification at various Carbon to Nitrogen Ratios  
Wat. Res., 13, 93-98 (1979)
- /31/ Process Design Manual for Nitrogen Control  
U.S. Environmental Protection Agency, Technology  
Transfer, October 1975
- /32/ Reimann, H.; Fuchs, U.:  
Das Linpor-Verfahren mit in Schaumstoff fixierter  
Biomasse, Ergebnisse aus Praxisversuchen  
Linde: Berichte aus Technik und Wissenschaft, Nr. 55  
(1984)
- /33/ Sekoulov, I.:  
Persönliche Mitteilung (1985)
- /34/ Stiegel, G.J.; Shah, Y.T.:  
Backmixing and Liquid Holdup in a Gas-Liquid Cocurrent  
Upflow Packed Column  
Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Div., 16, 37-43 (1977)
- /35/ Sutton, P. M.; Murphy, K.L.; Dawson, R. N.:  
Continuous biological Denitrification of Wastewater  
Technology Development, Report No. EPS 4-WP-74-6  
August, 1974, Environmental Protection Service, Canada



- /36/ Sutton, P. M.; Langley, D.F.; Warner, K.E.; Park, K.:  
Oxitron System Fluidized Bed Wastewater Treatment  
Process: Application to high Strength Industrial  
Wastewaters.  
Proceedings Annual Purdue Industrial Wastewater  
Conference, West Lafayette, Indiana U.S.A. 1979
- /37/ Vollenweider, A.:  
Les Bases Scientifiques de l'Eutrophisation des Lacs et  
des Eaux courantes sous l'Aspect particulier du Phos-  
phore et de l'Azote comme Facteurs d'Eutrophisation  
Paris: Organisation de Coopération et de Développement  
Econonmique, Rapport Technique DAS/CSI/ 68.27, 1971
- /38/ Wanner, O; Gujer, W.:  
Competition in Biofilms  
Wat. Sci. Tech. 17, 27-44 (1985)
- /39/ Wicke, E.:  
Zur Frage der Randbedingung am Eingang eines Festbett-  
Reaktors  
Chem.-Ing.-Tech., 47, 547-551 (1975)
- /40/ Wuhrmann, K.:  
Stickstoff- und Phophorelimination, Ergebnisse von  
Versuchen im technischen Maßstab  
Schweiz. Z. f. Hydrologie, 26, 520-555 (1964)
- /41/ Wuhrmann, K.:  
Microbial Aspects of Water Polution Control  
Adv. Appl. Microbiol. 6, 119-151 (1964)
- /42/ Wuhrmann, K.; Mechsner, Kl. :  
Über den Einfluß von Sauerstoffspannung und Wasser-  
stoffionenkonzentration des Milieus auf die mikro-  
bielle Denitrifikation  
Path. Microbiol. 28, 99-106 (1965)
- /43/ Wuhrmann, K.:  
Nitrogen Removal in Sewage Treatment Processes  
Verh. Internat. Verein. Limnol., 15, 580-596 (1964)

**SFB 82**

**ANHANG II**

**/3/**

**W.-R. Müller, R. Cremer:**

**Intensivierung der Nitrifikation im Belebtschlammssystem  
durch Einsatz eines Festbettes zur Leistungssteigerung der  
nachgeschalteten Denitrifikationseinheit**

**in:**

**Symposium: Effektive Verfahren und Anlagen kommunaler  
und industrieller Abwässer, Band II, Warna 1982**

Intensivierung der Nitrifikation im Belebtschlammssystem durch Einsatz eines Festbettes zur Leistungssteigerung der nachgeschalteten Denitrifikationseinheit

Dipl.-Ing. W.R. Müller, Ing. grad. R. Cremer

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft  
der Universität Stuttgart, Bandtäle 1, D-7000 Stuttgart 80

## 1. Einleitung

Nachdem in den vergangenen Jahrzehnten die Technik der Abwasserreinigung einen Stand erreicht hat, der erlaubt, die biochemisch abbaubaren Stoffe in ausreichendem Maße zu entfernen, war es an der Zeit, Überlegungen anzustellen, wie auch die Konzentrationen der anorganischen, eutrophierend wirkenden Wasserinhaltsstoffe im Ablauf von Kläranlagen entscheidend vermindert werden können.

Stickstoffverbindungen spielen neben dem Phosphor bei Eutrophierungsvorgängen die wichtigste Rolle und beeinflussen in ganz entscheidendem Maße die Gewässergüte /14/. Die Entwicklung und Untersuchung entsprechender biologischer Verfahren zur Elimination der oben genannten Stoffe erfolgte in den vergangenen zwanzig Jahren.

Die grundlegenden verfahrenstechnischen Zusammenhänge der Nitrifikation mit dem Belebungsverfahren wurden von Downing und Hopwood / 3 / aufgeklärt.

Die beiden wesentlichen Verfahrensführungen zur Durchführung der Denitrifikation in einer eigenständigen Einheit, d.h. apparativ getrennt vom Belebungsbecken mit Nitrifikation gehen auf Arbeiten von Ludzack und Ettinger / 8 / und Wuhrmann /18/ zurück.

Bei der vorgeschalteten Denitrifikation nach Ludzack und Ettinger siehe Bild 1, wird die hohe Atmungsaktivität ausgenutzt, die beim ersten

Kontakt des Belebtschlammes mit Rohabwasser auftritt.

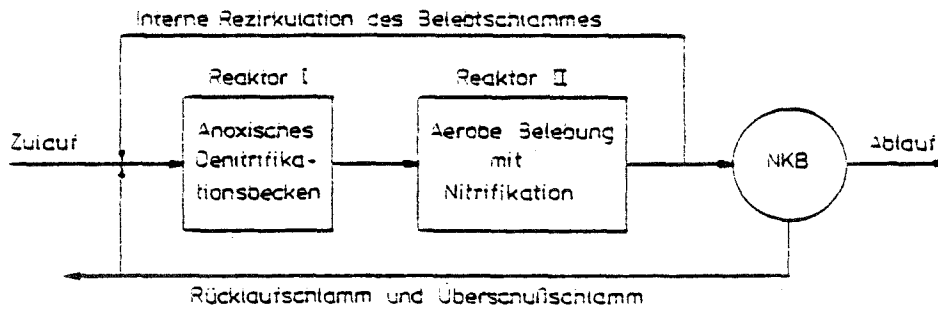


BILD 1: VERFAHRENSSCHEMA ZUR NITRIFIKATION-DENITRIFIKATION MIT ROHABWASSER ALS WASSERSTOFFDONATOR FÜR DIE DENITRIFIKATION

Durch die hohe Denitrifikationsgeschwindigkeit bedingt, ist im Gegensatz zur nachgeschalteten Denitrifikation nur ein kleines Beckenvolumen notwendig. Doch muß vom Ablauf des aeroben Anlagenteils in dem der Abbau der organischen Wasserinhaltsstoffe und die Nitrifikation erfolgt in einer internen Kreislaufführung kontinuierlich ein Teilstrom zum Denitrifikationsbecken gepumpt werden, um so das zu reduzierende Nitrat bereitzustellen.

Unter der Annahme, daß im Denitrifikationsbecken eine vollständige Nitratreduktion erfolgt und im Belebungsbecken die Nitrifikation vollständig ist, hängt die Stickstoffelimination primär von dem internen Rücklaufverhältnis  $RV_1$  ab. Mit zunehmender Rücklaufführung erhöht sich der Grad der Stickstoffelimination. Was bedeutet, daß bei einem Verhältnis der Volumenströme von Abwasserzulauf zu internem Schlammkreislauf von 1:6 eine Elimination von 85 % verzeichnet wird / 9 /.

Beim Verfahren mit nachgeschalteter Denitrifikation nach Wuhrmann, siehe Bild 2, wird das Abwasser im Belebungsbecken möglichst vollständig nitrifiziert und anschließend im Denitrifikationsbecken das gebildete

Nitrat durch endogene Atmungsvorgänge unter Nutzung der Reservestoffe des Belebtschlammes reduziert.

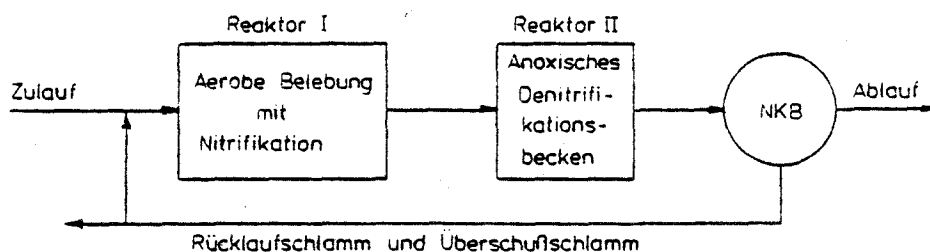


BILD 2: VERFAHRENSSCHEMA ZUR NITRIFIKATION - DENITRIFIKATION UNTER NUTZUNG INTERNER WASSERSTOFFDONATOREN FÜR DIE DENITRIFIKATION

Eine Kombination beider Verfahren wurde von Barnard / 1 / vorgeschlagen und ist unter dem Namen Bardenpho-Prozeß bekannt geworden, siehe Bild 3.

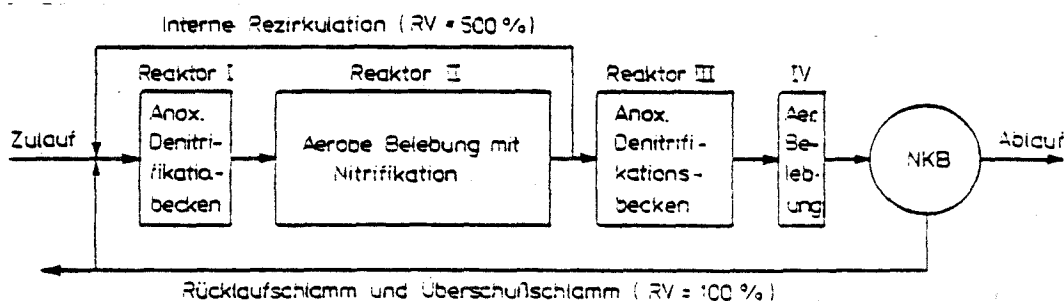


BILD 3 VERFAHRENSSCHEMA ZUR NITRIFIKATION - DENITRIFIKATION. BARDENPHO - PROZESS

Auf Prozeßführungen zur Denitrifikation bei denen zur Beschleunigung des Reaktionsgeschehens Wasserstoffdonatoren wie Methanol, Äthanol etc. zugegeben werden, wird hier nicht weiter eingegangen, da der Einsatz chemisch wertvoller Grundstoffe in der Abwasserreinigung auf Sonderfälle beschränkt bleiben muß, insbesondere da die Probleme einer gesteuerten Zugabe von Wasserstoffdonatoren noch nicht befriedigend gelöst sind.

Die weitestgehende Stickstoffelimination ist aus theoretischen Gründen nur mit der nachgeschalteten Denitrifikation möglich, da hier nicht wie bei der vorgeschalteten eine Rückführung notwendig ist. Bei Rückführung eines Teilstromes ist unvermeidbar, daß Abwasser das Gesamtsystem verläßt, ohne die Denitrifikationsstufe durchströmt zu haben. Die Prozeßführung wird aber heute kaum angewandt, da durch die niedere Schlammbelastung, welche die Voraussetzung für die Nitrifikation ist, die Denitrifikationsgeschwindigkeit als Folge des hohen Stabilisierungsgrades des Belebtschlammes klein ist. Ergänzend hat Wuhmann darauf hingewiesen, daß:

"Experience shows that a further perfection of the Process depends mostly of the nitrification step which for the moment is the less reliable phase in the reaction chain" /16/.

In diesem Beitrag stellen wir eine verfahrenstechnische Variante vor, mit der die Nitrifikationsleistung erhöht und in Abhängigkeit davon die Denitrifikationsgeschwindigkeit gesteigert werden kann. Um die Forderung hoch belasteter Schlamm in der Denitrifikationseinheit erfüllen zu können, trennten wir die Nitrifikation apparativ von der Belebungsstufe ab. Durch Einsatz eines Festbettes zur Nitrifikation konnte diese unabhängig von Schlammalter bzw. von der Schlammbelastung ablaufen.

Die in der Abwasserreinigung seit langem eingesetzten schwachbelasteten Tropfkörper können als Nitrifikationsfestbett betrachtet werden. Füllkörpersäulen als Festbettreaktoren sind in ihrer Leistung dadurch beschränkt, daß für einen verstopfungsfreien Betrieb ohne Rückspülung sehr große Korndurchmesser (d.h. Verkleinerung der Gesamtoberfläche) notwendig sind.

Arbeiten zur Intensivierung der Nitrifikation in Festbetten, die von unten nach oben durchströmt und im Gleichstrom mit Luft oder Reinsauerstoff begast werden, gehen auf Haug und Mc Carty / 5 / zurück. Durch Wahl von Trägermaterialien geringen Durchmessers erreichten sie im Reaktor eine

hohe raumspezifische Nitrifikationsleistung. Dieser Reaktortyp wurde nur für den Einsatz im Ablauf von mechanisch biologischen Kläranlagen als letzte Reinigungsstufe vorgesehen.

Ein Hinweis zum Einbau eines Festbettes für die Durchführung der Nitrifikation im Belebungsbecken läßt sich bei Müller und Sekoulov /11/ finden. Es liegen dabei folgende Überlegungen zu Grunde:

- Die Nitrifikanten können unabhängig vom Schlammalter des Belebtschlammes Trägermaterial, z.B. Füllkörper in einem Festbett besiedeln. Damit sie aber nicht durch Heterotrophe überwuchert werden, muß deren Wachstumsgeschwindigkeit auf den Trägeroberflächen, die durch die Substratkonzentration der biochemisch abbaubaren organischen Wasserinhaltsstoffe bestimmt wird kleiner gleich sein als diejenigen der Nitrifikanten. Diese Bedingung kann mit einer hochbelasteten Belebungsseinheit erfüllt werden, die dem Nitrifikationsfestbett vorgeschaltet ist.
- Durch die Wahl eines geeigneten Trägermaterials, das die Rückspülung des Bettes ohne großen Energieaufwand ermöglicht, kann die Gefahr einer Verstopfung der von Belebtschlamm durchströmten Einheit verhindert werden.

## 2. Angewandte Methoden

### 2.1 Prozeßgestaltung

Das Schema der Versuchsanlage zur Nitrifikation-Denitrifikation ist in Bild 4 angegeben. Die Kenndaten des Nitrifikationsfestbettes und des Denitrifikationsreaktors sind in Tafel 1 aufgeführt.

Tafel 1 Kenndaten des Nitrifikationsfestbettes und des Denitrifikations-Belabtschlammbeckens

Nitrifikationsfestbett ② :

Säule aus PVC - glasklar:

Innendurchmesser Di	0,441	m
Querschnittsfläche F	0,1527	m <sup>2</sup>
Volumen ohne Berücksichtigung der Füllkörper und Einbauten	0,175	m <sup>3</sup>

Belüftung:

Max. Durchsatz (durch 6armigen Belüftungsstern)	0,21	m <sup>3</sup> /min
Durchsatz Normalbetrieb	0,02 bis 0,06	m <sup>3</sup> /min

Zur Luftverteilung Einbau eines Sulzer-Mischelementes SMV - 16 DN 450 mm Polypropylen

Durchmesser	0,441	m
Höhe	0,26	m
Spezifische Oberfläche	250	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

Füllkörper:

Liapor Blähton*, F 6		
Dichte	1,05	g/cm <sup>3</sup>
Mittl. Korndurchmesser	0,63	cm
Spezifische Oberfläche	<del>444</del> 524,31	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Schütthöhe Blähton	0,83	m
Wasservolumen Reaktor	0,090	m <sup>3</sup>
Materialoberflächen im Reaktor		
Blähton + Sulzerelement	<del>66,20</del>	m <sup>2</sup> 76,35

Denitrifikations-Belabtschlammbecken ④ :

Säule aus PVC - glasklar:

Innendurchmesser Di	0,441	m
Wasservolumen	0,162	m <sup>3</sup>
Paddelrührwerk, Drehzahl	15	min <sup>-1</sup>

\* Produkt der Firma Lias Tuningen, D-7201 Tuningen



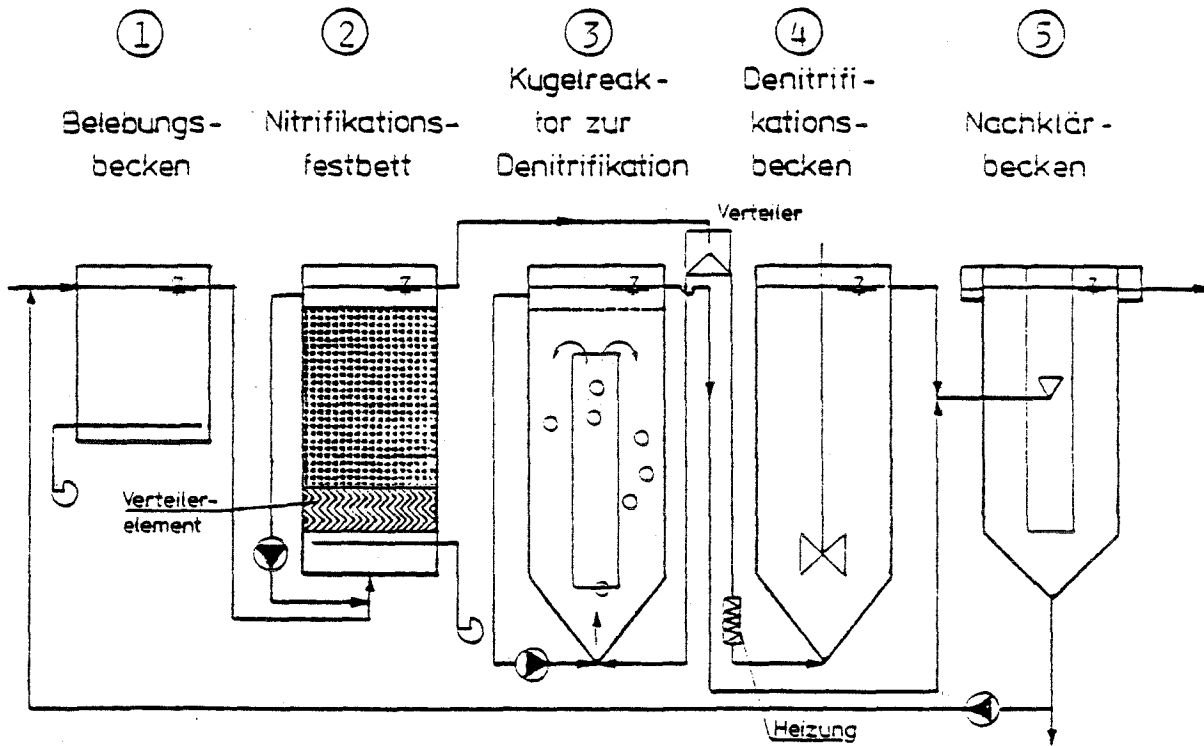


BILD 4 SCHEMA DER VERSUCHSANLAGE FÜR NITRI-  
FIKATION - DENITRIFIKATION

### Nitrifikationsfestbett ②

Besondere Sorgfalt mußte bei der Gestaltung des Nitrifikationsfestbettes auf eine homogene Luftverteilung verwendet werden, um eine ausreichende Sauerstoffversorgung für den das Bett durchströmenden Belebtschlamm und die festhaftenden Nitrifikanten zu gewährleisten.

Dieses Problem wurde zufriedenstellend gelöst durch Kombination eines 6strahligen Verteilersterns mit einem 26 cm hohen Sulzer-Mischelementes des Types SMV-16 DN 450 (Polypropylen).

Als Trägermaterial diente ein kugelförmiger Blähton mit einem mittleren Durchmesser von 6,3 mm.

### Denitrifikationsreaktor ①

Um ein Absetzen des Belabtschlammes zu vermeiden wurde ein langsam drehendes Paddelwerk eingesetzt. Bei dem im Schema (Bild 4) angegebenen Kugelreaktor zur Denitrifikation handelte es sich um eine Einheit, mit der untersucht wurde, inwieweit sich die Denitrifikationsleistung steigern läßt durch das Angebot von Trägerflächen für Denitrifikanten. Auf die mit diesem Reaktor erhaltenen Untersuchungsergebnisse möchten wir hier nicht eingehen, da sonst der Rahmen dieses Aufsatzes überschritten werden würde.

### 2.2 Verweilzeitverhalten

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse ist die Kenntnis des Verweilzeitverhaltens der Reaktoren erforderlich.

### Nitrifikationsfestbett ②

Die Untersuchungen zum Strömungsverhalten im Nitrifikationsfestbett wurden nach dem Prinzip der Stoßmarkierung durchgeführt (als Tracer diente Uranin). Die Auswertung des Ausgangssignals nach Mecklenburgh und Hartland /10/ ergab folgendes Ergebnis:

Bei einer Anströmgeschwindigkeit des Wassers von  $v = 0,785$  m/h und der Luft von  $v = 32,2$  bis  $57,8$  m/h nahm die Pecletzahl  $Pe$  Werte zwischen  $0,5$  und  $1,0$  an.  $Pe = 0$  bedeutet vollständig durchmishtes Becken und  $Pe = \infty$  Propfenströmung. Angesichts dieser niederen Peclet-Zahl wurde das Strömungsverhalten im Nitrifikationsfestbett vereinfacht betrachtet als dasjenige eines vollständig durchmischten Beckens.

### Denitrifikationsreaktor ④

Das Verweilzeitverhalten dieses Beckens wurde mit einem Zwei-Parameter-Austauschmodell / 4/ beschrieben. Der berechnete Totraumanteil mit  $0,68$  l war im Verhältnis zum gesamten Volumen so gering, daß das Becken als

vollständig durchmischt angesehen werden konnte.

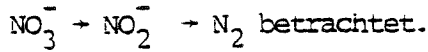
### 2.3 Gleichungen zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Aufstellung der Massenbilanzen für das Belebungsbecken, das Nitrifikationsfestbett und das Denitrifikationsbecken erfolgte gemäß den nachfolgenden Vereinbarungen.

- Es werden nur stationäre Zustände berücksichtigt.
- Die Bilanzen beziehen sich allein auf die anorganischen Stickstoffverbindungen  $N-(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ ,  $N-(\text{NO}_2^- + \text{HNO}_2)$ ,  $N-\text{NO}_3^-$ . Der organische Stickstoffanteil wurde von uns nicht bestimmt.
- Der Einbau von N durch Wachstum der Mikroorganismen bzw. die Freisetzung von N durch Lysis sowie Vorgänge der Ammonifikation werden nicht berücksichtigt.
- Alle Becken haben ein Verweilzeitverhalten, das dem eines vollständig durchmischten Beckens entspricht.
- Die Schleimschichtdicken der auf den Trägern haftenden Mikroorganismen sind so gering, daß Diffusionsvorgänge vernachlässigbar sind.
- Die Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken bzw. Nitrifikationsfestbett sei nicht limitierend für die Nitrifikation.
- Die Nitrifikation wird als Folgereaktion des Typs  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$  angesehen.
- Unter Anwendung des Michaelis-Menten Geschwindigkeitsansatzes zur Beschreibung des Reaktionsverlaufes der Nitrifikation, erhält man beim Aufstellen einer Massenbilanz für Ammonium, Nitrit und Nitrat drei Gleichungen mit vier Unbekannten. Die kinetischen Parameter für die Nitritation sind  $v_{\text{max}1}$ ,  $k_{m1}$  und für die Nitratation  $v_{\text{max}2}$ ,  $k_{m2}$ . Um das Gleichungssystem lösen zu können, muß die Reaktionsordnung zu Null festgelegt werden. Damit vereinfacht sich das Gleichungssystem und es stehen drei Gleichungen mit zwei Unbekannten zur Verfügung. Durch Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate /13/ lassen sich aus den Bestimmungsgleichungen die besten Näherungswerte für die Reaktionsge-

schwindigkeiten Oter Ordnung erhalten , siehe Gleichung 1 bis 4.

-Die Denitrifikation wird als Folgereaktion des Types



-Die Reaktionsordnung der Denitrifikation wird ebenfalls zu Null festgelegt,

da hier zur Beschreibung des Reaktionsverlaufes mit dem Michaelis-Menten Ansatz ansonsten zwei Gleichungen mit insgesamt vier Unbekannten zu lösen wären, siehe Gleichungen 5 und 6.

### Belebungsbecken ①

Da bei unseren Untersuchungen die Schlammbelastung Werte von  $B_{TS} = 0,2$  bis  $B_{TS} = 1,26$  annahm, konnte eine Nitrifikation besonders bei geringer Schlammbelastung durch den Belebtschlamm nicht ausgeschlossen werden.

Dies war der Grund dafür über eine Massenbilanz am Becken ① die auf den Feststoffgehalt des Belebtschlammes bezogenen Nitrifikationsgeschwindigkeiten zu bestimmen. Bei unseren weiteren Überlegungen gingen wir dann davon aus, daß diese jeweiligen Werte im gesamten aeroben Teil der Anlage unverändert bleiben.

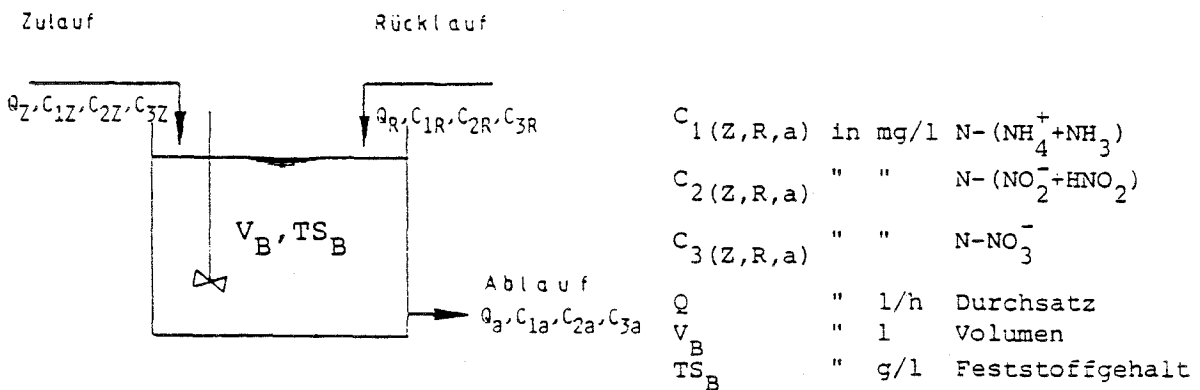


Bild 5 Skizze zur N- Massenbilanz am Belebungsbecken

$$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- : \quad v_{1TS} = - \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{V_B \cdot TS_B} \cdot \{ Q_Z \cdot (2 \cdot C_{1Z} - C_{2Z} - C_{3Z}) + Q_R \cdot (2 \cdot C_{1R} - C_{2R} - C_{3R}) - Q_a \cdot (2 \cdot C_{1a} - C_{2a} - C_{3a}) \}$$

in mg/(g h) N- ( $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ )

(1)

$$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- : \quad v_{2TS} = - \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{V_B \cdot TS_B} \cdot \{ Q_Z \cdot (C_{1Z} + C_{2Z} - 2 \cdot C_{3Z}) + Q_R \cdot (C_{1R} + C_{2R} - 2 \cdot C_{3R}) - Q_a \cdot (C_{1a} + C_{2a} - 2 \cdot C_{3a}) \}$$

in mg/(g h) N- ( $\text{NO}_2^- + \text{HNO}_2$ )

(2)

Nitrifikationsfestbett ②

Über eine Massenbilanz am Festbett lassen sich unter Berücksichtigung der Nitrifikationsgeschwindigkeiten des Belebtschlammes die auf die Siedlungsflächen der Trägermaterialien bezogenen Nitratations- und Nitritationsgeschwindigkeiten bestimmen.

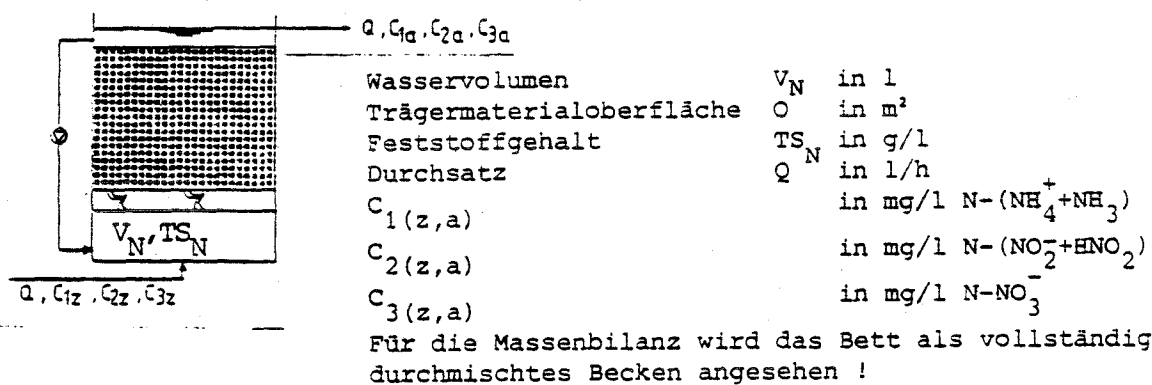


Bild 6 Skizze zur N- Massenbilanz am Nitrifikationsfestbett

$$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- : v_{10} = - \frac{1}{3} \frac{V_N}{O} \left\{ 3 \cdot v_{1\text{TS}} \cdot \text{TS}_N - \frac{Q}{V_N} \left( (C_{3z} - C_{3a}) + (C_{2z} - C_{2a}) - 2 \cdot (C_{1z} - C_{1a}) \right) \right\} \quad (3)$$

in mg/(m<sup>2</sup>h) N-(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>)

$$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- : v_{20} = - \frac{1}{3} \frac{V_N}{O} \left\{ 3 \cdot v_{2\text{TS}} \cdot \text{TS}_N - \frac{Q}{V_N} \left( 2 \cdot (C_{3z} - C_{3a}) - (C_{2z} - C_{2a}) - (C_{1z} - C_{1a}) \right) \right\} \quad (4)$$

in mg/(m<sup>2</sup>h) N-(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+HNO<sub>2</sub>)

Denitrifikationsbecken ④

Die Massenbilanzen am Reaktor s. Bild 7 ergeben folgende spezifischen Denitrations- bzw. Denitritationsgeschwindigkeiten.

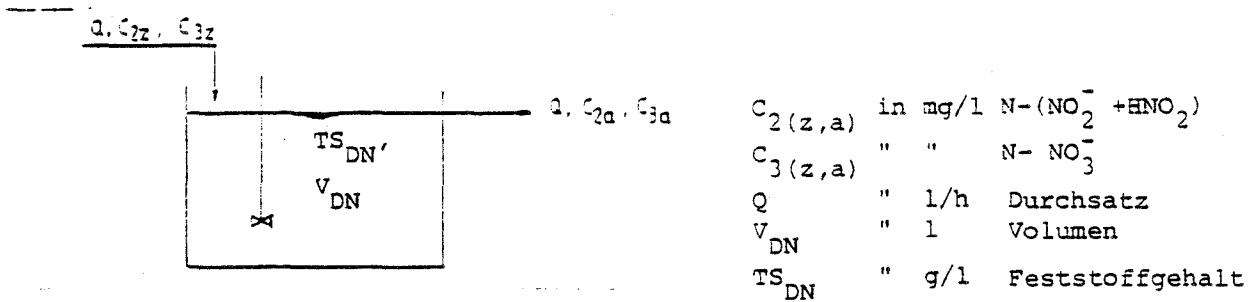


Bild 7 Skizze zur N-Massenbilanz am Denitrifikationsbecken

$$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- : v_{D3TS} = \frac{-Q}{V_{DN} \cdot TS_{DN}} (C_{3z} - C_{3a}) \quad (5)$$

$$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 : v_{D2TS} = \frac{-Q}{V_{DN} \cdot TS_{DN}} (C_{2z} - C_{2a}) + v_{D3TS} \quad (6)$$

### 3. Ergebnisse

In Bild 8 sind die auf 15 °C umgerechneten Geschwindigkeiten der Nitrifikation und Nitratation bezogen auf die Oberflächen des Füllkörpermateri- als in Abhängigkeit von der Schlammbelastung aufgetragen. Die Werte für die Schlammbelastung sind bezogen auf den aeroben Teil der Anlage, d.h. Be- lebungsbecken und Nitrifikationsfestbett.

Wie aus diesem Bild zu erkennen ist, bleiben die Nitrifikationsgeschwindig- keiten in dem von uns untersuchten Bereich unbeeinträchtigt von der Schlamm- belastung bis zu  $B_{TS} = 1,25 \text{ kg}/(\text{kg d})$ .

Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse im Hinblick auf erstens eine Ab- hängigkeit der Nitrifikationsgeschwindigkeiten von der TOC- und COD- Belastung bezogen auf den aeroben Teil der Anlage und zweitens der  $\text{BSB}_5$ -, TOC- und COD-Konzentration im Ablauf des Nitrifikationsfestbettes erbrachten in dem von uns untersuchten Bereich, s. Tafel 2, keinen Hinweis auf einen Einfluß dieser Parameter .

Tafel 2 Betriebsparameter und Analysenwerte von den Untersuchungen am Nitrifikationsfestbett (2)

	Zulauf		Ablauf		Zahl der Messungen
	Mittelwert, Standardabw.	Bereiche min., max.	Mittelwert, Standardabw.	Bereiche min., max.	
BSB <sub>5</sub> mg/l	23,6 +- 10,6	12,4 47,7	10,7 +- 5,6	3,1 23,2	19
COD mg/l (O)	55,2 +- 18,6	26,0 116,0	40,1 +- 10,4	24,0 67,0	30
TOC mg/l C	18,3 +- 4,8	11,3 27,2	15,2 +- 3,2	10,2 21,1	15
N-(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> ) mg/l	31,4 +- 13,5	7,0 64,4	13,8 +- 14,6	0 52,2	30
N-(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +HNO <sub>2</sub> ) mg/l	0,6 +- 0,8	0 2,9	1,3 +- 0,8	0 2,9	30
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	2,8 +- 3,1	0 8,5	17,5 +- 9,1	2,2 35,8	30
Temperatur °C	16,2 +- 1,8	12,6 18,8	16,4 1,8	13,6 19,1	30
pH		7,27 8,12		6,86 8,06	30
O <sub>2</sub> -Konzentr. mg/l				6,4 10,2	30
Feststoff- gehalt g/l	3,70 +- 0,71	2,46 5,55	3,69 +- 0,68	2,53 5,46	30
Schlammbe- lastung B <sub>TS</sub> kg/(kg d)			0,83 +- 0,27	0,21 1,26	19
Schlammbe- lastung B <sub>COD</sub> kg/(kg d)			0,61 +- 0,23	0,22 1,22	30
mittlere Verweilzeit h			0,72 +- 0,13	0,58 1,08	30
v <sub>1TS</sub> mg/(g h) N-(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )				-3,8 0	30
v <sub>2TS</sub> mg/(g h) N-(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +HNO <sub>2</sub> )				-1,5 0	30
v <sub>10</sub> <sup>2</sup> mg/(m <sup>2</sup> h) N-(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )				-51,8 - 9,5	30
v <sub>20</sub> <sup>2</sup> mg/(m <sup>2</sup> h) N-(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> HNO <sub>2</sub> )				-45,4 - 7,3	30

Anmerkungen : Die Bestimmungen der Analysen für BSB<sub>5</sub>, COD, TOC, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wurden an filtrierten Proben durchgeführt, Faltenfilter der Firma Machery +Nagel, MN 616 bzw. 618.  
Die Werte für die Schlammbelastungen beziehen sich auf den aeroben Teil der Anlage, d.h. Belebungsbecken und Nitrifikationsfestbett.  
Die Versuchsreihe erstreckte sich über einen Zeitraum von 226 Tage.

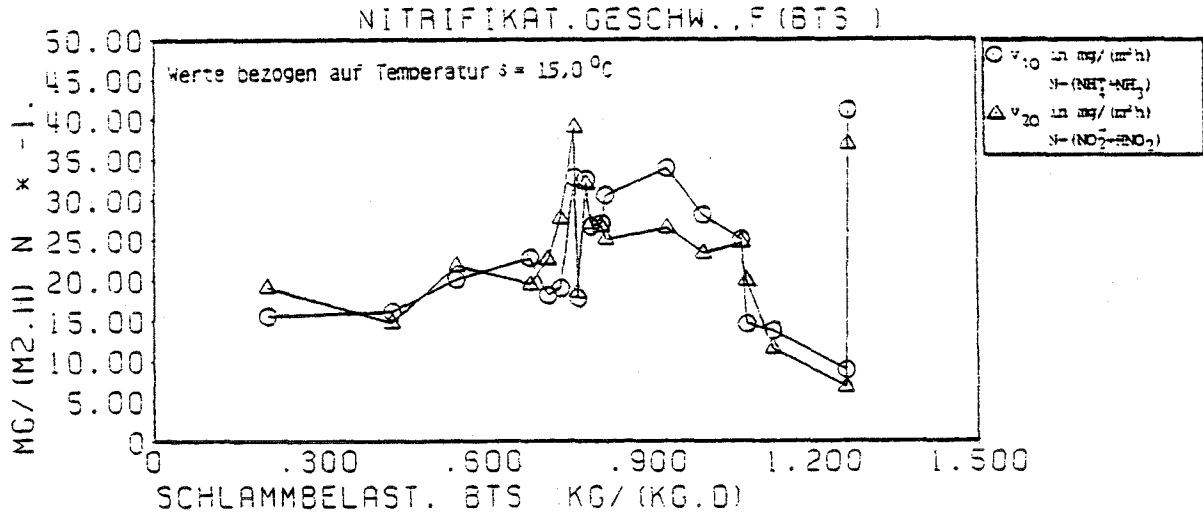


Bild. 8 BETRIEBSDATEN NI-DENI-ANLAGE, NITRIFIKATIONSFESTBETT

Die Unabhängigkeit der Nitrifikationsgeschwindigkeiten von den untersuchten Parametern wird repräsentativ für alle an Hand der COD-Konzentrationswerte dargestellt, s. Bild 9.

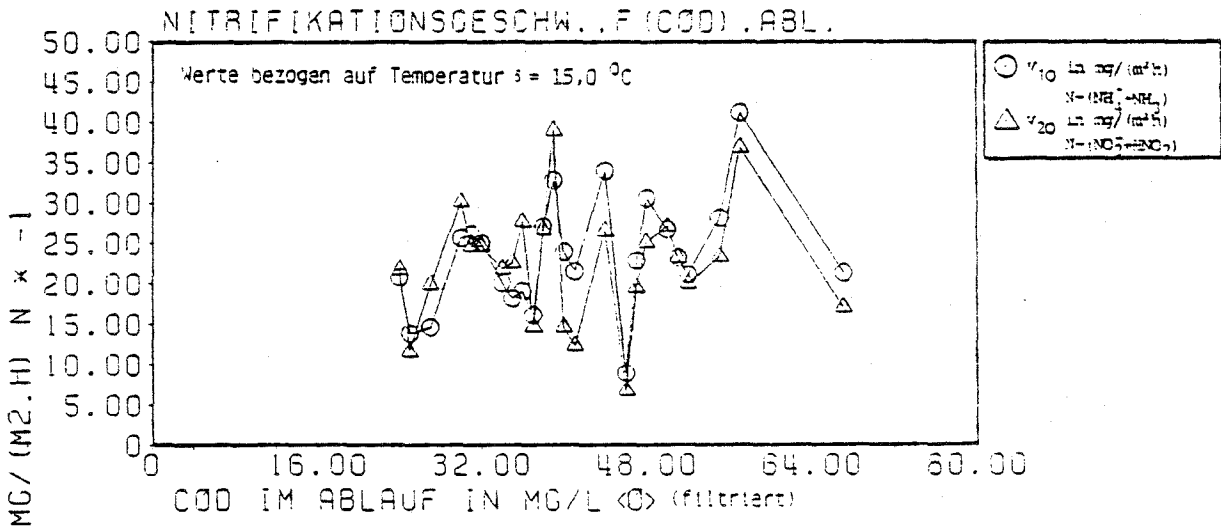


Bild. 9 BETRIEBSDATEN NI-DENI-ANLAGE, NITRIFIKATIONSFESTBETT

Unsere Untersuchungen ergaben, daß die wesentliche Einflußgröße auf die Nitrifikationsgeschwindigkeiten die Temperatur ist. Dieser Zusammenhang ist in Bild 10 dargestellt. Die Ausgleichskurven nach den angegebenen Formeln sind eingezeichnet. Zwar streuen die Nitrifikationsgeschwindigkeiten sehr



stark, doch liegen die mit Hilfe der Anpassungsrechnung ermittelten Temperaturkoeffizienten im Rahmen des aus dem Schrifttum bekannten Bereiches. Da der pH-Wert im Nitrifikationsfestbett nicht gesteuert wurde und die Spanne der pH-Werte von pH 6,8 bis 8,1 reichte, lag der Gedanke nahe, daß unter Einbeziehung sowohl der Temperatur wie auch des pH-Wertes über einen enzymkinetischen Ansatz eine bessere Anpassung an die Nitrifikationsgeschwindigkeiten erhalten werden könnte. Die zusätzliche Berücksichtigung des pH-Wertes erbrachte aber nur eine so geringfügige Verminderung der Summe der Abweichungen im Quadrat zwischen Ausgleichskurve und gegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten, daß auf einen Term für den pH-Wert bei der formelmäßigen Beschreibung der Nitrifikationsgeschwindigkeiten verzichtet wurde.

Ein wichtiges Anliegen im Rahmen dieser Untersuchungen war die Klärung der Frage, ob sich die Konzeption der vom Belebtschlamm unabhängigen Durchführung der Nitrifikation positiv auf die Denitrifikation auswirkt, oder anders ausgedrückt, lohnt es sich die Nitrifikation im Festbett durchzuführen. Die Werte der im Denitrifikationsbecken ermittelten Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeiten, die Ausgleichsgeraden und die formelmäßigen

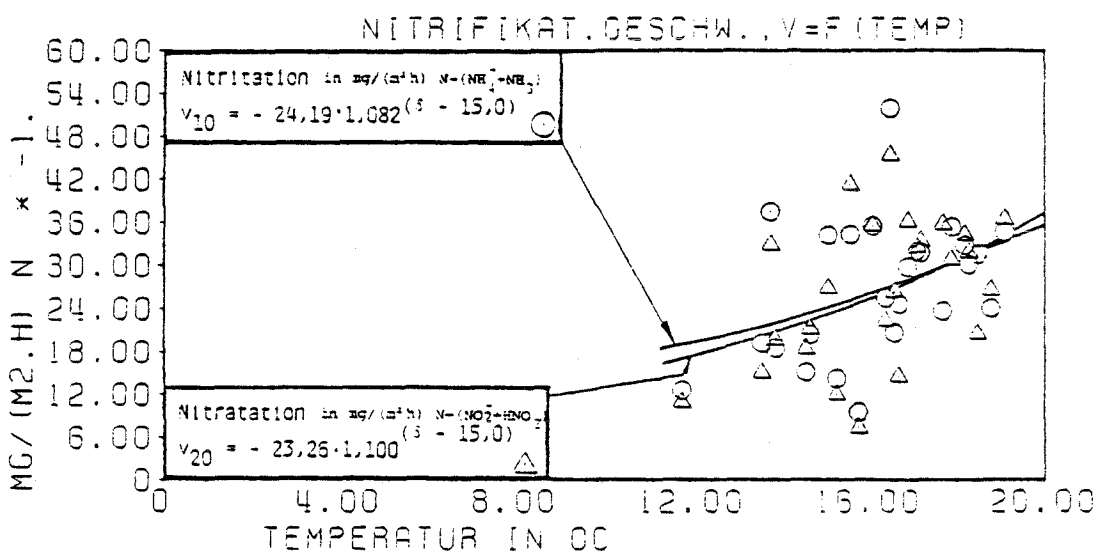


Bild. 10 BETRIEBSDATEN NI-DENI-ANLAGE NITRIFIKATIONSFESTBETT

Beziehungen für den Einfluß der Schlammbelastungen  $B_{TS}$  und  $B_{COD}$  und der Temperatur sind in den Bildern 11 und 12 zusammengestellt.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Zunahme der Denitrifikationsgeschwindigkeiten unter Berücksichtigung der oben verwendeten Temperaturbeziehung als Funktion der Schlammbelastung mit einem linearen Ansatz beschrieben werden kann. Dieser Ansatz geht auf einen Vorschlag von Johnson / 6/ zurück, der mit einer Versuchsanlage zur Nitrifikation-Denitrifikation und einer Milchpulverlösung als Abwasser feststellte, daß die Denitrifikationsgeschwindigkeit linear von der Schlammbelastung abhängt.

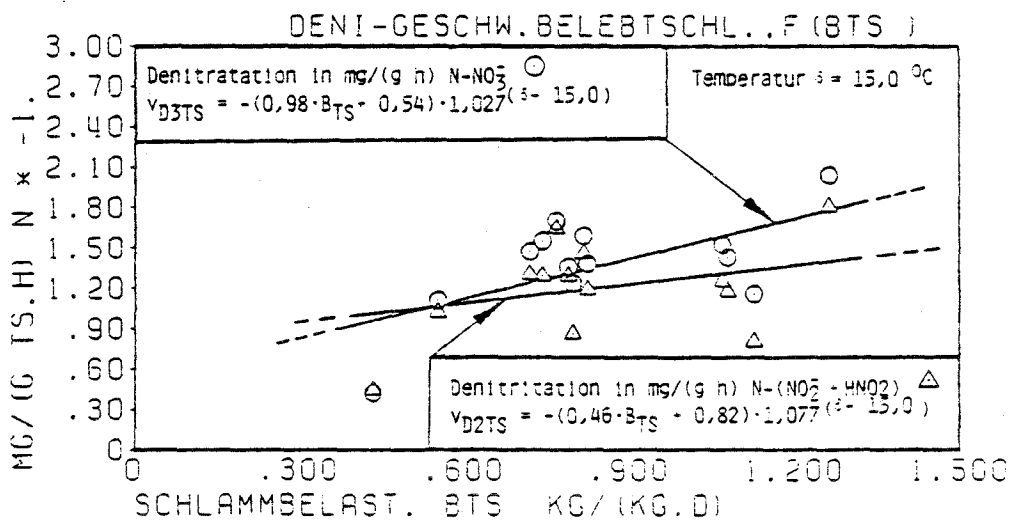


Bild. 11 BETRIEBSDATEN NI-DENI-ANLAGE, DENITRIFIKATIONSBECKEN

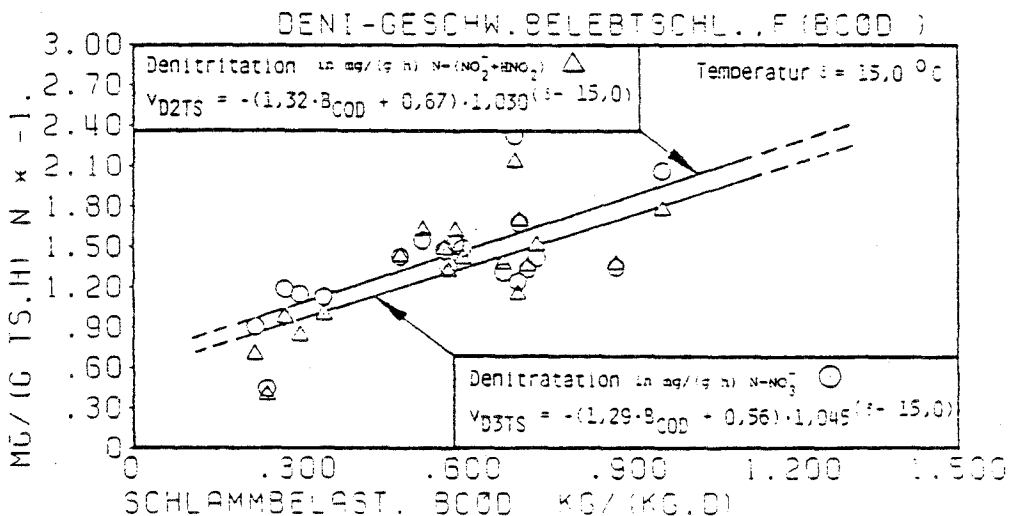


Bild. 12 BETRIEBSDATEN NI-DENI-ANLAGE, DENITRIFIKATIONSBECKEN

Die Geschwindigkeitswerte in den Bildern 11 und 12 sind auf 15 °C bezogen. Die Koeffizienten in den Formeln wurden mit einem nichtlinearen Anpassungsprogramm ermittelt. Die Schlammbelastungen  $B_{TS}$  und  $B_{COD}$  bezogen auf den Biochemischen Sauerstoffbedarf  $BSB_5 / 2/$  und den Chemischen Sauerstoffbedarf  $COD / 15/$  wurden wie üblich berechnet. Dabei werden ausschließlich die Analysenwerte im Zulauf des Belebungsbeckens ohne Berücksichtigung der Rücklaufschlammführung herangezogen und nur das Belebtschlammvolumen im aeroben Teil der Anlage in Rechnung gestellt.

In Bild 13 sind unsere Versuchsergebnisse zu den Denitrifikationsgeschwindigkeiten bei nachgeschalteter Denitrifikation eingeordnet in den Rahmen, der durch Angaben aus dem Schrifttum gegeben ist.

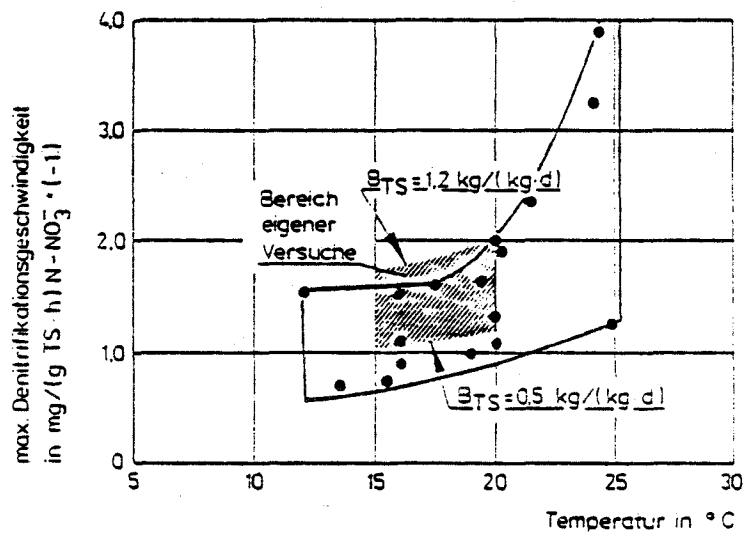


BILD 13 MAXIMALE DENITRIFIKATIONSGESCHWINDIGKEIT IN BELEBUNGSANLAGEN UNTER VERWENDUNG INTERNER WASSERSTOFFDONATOREN, AUS /12/ VERÄNDERT ZUSÄTZLICHE WERTE AUS / 1 / EINGETRAGEN.

Die Betriebsparameter und Analysenwerte von den Untersuchungen am Denitrifikationsbecken (4) sind in Tafel 3 zusammenstellt.

Tafel 3 Betriebsparameter und Analysenwerte von den Untersuchungen am Denitrifikationsbecken (4)

	Zulauf		Ablauf		Zahl der Messungen
	Mittelwert Standardabw.	Bereiche min., max.	Mittelwert Standardabw.	Bereiche min., max.	
BSB <sub>5</sub> mg/l	10,7 +- 5,6	3,1 23,2	12,2 +- 6,8	4,6 27,7	19
COD mg/l (O)	40,0 +- 10,5	24,0 67,0	38,3 +- 10,7	18,0 72,0	30
TOC mg/l C	15,2 +- 3,2	10,2 21,1	14,4 +- 2,9	11,0 19,8	15
N-(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> ) mg/l	13,8 +- 14,6	0 52,2	12,0 +- 12,1	0 41,1	30
N-(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +HNO <sub>2</sub> ) mg/l	1,2 +- 0,8	0 2,9	1,3 +- 1,2	0 4,1	30
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	17,6 +- 9,1	2,2 35,8	6,1 +- 6,8	0 20,1	30
Temperatur °C			16,7 +- 1,7	14,1 19,3	30
pH		6,86 8,06		7,00 8,28	30
O <sub>2</sub> -Konzentr. mg/l				0 0,2	30
Feststoff- gehalt g/l	3,69 +- 0,68	2,53 5,46	3,73 +- 0,84	2,10 5,79	30
mittlere Verweilzeit h			2,34 +- 0,43	1,87 3,50	30
VD3TS mg/(g h) N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				-0,236 -2,645	30
VD2TS mg/(g h) N-(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +HNO <sub>2</sub> )				-0,278 -2,391	30

Anmerkungen : Die Bestimmungen der Analysen für BSB<sub>5</sub>, COD, TOC, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wurden an filtrierten Proben durchgeführt, Faltenfilter der Firma Machery +Nagel, MN 616 bzw. MN 618.  
Die Versuchsreihe erstreckte sich über einen Zeitraum von 226 Tage.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Es könnte gezeigt werden, daß die Denitrifikationsgeschwindigkeiten des Belebtschlammes sich linear mit zunehmender BSB-Schlammbelastung bzw. COD-Schlammbelastung bezogen auf den aeroben Teil der Anlage erhöhen lassen.

Die Steigerung der Denitrifikationsgeschwindigkeiten durch hohe Schlammbelastungen ist aber nur dann möglich, wenn die Nitrifikation vom Belebungsverfahren abgekoppelt und in eine eigenständige Einheit verlagert wird.

Die Nitrifikation wird damit unabhängig vom Schlammalter des Belebtschlammes.

Bei den von uns bis jetzt durchgeführten Untersuchungen wurde in dem von Belebtschlamm durchströmten Festbett keine Verminderung der Nitrifikationsaktivität bedingt durch ein zu hohes Substratangebot für heterotrophe Mikroorganismen und eine damit verbundene Verdrängung der Nitrifikanten festgestellt, obwohl die Schlammbelastung im aeroben Teil der Anlage Werte bis  $B_{TS} = 1,25 \text{ kg}/(\text{kg d})$  erreichte und die Bestimmung des filtrierte COD im Ablauf Werte bis zu  $67 \text{ mg/l}$  ( $\langle 0 \rangle$ ) ergab.

Mit der von uns vorgeschlagenen Prozeßführung kann die nachgeschaltete Denitrifikationseinheit mit Erfolg eingesetzt werden, da hohe Denitrifikationsgeschwindigkeiten zu erreichen sind.

Abschließend ist zu bemerken, daß die vom Schlammalter unabhängige Nitrifikation durch das Einbringen von Füllkörperelementen im Belebungsbecken inzwischen großtechnisch erprobt wurde mit einer Anordnung, die schematisch in Bild 14 wiedergegeben ist / 7/.

Derzeit kann noch kein Urteil gefällt werden darüber, welche der beiden Prozeßführungen zur Schlammalter unabhängigen Nitrifikation - Einbringen von Füllkörperelementen in das Belebungsbecken oder nachgeschaltetes Nitrifikationsfestbett - im praktischen Betrieb günstiger sein wird.

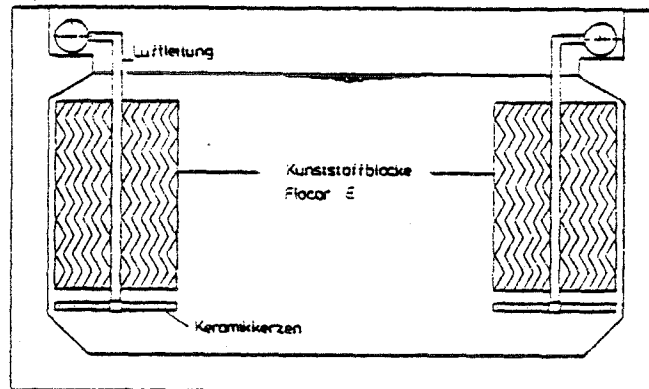


Bild 14 Anordnung der Kunststofffüllkörper im Belebungsbecken / 7 /

#### Verzeichnis des Schrifttums

- /1/ Barnard, J.L. : Biological Denitrification. J.Wat.Pollut.Control, 705-720 (1973)
- /2/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung. Vollständig bis zur 9. Lieferung 1981. Weinheim : Verl. Chemie, 1960
- /3/ Downing, A.L., A.P. Hopwood : Some observations on the Kinetics of Nitrifying Activated - Sludge Plants. Schweiz.Z.Hydrol., 26, 271-288 (1964)
- /4/ Gestrich, W., E. Otto : Stagnierende Zonen und Kurzfluß in Rührereinheiten Teil I: Zusammenstellung und Analyse geeigneter Systemmodelle. Chem.-Ing.-Techn., 43, 1241-1248 (1971)
- /5/ Haug, R.T., P.L. McCarty : Nitrification with submerged Filters. J.Wat.Pollut.Control Fed., 44, 2086-2102 (1972)
- /6/ Johnson, W.K. : Process Kinetics for Denitrification. J.San.Eng.Div., 623-634 (1972)
- /7/ Lang, H. : Nitrifikation in biologischen Klärstufen mit Hilfe des "BIO - 2-Schlamm-Verfahrens". Wasserwirtschaft, 71, 166-169 (1981)
- /8/ Ludzack, F.J., M.B. Etinger : Controlling Operation to minimize Activated Sludge Effluent Nitrogen. J.Wat.Pollut.Control Fed., 34, 920-931 (1962)
- /9/ Matsché, N., E. Ruidler : Nitrifikation und Denitrifikation in einstufigen Belebungsanlagen - Einflußfaktoren und Verfahrensmöglichkeiten. In: Grundlagen der Abwasserreinigung, Hg. Prof. Dr. F. Moser, Bd. 1, München : R. Oldenbourg Verl., 1981

- /10/ Mecklenburgh, J.C., S. Hartland : The Theory of Backmixing. London : John Wiley & Sons, 1975
- /11/ Miller, W.R., I. Sekoulov : Verfahren zur Nitrifikation, Entmanganung und Enteisung in Festbetten und biologischen Festbettreaktoren. Offenlegungsschrift 25 30 722, Deutsches Patentamt München, München 1975
- /12/ Process Design Manual for Nitrogen Control. Technology Transfer, U.S. Environmental Protection Agency, 1975
- /13/ Topping, J. : Fehlerrechnung. Weinheim : Verl. Chemie, 1975
- /14/ Vollenweider, A. : Les Bases Scientifiques de l'Eutrophisation des Lacs et des Eaux courantes sous l'Aspect particulier du Phosphore et de l'Azote comme Facteurs d'Eutrophisation. Paris : Organisation de Cooperation et de Developpement Economique, Rapport Technique DAS/CSI./ 68.27, 1971
- /15/ Wagner, R. : Bestimmung der chemischen Oxidierbarkeit nach der Dichromatmethode (COD) mit Hilfe des kontinuierlichen Digestors. Europäisches Technicon Symposium : "Automation in der analytischen Chemie", 2.11. bis 4.11. 1966, Paris
- /16/ Wuhmann, K. : Microbial Aspects of Water Pollution Control. Adv. Appl. Microbiol., 6, 119-151 (1964)
- /17/ Wuhmann, K. : Nitrogen Removal in Sewage Treatment Processes. Verh. Internat. Verein. Limnol., 15, 580-596 (1964)
- /18/ Wuhmann, K. : Stickstoff- und Phosphorelimination, Ergebnisse von Versuchen im Technischen Maßstab. Schweiz. Z. Hydrol., 26, 520-558 (1964)

Die hier vorgestellte Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 82 durchgeführt, der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, gefördert wird.

**SFB 82**

ANHANG II

/5/

I. Sekoulov, W.-R. Müller, G. Both

Zur biologischen Phosphorelimination mit dem Bardenphoverfahren

in:

Wasser und Boden, 198-202 (1984)



## Zur biologischen Phosphorelimination mit dem Bardenphoverfahren

I. SEKOULOV · HAMBURG-HARBURG  
W.-R. MÜLLER · STUTTGART  
G. BOTH · HAMBURG-HARBURG

Biological phosphate elimination with the Bardenpho-Method

DK 628.315+ .356

[H3]

Abwasserbehandlung – Biologische Phosphatelimination

Sewage treatment – Biological phosphate removal

Epuration des eaux usées – Élimination biologique des phosphates

### 1 Einleitung

Die ersten Forderungen nach einer Phosphorelimination aus Kläranlagenabläufen, um die fortschreitende Eutrophierung der Gewässer zu unterbinden, wurden Anfang der 60er Jahre gestellt. Die chemische Phosphorfällung galt als bekannt und wurde darauf in den Kläranlagen, die solche Forderungen erfüllen mußten, eingeführt. Um die fehlenden Kenntnisse und Erfahrungen bei der chemischen Phosphorfällung auf Kläranlagen ergänzen zu können, begann weltweit eine intensive Forschung. Gleichzeitig untersuchte eine sehr kleine Gruppe von Forschern die Möglichkeit, die Phosphate auf biologischem Wege aus dem Abwasser herauszubekommen. Anlaß für die Suche nach biologischen P-Eliminationsmethoden war zunächst die seit längerem in manchen Kläranlagen mit Belebungsverfahren beobachtete erhöhte Phosphorelimination [1], [2]. Dafür gab es keine einleuchtende Erklärung. Zum ersten Mal gelang es Levin, die bis dahin spärliche Erfahrung auszuwerten und auf rein empirischem Weg das Belebungsverfahren zusätzlich mit einer eindeutig biologischen Phosphoreliminationsstufe zu ergänzen. Das Verfahren bzw. die Stufe der biologischen Abwasserreinigung wurde unter dem Namen „Phostrip“ 1966 in den USA zum Patent angemeldet [3].

Die fehlende wissenschaftliche Erklärung für den biologischen Vorgang bei der „erhöhten“ Phosphorelimination führte im akademischen Bereich zu heftigen Diskussionen über Hypothesen und Theorien. Für eine breite Anwendung des Verfahrens fehlte die notwendige Sicherheit in der Prozeßführung und die Erfahrung. Ein weiterer Grund für das Ausbleiben der praktischen Anwendung und Erprobung des Verfahrens ist darin zu sehen, daß man mit der schon eingeführten chemischen Phosphorelimination auf Kläranlagen gute Ergebnisse erzielte. Überall dort, wo eine Begrenzung der Phosphorkonzentration im Kläranlagenablauf gefordert wurde, wurden chemische Eliminationsverfahren angewendet und brachten auch den erwünschten Erfolg.

Die Energiekrise von 1973 bewirkte eine strenge Überprüfung der Abwasserreinigungspraxis auf deren Wirtschaftlichkeit. Es folgten Forderungen nach Sparmaßnahmen beim Energieeinsatz sowie beim Chemikalienverbrauch. Das stellte die volle Ausnutzung der natürlichen Reinigungsprozesse, die biologische Behandlung von Abwässern, von neuem in den Vordergrund. Die „erhöhte“ biologische Phosphorelimination begann technisch-wirtschaftlich interessant zu werden.

In der Mitte der 70er Jahre wurde auf diesem Gebiet sowohl bei der technischen Anwendung als auch im wissenschaftlichen Bereich rege geforscht. Eine Reihe von neuen, leichten Abwandlungen des ersten Verfahrens von Levin wurden bekannt [4, 5, 6, 7]. Die bislang vorgestellten Systeme zur biologischen Phosphorelimination lassen sich ohne scharfe Abgrenzung in drei Hauptverfahren zu unterteilen: Phostrip, Bardenpho und A/O.

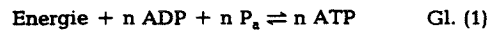
Obwohl nach diesem Verfahren technische Anlagen schon erstellt sind, werden die Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet bei weitem nicht als abgeschlossen angesehen.

### 2 Grundlagen

Ortho-Phosphate werden bei den mikrobiellen Wachstumsprozessen für zwei vollkommen verschiedene Aufgaben, nämlich als Baustein der Zelle und als Energieregulator benötigt.

Ein unwesentlicher Teil an Phosphor wird in die Zellmasse ( $C_{106} H_{180} O_{45} N_{16} P_1$ ) eingebaut. Von der gesamten organischen Trockenmasse macht er normalerweise weniger als 1,15 Gew.-% aus. Bei der Bestimmung des Gesamtfeststoffgehaltes des Belebtschlammes liegt er nahe bei 2,2 Gew.-%.

In bestimmten Fällen wurden bis zu 7 Gew.-% Gesamtphosphor in der Trockensubstanz des Belebtschlammes gefunden. Alles über 2,2 Gew.-% P wurde als „erhöhter“ Phosphorgehalt bezeichnet. Die Mechanismen, die zu dieser Ansammlung des Phosphors in der Biomasse führen, konnten mit der besonderen Rolle, die die Phosphate bei der Stoffwechselfeldynamik einnehmen, erklärt werden. Um das zu verdeutlichen, wird auf die dabei ablaufenden Vorgänge näher eingegangen. Mit der folgenden Gleichung (1) wird der Reaktionsverlauf der Energietransformation sehr vereinfacht dargestellt.

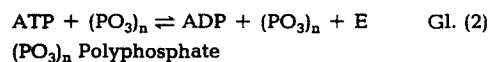


Es ist jedoch ersichtlich, daß die durch eine umkehrbare Enzym-Reaktion entstandene Energie in der Zelle mit Hilfe von Phosphaten und ADP gebunden wird. Das gebildete ATP dient nur als Energiespeicher. Bei energieverbrauchenden Reaktionen hydrolysiert es in die Ausgangsprodukte (ADP + P) und gibt so die gespeicherte Energie (rd. 7 kcal/Mol ATP) wieder frei.

Die Atmungsaktivität der Mikroorganismen steht in einem äußerst fein abgewogenen Gleichgewicht mit dem Konzentrationsverhältnis ADP zu ATP. Bei Entstehen zu hoher ADP-Mengen wird die Atmung beschleunigt und ATP synthetisiert. Die Zelle ist dauernd bestrebt, ein bestimmtes ATP/ADP-Verhältnis einzuhalten.

Die erhöhte ATP-Bildung wird von verschiedenartigsten Faktoren beeinflusst. Die wichtigsten davon können wie folgt aufgezählt werden: Substrate (Phenole, Azetate, Zucker) Streßfaktoren (Milieuwechsel von anaerob-aerob), Temperaturerhöhung, Änderung der Sauerstoffkonzentration, Änderung der Belastung (BSB-Konzentration), Gifte u. ä.

Weiterhin können von energiereichen Phosphatgruppen unter bestimmten Umständen Polyphosphate gebildet und in den Zellen als Volutin gespeichert werden



Das führt zu einer Phosphatkonzentration in der Biomasse, die bis zum 20fachen des für den Zellaufbau und das normale Wachstum üblichen Wertes liegen kann. Damit ist auch die „erhöhte“ Phosphatelimination zu erklären.

Sehr wahrscheinlich besitzen nur wenige Mikroorganismenarten aus der Heteropopulation des Belebtschlammes diese Fähigkeit. Eine davon, die der Gattung *Acinetobacter* (obligate Aerobier) angehört, ist bereits aus Phostrip-Belebtschlamm-anlagen isoliert worden [9]. Demzufolge ist in einer Belebtschlamm-anlage mit „erhöhter“ Phosphorelimination zuerst eine Selektion bzw. Aufstockung von solchen Mikroorganismen notwendig.

Um dies zu erreichen, muß – wie Erfahrungen bestätigen – der Belebtschlamm zyklisch wechselnden, aeroben-anaeroben Milieubedingungen (ohne Nitrat, Nitrit, und gelöstem Sauerstoff) ausgesetzt werden.

Unter anaeroben Bedingungen können mit der in der vorausgehenden aeroben Periode gespeicherten Energie (ATP) auch teilaerobe Stoffwechselprozesse ablaufen. Als Folge treten Phosphate in Rücklösung (Gl. 2) auf. Die hier praktizierte erhöhte BSB-Belastung (insbesondere mit gelöstem, sofort verfügbarem BSB) des Belebtschlammes bei fehlendem Elektronenakzeptor, z. B. Sauerstoff, Nitrit oder Nitrat, dient hauptsächlich dazu, die Energiereserve der Zelle auf diese Weise möglichst vollständig zu verbrauchen. Wenn auch nicht nach-

gewiesen, kann davon ausgegangen werden, daß in der darauf folgenden aeroben Periode aus dem aufgestauten ADP die entsprechende Menge an ATP neu gebildet wird. Es findet dabei die beobachtete „erhöhte“ Phosphatelimination aus dem Abwasser statt. Folglich ist nur nach einer erhöhten Phosphatrücklösung ( $ATP \rightarrow ADP + P$ ) unter anaeroben Bedingungen, eine erhöhte Phosphatelimination ( $P + ADP \rightarrow ATP$ ) unter aeroben Bedingungen zu erwarten.

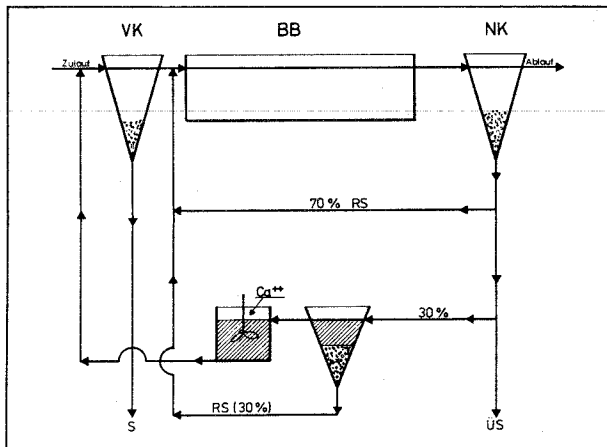
Diese Vorgänge sind typisch für die „erhöhte“ biologische Phosphatelimination und darauf beruhen alle bislang hier bekannten Verfahren.

### 3 Phostrip-Verfahren

Wie schon erwähnt, beruhen alle bislang bekannten Verfahren zur biologischen Phosphorelimination auf dem gleichen Prinzip: Streß des Belebtschlammes durch Wechsel von anaeroben und aeroben Phasen. Nach der Art der endgültigen Entnahme des Phosphors aus dem System sind dagegen zwei wichtige Unterschiede vorhanden. Beim Phostrip-Verfahren (Bild 1) werden aus dem Nachklärbecken einer Belebtschlammanlage etwa 30% des Rücklaufschlammes über einen „Stripper“ geführt. Unter den dort herrschenden anaeroben Bedingungen (8 bis 20 Stunden Verweilzeit) kommt es zur Phosphorrücklösung.

Das Überstandswasser wird in einen weiteren Reaktions-

Bild 1 Fließschema des Phostrip-Belebtschlammverfahrens



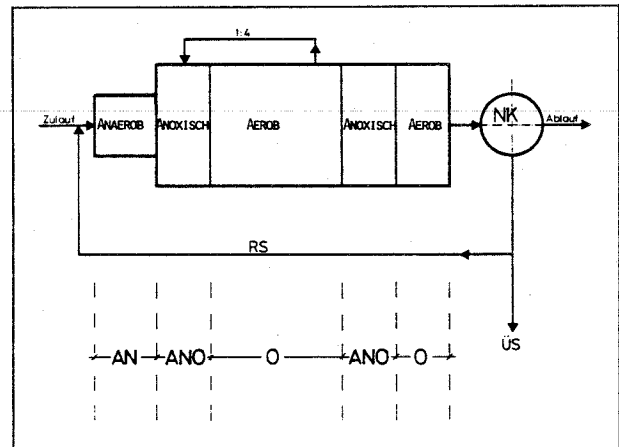
behälter geleitet und der gelöste Phosphor chemisch z. B. durch Zudosierung von Kalk, Aluminium- oder Eisensalzen gefällt. Der phosphorarme Belebtschlamm wird in das Belebungsbecken zurückgeführt. Das ausgefällte Phosphat wird mit dem chemischen Schlamm aus dem System entfernt. Demzufolge dient die biologische Phosphorelimination in diesem Fall nur zum Aufkonzentrieren des Phosphors im Überstandswasser, um den Phosphor dort mit wenig Chemikalien in schwerlösliche Form zu überführen.

### 4 Bardenpho-Verfahren

Bei einigen Verfahren, zu denen auch das Bardenpho-System gehört, wird der Phosphor mit dem Überschussschlamm aus der Anlage entfernt. Eine chemische Fällung ist hier nicht vorgesehen. Der Phosphor ist nur enzymatisch gebunden und der Überschussschlamm braucht eine zusätzliche Behandlung wie z. B. Beimischen von Kalk, um eine Phosphorrücklösung zu verhindern.

Im Bild 2 ist ein Fließschema des Bardenphoverfahrens aufgezeichnet. Es wird bei diesem Verfahren versucht, mit einem Einschlamm-System gleichzeitig BSB-Abbau, Nitrifikation, Denitrifikation und biologische Phosphorelimination zu erzielen. Das Abwasserbelebtschlammgemisch muß dabei fünf Stufen mit unterschiedlichen Zustandsbedingungen durchfließen. Die am meisten angetroffene Reihenfolge ist dabei:

Bild 2 Fließschema des Bardenphoprozesses



anaerob – anoxisch – aerob – anoxisch – aerob. Dieses Verfahren wird oft als vielversprechend vorgestellt, wenn hohe Anforderungen an die Ablaufqualität erreicht werden sollen. In diesem Sinne wurde es auch von uns auf seine theoretische und praktische Leistung untersucht.

### 5 Theoretische Überlegungen zum Bardenpho-Verfahren

Die endgültige Entfernung des Phosphors aus der Kläranlage erfolgt mit dem Überschussschlamm. Systembedingt ist folglich eine Grenze der zu erreichenden Phosphorelimination gegeben.

Als Einschlamm-System für gleichzeitigen BSB-Abbau, Nitrifikation und Denitrifikation ist das für volle Nitrifikation notwendige Schlammalter der begrenzende Faktor.

Das Schlammalter in einem Belebtschlammssystem wird von der Überschussschlammabnahme bestimmt und kann wie folgt berechnet werden:

$$t_{TS} = \frac{V_B \cdot TS_R}{Q_{\text{ÜS}} \cdot TS_{RS} + Q \cdot TS_N} \quad (\text{d}) \quad \text{Gl. (3)}$$

Der Überschussschlamm, der täglich aus dem System entnommen werden darf, ist somit:

$$T = \frac{V_B \cdot TS_R}{t_{TS}} \quad (\text{kg/d}) \quad \text{Gl. (4)}$$

Mit dieser Überschussschlammmenge wird eine entsprechende Phosphormenge entnommen, die sich aus folgender Beziehung errechnen läßt:

$$P_{\text{Ü}} = T \cdot Y_P \quad (\text{g/d}) \quad \text{Gl. (5)}$$

Über eine einfache Massenbilanz kann die maximal mögliche Phosphorelimination ermittelt werden, denn es gilt:

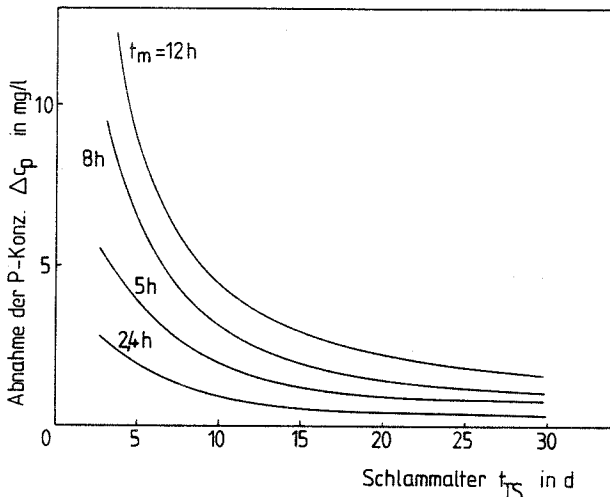
$$Q \cdot \Delta c_P = \frac{V_B \cdot TS_R}{t_{TS}} \cdot Y_P \quad \text{Gl. (6)}$$

oder

$$\Delta c_P = \frac{t_m \cdot TS_R}{t_{TS}} \cdot Y_P \quad (\text{g/m}^3) \quad \text{Gl. (7)}$$

$V_B$ (m <sup>3</sup> )	Belebungsbeckenvolumen
$t_{TS}$ (d)	Schlammalter
$TS_{RS}$ (kg/m <sup>3</sup> )	Feststoffgehalt im Überschussschlamm
$TS_R$ (kg/m <sup>3</sup> )	Feststoffgehalt im Belebungsbecken
$TS_N$ (kg/m <sup>3</sup> )	Feststoffgehalt im Ablauf
$Q$ (m <sup>3</sup> /d)	Volumenstrom Zulauf
$Q_{\text{ÜS}}$ (m <sup>3</sup> /d)	Überschussschlammabzug
$t_m$ (d)	mittlere Aufenthaltszeit in der gesamten Anlage (ohne Berücksichtigung des Absetzbeckens)
$Y_P$ (gP/kg TS)	Phosphorgehalt des Belebtschlammes
$T$ (kg/d)	Überschussschlammmenge
$P_{\text{Ü}}$ (gP/d)	täglich mit Überschussschlamm entnommene Menge Phosphor
$\Delta c_P$ (g/m <sup>3</sup> P)	Phosphorelimination

**Bild 3** Theoretische Bestimmung der Grenzen der biologischen Phosphorelimination beim Bardenphoverfahren



Mit aus der Praxis bekannten Daten wie z.B. Trockensubstanz im Belebungsbecken  $TS_R = 3 \text{ g/l}$ , Phosphorgehalt des Belebtschlammes  $30 \text{ mgP/gTS}$ , ist die entsprechende Phosphorelimination in Abhängigkeit vom Schlammalter ( $t_{TS}$ ) und der Verweilzeit im Belebungsbecken ( $t_m$ ) berechnet und graphisch im Bild 3 aufgetragen worden.

### 6 Versuchsanlage und Versuchsergebnisse

Für die Durchführung von praxisnahen Versuchen wurde auf der Kläranlage Ratzeburg eine Pilotanlage nach dem Bardenphoverfahren entworfen und aufgestellt.

Das Fließschema der Pilotanlage ist in Bild 4 angegeben. Durch den Einsatz eines Atmungsaktivitätsmeß- und -steuergerätes (AAM – Fa. Bühler), das in ein aerobes Belebungsbecken eingesetzt wurde, konnten die Verweilzeit in der ersten, anaeroben Stufe und die Belastung des aeroben Belebungsbeckens konstant gehalten werden. Damit konnte die bei diesem Verfahren schwierige Prozeßführung, die für das Erreichen einer hohen Ablaufqualität notwendig ist, mit Erfolg gelöst werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Verweilzeit, Belastung und Rezirkulationsraten verändert. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tafel 1 zusammengefaßt. Sie lassen für die Praxis wichtige Aussagen zu.

### 7 Schlußfolgerungen

- Eine „erhöhte“ biologische Phosphorelimination ist bislang nur mit dem Belebtschlammverfahren möglich.
- Die biologische Phosphorelimination setzt voraus, daß der Belebtschlamm einem rhythmischen Wechsel aerober und anaerober Zustandsbedingungen ausgesetzt wird. Das kann nicht einer Selbstregulierung überlassen werden. Eine möglichst gleichmäßige Belastung des Systems ist für eine optimale Abstimmung der anaeroben und aeroben Phase des Belebtschlammes notwendig. Demzufolge ist auf eine automatische Prozeßsteuerung, z. B. über die Atmungsaktivität des Belebtschlammes, nicht zu verzichten.
- Das Heranziehen von weiteren Steuerungsparametern, wie z. B. Nitratkonzentration, pH, Kaliumionen u. ä., für eine Optimierung des Verfahrens ist denkbar. In diesem Bereich wird weiter gearbeitet.
- Die biologische Phosphorelimination verläuft unabhängig von den Nitrifikations – Denitrifikationsprozessen.
- Die biologische Phosphorelimination ist bis zu einer unteren Temperaturgrenze von 6 °C möglich.
- Die Anwesenheit von Nitrit und Nitrat in der anaeroben Stufe stört die Phosphorrücklösung in dieser Phase und damit auch die „erhöhte“ Phosphoraufnahme in der nachfolgenden aeroben Stufe.
- Beim Bardenphoverfahren wird die Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphorelimination mit einem Einschlamm-System durchgeführt. Der Phosphor wird mit dem Überschussschlamm aus der Kläranlage entfernt. Eine besondere Schlammsorgung, mit der eine Phosphorrücklösung vermieden werden kann, ist notwendig. Das Verfahren ist anwendbar für Abwässer mit [10]:

$$CSB_9 : P = 6 + 20 : 1$$

- Es wurden folgende Nitrifikationsraten erreicht:
 
$$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- : v_1 = 4,1 \text{ mg/(gTS} \cdot \text{h)} \text{ N-NH}_4^+$$

$$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- : v_2 = 3,9 \text{ mg/(gTS} \cdot \text{h)} \text{ N-NO}_2^-$$
- Die Phosphorkonzentration, die auf biologischem Wege eliminiert werden kann, war im vorliegenden Fall systembedingt begrenzt auf max. 6–7 mgP/l. In den Versuchen wurden max. Werte von
 
$$4,2 \text{ mg P/l eliminiert und}$$

$$39 \text{ mg P/g TS im Belebtschlamm}$$
 erreicht.
- Die besten Ergebnisse wurden mit einer Gesamtverweilzeit von 14 Stunden erzielt:

## Zusammenfassung der Ergebnisse einer Versuchsanlage nach dem Bardenphoverfahren

Versuchsperiode	Prozeßdaten						
	anaerobe Stufe $t_{m1}$ in h	P-Elimin. $\Delta C_p$ (mg/l)	Gesamt-aufenthaltsz. $t_m$ in h	interne Rezir. % $Q_{3,2}/(Q_1 + Q_2)$	Schlammrückf. RV % $Q_4/(Q_1 + Q_2)$	Nitrifikationsgrad in %	Denitrifikationsgrad in %
	1	2	3	4	5	7	8
1	0,16	1,3	4,61	54	350	19	-
2	0,16-0,32	0,9	4,7- 9,5	50-100	110-170	51	10,5
3	0,59-1,76	1,63	4,9-14,3	110-380	120-340	77	30
4	1,5	4,24	14	380	100	98	69

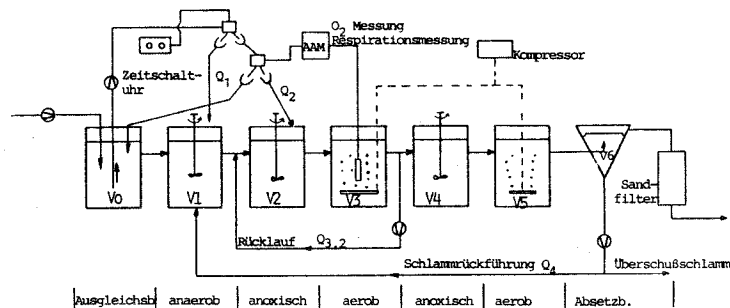


Bild 4 Fließschema der Versuchsanlage zur biologischen Phosphorelimination nach dem Bardenphoverfahren

98 % Nitrifikation  
69 % Denitrifikation  
4,2 mg P/l eliminiert  
39 mg CSB/l im Ablauf  
4,3 + 5,5 g TS/l im System  
8,3 gTS/l im Rücklauf.

- Der Schlammindex (SVI) wurde von der anaeroben Stufe günstig beeinflusst. Es wurden Werte zwischen 84 und 188 ml/g gemessen.
- Eine schnelle Räumung des abgesetzten Belebtschlammes aus der Nachklärung ist erwünscht. Vorteilhaft für die Prozeßführung ist es, möglichst eingedickte Schlämme in die anaerobe Stufe zurückzuführen.
- Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß es sich bei der biologischen Phosphorelimination nur um eine Aufkonzentrierung des Phosphats in der Zelle auf enzymatischem Wege handelt. Unter anaeroben Bedingungen tritt alles wieder in Lösung zurück.

### Schrifttum

- [1] Greenburg, A. E., Klein, G. and Kaufman, W. J., „Effect of Phosphorus Removal on the Activated Sludge Process,“ *Sewage and Industrial Wastes*, 27, 277, 1955.
- [2] Srinath, E. G., et al., „Rapid Removal of Phosphorus from Sewage by Activated Sludge“, *Experientia* (Switzerland), 15, 339, 1959.
- [3] Levin, G. V., Tarney, A. G. and Topol, G. J.: US. Patent 4. 141. 822 Phosphate Stripping of Sewage, Feb. 27. (1979).
- [4] Shapiro, J.: Induced Rapid Release and Uptake of Phosphate by Microorganisms; *Science*, 155, 1269-1271, (1967).
- [5] Barnard, J. L.: Cut P and N Without Chemicals. *Water and Wastes Engineering* 11, 7.33. (1974).
- [6] Matsch, L. C. and Drnevich, R. F.: US Patent 4.042.493, 1977.

- [7] A/O - Process; Air Products and Chemicals, Inc. (1978).
- [8] Sekoulov, I.: Einsatzmöglichkeiten der biologischen Phosphorelimination in Mitteleuropa. *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser* Nr. 59. S. 629-646. 1983.
- [9] Matsch, L. C., Drnevich, R. F.: Phostrip - A biological-chemical system for removing Phosphorus. *Advances in Water and Wastewater Treatment Ann Arbor Science* (1978).
- [10] Barnard, J. L.: Design Consideration Regarding Phosphate Removal in Activated Sludge Plants. *Wat. Sci. Techn.* Vol. 15, pp. 319-328, 1983.

### Zusammenfassung

Anfang der sechziger Jahre wurde in den USA ein Verfahren zur biologischen Phosphorelimination entwickelt. Unsicherheiten bei der Prozeßführung verzögerten die Einführung des Verfahrens in die Praxis. Im Rahmen dieser Arbeit wird vorwiegend über gewonnene Erkenntnisse mit dem biologischen Phosphoreliminationsverfahren Bardenpho (Pilotversuche) berichtet. Es ist ein Einschlammsystem zum gleichzeitigen BSB-Abbau, zur Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphorelimination. Die Leistungsgrenzen des Verfahrens werden diskutiert.

### Summary

At the beginning of the sixties a new method for biological elimination of phosphate was developed. Difficulties in operation delayed the application of the method on a wide scale. A report is given on the experience gained during pilot tests for phosphate elimination carried out with the Bardenpho-Method. It is a single-sludge system for simultaneous BOD-reduction, nitrification, denitrification and phosphate elimination. Difficult and complicated operating conditions of waste water treatment plants are the result of the accomplishment of this combined task. The margins of efficiency of this system are discussed.

### Anschriften der Verfasser

Prof. Dr.-Ing. Ivan Sekoulov, Technische Universität Hamburg-Harburg, Eißendorfer Straße 38, 2100 Hamburg 90  
Dipl.-Ing. Wolf-Rüdiger Müller, Universität Stuttgart, Bandtäle 1, 7000 Stuttgart 80  
Dipl.-Ing. (FH) Gabi Both, Technische Universität, Hamburg-Harburg, Eißendorfer Straße 38, 2100 Hamburg 90