



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

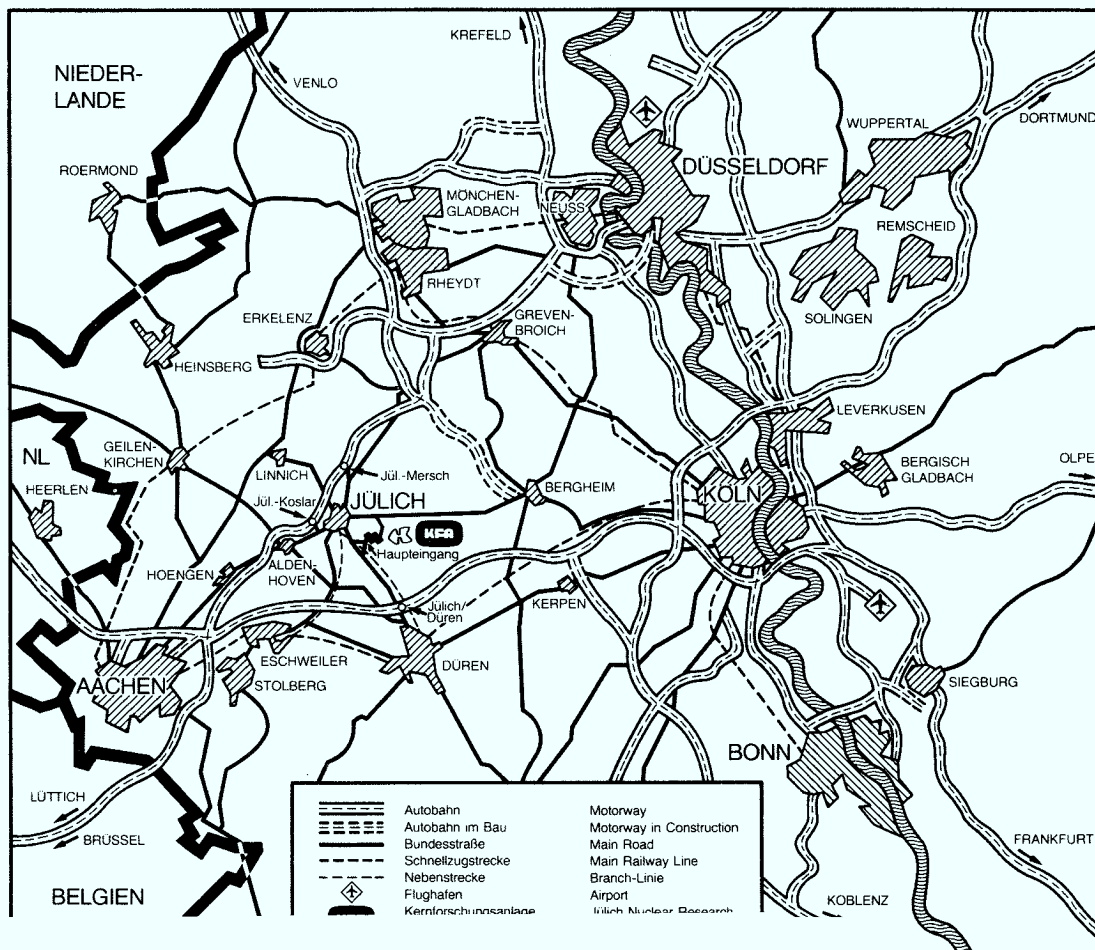
Institut für Biotechnologie

**Chemische Charakterisierung und
bakterienphysiologische Bedeutung
von reduzierenden Schwefelverbindungen
in flüssigen Rückständen
der anaeroben Abwasserbehandlung**

von

Heinrich Jakob Keusen

Jül - 2285
Juni 1989
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich — Nr. 2285

Institut für Biotechnologie Jül - 2285

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Chemische Charakterisierung und
bakterienphysiologische Bedeutung
von reduzierenden Schwefelverbindungen
in flüssigen Rückständen
der anaeroben Abwasserbehandlung**

von

Heinrich Jakob Keusen

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Inhaltsverzeichnis

1.0	Einleitung	
1.1	Problemstellung	1
1.2	Basisinformationen zum bearbeiteten Themenbereich	5
1.2.1	Entstehung flüchtiger reduzierter Schwefelverbindungen - ein Überblick	5
1.2.2	Wirkung von Sulfiden im aeroben, wässrigen Milieu	9
1.2.2.1	Oxidation von Sulfiden	9
1.2.2.2	Hemmwirkung von Sulfiden	10
1.2.3	Blähschlamm Bildung in Belebungsanlagen	11
1.2.4	Biotestverfahren zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffverbrauches	14
2.0	Material und Methoden	17
2.1	Schwefeluntersuchungen	17
2.1.1	Gaschromatographie	17
2.1.1.1	Aufbau des Gaschromatographen	17
2.1.1.2	Gasdichte Spritzen	18
2.1.1.3	Spritzeneichung und routinemäßige Funktionskontrolle des Gaschromatographen	19
2.1.1.4	Die Silanisierung	20
2.1.1.5	Gassammelgefäße ("Gasmäuse")	20
2.1.1.6	Die Gasmischapparatur	20
2.1.1.7	Herstellung von Eichgasmischungen	23
2.1.1.8	Messung der Retentionszeiten	24
2.1.1.9	Erstellung von Eichkurven	25
2.1.1.10	Ausgasung flüchtiger Schwefelverbindungen aus Lösungen	26
2.1.1.11	Probenkonservierung mit Adsorptionsröhrchen	27
2.1.1.12	Probenkonservierung in Gassammelgefäßen	29
2.1.1.13	Auswertung der gaschromatographischen Analysen	29
2.1.2	Gesamtschwefelbestimmung in Gasen	30
2.1.3	Gesamtschwefelbestimmung in Flüssigkeiten	33
2.1.4	Messung des Sulfatgehaltes mit Ionenchromatographie	34
2.2	Bestimmung sulfidbindender Schwermetalle	34
2.3	Stickstoffuntersuchungen	36
2.3.1	Photometrische Stickstoffbestimmung (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-)	36
2.3.2	Titrimetrische N-Bestimmungen (TKN, NH_4^+ , org.N)	36

2.4	Aminosäurebestimmungen (Protein-S, Protein-N)	37
2.5	Kohlenstoff-Untersuchungen	39
2.5.1	Gesamtkohlenstoff (TC) und organischer Kohlenstoff (TOC und DOC)	39
2.5.2	Anorganischer Kohlenstoff ($\text{TIC}^{\text{liq}}, \text{CO}_2^{\text{gas}}$)	40
2.5.2.1	Kontinuierliche $[\text{CO}_2^{\text{gas}}]$ -Abgasanalysen	40
2.5.2.2	Kontinuierliche TIC^{liq} -Messung im Belebungsbecken	40
2.5.3	Methan-Messung in Biogasen	41
2.6	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	41
2.7	Untersuchungen an Biogasanlagen	43
2.7.1	Probennahme, Probenkonservierung, Untersuchungen vor Ort	43
2.7.2	Probenverarbeitung und -analysen im Labor	44
2.7.2.1	Auswertung der Untersuchungen der Biogasanlagen	45
2.8	Die Modellbelebungsanlagen (MBA)	47
2.8.1	Aufbau der Modellbelebungsanlagen	47
2.8.2	Abgasanalytik	52
2.8.3	Langzeituntersuchungen an Modellbelebungsanlagen	54
2.8.4	Routinemessungen an Modellkläranlagen	55
2.8.4.1	Elektrometrische Messungen in Flüssigkeiten (pH, $[\text{O}_2^{\text{liq}}]$, Leitfähigkeit)	56
2.8.4.2	Gravimetrische Bestimmungen von getrockneten Proben	56
2.8.4.3	Schlammvolumen-Index ($\text{SVI}_{30'}$, $\text{SVI}_{120'}$)	57
2.9	Messungen des biochemischen Sauerstoffverbrauches	59
2.9.1	O_2 -Verbrauchsmessungen an Modellbelebungsanlagen	60
2.9.1.1	Auswertung der O_2 -Verbrauchsmessungen an Modellbelebungsanlagen	61
2.9.2	Versuche im Warburg-Gerät	62
2.9.2.1	Das Warburg-Gerät	63
2.9.2.2	Versuchsdurchführung der Warburgversuche	64
2.9.2.3	Versuchsaufbau Adaptation	67
2.9.2.4	Auswertung der Versuche im Warburg-Gerät	70
2.9.3	Messungen des BSV im Sapromaten und Oximaten	72
2.9.3.1	Durchführung der Messungen mit dem modifizierten Sapromaten (Oximat)	74
2.9.3.2	Auswertung der Versuche im Sapromaten und im Oximaten	76
3.0	Ergebnisse	
3.1	Messungen an Eichgasen flüchtiger Schwefelverbindungen	77

3.1.1	GC-Chromatogramm einer Eichgas Mischung - Retentionszeiten von Eichsubstanzen	77
3.1.2	Erstellung reproduzierbarer Eichgas Mischungen	79
3.1.3	Messungen von Eichkurven mit dem Gaschromatographen	80
3.1.4	Messungen des Schwefelgehaltes von Gasen nach Oxidation in der Wickboldapparatur	80
3.1.5	Probenkonservierung von flüchtigen Sulfiden	82
3.2	Schwefeluntersuchungen von Anaerobfermentationen	86
3.2.1	Eliminationsleistungen der Biogasanlagen im Überblick	87
3.2.2	Anaerobanlage zur Behandlung von Hefefabrikabwasser	91
3.2.3	Anaerobe Fermentationen von Kartoffelstärkeprozeßwässern	97
3.2.3.1	zweistufige Anaerobanlage (Rohabwasser und Abwasser nach Eiweißabtrennung).	97
3.2.3.2	Dreistufige Anaerobbehandlung eines Mischabwassers nach Proteinabtrennung (Fruchtwasser:Waschwasser 1:1).	104
3.2.4	Abwasserbehandlung einer Pommes Frites-Fabrik	109
3.2.5	Behandlung von Abwässern aus der Kartoffelchipsproduktion	114
3.2.6	Anaerobe Fermentation von Abwasser einer Reis- und Weizenstärkefabrik	119
3.2.7	Abwasserbehandlung von Weizenstärkeabwasser	124
3.2.8	Behandlung von Sauerkrautabwasser in einer dreistufigen Anaerobanlage	129
3.2.9	Abwasser-Behandlungsanlage der Zuckerindustrie	134
3.2.10	Schwefelbilanzen von ein- und zweistufigen Klärschlammfaulanlagen	138
3.3	Ergebnisse der Langzeituntersuchungen an Modellbelebungsanlagen ..	145
3.3.1	Versuche mit anaerob vorbehandeltem Brüden-Kondensat	145
3.3.2	Versuche mit Modellabwässern	148
3.4	Messungen zur Autoxidation von Sulfiden mit der Warburgapparatur ...	153
3.5	Sauerstoffverbrauchsmessungen von Belebtschlämmen	155
3.5.1	Oxidationskinetische Untersuchungen an Modellbelebungsanlagen	156
3.5.2	Hemmversuche durch einmalige Sulfidzugabe im Warburg-Gerät ..	167
3.5.3	BSV-Messungen nach Adaptation (17h) an Sulfid/Substratgemische mit unterschiedlichen Sulfidkonzentrationen	172
3.5.4	Modifikation des Sapromaten für BSV-Messungen - Konstruktion des Oximaten	176
3.5.5	Oxidationskinetische Untersuchungen mit dem Oximaten	185

4.0 Diskussion	191
4.1 Untersuchungen an Biogasanlagen: Bewertung der Bildung von Sulfiden bei anaeroben Anlagen	191
4.2 Methodische Probleme bei den Untersuchungen der Biogasanlagen	196
4.3 Oxidationskinetische Untersuchungen an Modellbelebungsanlagen	199
4.4 Wirkung von Sulfiden auf den biochemischen Sauerstoffverbrauch	203
4.5 Bewertungen zum aeroben Abbau von anaeroben Abwässern	208
5.0 Zusammenfassung	211
6.0 Verzeichnis der Abbildungen	213
7.0 Verzeichnis der Tabellen	217
8.0 Abkürzungsverzeichnis	219
9.0 Literaturverzeichnis.	227
10.0 Schlußwort	243

1.0 Einleitung

1.1 Problemstellung

“Die Gewässer sind so zu bewirtschaften, daß sie dem Wohl der Allgemeinheit und im Einklang mit ihm auch dem Nutzen Einzelner dienen und daß jede vermeidbare Beeinträchtigung unterbleibt.”

Dieser Grundsatz in §1a des Wasserhaushaltsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland (Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes 1986) wird in §7a bezüglich der Anforderungen an das Einleiten von Abwasser wie folgt definiert:

“Eine Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser darf nur erteilt werden, wenn die Schadstofffracht des Abwassers so gering gehalten wird, wie dies bei Anwendung der jeweils in Betracht kommenden Anforderungen nach Satz 3, mindestens jedoch nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik möglich ist.” (Nach Satz 3 müssen die Anforderungen für die Erlaubnis zum Einleiten von “gefährlichen Stoffen” lediglich dem Stand der Technik entsprechen. Die Anforderungen für das Einleiten von Abwasser werden in Allgemeinen Verwaltungsvorschriften rechtlich festgelegt.)

Diese grundlegenden Auszüge aus dem Wasserhaushaltsgesetz verdeutlichen die große Bedeutung fortschrittlicher Abwasserbehandlungsverfahren für die Realisierung der Aufgabe, mit bestangepaßten Systemen eine weitestgehende Elimination der Schmutzstoffe zu erzielen und die Qualität natürlicher Gewässer zu erhalten. Der gesetzgeberische Anspruch im Zusammenhang mit einem gestiegenen Interesse der Öffentlichkeit am Umweltschutz hat in den letzten Jahren zu einer Belebung der Umweltforschung auf dem Gebiet der Gewässerreinigung beigetragen.

Da die Abwasserzusammensetzung sehr variabel sein kann (häusliches, gewerbliches, industrielles Abwasser verschiedenster Qualität, Koppe 1986), ist für jeden Abwassertyp ein “Maßanzug” als Behandlungsverfahren anzustreben (Soeder, 1987). Seit Beginn der Verfahrensentwicklung zur Abwasserreinigung sind mechanisch-physikalische Verfahren (Sieben, Sedimentieren, Flotieren u.a.), chemisch-physikalische Verfahren (Fällen, Adsorption etc.) und biologische Klärsysteme in sehr unterschiedlichen Kombinationen eingesetzt worden (Schneider und Böhnke, 1984).

Die anaerob-aerobe Abwasserbehandlung ist in diesem Sinne ein Beispiel für ein kombiniertes Verfahren, bei dem zwei mikrobiologische Abbaupotentiale zur Elimination hauptsächlich gelöster Schmutzstoffe biotechnisch genutzt werden. Durch anaerobe Mikroorganismen werden unter Luftabschluß organische Schmutzstoffe vorwiegend zu Methan und CO_2 biokatalytisch transformiert, wodurch energiereiches Biogas gewonnen wird (Seyfried, 1988). Im reduzierenden Milieu von Biogasfermentern nutzen heterotrophe Mikroorganismen außerdem anorganische Stoffe wie z.B. Sulfat und Nitrat als Elektronenakzeptor und metabolisieren sie zu reduzierten Komponenten.

Die anaerobe Biogasbildung ist ein in der Natur weit verbreiteter Gärungsprozeß (Sahm et al. 1983). Dieser Faulvorgang wurde Jahrhunderte lang zur Behandlung von Abwasser genutzt (z.B. Dreikammerfaulgruben, anaerobe Teiche). Mit der Entwicklung der aeroben Abwasserbehandlung verlor die anaerobe Behandlung von Abwasser nach dem Aufkommen des Belebtschlammverfahrens in den Zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts zunächst an Bedeutung (Sixt et al. 1980). Steigende Energiepreise führten jedoch in jüngster Zeit zu einer Aufwertung der anaeroben Verfahren bei der Behandlung organisch hochbelasteter Industriewässer (Massentierhaltung, Futtermittelherstellung, Nahrungsmittelindustrie etc.), da die Energiegewinnung neben den Auswirkungen des Abwasserabgabegesetzes (1984) einen Anreiz für die Entwicklung verbesserter Faulungstechnologien darstellte. Während früher durch lange Verweilzeiten unter anaeroben Bedingungen eine möglichst weitgehende Abwasserreinigung angestrebt wurde, sind neuere Entwicklungen darauf ausgerichtet, die Wirtschaftlichkeit durch Senkung der Verweilzeiten und Optimierung der Biogasproduktion zu verbessern.

Nach der anaeroben Behandlung ist das Abwasser hauptsächlich mit nicht methanisierten organischen Laststoffen sowie mit reduzierten Stickstoff- und Schwefelverbindungen belastet. Diese gewässerbelastenden Stoffe bedürfen in der Regel einer Nachbehandlung, bevor sie den rechtlichen Anforderungen für das Einleiten von Abwasser genügen. Je nach Abwasserart sind in Allgemeinen Verwaltungsvorschriften Mindestanforderungen definiert, die z.B. für Abwässer der Nahrungsmittelindustrie typischerweise im Bereich von 200-500 mg CSB/l liegen (Temper et al. 1986). Zur Verminderung der Restverschmutzung in Abläufen von Anaerobanlagen eignen sich aerobe mikrobiologische Verfahren wie das Bele-

bungsverfahren und das Tropfkörperverfahren.¹ Diese Systeme sind als biologische Behandlungsstufen von häuslichen und industriellen Abwässern allgemein anerkannt und auf vielen Kläranlagen in Betrieb. Darin werden vorwiegend gelöste Schmutzstoffe mikrobiell oxidiert und mineralisiert sowie zum Aufbau von Biomasse metabolisiert. Neben heterotrophen Organismen können sich auch mixotrophe und chemolithoautotrophe Organismen etablieren, die aus der Oxidation von reduzierten anorganischen Laststoffen wie Ammonium ("Nitrifikation") oder Schwefelwasserstoff ("Sulfurikation") Energie gewinnen.

Die anaerob-aerobe Verfahrenstechnik hat zur Zeit den Stand erreicht, daß für spezielle Abwässer, z.B. aus Zuckerfabriken, technisch ausgereifte, kombinierte Behandlungsverfahren eingesetzt werden (Huss 1984, Dankert und Pascik 1983). Die Verfahren der aeroben Stufe sind dabei meist mit den Klärtechniken zur Behandlung kommunaler Abwässer vergleichbar. Da das Substratspektrum für die anaerobe Abwasserbehandlung immer umfangreicher wird, wurden in den letzten Jahren erste Anstrengungen unternommen, die aerobe Nachbehandlung differenzierter zu betrachten und verschiedene aerobe Verfahren zu vergleichen (Bode 1983). Verbesserungen und Anpassungen bei der technischen Auslegung anaerob-aerober Verfahren bedürfen einer Bereitstellung von Grundlageninformationen über biochemische Abbau-Charakteristika von organischen und anorganischen Laststoffen, um eine bestmögliche Elimination der Schadstoffe zu gewährleisten.

Im Vordergrund meiner Untersuchungen stand die Frage, ob flüssige Abläufe von Anaerobanlagen bei der aeroben Nachbehandlung wie z.B. mit dem konventionellen Belebungsverfahren befriedigend gereinigt werden können, oder ob eine

¹ Beim **Belebungsverfahren** nutzt man die Fähigkeit der frei im Wasser suspendierten Mikroorganismen zur Flockenbildung aus. Die in dem künstlich belüfteten und durchmischten Belebungsbecken gewachsenen Flocken werden in einem Nachklärbecken vom gereinigten Abwasser teils durch Sedimentation der Flocken abgetrennt und zur Biomasseanreicherung in das Belebungsbecken zurückgeführt, teils als Überschußschlamm ("Klärschlamm") aus dem System abgezogen.

Beim **Tropfkörperverfahren** hat man in einem Reaktor durch Verfüllung mit Brockensmaterial oder profilierten Kunststoffeinfbauten große Oberflächen bei ausreichendem Porenvolumen geschaffen, die Aufwuchs-Organismen aerobe Lebensbedingungen ermöglichen. Aus dem in dünner Schicht über die Bewuchsflächen rieselnden Abwasser können die Organismen in kurzer Zeit die abbaubaren Stoffe entnehmen.

Anpassung des biologischen Behandlungssystems an die spezifischen Gegebenheiten dieser Abwässer (z.B. hohe Anteile an reduzierten Stickstoff- und Schwefelverbindungen) erfolgen muß.

Während meiner Diplomarbeit bin ich bei Untersuchungen der aeroben Behandlung von Faulwässern aus Biogasanlagen auf zwei Probleme beim mikrobiellen Abbau gestoßen, die meine weitergehenden Forschungen entscheidend beeinflussten:

1) In Oxidationsversuchen mit anaerob vorbehandelter Gülle (Abwasser der Massentierhaltung von Schweinen und Rindern) hatte ich in Standversuchen eine konzentrationsabhängige Hemmung des Sauerstoffverbrauches von Belebtschlämmen gemessen. Durch Zugabe eines Flockungsmittels (kationisches Polyacrylamid) konnten diese hemmenden Stoffe in der ausgefaulten Gülle anscheinend ausgefällt werden, da Abbautests mit dem Überstand des behandelten Abwassers keine Hemmung der Oxidation anzeigten (Soeder, Keusen, Zanders, 1985). Ten Have (1983) hat bei gleichartigen Untersuchungen in Standversuchen sogar nachgewiesen, daß dieser Hemmeffekt durch die anaerobe Vorbehandlung bedingt war, da frische, nicht gefaulte Gülle keine Hemmwirkung zeigte. Durch chemische Analysen wies ich eine Aufkonzentrierung u.a. von Schwermetallen, des Gesamtschwefels und des Sulfidschwefels im sedimentierten Bodensatz nach.

2) In Abbauversuchen in Modellbelebungsanlagen konnte ich bei vergleichenden Untersuchungen mit anaerob vorbehandelter Gülle diese Hemmeffekte, wie sie in Batchversuchen auftraten, nicht feststellen. Jedoch traten erhebliche Probleme bei der Nitrifikation des hohen Ammoniumanteils in diesen Versuchen auf. Das Ammonium wurde unvollständig oxidiert und Nitritkonzentrationen bis 40 mg $\text{NO}_2\text{—N/l}$ gemessen. Weiterhin wurde eine pH-Abnahme sowie eine übermäßige Auswaschung von Belebtschlamm beobachtet. Die Reinigungsleistung war insgesamt unbefriedigend (Keusen 1984).

Diese Ergebnisse haben die Zielrichtung meiner weitergehenden Forschungen maßgeblich beeinflusst, da die Ergebnisse anzeigten, daß beim anaeroben Abbau Stoffe entstehen, die eine nachfolgende aerobe Nachbehandlung negativ beeinflussen können. Weil spezifische Untersuchungen zum Umsatz von Schwefelverbindungen bei der anaerob-aeroben Abwasserbehandlung fehlten, standen folgende Fragestellungen im Vordergrund dieser Arbeit:

1. Welche Sulfidspezies entstehen bei der anaeroben Abwasserbehandlung?
In welchem Umfang sind reduzierte Schwefelverbindungen in flüssigen Abflüssen von Anaerobanlagen enthalten?
2. Beeinflussen reduzierte Schwefelverbindungen die aerobe Nachbehandlung von Anaerobabwässern?
3. Welche verfahrenstechnischen Modifikationen können im Hinblick auf die obigen Fragen eine verbesserte anaerob-aerobe Abwasserbehandlung bewirken?

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung anaerober Abbauprozesse in verschiedenen Abwässern hinsichtlich der Bildung und Umsetzung reduzierter Schwefelverbindungen. Aufbauend auf diesen qualitativen und quantitativen Analysen wurde der Einfluß der Sulfide auf die Aktivität von Belebtschlamm Bakterien beschrieben und somit die Rolle reduzierter Schwefelverbindungen bei der anaerob-aeroben Abwasserbehandlung näher charakterisiert. Besondere Berücksichtigung fanden bei diesen Messungen vergleichende Untersuchungen an kontinuierlich und diskontinuierlich gefütterten Belebtschlämmen, da das Prinzip des "intermittent feeding" auf seine Eignung als aerobe Nachbehandlungsmethode bei der anaerob-aeroben Abwasserreinigung überprüft werden sollte.

Zur Beantwortung dieser Fragen bedurfte es einer Einarbeitung in die quantitative, chemische Analytik von Sulfiden, der Ausarbeitung geeigneter Biotestverfahren für flüchtige Verbindungen sowie einer Vertiefung der Kenntnisse über biotechnologische Abwasserbehandlungssysteme und ihre mikrobiellen Stoffumsetzungen.

1.2 Basisinformationen zum bearbeiteten Themenbereich

1.2.1 Entstehung flüchtiger reduzierter Schwefelverbindungen - ein Überblick

In der Literatur sind aus vielen Bereichen der Umweltforschung Transformationen des Schwefels beschrieben. Nach Hitchcock (1976) stehen 70×10^6 Tonnen anthropogener Schwefel-Emissionen 100 - 270×10^6 Tonnen biogener S-Emissionen pro Jahr gegenüber.

Flüchtige reduzierte Schwefelverbindungen entstehen bei der industriellen Nutzung schwefelhaltiger Substanzen sowie durch dissimilatorische mikrobielle Aktivität und gelangen in beträchtlichem Umfang in die Umwelt. Es handelt sich hierbei nicht nur um Schwefelwasserstoff, auch organisch flüchtige Sulfide gehören zu den Verschmutzungskomponenten. Bhatia (1978) nennt als industrielle Organoschwefel-Emissionskomponenten z.B. Carbonylsulfid, CS₂, Mercaptane und Thiophene und deren Derivate als Bestandteile in Kohle und Öl.

In der Papierindustrie, die mit dem Kraft-Prozeß bestimmte Holzsorten mit hochkonzentrierten Lösungen von Natronlauge, Natriumsulfat und Natriumsulfid behandelt, entstehen Methylmercaptane (MM), Dimethylsulfid (DMS) und Dimethyldisulfid (DMDS) (Sivelä und Sundman 1975) sowie andere Alkylsulfide (Suzuki 1964 in Grädel 1977) und gelangen in beträchtlichen Mengen in die Umwelt. Papierfabriken in den USA emittieren jährlich 300.000 Tonnen Schwefel als flüchtige organische Sulfide. Auch in den Abwässern dieser Fabriken werden erhebliche Mengen dieser Stoffe gemessen (Rayner et al. 1967).

Die biogene Produktion flüchtiger Sulfide im Boden und im Wasser ist Zeugnis vielfältiger biochemischer Umsetzungen. In dissimilatorischen Reduktions- und Oxidationsprozessen entstehen z.B. beim Abbau von Proteinen und anderen Schwefelverbindungen Thioderivate, die in der Regel in die Umwelt entlassen werden. Flüchtige reduzierte Schwefelverbindungen werden dabei sowohl im anaeroben wie im aeroben Milieu gebildet. Schwefelwasserstoff entsteht biogen durch Reduktion von anorganischen Schwefelverbindungen oder durch Metabolisierung von organischen Schwefelverbindungen.

Die Reduktion von Sulfat zu Sulfid findet in anoxischer Umgebung in Anwesenheit von organischem Material statt, wobei die Mikroorganismen SO₄²⁻ als Elektronenakzeptor für die Oxidation des organischen Kohlenstoffs nutzen. Als Wasserstoffdonatoren dienen einfache niedermolekulare Verbindungen wie Lactat, Acetat, Ethanol, höhere Fettsäuren, Benzoat oder Wasserstoff (Starr et al. 1985). Hinsichtlich der Verwertung organischer Säuren unterscheidet man 2 Gruppen. Angehörige der 1. Gruppe (*Desulfotomaculum nigrificans*, *Desulfovibrio vulgaris* etc.) oxidieren den Wasserstoffdonator unvollständig und scheiden Acetat aus, weil sie über keinen vollständigen Tricarbonsäurecyclus verfügen. Die 2. Gruppe umfaßt Mikroorganismen (z.B. *Desulfotomaculum acetoxidans* oder *Desulfococcus*-Arten), die aufgrund ihrer Fähigkeit zur Elektronentransportphosphorylierung mit methanogenen Bakterien um das Substrat konkurrieren können (Hamilton 1985). Wegen energetischer Vorteile dieser

Desulfurikationsreaktion wird dann als Folge die Methanbildung zugunsten der Sulfidbildung unterdrückt. Außer Sulfat werden auch Thiosulfat, Polythionat, Sulfid und elementarer Schwefel als Elektronendonatoren von verschiedenen Arten genutzt und zu Schwefelwasserstoff reduziert (Zinder und Brock 1978 b). Neben diesen Bakterienarten vermögen ebenfalls methanogene Bakterien wie z.B. *Methanosarcina barkerii* Schwefelverbindungen zu H_2S zu reduzieren (Mazumder et al. 1986, Daniels et al. 1986).

Eine weitere biogene Bildungsquelle für Schwefelwasserstoff ist die mikrobielle Zersetzung bestimmter organischer Schwefelverbindungen. Die wichtigste ist hier die Zersetzung des Cysteins, einer schwefelhaltigen Aminosäure, die wichtige Funktionen für die Tertiärstruktur von Proteinen hat. Aber auch methylierte Schwefelverbindungen wie Methylmercaptan und Dimethylsulfid vermögen bestimmte Mikroorganismen als Schwefelquelle zu nutzen (Rajagopal und Daniels 1986). Andere Mikroorganismen können auf methylierten Schwefelverbindungen wachsen und diese als Kohlenstoffquelle nutzen und dabei Schwefelwasserstoff abscheiden (Bhatnagar et al. 1984). Kiene et al. (1986) haben in Untersuchungen anoxischer Meeresküstensedimente festgestellt, daß sowohl sulfatreduzierende als auch methanbildende Bakterien am Abbau von DMS und MM beteiligt sind.

Flüchtige, organische Sulfidverbindungen wie Methylmercaptan und DMS entstehen bei Zersetzung von methylierten organischen Schwefelverbindungen. In Untersuchungen zum Abbau von Methionin durch Reinkulturen (z.B. *Pseudomonas fluoreszens*) und Belebtschlämmen hat z.B. Pohl (1984) organische Sulfide als Abbauprodukte nachgewiesen. In Schüttelkulturen unter Argon-, O_2 - oder Luftatmosphäre hat er in der Gasphase MM, DMS und DMDS bestimmt, H_2S wurde nicht gefunden (M. Pohl et al. 1984). Kadota und Ishida (1972) postulieren für den bakteriellen Abbau eine oxidative Desaminierung und eine anschließende Abspaltung von Methylmercaptan, wobei dieser zweite Schritt eine energieverbrauchende Reaktion darstellt. Im Rahmen eines Forschungsprojektes über Ursachen der Betonkorrosion in Abwasserkanälen (BMFT 1983) haben Prof. König und Mitarbeiter Analysen der Kanalabluft auf flüchtige Sulfide durchgeführt. Neben Schwefelwasserstoff wurde Methylmercaptan und Dimethyldisulfid in größeren Konzentrationen GC-analytisch bestimmt. Außerdem wurden massenspektroskopisch Dimethyltrisulfid und Dimethyltetrasulfid gemessen (König et al. 1980). Der Anteil organischer Sulfide betrug in Einzelproben bis zu 40 % der flüchtigen Sulfide (Rinken et al. 1984).

Für die Bilanzierung des Schwefelumsatzes bei Anaerobprozessen bieten sich anaerobe Fermentationen von Abwässern der Nahrungsmittelindustrie an, wobei proteinhaltige Abwässer von besonderem Interesse sind. Beispiele sind bei der Stärkeproduktion anfallende Abwässer der Kartoffel oder Weizen verarbeitenden Industrie (Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Symposium: Abwasservermeidung und -behandlung in der Stärkeindustrie, 1987). Abwässer dieser Industriezweige besitzen für eine anaerobe Fermentation gute Voraussetzungen. Sie sind in der Regel organisch hoch verschmutzt, und die Abwasserzusammensetzung ist produktionsbedingt oft relativ gleichbleibend und spezifisch. Hochkonzentrierte Abwässer dieser Art können durch anaerobe Bakterien mit hohen Umsatzraten methanisiert, und das gewonnene Biogas kann in der Regel in den Industriebetrieben direkt verwertet werden.

Der anaerobe Abbau komplexer organischer Substanzen beginnt mit der Hydrolyse abbaubarer Makromoleküle und der Vergärung der Ausgangsstoffe wie z.B. Kohlenhydrate und Proteine zu Carbonsäuren und Alkoholen, die von den acetogenen Bakterien zu Essigsäure transformiert werden. Alternativ entstehen CO_2 und H_2 . In der Endphase der Faulung wird durch Methanbakterien aus Essigsäure oder aus CO_2 und H_2 Methangas gebildet. Das beim Abbau entstehende Biogas besteht hauptsächlich aus Methan und CO_2 und enthält außerdem H_2 , H_2S . Als Faustregeln gelten $0.35 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4$ - und H_2S -Gas je kg abgebautem CSB bzw. $1.86 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4$ - und CO_2 -Gas je kg Kohlenstoffelimination ($\text{Nm}^3 = \text{Volumenstrom unter Normbedingungen, } 1 \times 10^3 \text{ hPa, } 0^\circ\text{C}$). Dabei ist eine H_2 -Gasbildung und eine Bildung von Überschußschlamm (5-10% des CSB-Abbaus) nicht berücksichtigt (Kroiß 1981). Während Methan- und CO_2 -Gehalte wichtige Meßparameter sind und die H_2S -Bildung wegen der Korrosionsgefahr von Bedeutung ist, wird den organischen Sulfiden höchstens als Geruchskomponenten Beachtung geschenkt, ohne jedoch diese Stoffe quantitativ zu erfassen (z.B. Braun 1982).

Die Geschwindigkeit des anaeroben Abbaus kann von jedem der 4 Teilprozesse (Hydrolysephase, Versäuerungsphase, acetogene Phase, methanogene Phase) bestimmt werden. Für jeden Abbauschritt sind bestimmte Bakterienarten verantwortlich, von ihrem Zusammenwirken ist der Abbaugrad letztendlich abhängig. Anaerobe Bakterien wachsen langsam, weil sie relativ energiereiche Produkte ausscheiden. Deshalb wird z.B. die Reaktortemperatur beim Optimum der mesophilen Methanbildner von 37°C konstant gehalten. Durch Installation spezieller Biomasserückhaltevorrichtungen verschiedenster Art, die hohe Gehalte ak-

tiver Biomasse im Reaktor ermöglichen, ist eine erhebliche Steigerung der auf das Reaktorvolumen bezogenen Abbauleistung ("Raumabbauleistung") möglich (Sahm 1984, Aivasidis und Wandrey 1985, 1988).

Bei der Behandlung bestimmter Abwässer erscheint es sinnvoll, eine sogenannte "Versäuerungsstufe" von der Methanstufe räumlich abzutrennen, um in jedem Fermenter optimale Bedingungen (z.B. unterschiedliche pH-Werte oder Aufenthaltszeiten) für die verschiedenen Organismengruppen einzustellen. Dadurch kann eine weitgehende Hydrolyse und Versäuerung erzielt und eine hohe Methanbildungsrate gewährleistet werden. Dagegen muß in einstufigen Verfahren der pH-Wert im Optimumbereich der Methanbakterien, also im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich, gehalten werden, weil die Methanbildner wesentlich pH-empfindlicher als die Säurebildner sind (Kroiß 1981).

Die Vielzahl von Typen mehrstufiger Anaerobanlagen sind ein Indiz für die Favorisierung mehrstufiger Prozeßführungen bei der Behandlung komplexer, hoch verschmutzter Abwässer.

Schwefelbilanzierungen von mehrstufigen Anaerobprozessen können deshalb zur Vertiefung des Verständnisses über Bildung und Umsetzung reduzierter Schwefelverbindungen beitragen, weil in jeder Anaerobstufe eine spezielle Mikroorganismenpopulation etabliert ist, die den Abbau der Schmutzstoffe katalysieren.

1.2.2 Wirkung von Sulfiden im aeroben, wässrigen Milieu

In umfangreichen Literaturstudien wurde ein Erfahrungsschatz als Grundlage für eigene Untersuchungen gesammelt, um die Wirkung flüchtiger Schwefelverbindungen in anaerob behandelten Abwässern auf Belebtschlamm Bakterien bei der aeroben Nachbehandlung zu charakterisieren. Schwerpunkte der Recherchen waren Untersuchungen der ökotoxikologischen Wirkung von Sulfiden auf aerobe Bakterien und der mikrobiellen Abbaubarkeit der Sulfide. Auffallend beim Studium der Literatur war die Vielzahl der Arbeiten mit H_2S oder anorganischen Sulfiden als Untersuchungskomponenten. Das Wissen um die Wirkung organischer Sulfide ist dagegen bescheidener.

1.2.2.1 Oxidation von Sulfiden

Gelöste anorganische Sulfide sind größtenteils autoxidabel in Abhängigkeit von Ionenzusammensetzung und pH-Wert. Chen und Morris (1970) wiesen für Natriumsulfidlösungen hohe Autoxidationsraten nach, die durch katalytische Pro-

zesse (z.B. durch Mangan oder Kupfer) deutlich gesteigert werden konnten. Diese Autoxidationsprozesse wurden auch in Versuchen von Grünwald und Koller (1983) mit Belebtschlambakterien festgestellt. Sie postulieren für ihre Versuchsergebnisse eine chemische Oxidation der Sulfide, vorwiegend Ammoniumsulfid, zu Thiosulfat und eine anschließende mikrobielle Oxidation. Eine Elimination der Sulfide war selbst bei Schlammbelastungen von $3 \text{ kg S}^{2-}/(\text{kg} \times \text{d})$ gegeben, und eine vollständige Oxidation bis zum Sulfat wurde bei einer Belastung von $0,35 \text{ kg S}_2\text{O}_3 - \text{S}/(\text{kg} \times \text{d})$ erreicht. Das Absetzverhalten des Belebtschlammes war gut. Bei einer Belastung von $0,53 \text{ kg S}_2\text{O}_3 - \text{S}/(\text{kg} \times \text{d})$ fand Millano (1983) in seinen Untersuchungen zur simultanen Oxidation von Thiosulfat und organischem Kohlenstoff in Belebungsanlagen hohe Umsatzraten von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ zu SO_4^{2-} . Er wies *Thiobacillus*-Konzentrationen von 10^6 Bakterien pro ml Belebtschlamm nach. Bakterien der Gattung *Thiobacillus* vermögen nach Sivelä und Sundman (1975) auch den Abbau von methylierten Sulfidverbindungen zu katalysieren.

Neben Thiobacillen aus der Familie der Thiobacteriaceae, die z.B. auch durch die biogene Schwefelsäurebildung Betonkorrosion in Abwasserleitern bewirken (Klose 1983, Rüffer 1979), sind bei der Abwasserbehandlung die scheidenbildenden Fadenbakterien z.B. der Gattungen *Sphaerotilus*, *Beggiatoa* und *Thiotrix* von Bedeutung. In Anwesenheit von H_2S speichern *Beggiatoa* oder *Thiotrix* intrazellulär Schwefelgranula, während dieses Phänomen bei anderen Gattungen innerhalb dieser Familien nicht beobachtet wurde (siehe auch Abschnitt „Blähschlamm Bildung in Belebungsanlagen“ auf Seite 11). Physiologische Charakterisierungen dieser Fadenbakterien sind noch nicht abgeschlossen, da einige Arten bisher nicht in Reinkulturen gezüchtet werden konnten (Romano 1977).

Außer über die Autoxidation von Methylmercaptan zu DMDS (Pohl 1984, Seppovaara und Hynninen 1970, siehe unten) konnten in der Literatur keine Angaben über die autoxidative Umwandlung von gelösten organischen Sulfiden gefunden werden.

1.2.2.2 Hemmwirkung von Sulfiden

Sulfidhaltige Abwässer können in Gewässern toxisch auf Fische und Kleinstlebewesen wirken. Nach Hommel (1987) und Diesel und Lühr (1987) ist nur für S^{2-} und MM eine toxische Wirkung auf aquatische Organismen beschrieben (Wirkung auf Fische und Fischnährtiere, Grenzwerte 0,5-1 mg/l). In speziellen toxikologischen Untersuchungen von Abwässern der Papierindustrie (Kraft-Verfahren) wurden auch DMS und DMDS getestet. Werner (1969) fand im Daphnientest LC-50-Werte (= Konzentration, die nach 4 Stunden Testdauer 50% der Testorganismen tötete)

von 3 mg S^{2-}/l , 8 mg MM/l und 520 mg DMS/l . Seppovaara und Hynninen (1970) stellten bei 24-stündiger Versuchsdauer durchschnittliche Toleranzwerte (TL_M) bei *Daphnia sp.* von 2 mg S^{2-}/l , 150 DMS/l und 15 mg $DMDS/l$ fest. Versuche mit Methylmercaptan waren nach ihrer Aussage nicht auswertbar, da MM sich meist kurz nach Versuchsbeginn umwandelte.

In einigen mikrobiologischen Untersuchungen sind insbesondere die Hemmwirkung von Sulfiden auf Nitrifikanten beschrieben. Die Oxidation von Ammonium geschieht in Kläranlagen vorwiegend durch autotrophe Organismen der Gattungen *Nitrosomonas* und *Nitrobacter*. Erstere katalysieren die Oxidation zu Nitrit, *Nitrobacter* oxidiert Nitrit zu Nitrat.

Tomlinson und Bruce (1979) berichten in einem Artikel über Probleme bei der aeroben Abwasserbehandlung von angefaulten Abwässern. Neben dem Einfluß auf die Blähschlambildung (s.u.) diskutieren sie die Bildung von Zersetzungstoffen als Ursache für eine Hemmung der Nitrifikanten bei der Abwasserbehandlung angefaulten Abwassers.

Schwefelwasserstoff kann zu Thiosulfat autoxidieren. Millano und Sorber (1986) fanden bei ihren Untersuchungen thiosulfathaltiger Abwässer keine negative Beeinflussung der Nitrifikation. Diese Ergebnisse stehen anscheinend im Widerspruch mit Untersuchungen über die Hemmwirkung von Thiosulfat auf Nitrifikanten (Janzen und Bettany 1986).

Viele Autoren berichten, daß Methionin, Cystein und andere organische Schwefelverbindungen die Nitrifikation von Ammonium in Erdböden hemmen können (Quastel und Scholefield 1949, Lees 1952). Jensen und Sörensen (1952) wiesen eine Hemmung durch Schwefelverbindungen dieser Art auf das Wachstum von *Nitrosomonas europaea* nach. Bremner und Bundy (1974) fanden Methylmercaptan, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, Kohlenstoffdisulfid und Schwefelwasserstoff als flüchtige Abbauverbindungen der schwefelhaltigen Aminosäure Methionin in Erdböden und untersuchten den Effekt dieser Stoffe auf die Nitrifikation. Sie wiesen qualitativ eine Hemmwirkung dieser Stoffe nach.

1.2.3 Blähschlambildung in Belebungsanlagen

Das Problem der Blähschlambildung wird oft in Verbindung mit dem Vorhandensein von H_2S im Abwasser gebracht. Sogenannter "Blähschlamm" ist ein Belebtschlamm mit ungenügenden Absetzeigenschaften im Nachklärbecken. Dadurch wird eine Rezyklierung der Biokatalysatoren beeinträchtigt und der Kläranlagenablauf mit erhöhten Mengen Biomasse belastet. Tomlinson und Mit-

arbeiter haben sich ausführlich mit der Blähschlammproblematik beschäftigt. Sie schreiben in einem Artikel 1979: "Die Blähschlamm-Bildung ist sicherlich mit dem zahlreichen Vorhandensein filamentöser Mikroorganismen assoziiert, und es gibt einige Gründe dafür, daß das Wachstum dieser Mikroorganismen durch das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren oder Sulfide, die im angefaulten Abwasser vorkommen, beeinflusst wird. Experimentelle Arbeiten und Kläranlagenuntersuchungen indizieren jedoch andere noch unbekannte Faktoren, die das Auftreten von Blähschlamm bestimmen. Alles was bis jetzt gesagt werden kann, ist die Erkenntnis, daß die Behandlung von angefaultem Abwasser eher zur Blähschlamm-Bildung führt als die Behandlung von frischem Abwasser."

In einem Übersichtsartikel haben Chiesa und Irvine 1985 mögliche Ursachen für eine Blähschlamm-Bildung aufgelistet. Sie führen unter anderem eine niedrige oder eine hohe Gelöstsauerstoffkonzentration im Belebungsbecken, eine zu niedrige oder zu hohe Schlammbelastung, eine Unterversorgung an Makronährstoffen (Stickstoff, Phosphor) oder Spurenelementen, zu niedrige pH-Werte, erhebliche Schwermetall- oder *Sulfidbelastungen* sowie ungünstige Zusammensetzungen der organischen Inhaltsstoffe als blähschlammfördernde Bedingungen an.

Zu den in Belebtschlämmen identifizierten filamentösen Bakterien gehören eine Reihe von sulfuroxidierenden Bakterien (Huber et al. 1984). Farquhar und Boyle (1972) ebenso wie Larkin (1980) untersuchten *Thiotrix* sp.. In einer dänischen Arbeit wurde *Beggiata* sp. als Fadenbildner in Belebtschlämmen identifiziert und ausführlich beschrieben (Nielsen 1985). Die umfangreichen Studien von Eickelboom et al. führten zur Entwicklung eines Bestimmungsschlüssels für fadenförmige Bakterien in Belebtschlämmen (Eickelboom und van Buijsen 1983), die zum Beispiel Strom und Jenkins (1984) bei einer umfassenden Untersuchung fadenförmiger Mikroorganismen in zahlreichen Kläranlagen verwendet haben. In diesem Schlüssel ist die Untersuchung auf Schwefelgranulae in der Zelle bzw. Oxidation von Natriumsulfid als Bestimmungsmerkmal für schwefeloxidierende Bakterien aufgeführt. Allerdings muß erwähnt werden, daß mit dem Schlüssel nur eine grobe Typisierung vorgenommen wird, z.B. ist "Typ 021N" nach dem "Eickelboom"-Schlüssel merkmalsnegativ gegenüber Na₂S-Zugaben. In einer Arbeit von Shimizu wurde 021N jedoch als *Thiotrix* verwandtes Bakterium beschrieben. Erklärungen für übermäßiges Wachstum filamentöser Bakterien sind vielfach beschrieben, ein allgemein gültiges Verständnis des Phänomens hat sich noch nicht entwickelt. Deshalb könnten Untersuchungen zum Abbauverhalten von Anaerobabwässern bei aerober Nachbehandlung Aufschlüsse über das Problem

der Blähschlamm-bildung geben, das in vielen kommunalen Kläranlagen zeitweilig oder permanent auftritt.

Verschiedene Theorien über die Entstehung von Blähschlamm und empirisch entwickelte Bekämpfungsmethoden sind in der Literatur beschrieben. Das Buch "bulking sludge", herausgegeben von Chambers und Tomlinson(1982), hat mich bei der Planung grundlegender Versuche zur Biologie der aeroben Behandlung von Anaerobabwässern besonders inspiriert. Eine Hypothese schreibt den Wachstumsvorteil filamentöser Bakterien gegenüber flockenbildenden Bakterien einer unterschiedlichen Substratverwertungskinetik zu (Chudoba et al. 1973). Die Kinetiken fadenförmiger Bakterien sind demnach durch kleinere K_s - und μ_{max} -Werte gekennzeichnet, die den Bakterien ("K_s-Spezialisten") dann einen Wachstumsvorteil bieten, wenn bestimmte Substratkomponenten nur in geringen Konzentrationen im Belebungsbecken vorliegen (van den Eynde et al. 1982). Die Hypothese wird durch Untersuchungen gestützt, bei denen durch schubweise Abwasserdosierung die Blähschlamm-bildung unterdrückt wurde (Houtemeyers et al. 1980). Das durch die Stoßbelastung bedingte zeitweilig erhöhte Substratangebot bot anscheinend den flockenbildenden Bakterien einen Wachstumsvorteil, weil sie schneller wuchsen (" μ_{max} -Spezialisten"). In diesem Zusammenhang wurde auch diskutiert, daß die Flockenbildner zu einer zeitweiligen Speicherung des Substrates befähigt sind und ein Substratüberangebot besser verwerten können als fadenförmige Bakterien mit ihren kleineren μ_{max} -Werten (Grau et al. 1982).

Eine Stoßbelastung bei kontinuierlicher Abwasserzufuhr wird technisch durch die Abwassereinleitung in ein kaskadenartiges Belebungsbecken mit Schlammrückführung in das abwassererhaltende erste Becken oder durch kontinuierliche Abwasserzufuhr in ein nicht komplett durchmisches Belebungsbecken wie z.B. einem Oxidationsgraben mit Schlammrückführungssystem nahe dem Abwasserzugabeort erzielt (sogenannte Pfropfenströmung). Bei der "schubweisen" oder "diskontinuierlichen Abwasserdosierung" ("intermittent feeding") wird das Abwasser aufgestaut und der Belebtschlamm im komplett durchmischten Belebungsbecken z.B. einmal pro Stunde gefüttert (Zanders 1986). Aufgrund der Ergebnisse und Hypothesen zur Verminderung der Blähschlamm-bildung war für meine Untersuchungen zur aeroben Nachbehandlung von Faulwässern ein Verfahren geboten, bei dem die schubweise Abwasserdosierung Anwendung finden sollte. Das Verfahren mit diskontinuierlicher Abwasserzufuhr erhielt aus technischen Gründen den Vorzug, da zeitabhängige Variablen

(Umsatzraten etc.) für kinetische Untersuchungen einfacher zu messen waren und verfahrensspezifisch abgestimmt werden konnten, ohne die Modellanlagen aufwendig umbauen zu müssen.

1.2.4 Biotestverfahren zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffverbrauches

Der biochemische Sauerstoffverbrauch ist ein Maß für die Vitalität der aeroben Mikroorganismen (Bakterien, Pilze und Protozoen), die den lebenden Anteil des Belebtschlammes einer Kläranlage ausmachen, und eine Kenngröße für die Abwasserbelastung mit biologisch oxidierbaren Schmutzstoffen. Durch den Oxidationsvorgang wird Energie zur Erhaltung der Zellfunktionen und zur Bildung neuer Biomasse gewonnen. Die Höhe des Sauerstoffverbrauches in der Zeiteinheit ist von verschiedenen Faktoren abhängig, u.a. von der Temperatur, dem Angebot metabolisierbaren Substrates sowie der Anzahl und der Aktivität der Organismen. Diese Aktivität kann durch Hemmstoffe herabgesetzt werden, weshalb sich die Messung der mikrobiellen Sauerstoffzehrung als Methode zur Untersuchung von Hemmwirkungen eignet.

Methodisch wird die Sauerstoffzehrung durch die Messung der Abnahme des gelösten Sauerstoffs ("Sauerstoffaufnahme") in der Suspension in einem geschlossenen, gasfreien System (Reinhard und Rüffer 1983, Chudoba et al. 1985, BSB-Bestimmung nach DEV 1988) oder durch Messung des Sauerstoffverbrauches in der Gasphase ("Sauerstoffeintragsrate") oberhalb der Belebtschlamm-suspension in einem geschlossenen System erfaßt (Steinecke 1976). Nach der ersten Methode wird die O_2 -Konzentration der Suspension ($[O_2^{liq}]$) in der Regel mit einer Sauerstoffmeßelektrode gemessen. Bei der zweiten Methode wird der O_2 -Verbrauch in der Gasphase z.B. beim Sapromatverfahren (→ Abb. 8 auf Seite 73) oder der Methode nach Otto Warburg (→ „Versuche im Warburg-Gerät“ auf Seite 62) aus der Druckabnahme errechnet. Aus der Suspension emittierende Gase wie z.B. mikrobiell gebildetes CO_2 müssen dabei adsorptiv aus der Gasphase entfernt werden. Während im Warburggerät infolge der O_2 -Zehrung die Gasphase allmählich sauerstoffverarmt, wird im Sapromat der Fa. Voith der gezehrte Sauerstoff elektrolytisch nachgeliefert.

Der Sauerstoffverbrauch in einer Belebtschlamm-suspension ist die Summe verschieden zu definierender Oxidationsprozesse. Neben der eigentlichen Atmung, der Oxidation organischer Kohlenstoffverbindungen, wird Sauerstoff zur Oxidation von reduzierten Stickstoff- und Schwefelverbindungen verbraucht. Deshalb ist der

Begriff des Sauerstoffverbrauches dem Begriff der Atmung in der Regel vorzuziehen, außer wenn der Sauerstoffverbrauch ausschließlich durch Kohlenstoffoxidation bedingt ist.

Zur Beurteilung der biochemischen Oxidierbarkeit von Laststoffen in Anaerobabwässern sind respiratorische Biotestverfahren nach DEV (1988) nicht geeignet, da die Untersuchung des Kohlenstoffabbaus im Vordergrund steht. Beispielsweise schreibt das Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes (DEV 1988) eine Hemmung der Nitrifikation mit Allylthioharnstoff vor, weil ein unter Umständen nicht reproduzierbarer Nitrifikationssauerstoffverbrauch die BSB-Bestimmung beeinflusst (Washington et al. 1983).

Auch bei der Bewertung der Aktivität von Belebtschlämmen wird insbesondere der Sauerstoffverbrauch heterotropher Organismen berücksichtigt. Die Methode zur Erfassung der Sauerstoffverbrauchsrates (DEV 1988) sieht als Substrat eine "optimierte Nährlösung" vor (Rheinhardt und Rüffer 1983), die eine hohe organische Belastung (ca. 50g CSB/l), aber kein Ammonium enthält. Die hohe organische Belastung - es wird eine Reaktion 0.ter Ordnung angestrebt - dürfte außerdem nitrifikationshemmend wirken, da die Nitrifikanten auf organische Belastung empfindlich reagieren (Tomlinson et al. 1966).

Deshalb erschien es sinnvoll, ein spezifisches Verfahren zur Bestimmung der biochemischen Oxidationskinetik zu entwickeln, bei dem die simultane Oxidation organischer und anorganischer Laststoffe in ihrem zeitlichen Verlauf untersucht werden konnte, um beispielsweise den Einfluß von Sulfiden auf die Belebtschlammaktivität zu charakterisieren.

Da die Sulfide z.T. flüchtig oder autoxidabel sind, wurde ein Kurzzeitmeßverfahren in einem geschlossenen System konzipiert, das methodisch hinsichtlich der Reaktionszeit und der Substratbelastung den Bedingungen angepaßt war, wie sie in diskontinuierlich abwasserbeschickten Belebungsanlagen gegeben sind. Durch Züchtung der Teststämme in "intermittent feeding"-Anlagen waren die Testergebnisse in den Batchversuchen, z.B. bei Hemmtests, direkt auf die Belebungsprozesse in der Kläranlage übertragbar und somit von genereller Bedeutung.

In Anlehnung an Verfahren zur Messung der Sauerstoffverbrauchsrates (DEV 1988, Pagga 1981) wurde der Sauerstoffverbrauch eines Belebtschlammes, dem keine zusätzliche Nahrung angeboten wurde, als Grund-O₂-Verbrauch (statt "Grundatmung") bezeichnet, der die endogene Oxidation von zelleigenen Stoffen von Bakterien und Pilzen, die Substratverwertung bakterien- oder belebtschlammfres-

sender Mikroorganismen (Protozoen etc.) sowie die dissimilatorische Oxidation von ihren Ausscheidungen beeinhaltete. Durch die Zugabe von Abwasser zum Belebtschlamm stieg im allgemeinen die Gesamt-O₂-Verbrauchsrate, weil neben dem "Grund-O₂-Verbrauch" ein "Substrat-O₂-Verbrauch" der Organismen einsetzte, die die Abwasserinhaltsstoffe verwerteten. Der Substrat-O₂-Verbrauch war demnach die Differenz aus Gesamtsauerstoffverbrauch und Grund-O₂-Verbrauch.

2.0 Material und Methoden

2.1 Schwefeluntersuchungen

Das deutsche Einheitsverfahren (1988) sieht für Sulfidbestimmungen in wässrigen Flüssigkeiten eine photometrische Messung nach Zugabe von N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin vor. Mit dieser Methode werden summarisch Schwefelverbindungen der Oxidationsstufe -2 erfaßt, so daß diese Methode zur Charakterisierung der Sulfide in Anaerobabläufen nicht geeignet war.

Zur qualitativen Unterscheidung verschiedener Sulfide bietet sich insbesondere eine gaschromatographische Analysemitte mit einem speziellen schwefelselektiven Detektor an, die sehr empfindliche Nachweise ermöglicht. Aufbauend auf den Erfahrungsschatz von Professor König und seinen Mitarbeitern (Universität Hamburg, 1984) wurde mit dem Aufbau eines gleichartigen Analysesystems begonnen. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß verschiedene Methodenschritte einer gründlichen Überprüfung und Überarbeitung bedurften (→ „Erstellung reproduzierbarer Eichgasmischungen“ auf Seite 79, „Probenkonservierung von flüchtigen Sulfiden“ auf Seite 82).

Diese Erfahrungen im Umgang mit flüchtigen Schwefelverbindungen konnten beim Umbau der Wickbold-Apparatur (→ „Messungen des Schwefelgehaltes von Gasen nach Oxidation in der Wickboldapparatur“ auf Seite 80) eingebracht werden, um in Gasen den Schwefelgehalt zu bestimmen.

Bei der Erarbeitung einer Bestimmungsmethode von Schwefel in sulfidhaltigen Abwässern konnte im wesentlichen auf Erfahrungen von Mitarbeitern des Zentralinstitutes für Chemie der KFA Jülich zurückgegriffen werden.

2.1.1 Gaschromatographie

2.1.1.1 Aufbau des Gaschromatographen

Das Modell FRACTOVAP 2101 der Firma *Carlo Erba Science* ist nach dem Bausteinprinzip zusammengestellt und besteht aus einem Säulenofen mit Detektor und Injektorkopf, dem Temperaturprogrammer, einem Regelgerät für die Ofen- und Injektorheizung und einer Steuereinheit für den Detektor.

Als Detektor wurde ein schwefelselektiver Detektor (SSD) der Fa. *Carlo Erba* ausgewählt, ein flammenphotometrischer Detektor, der die Chemolumineszenz angeregter Schwefelelektronen detektiert. Die von der Trennsäule des Gaschromatographen eluierten Verbindungen werden in einer Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme

verbrannt, wobei infolge radikalischer Reaktionen Schwefelelektronen angeregt werden. Beim Rückfall der angeregten Elektronen auf eine niedrigere Energiestufe wird eine Lichtbande im Bereich von 300 bis 423 nm mit einem charakteristischen Intensitätsmaximum vom 394 nm ausgesendet. Diese Strahlung gelangt durch ein optisches Filter mit maximaler Durchlässigkeit bei 394 nm und wird anschließend durch einen Photomultiplier verstärkt. Die Intensität der Strahlung ist proportional dem Quadrat der Schwefelkonzentration.

Der Ausgang des Meßverstärkers (10V) war an einen Zweikanalschreiber angeschlossen, der über einen 1V- und einen 10V- Eingang die Meßwertsignale aufzeichnete und somit kleine Meßpeaks 10-fach verstärkte. Zudem konnte die Empfindlichkeit des Detektors durch die Einstellung eines Abschwächungsfaktors (Attenuation 2-1024) variiert werden.

Der Detektor war neben dem beheizbaren Injektorkopf auf der Oberseite des Ofens platziert. Oben auf dem Injektorkopf war ein Septum aus Silikongummi für Spritzeninjektionen mit einer Überwurfmutter fixiert und an der Seite ein Anschlußstutzen zur Einspeisung des Carriergases angesetzt.

Das Carriergas strömte vom Injektor in eine 2m lange Trennsäule aus Glas, die im Ofen temperiert werden konnte. Die Säule (ID 4mm) war mit Carbowack BHT100 gefüllt, einem graphitisierten Kohlenstoff, der bei 1000°C mit Wasserstoff desaktiviert wurde. Dieses Füllmaterial ist von Bruner und Mitarbeitern speziell zur Trennung flüchtiger Schwefelverbindungen wie H₂S, SO₂, COS und MM entwickelt worden (Bruner et al. 1972,1974).

Der Gaschromatograph wurde mit Helium als Carriergas betrieben (99.996%; 83.6 ml/min. Die Detektorflamme wurde mit Wasserstoff (99.9996%; 68.6 ml/min) und mit synthetischer Luft (20 Vol% O₂ in N₂; 112 ml/min) gespeist.

2.1.1.2 Gasdichte Spritzen

Für das Abmessen von Gasmengen wurden gasdichte Spritzen benötigt, hauptsächlich 10 ml- und 1 ml- Spritzen. Die Auswahl eines langlebigen und qualitativ hochwertigen Spritzenmaterials war notwendig, da in bestimmten Meßphasen ca. 300 Einspritzungen pro Woche die Regel waren. Für quantitative Analysen war eine regelmäßige Kontrolle der Gasdichtigkeit mehrmals am Tag durch Tests mit Eichgasen zu überprüfen.

Von den getesteten Spritzen fiel die Beurteilung für die Spritzen der Marke Unimetrics (Fa. *Machery und Nagel*) eindeutig am besten aus. Über die gesamte Länge des Gaszylinders lag der Teflonstempel dicht an. Wurde der Teflonstempel durch Abnutzung unbrauchbar, konnte der Kopf einzeln ausgetauscht werden (im

Gegensatz zu anderen Fabrikaten, bei denen der komplette Stempel ersetzt werden mußte).

Da der Spritzenkörper aus Glas und die Nadel aus Edelstahl bestand, machten sich Adsorptionseffekte deutlich bemerkbar. Dies ließ sich nur dadurch ausgleichen, daß eine gleichbleibende Adaptionszeit von 2.5 Min gewählt wurde, bevor die Spritzennadel zur Injektion aus dem Gassammelgefäß herausgezogen wurde. Dieser Zeitraum bot sich aus meßtechnischen Gründen an. Zu analysierende Proben wurden so oft eingespritzt, bis der "Memory-Effekt" von vorherigen Proben kleiner als 10% der Peakhöhe war. Dazu waren in der Regel aber nur zwei Einspritzungen erforderlich.

Weiterhin wurden mehrere gleichartige Spritzen benutzt, wobei für hohe und niedrige Konzentrationen verschiedene Spritzen verwendet wurden. Für die Erstellung der einzelnen Eichgasverdünnungen waren spezielle Spritzen reserviert, die ausschließlich für diese Zwecke benutzt wurden, um Kontaminationen zu minimieren. Zur Überprüfung der Spritzengenauigkeit wurde aus einer Standard-Eichgasmischung (H_2S , MM und DMS) mit zwei 1ml- Spritzen 0.05, 0.3 bzw. 0.8 ml jeweils zehnmal hintereinander im Abstand von 2.5 Minuten im Gaschromatograph gemessen und aus diesen Meßwerten die Standardabweichung errechnet. Der Gesamtfehler lag zwischen $\pm 1.2\%$ und $\pm 7\%$ und war im wesentlichen spritzenabhängig.

2.1.1.3 Spritzeneichung und routinemäßige Funktionskontrolle des Gaschromatographen

Weil eine quantitative Auswertung der gaschromatographischen Analysen eine sorgfältige Kontrolle der Spritzen- und GC-Funktionstüchtigkeit erforderte, wurden Kontrollmessungen insbesondere während der Meßphasen zur Untersuchung der Anaerob-Anlagen mehrmals täglich durchgeführt. Wegen der einfachen Handhabung wurde ein 2 ppm Eichgas nur aus der flüssigen Komponente DMS hergestellt und hieraus 0.3 ml und 0.6 ml mehrmals hintereinander in den Gaschromatographen eingespritzt. Die Meßwerte wurden hinsichtlich der Retentionszeiten und der Peakhöhen mit den Sollwerten verglichen. Während das Elutionsverhalten sich während der dreijährigen Arbeit mit der gleichen Säule nur langsam, aber stetig änderte (kürzere Retentionszeiten), wurden hinsichtlich der Peakhöhen doch deutliche Unterschiede festgestellt, die in erster Linie auf Undichtigkeiten der Spritzen zurückzuführen waren. War die Undichtigkeit nicht allzu groß, wurde durch Berechnung eines Spritzenfaktors der Unterschied zwischen Eichkurve und

gemessenen Werten korrigiert. Der Spritzenfaktor wurde dann bei den folgenden Messungen in die Auswertung mit einbezogen.

Am Gaschromatographen wurde routinemäßig ca. alle 50 Injektionen das Septum im Injektorkopf ausgetauscht. Ungefähr alle zwei Monate mußte die Säule durch Ausheizen gereinigt werden (Jebsen 1985). Die Säulentemperatur wurde dazu auf 150°C erhöht. Dadurch eluierten Zersetzungsprodukte sowie Verunreinigungen aus den Proben, die aus der stationären Phase diffundierten. Die Effizienz der Säule und damit die Trenneigenschaften für die Schwefelkomponenten waren von der Säulenbelastung mit Ablagerungen abhängig. Die Temperatur wurde nach 5-10 Stunden wieder auf Solltemperatur gesenkt, sobald die Signale des Detektors wieder über längere Zeit konstant niedrig waren.

2.1.1.4 Die Silanisierung

Um katalytische und adsorptive Wechselwirkungen zwischen Glaswandungen und chemischen Verbindungen (Britton 1976) zu vermindern, wurden alle Glaswaren, wie die Gassammelgefäße und die Mischapparatur, mit Chlordimethylsilan behandelt (Nicholson, 1984). Nach einer Reinigung mit konzentrierter Salpetersäure und Trocknung wirkte eine 5-prozentige Chlordimethylsilanlösung in Toluol für ca. eine halbe Stunde auf die zu behandelnde Glasoberfläche ein. Anschließend wurde mehrmals mit Äthanol gespült.

2.1.1.5 Gassammelgefäße ("Gasmäuse")

Als Mischungs-, Auffang-, Sammel- und Lagergefäße für schwefelhaltige Gase wurden sogenannte Gasmäuse verwendet. Die zylinderförmigen Glasbehälter besaßen einen Gewindeanschluß, auf den mit einer gelochten Verschlußkappe ein Septum gasdicht fixiert war, und an jedem Ende ein Absperrventil mit Teflonkücken. Die Gefäße besaßen ein Volumen von ca. 2l, 0.3l bzw. 0.1l. Das genaue Volumen wurde durch Auslitern bestimmt. Die Glasinnenfläche war silanisiert (→„Die Silanisierung“). Nach jeder Benutzung wurden die Gasmäuse über Wasserstrahlvakuum evakuiert und anschließend mit Stickstoffgas befüllt. Dieser Spülvorgang wurde mindestens dreimal wiederholt und die Gefäße schließlich mit 1×10^3 hPa N₂-Gas gefüllt und gelagert.

2.1.1.6 Die Gasmischapparatur

Zur Herstellung reproduzierbarer Eichgasmischungen wurde eine Gasmischapparatur gebaut, weil die Eichgase H₂S und MM in Gasdruckbehältern

(lecture bottles) gefüllt waren. Das Gasmischsystem war ein kunststoffummanteltes Glasrohrsystem (ID 4mm) mit fünf eingebauten Mehrwegeventilen und einem Gewindeanschluß, auf den ein Druckaufnehmer (TRANSBAR CC012-2) geschraubt war (Abb. 1 auf Seite 22). Dieser Druckaufnehmer bestand aus Keramik, die im Gegensatz zu Edelstahlausführungen inert gegen H_2S und MM ist und nicht korrodieren kann. Im Meßbereich von 0-2000 hPa arbeitete das System laut Hersteller mit einem relativen Fehler von 0.4% vom Meßwert. Dieser Druckaufnehmer war 1985 gerade von der Firma *Ziegler* auf den Markt gebracht worden und hat bisher gute Erfahrungen erbracht. Der Meßkopf war in ein Plexiglasgehäuse (*Eigenbau KFA*) eingelassen und konnte auf das Gasmischsystem aufgeschraubt werden.

Das silanisierte Glasrohrsystem besaß vier Anschlüsse mit Absperrventilen für N_2 , H_2S und MM, Wasserstrahlpumpe und die zu befüllende Gasmaus. Mit dem fünften Ventil konnte ein Maßvolumen von 1.65 ml abgesperrt werden. Am Dreiwegeventil war das Gasmischsystem über einer Waschflaschenkolonne mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. In den Waschflaschen wurden die Sulfidgase mit $KMnO_4$ weitgehend oxidiert, so daß das gewaschene Gas nahezu geruchsfrei war. Trotzdem war die Apparatur mit den Gasdruckbehältern zur Vorsicht in einem Abzug untergebracht.

Nach Überwindung zahlreicher methodischer Schwierigkeiten (z.B. Verringerung der Adsorption von Sulfiden an Schliffett der Ventile durch Verwendung von Warburg Spezial Schliffett, Austestung geeigneter Schläuche als Verbindungen zwischen Gasdruckbehältern und Gasmischapparatur) erwies sich die im folgenden beschriebene Prozedur als ausreichend zuverlässig, um die Meßergebnisse mit einer Ungenauigkeit von 10% reproduzieren zu können.

Bedienung des Gasmischsystems:

- Apparatur mit N_2 -Gas spülen (abwechselnd mit N_2 -Gas füllen und evakuieren),
- alle Ventile außer Ventil Nr. 2 schließen,
- im evakuierten Zustand Dichtigkeit überprüfen (gegebenenfalls Glasschliffe der Ventile **wenig** mit Warburg Spezial Schliffett einfetten),
- 2l-Gasmaus über Ventil 3 evakuieren bis auf einen Restdruck von 5×10^{-1} hPa und Ventil 3 verschließen,

- evakuiertes System mehrmals abwechselnd mit H_2S -Gas (über Ventil 5, ca. 1×10^3 hPa) füllen und evakuieren,
- Apparatur mit 1×10^3 hPa H_2S füllen und Ventil 2 verschließen,
- Restsystem mit N_2 -Gas gründlich spülen,
- H_2S -Gas im Maßröhrchen über Ventil 3 in Gasmaus überführen und mit N_2 -Gas nachspülen, bis in der Gasmaus ein Druck von ca. 0.5×10^3 hPa erreicht ist,
- Prozedur mit MM wiederholen und Gasmaus mit N_2 auf 1×10^3 hPa Gasdruck auffüllen.

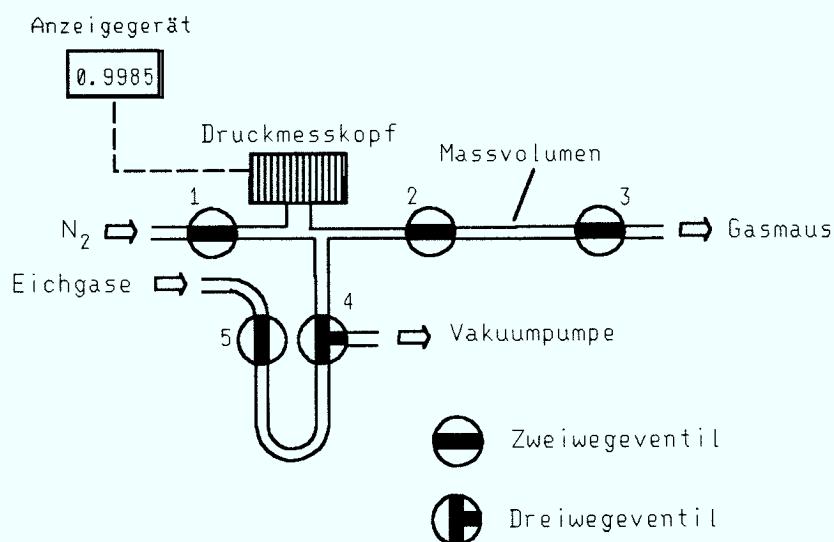


Abb. 1. Schema einer Gasmischapparatur zur Herstellung von Eichgasmischungen und -verdünnungen (Erklärungen siehe Text):

2.1.1.7 Herstellung von Eichgasmischungen

Zur Identifikation und quantitativen Auswertung der Meßpeaks war die reproduzierbare Herstellung von Eichgasmischungen bekannter Konzentrationen notwendige Bedingung. Weiterhin dienten sie der Überprüfung der Empfindlichkeit des Gaschromatographen und der Gasdichtigkeit der Spritzen. Die für die Herstellung notwendigen Spritzen und Gasmäuse waren besonders gekennzeichnet und wurden ausschließlich für definierte Arbeitsschritte bei diesem Verfahren benutzt, um Restverschmutzungen zu verringern.

Eichsubstanz	Symbol	Gas	Flüssigkeit	MW g/mol	Dichte ρ (kg/l)
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	×		34.08	1.42×10^{-3}
Methylmercaptan	MM	×		48.11	2.00×10^{-3}
Dimethylsulfid	DMS		×	62.14	0.85
Dimethyldisulfid	DMDS		×	94.20	1.06
Schwefeldioxid	SO ₂	×		64.06	2.66×10^{-3}
Kohlenoxidsulfid	COS	×		60.08	2.50×10^{-3}
Schwefelkohlenstoff	CS ₂		×	76.14	1.26

Tab. 1. Eichsubstanzen für den Gaschromatographen mit schwefelselektivem Detektor (GC-SSD):
(Dichte bei 20°C Raumtemperatur)

Von den gasförmigen oder flüssigen Eichsubstanzen wurden zu diesem Zweck bestimmte Mengen in eine Gasmaus appliziert.

Während von SO₂, COS und CS₂ nur selten Eichmessungen gemacht wurden, waren Eichungen mit den anderen Sulfiden regelmäßige Routine. Die als Reinsubstanzen flüssigen Eichkomponenten verdampften vollständig. Diese Primärgasmischung (Standard I: Gehalt ca. 1000 ppm je Substanz) wurde anschließend ca. 1:500 (Standard II) verdünnt.

Zur Handhabung der gasförmigen Eichsubstanzen H₂S und MM wurden zwei Methoden angewandt. Nach der ersten Methode wurde das Gas aus den Gasdruckbehältern in eine evakuierte Gasmaus geleitet, bis ein größerer Druck als der derzeitige Luftdruck angenommen werden konnte. Anschließend wurde der Innendruck auf Luftdruck reduziert, indem ein Absperrventil der Gasmaus in ein wassergefülltes Becherglas getaucht wurde und solange geöffnet blieb, bis keine Gasblasen mehr an die Oberfläche perlt. Aus den so vorbereiteten H₂S- bzw.

MM-Gasmäusen wurden 1.6 ml Gas mit einer gasdichten Spritze entnommen und in einer 2l-Gasmaus mit N₂ verdünnt. Nach der anderen Methode wurde die Gas-mischung mit der Gasmischapparatur gemäß Bedienungsanleitung hergestellt.

In die H₂S- und MM-haltige Gasmaus wurden dann die Flüssigkeiten DMS und DMDS mit Mikroliterspritzen (Fa. *Hamilton*) gespritzt. Diese Primärmischung (Standard I) hatte eine Konzentration von 805 ppm H₂S bzw. MM und von 1000 ppm DMDS und DMDS. In der Regel wurden 4.8 ml dieser Mischung in eine N₂ befüllte 2l-Gasmaus injiziert, so daß die Konzentration der Sekundärverdünnung (Standard II) 2.08 ppm oder 2.46 ppm entsprach.

Mit dieser "Standard-II-Mischung" wurden meist die routinemäßigen GC-Eichungen durchgeführt (später wurde nur noch DMS als Eichsubstanz verwendet) und im oberen Meßbereich des Gaschromatographen Eichkurven erstellt (Injektion 0.05-1 ml $\equiv$ z.B. für H₂S 0.14×10^{-6} mg S - 2.76×10^{-6} mg S)

Die Reproduzierbarkeit der Herstellung von Eichgasen ist in Abschnitt 3.1.2. beschrieben. Außerdem wurde der absolute Schwefelgehalt einer Eichgas-mischung überprüft($\rightarrow$ „Gesamtschwefelbestimmung in Gasen“ auf Seite 30).

2.1.1.8 Messung der Retentionszeiten

Die gaschromatographische Identifikation eines unbekannten Meßpeaks erfolgt durch Vergleich der Retentionszeit mit denen von Eichsubstanzen. Am Beispiel der Versuche zur Ermittlung der Retentionszeiten möchte ich den Ablauf der gaschromatographischen Analyse nach Injektion mit gasdichten Spritzen beschreiben.

Die Ofentemperatur betrug wie üblich 130 °C, der Trägergasstrom 84 ml/min. Zur Erstellung eines Beispielchromatogramms wurden in Abständen von 2,5 Min. jeweils 0,3 ml einer Standard-II-Eichgas-mischung 3 mal hintereinander injiziert und die Signale mit einem Attenuationsfaktor von 1024 auf dem 2-Kanal-x/t-Schreiber aufgezeichnet. Die eingespritzte Menge betrug für H₂S und MM $0,42 \times 10^{-6}$ mg S, für DMS $0,52 \times 10^{-6}$ mg S und für DMDS $1,05 \times 10^{-6}$ mg S.

Auf dem Schreiberprotokoll wurde der Injektionszeitpunkt und die Zeit bei Erreichen der Peakmaxima notiert. In Abb. 9 auf Seite 78 ist das Chromatogramm einer Messung dargestellt. Da die Spritzen einen Glaskörper und eine Edelstahlkanüle besitzen, ist eine Adaptionphase vor der Entnahme von schwefelhaltigen Gasen aus einer Gasmaus erforderlich, die den Adsorptions- und Desorptionsvorgängen Rechnung trägt:

- Spritzenstempel und -körper optisch auf Funktionstüchtigkeit überprüfen,
- Spritzenkanüle optisch auf eventuelle Verstopfungen durch Silikongummireste der Septen kontrollieren und gegebenenfalls reinigen,
- Kanüle in Gasmaus einführen,
- durch zweimaliges abwechselndes Aufziehen und Eindrücken des Stempels Spritze spülen,
- gewünschtes Volumen aufziehen,
- nach 2.5 Minuten Spritzenkanüle aus Gasmaus herausziehen,
- unverzüglich Kanüle in Injektorblock einstecken und Stempel *zügig* eindrücken,
- nach der Injektion Spritzennadel sofort aus dem Injektorkopf herausziehen und gegebenenfalls Meßvorgang wiederholen.

Die Adaptionzeit von 2.5 Minuten hat sich aus meßtechnischen Gründen bewährt, weil die meisten Proben nur H₂S, MM oder DMS enthielten, die innerhalb von ca. 2 Minuten nach Injektion von der Trennsäule eluierten. Jedoch mußte im Einzelfall immer überprüft werden, ob andere Meßpeaks wie zum Beispiel DMDS (Retentionszeit ca. 20 Min) nicht von Peaks von später injizierten Schwefelkomponenten überdeckt wurden.

Die Retentionszeiten der wichtigen Eichsubstanzen wurden routinemäßig ca. alle drei Wochen bestimmt.

2.1.1.9 Erstellung von Eichkurven

Eichkurven wurden regelmäßig für quantitative Sulfidmessungen von "Anaerobproben", d.h. von Faulwasser- und Biogasproben erstellt.

An jedem Meßtag wurde durch Zweipunkteichung (0.3 ml und 0.6 ml einer 2.5 ppm DMS-N₂-Mischung) die Funktionstüchtigkeit des Gaschromatographen und der Spritzen überprüft. Diese Werte wurden mit der Eichkurve verglichen. Bei Unterschieden (z.B. Spritzen nicht vollständig dicht) wurde der Fehler durch Errechnung eines "Spritzenfaktors" ausgeglichen, die Spritze repariert oder ausgetauscht. Dieser Spritzenfaktor wurde bei den Auswertungen der "Anaerobproben" einbezogen.

Die Eichkurven wurden in unregelmäßigen Abständen aufgestellt.

Für ihre Messung wurden von einer Standard-I-Gasmischung (→ „Herstellung von Eichgasmischungen“ auf Seite 23) 4.8 ml bzw. 0.5 ml in 2l-Gasmause überführt.

Gemäß der Anweisung von Abschnitt „Messung der Retentionszeiten“ auf Seite 24 wurden unterschiedliche Mengen injiziert (0.05 - 1 ml) und bei wechselnden Einstellungen des Abschwächungsfaktors (1024-16) so auf dem Schreiber aufgezeichnet, daß die Peakhöhen mit einem Lineal ausmeßbar waren. Ab einem Abschwächungsfaktor von < 16 nahm das Grundrauschen zu, ohne die Empfindlichkeit in der Anzeige der Sulfidpeaks zu erhöhen.

Die Peakhöhen der Einzelkomponenten wurden in Abhängigkeit der eingespritzten Volumina graphisch dargestellt. Doppelt logarithmisch aufgetragen ergaben sich daraus Geraden, deren Funktionen in Tab. 9 auf Seite 80 dargestellt sind. Mit Hilfe dieser Eichkurven war eine quantitative Auswertung dieser Sulfide in einem Meßbereich von 1×10^{-9} mg bis 3×10^{-8} mg (für H_2S) gewährleistet.

2.1.1.10 Ausgasung flüchtiger Schwefelverbindungen aus Lösungen

Durch Ausgasung („Ausstrippen“) wurden in Lösung befindliche flüchtige Sulfide mit N_2 in die Gasphase ausgetrieben und in einem evakuierten Gassammelgefäß aufgefangen. Das Stickstoff-Gas strömte aus einem Aluminiumfoliensack über eine haarnadelfein ausgezogene Kanüle in die flüssige Probe. Der Probenbehälter besaß ein Fassungsvermögen von maximal 3 ml. Das Ausstrippgas wurde in eine evakuierte 2l-Gasmause eingesogen, bis der Gasinnendruck sich dem auf dem Folien sack lastenden Luftdruck angleich und keine in der Flüssigkeit auferlenden Gasblasen mehr zu beobachten waren. Dieser Ausstrippvorgang dauerte ungefähr 15 Minuten. Anschließend wurde das Ventil der Gasmause geschlossen, und die Probe konnte analysiert werden.

Beim Ausgasen habe ich mehrmals eine Schaumbildung beobachtet, die den Ausstrippvorgang behinderte. Deshalb habe ich handelsübliche Entschäumer auf ihre Eignung überprüft. Als vorteilhaft hat sich eine Zugabe von 20 Mikroliter Polypropylglykol zur auszugasenden Probe erwiesen, um eine Schaumbildung oberhalb der flüssigen Probe zu unterbinden. Zu bestimmten Proben wurden 0.5 ml Phosphorsäure über ein Septum in die Kanüle gespritzt, um säureflüchtige Sulfide auszustrippen.

Die Wiederfindungsraten definierter Sulfidmengen in einem Modellabwasser betrugen 98% für DMS und MM. H_2S wurde zu 95% wiedergefunden.

2.1.1.11 Probenkonservierung mit Adsorptionsröhrchen

Nachdem die Versuche zur reproduzierbaren Herstellung von Eichgasmischungen erfolgreich abgeschlossen waren und methodisch gut abgesicherte Eichkurven erstellt waren, wurde mit der Ausarbeitung einer Methode zur Probenaufbereitung begonnen.

Nach meinen Erfahrungen waren die gasförmigen Eichgasproben in den Gasmäusen nicht länger als einen Tag ohne größere Verluste lagerfähig. Weil die zu untersuchenden Biogasanlagen über das gesamte Bundesgebiet bzw. benachbarte Ausland verteilt lagen, erschien eine Probenkonservierung mit einer Haltbarkeit von mehreren Tagen als äußerst sinnvoll.

Ein Probenkonservierungsverfahren von flüchtigen Schwefelverbindungen in wässrigen Proben ist in der Literatur nicht beschrieben. Die Adsorption gasförmiger Substanzen an geeignete Trägermaterialien ist in der GC-Analytik für eine Probenkonzentrierung und -konservierung weitverbreitet. In der Regel sind diese Adsorbentien aus der breiten Palette der in der Gaschromatographie verwendeten Trennphasen entnommen. Für flüchtige Schwefelverbindungen sind in der Literatur zahlreiche Trägermaterialien beschrieben.

Wichtige Basisarbeiten für die eigenen Versuche waren Arbeiten von König und Mitarbeitern sowie von Steudler und Kijowsky (1984). In Anlehnung an die Arbeit von Steudler und Kijowsky wurden Adsorptionsröhrchen (ID 4mm, Länge 220mm) mit 90mm Molekularsieb 5Å und 100mm Tenax GC (Mesch 60/80) gefüllt und mit silanisierter Glaswolle an beiden Enden verschlossen. Zur Aktivierung der Füllung wurden die Röhrchen in einem Infrarotklappofen (*Firma Ströhlein*) bei 325 °C bis zu 8 Stunden ausgeheizt, wobei ca. 20 ml/min Heliumgas das Röhrchen durchströmte. Anschließend wurden die Enden mit GC-Endkappen (mit Teflondichtung) verschlossen und im Gefrierschrank aufbewahrt.

Zum Austesten der Adsorptionsfähigkeit dieser Röhrchen wurde 40 ml/min Stickstoff-Gas durch die Röhrchen geleitet und diesem Gasstrom Eichgas mit einer Spritze appliziert. Das Sulfid/Gasgemisch durchströmte bei Raumtemperatur zuerst das Tenax Adsorbens und anschließend das Molekularsieb. Das aus den Röhrchen strömende Gas war geruchlos. Nach fünf Minuten wurde der Adsorptionsvorgang beendet und das Röhrchen gegebenenfalls im Gefrierschrank aufbewahrt.

Mit Eichgasen beladene Röhrchen wurden zwecks Desorption bei 265 °C für 10 Minuten ausgeheizt und das mit 15 bis 40 ml/min ausströmende Carriergas (Gasstrom zuerst durch Molekularsieb) in eine Flüssigstickstoff- Kühlfalle geleitet. Die Kühlfalle bestand aus Teflonschlauch (ID 1.5 mm), wovon 30cm mit

silanisierten Glasperlen (Mesch 45/60) gefüllt waren. Durch Umschalten eines Achtwegeventils wurde der zum Gaschromatograph führende Carriergasstrom umgeleitet und die Schwefelstoffe aus der Kühlschleife, die zeitgleich mit der Umschaltung mit kochendem Wasser aufgeheizt wurde, in den Gaschromatograph getrieben. Der schematische Ablauf des Desorptionsvorganges ist in Abb. 2 dargestellt. Die Schläuche des Desorptionsapparates waren aus Teflon und die Verbindungsstücke aus Edelstahl (Gyrolock). Die Schläuche waren mit Heizbandagen umwickelt und diese auf ca. 130 °C geheizt.

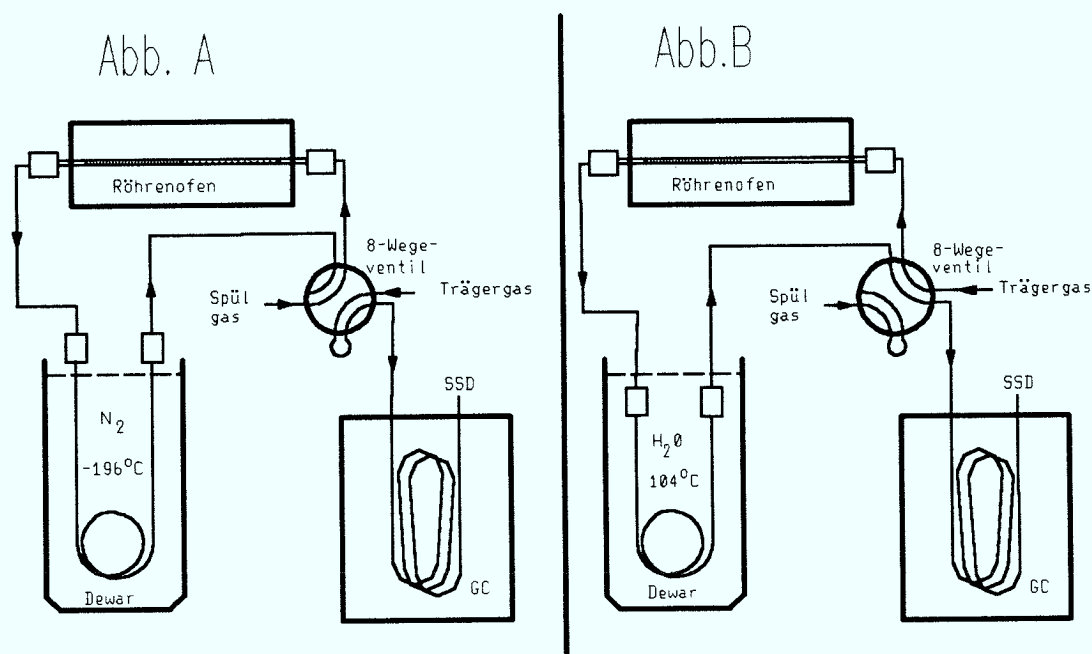


Abb. 2. Schema der Vorrichtung zur thermischen Desorption flüchtiger Sulfide

Abb. A: Desorption der Sulfidgase aus Adsorptionsröhrchen

Abb. B: Injektion der Sulfidgase in den GC

(Erklärungen siehe Text):

2.1.1.12 Probenkonservierung in Gassammelgefäßen

Da Eichgase in silanisierten Gassammelgefäßen aufbewahrt wurden, bot sich eine Lagerung von Probengasen in diesen Gefäßen ebenfalls an. Mit Hilfe der Ausstrippapparatur wurden Sulfide aus Flüssigkeiten in Gasmäuse geleitet (→ „Ausgasung flüchtiger Schwefelverbindungen aus Lösungen“ auf Seite 26) oder Biogase in diesen Gefäßen aufgefangen.

Abhängig von der Menge des aus dem Reaktor strömenden Biogases wurden verschiedene Methoden der Beprobung angewendet:

Bei kleinen Biogasströmen (z.B. von Laboranlagen) setzte man ein T-Stück mit Septum in den Biogasabfuhrschlauch ein. Nach einer Wartezeit von ca. einer Stunde wurde mit einer gasdichten Spritze 1 bis 5 ml Biogas entnommen und in eine N₂ befüllte Gasmaus abgefüllt.

Bei größeren Biogasströmen (Groß- oder Hochleistungsanlagen) wurde entweder mit einer evakuierten Gasmaus Biogas aus dem Gasraum des Reaktors entnommen oder der Biogasstrom durch eine N₂-gefüllte Gasmaus für mindestens fünf theoretische Aufenthaltszeiten geleitet.

2.1.1.13 Auswertung der gaschromatographischen Analysen

Auf dem Schreiberprotokoll wurde während der Messungen die Art der Probe, das Einspritzvolumen und der Attenuationsfaktor des Detektorverstärkers notiert. Die Peakhöhen wurden ausgemessen und die Retentionszeiten der Probenpeaks mit den Chromatogrammen von Eichgasen verglichen. Aus den Werten der Zweipunkteichung wurde durch Vergleich mit den Werten der Eichgraphiken der Spritzenfaktor berechnet.

Unter Einbeziehung des Abschwächungsfaktors wurde die Höhe der Meßpeaks in die mathematische Eichfunktion (→ Ergebnisse) eingesetzt und in eine Einspritzmenge umgerechnet. Nach Multiplikation mit dem Verdünnungsfaktor und Korrektur um den Spritzenfaktor wurde die Konzentration des Stoffes in den Einheiten "mg S/l" angegeben. Falls die Meßprobe in der Gasmaus verdünnt war, wurde diese Verdünnung mit eingerechnet.

2.1.2 Gesamtschwefelbestimmung in Gasen

Zur Überprüfung des absoluten Schwefelgehaltes in Eichgasmischungen wurde der Schwefel oxidiert und als SO_4^{2-} gemessen. Die Verbrennung organischer Substanzen in der Knallgasflamme wurde 1952 von Dr. Wickbold entwickelt. Die hohe Temperatur der Wasserstoff-Sauerstoffflamme von über 2000 °C gewährleistet die quantitative Zersetzung organischer oder schwefelhaltiger Substanzen (DIN 51409).

Das Verbrennungskondensat wird durch Unterdruck in eine Adsorptionsvorlage gesaugt. Die Verbrennungsgase werden in die Adsorptionslösung (3% H_2O_2 in H_2O tridest) ausgewaschen, wobei Schwefel quantitativ zu SO_4^{2-} oxidiert wird.

Die Wickbold-Verbrennungsapparatur Typ 4 (*Leybold-Heraeus*) besteht aus einem Vorlagebehälter, einer wassergekühlten Brennkammer und einem Saugbrenner mit Vorkammer (Abb. 3 auf Seite 32). Dazu gehören eine Vakuumpumpe (Flüssigkeitsringpumpe) und manometergeregelte Gasversorgungsleitungen für O_2 , H_2 und N_2 als Carriergas. Die Apparatur wurde für die Verbrennung schwefelhaltiger Gase derart umgebaut, daß diese Gase durch einen Teflonschlauch bis kurz vor den Saugbrenner geleitet wurden, um eine Adsorption der Sulfide vor dem Verbrennungsvorgang an Glaswandungen zu vermeiden.

Gerätebedienung:

- Vakuumpumpe und Wasserkühlung in Betrieb setzen,
- T-Stück mit Septum (zur Injektion von Schwefelgasen mit einer Spritze) oder die Gasmaus in Stickstoffspülgasleitung einsetzen,
- 5 ml einer 3-prozentigen H_2O_2 -Lösung (*Fa. Merck*) in die Vorlage pipettieren,
- Unterdruck von ca. 1.5×10^{-2} hPa einregulieren,
- Brenner zünden (jeweils 400 l/h H_2 und O_2) und in die wassergekühlte Brennkammer einschieben, so daß die Apparatur geschlossen ist,
- Unterdruck auf 0.5×10^{-3} hPa einregeln,
- zusätzlichen Gasstrom von 40 l/h O_2 über Manometer einstellen,

- Manometer zur Einstellung des N_2 -Gasstromes öffnen und Probe über T-Stück injizieren oder Absperrventile der Gasmaus *vorsichtig* öffnen und mit N_2 -Gas spülen,
- nach ungefähr 15 Minuten Vorlageflüssigkeit (jetzt ca. 40 ml) über Kugelschliffventil in 50 ml Meßkolben überführen,
- Unterdruck auf 1×10^{-2} hPA reduzieren und Brenner aus der Kammer ziehen,
- Sauerstoff- und anschließend Wasserstoffversorgung des Brenners sowie Trägergasmanometer absperren,
- Brennkammer und Vorlagegefäß mit H_2O mehrmals spülen und Spülwasser in das Meßgefäß füllen,
- Kolben auf 50 ml auffüllen, in Probenfläschchen abfüllen und bis zur Sulfatbestimmung (→ „Messung des Sulfatgehaltes mit Ionenchromatographie“ auf Seite 34) einfrieren.

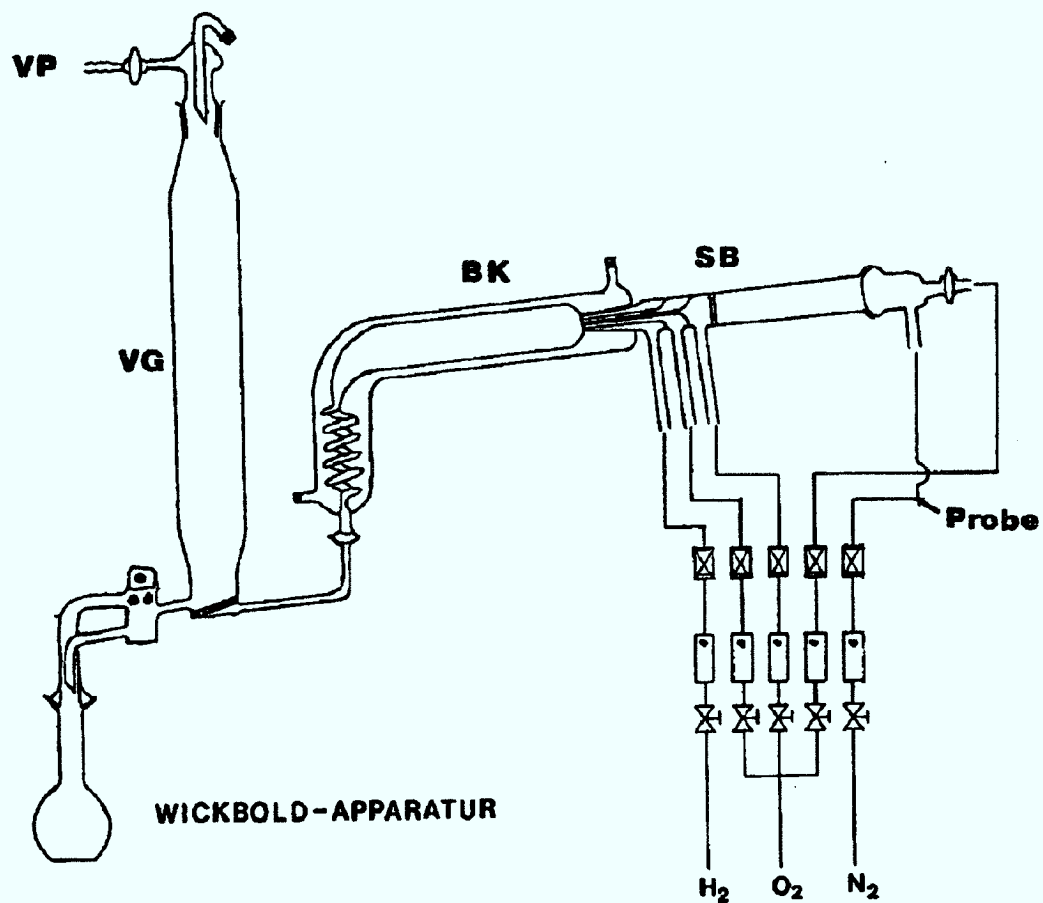


Abb. 3. Schematischer Aufbau einer Wickbold-Oxidationsapparatur

Anmerkungen:

SB: Saugbrenner

BK: Brennkammer (wassergekühlt)

VG: Vorlagegefäß

VP: Anschluß zur Vakuumpumpe:

2.1.3 Gesamtschwefelbestimmung in Flüssigkeiten

Die IR-Spektroskopie nach Verbrennung gefriergetrockneter Proben im Sauerstoffstrom im Gerät der Fa. Leco lieferte in einem Meßgang den Gehalt von Schwefel und Kohlenstoff. Zur Probenvorbereitung wurden die wässrigen Proben pH-kontrolliert und eventuell mit Natronlauge auf einen basischen pH-Wert eingestellt. Nach der Gefriertrocknung wurden 15 mg bzw. 100 mg der trockenen Probe in einem Tiegel mit einer Beschichtung einer Wolfram-Zink Legierung eingewogen und die Probe mit Eisenspänen bestreut, um ein gleichmäßiges Aufheizen während der Veraschung zu gewährleisten.

Im Sauerstoffstrom bei 2500 °C werden Schwefel zu SO₂ und Kohlenstoff zu CO bzw. CO₂ oxidiert. Nachdem das Gas ein Staub- und Trocknungsfilter passiert hat, wird das SO₂ in der auf 50 °C temperierten IR-Meßzelle analysiert. Mit einem Platin-Katalysator wird anschließend SO₂ zu SO₃ und CO zu CO₂ oxidiert und das SO₃ an Zellstoffwatte adsorbiert. Schließlich wird das CO₂ im Infrarotbereich gemessen.

Die Meßwerte wurden als Gewichtsprozente des eingewogenen, gefriergetrockneten Gutes angegeben und in eine Konzentration auf das eingesetzte Flüssigkeitsvolumen bezogen.

In Vorversuchen wurden mehrere anaerob vorbehandelte Abwasserproben parallel nach der LECO-Methode und mit OES-ICP (optische Emissionsspektroskopie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma) nach alkalischer Veraschung mit Perchlorsäure und Brom (Feher und Bertold, 1953) analysiert. Die Messungen erfolgten von unbehandelten Proben und von Proben, aus denen die flüchtigen Schwefelverbindungen mit N₂ ausgeblasen worden waren. Es wurden auch Proben gemessen, aus denen nach Ansäuerung die flüchtigen Schwefelverbindungen ausgetrieben wurden. Hypothetisch müßte die Differenz des Gesamtschwefels von unbehandelten und ausgestrippten Proben ähnlich sein wie die Summe des Schwefels im Strippgas, der gaschromatographisch erfaßt wird. Dieser Befund konnte nicht nachgewiesen werden. Insbesondere die Analyseergebnisse der angesäuerten und begasten Proben streuten sehr stark; Differenzen von 30% bei Doppelbestimmungen waren durchaus üblich.

Die gefriergetrockneten Proben der angesäuerten Flüssigkeiten besaßen wesentlich höhere Salzgehalte (H₃PO₄ und NaOH), so daß eine repräsentative Probenahme von gefriergetrocknetem Gut erschwert war. Außerdem waren diese Proben stark hygroskopisch, was die Probenverarbeitung möglicherweise negativ beeinflusste.

Da der alkalische Aufschluß mit Perchlorsäure für die Messungen im ICP sehr zeitaufwendig war und z.B. bei hoch schwermetallbelasteten Proben Bleisulfatkristalle ausfielen, die gesondert gemessen werden mußten, wurden die meisten Gesamtschwefelmessungen nach der LECO-Methode durchgeführt. Dabei wurden für die Schwefelbilanzen der Anaerobanlagen die Messungen der nicht angesäuerten Proben herangezogen, von denen auch die TC-Werte ermittelt wurden.

Da auch nach Lagerung der gefrorenen, wässrigen Proben über Monate hinweg reproduzierbare Schwefelwerte gemessen wurden, konnten die Proben der Anaerobanlagen im Gefrierschrank aufbewahrt werden und in zwei Meßserien analysiert werden. Dadurch war gewährleistet, daß die Probenbehandlung und -messung unter annähernd gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt wurde (Abweichung vom Absolutwert bei 30 Doppelbestimmungen C: $\pm 2.5\%$; S: $\pm 9\%$, Meßbereich bei 100 mg Einwaage : 0.1-3.5% S und 0.5-35% C). Die Analysen erfolgten im *Zentralinstitut für Chemie der KFA Jülich*.

2.1.4 Messung des Sulfatgehaltes mit Ionenchromatographie

Mit dem Ionenchromatographen (Dionex 2000i, Fa. *Dionex*) wurde Sulfat mit einem Leitfähigkeitsdetektor gemessen. Durch einen automatischen Probengeber (Wisp, Fa. *Millipore*) erfolgte der Auftrag von 50 μ l Probe auf die Anionenaustauschersäule HIPC-AS4a. Mit einem Carbonatpuffer (0.75 mmol NaHCO_3/l und 2 mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{l}$, Flußrate 2 ml/min) wurde Sulfat von der Trennsäule nach ca. sechs Minuten eluiert und das Eluens in einem nachfolgenden Mikromembransuppressor AMMS-1 mit 0.025 N H_2SO_4 angesäuert, um die Leitfähigkeit des Carbonatpuffers zu verringern und dadurch die Meßempfindlichkeit zu erhöhen. Die Detektion erfolgte bei einer Empfindlichkeit mit 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ Vollausschlag und wurde mit einem Integrator (CRA-3a, Fa. *Shimadzu*) aufgezeichnet. Als externer Standard diente H_2SO_4 (Titrisol Nr.9872, Fa. *Merck*, 10 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$), der mit ± 0.5 mg/l Meßungenauigkeit mit diesem Verfahren erfaßt wurde.

2.2 Bestimmung sulfidbindender Schwermetalle

Die metallischen Elemente *Cu, Cd, Pb, Mn, Ni, Fe, Zn* wurden spektralanalytisch im Gleichstromlichtbogen "halbquantitativ" (Analysenfehler: 100%) bestimmt (Gitterspektograph 1.5M, Fa. *Jarrel*). Im Durchschnitt wurden 1-3 mg der gefriergetrockneten Probe plus 2-3 mg eines Gemisches aus Ga_2O_3 und LiF im

Verhältnis 3:1 auf eine spezielle Graphitelektrode aufgebracht und im Lichtbogen verdampft bzw. zur Emission angeregt. Das Gemisch von Ga_2O_3 und LiF diene dabei als künstliche Matrix. Über eine Zwischenabbildung gelangte das Licht durch einen $10\text{ }\mu\text{m}$ breiten Spalt und ein Spiegelsystem auf ein Reflexionsgitter. Das Spektrum des gebeugten Strahles wurde photographiert. Die aufgezeichneten Wellenlängen im UV-Bereich von 250-340 nm konnten auf der Photographie ausgewertet werden. Die Nachweisgrenzen lagen in Abhängigkeit vom Trockenanteil des gefriergetrockneten Gutes in den Flüssigproben bei z.B. 1 mg Einwaage: 2 ppm Cu, 250 ppm Cd, 5 ppm Pb, 2 ppm Mn, 20 ppm Ni, 20 ppm Fe und 500 ppm Zn. Die Proben sind vom *Zentralinstitut für Chemie der KFA Jülich* analysiert worden.

2.3 Stickstoffuntersuchungen

Bei Untersuchungen an Anaerobanlagen sowie bei den Messungen zur Oxidationskinetik von Belebtschlämmen waren Stickstoffbestimmungen wichtige Meßparameter. Es wurden entweder im Institut etablierte Meßmethoden benutzt oder die Analyseproben konserviert und für die Durchführung der Untersuchungen an andere Institute weitergegeben.

2.3.1 Photometrische Stickstoffbestimmung (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-)

Im Autoanalyzersystem der Firma *Cenco* wurden NH_4^+ , NO_3^- und NO_2^- gemessen. Ammonium wird als Phenylhypochloritkomplex gemessen und Nitrit bzw. Nitrat mit Sulfanilamid nachgewiesen. Die Fehlergrenzen lagen für die entsprechenden Meßbereiche bei ± 0.05 mg N/l bzw. 0.005 mg NO_2^- -N/l (Meßbereiche: NO_3^- 0.5-5 mg N/l; NO_2^- 0.05 - 0.5 mg N/l; NH_4^+ 0.5 - 8 mg N/l). Für Verdünnungen wurden Präzisionspipetten benutzt. Bei erhöhten CSB-Gehalten, wie zum Beispiel in Abwasserproben von Biogasanlagen, wurden zum Teil um 30 - 40 % niedrigere Ammoniumwerte als nach der titrimetrischen Methode (s.u.) gemessen. Für die Nitrit/Nitratmessung war der Einfluß höherer Salzgehalte nicht bedeutsam. Deshalb wurde der Autoanalyser nicht mehr für NH_4^+ -Messungen von Anaerobabwässern benutzt. Die Untersuchung aller Anaerobabwasserproben auf Nitrit oder Nitrat erbrachte in keinem Fall einen positiven Nachweis. Untersuchungen des zeitlichen Verlaufes der Stickstoff-Oxidation in Modellbelebungsanlagen wurden mit dieser Methode durchgeführt, da die Matrix organisch gering belastet war und konstante Meßbedingungen gegeben waren.

2.3.2 Titrimetrische N-Bestimmungen (TKN, NH_4^+ , org.N)

Von den Abwasserproben der Biogasanlagen wurden die Kjeldahl-Stickstoffbestimmungen nach Wieninger gemäß DEV (1988) mit dem Büchi-Stickstoff-Bestimmungssystem durchgeführt.

Zur Gesamtstickstoffbestimmung wurde 10 g Flüssigkeit eingewogen und ein Selen-Reaktionsgemisch in Form einer Tablette (Merck Nr.10958) sowie konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Diese Probe wurde dann ungefähr zwei Stunden lang durch Naßveraschung aufgeschlossen, wobei quantitativ Ammonium freigesetzt wurde. In der Büchiapparatur wurde der Stickstoff als Ammoniak aus der mit NaOH alkalisierten Probe destilliert, der Wasserdampf in 0.1 n H_2SO_4 gewaschen und zur NH_4^+ -Bestimmung mit 0.1 n NaOH zurücktitriert.

In gleicher Weise wie die aufgeschlossenen Proben wurden auch unaufgeschlossenen Proben für die Ammoniumbestimmung in der Büchiapparatur destilliert. Da in den untersuchten Anaerobproben generell kein Nitrat oder Nitrit nachgewiesen worden war (s.o.), konnte durch Differenzbildung von Kjeldahl-Stickstoff und $\text{NH}_4\text{-N}$ der organische Stickstoffgehalt berechnet werden (DEV 1988). Die Proben sind vom *Zentralinstitut für Chemie der KFA Jülich* analysiert worden.

2.4 Aminosäurebestimmungen (Protein-S, Protein-N)

Die Bestimmungen der Aminosäuregehalte in Anaerobabwässern dienten in erster Linie der Abschätzung der Proteinschwefelbelastung. Um eine unkontrollierte Oxidation der Aminosäuren zu verringern, mußte bei der Probenkonservierung und -aufbereitung sowie bei der Hydrolyse möglichst unter Sauerstoffausschluß gearbeitet werden. Unter den gegebenen Bedingungen dürfte ein Teil der empfindlichen schwefelhaltigen Aminosäuren umgewandelt worden sein. Ebenso war mit einem (teilweisen) Zerfall anderer Aminosäuren bei der sauren Hydrolyse zu rechnen (z.B. zersetzt sich Tryptophan bei diesem Aufschluß gänzlich, technische Mitteilung Fa. *Biotronik*). Neben diesen methodischen Problemen, bei deren Minimierung auf die Erfahrungen von Mitarbeitern des Deutschen Wollforschungsinstitutes zurückgegriffen wurde, traten weitere Probleme bei der Durchführung der Untersuchungen auf (Inhomogenitäten des gefriergetrockneten Analysegutes, sehr verschiedene Matrices). Lediglich bei den ersten Untersuchungen („zweistufige Anaerobanlage (Rohabwasser und Abwasser nach Eiweißabtrennung).“ auf Seite 97) waren methodische Fehler als weitaus geringer einzuschätzen, da die Proben ohne vorherige Konservierung unverzüglich analysiert wurden.

Die anderen Abwasserproben der Biogasanlagen (200 ml) wurden für die Aminosäurebestimmungen gefriergetrocknet (→ „Gewichtsbestimmung gefriergetrockneter Proben und Bestimmung des Abdampfrückstandes“ auf Seite 57), tiefgekühlt aufbewahrt und transportiert.

100 - 200 mg des Materials wurden in einem Bombenrohr zu 5 - 6 ml 6n HCl gegeben und in einer N_2 -Atmosphäre 24 Stunden bei 110 °C sauer hydrolysiert. Anschließend wurde das Hydrolysat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt, in destilliertem Wasser aufgenommen und erneut eingengt.

Danach wurde der Rückstand in Lithium-Citrat-Puffer von pH 1.85 aufgenommen und die Aminosäurebestimmung nach der Methode von Moore, Spachmann und Stein (1958) durchgeführt. Auf die Säule des AS-Analysators LC 6000 E (Firma

Biotronik,Meintal) wurde höchstens 0.1 ml aufgetragen und die Probe gegebenenfalls verdünnt (Auftrag ca. 20 µg Protein).

Nach Trennung der Aminosäuren und Detektion wurden die Flächen der Peaks mit einem Integrator vermessen, mit Peakflächen von Standardlösungen verrechnet und die Konzentration der Aminosäuren als mmol/g Einwaage bzw. Prozentgehalt am Gesamtprotein ausgedrückt. Aus diesen Werten wurde der Aminosäuregehalt der flüssigen Proben als mg N/l bzw. mg S/l berechnet und der Proteinstickstoff- und Proteinschwefelgehalt summiert. Eine Angabe zur Genauigkeit der Analysemethode kann nicht angegeben werden, da bestimmte Aminosäuren im Säuren instabil sind und ein vollständiger und schonender Aufschluß wegen Unterschiede in der Probenzusammensetzung nicht für jede Probe gewährleistet werden konnte (→Diskussion). Die Analysen wurden am *Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule in Aachen* durchgeführt.

2.5 Kohlenstoff-Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Atmungskinetik von Belebtschlämmen in den Modellbelebungsanlagen wurden für die Messungen des CO₂-Gehaltes in der Abluft der Anlagen ein Abgasanalyseverfahren entwickelt und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Erfassung des anorganischen Kohlenstoffs in der Belebtschlamm-suspension gebaut.

2.5.1 Gesamtkohlenstoff (TC) und organischer Kohlenstoff (TOC und DOC)

Von Abwasserproben der Biogasanlagen wurden mit einem Gerät der Fa. Leco gleichzeitig der Schwefelgehalt und der Gesamtkohlenstoff (TC) bestimmt (Methodenbeschreibung → „Gesamtschwefelbestimmung in Flüssigkeiten“ auf Seite 33). Die Meßwerte wurden in Gewichtsprozenten des eingewogenen Gutes ausgedrückt und danach in g/l Flüssigprobe umgerechnet. Die Genauigkeit betrug $\pm 2.5\%$ vom Absolutwert. Die Proben sind vom *Zentralinstitut für Chemie der KFA Jülich* analysiert worden.

Die Messung des organischen Kohlenstoffs in Abwasserproben der Modellkläranlagen wurden mit einem *„Dohrmann Carbon Analyser“* der Firma Xertex (Meßbereich 10 - 160 ppm C) durchgeführt. Der organische Kohlenstoff wird bei diesem Verfahren im sauren Milieu durch UV-Oxidation aufgeschlossen, das gebildete CO₂ mit O₂ ausgetrieben und IR-spektroskopisch gemessen. Das Ergebnis wurde mit einem integrierten Kleinrechner als mg C/l ausgedruckt.

Vor Meßbeginn wurde das Gerät durch eine Einpunkteichung mit einer Kaliumhydrogenphthalatlösung nach Herstellerangaben geeicht. Die Meßgenauigkeit wurde mit 8% Abweichung vom Sollwert ermittelt (Schuurman 1987).

Zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) wurden die Proben direkt nach der Entnahme filtriert (0.2µ-Filter aus Cellulosenitrat, Fa. Sartorius). Die tiefgefroren aufbewahrten Proben wurden vor der Analyse mit konzentrierter Phosphorsäure (H₃PO₄) auf pH 2 eingestellt und ca. zehn Minuten lang mit Sauerstoff begast, so daß der anorganische Kohlenstoff als CO₂ entwichen war. Vor Messung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) wurden die Belebtschlammflocken in den Proben homogenisiert (→ „Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)“ auf Seite 41), um Meßfehler aufgrund nicht repräsentativer Probennahmen zu minimieren. Der Meßfehler betrug im Meßbereich von 5-20 mg C/l bei Doppelbestimmungen 10% vom Absolutwert.

2.5.2 Anorganischer Kohlenstoff ($\text{TIC}^{\text{liq}}, \text{CO}_2^{\text{gas}}$)

2.5.2.1 Kontinuierliche $[\text{CO}_2^{\text{gas}}]$ -Abgasanalysen

Mit einem Infrarot- CO_2 -Analysator der Firma *Leybold-Heraeus* wurde der CO_2^{gas} -Gehalt im Abgasstrom gemessen, der mit einer Schlauchpumpe (Fa. *Verder*, Pumpleistung: 6.5 l/h) gleichmäßig in den Analysator gefördert wurde (→ „Abgasanalytik“ auf Seite 52). Die Eichung erfolgte mit 2000 ppm Eichgas und CO_2 -freier Luft. Bei diesen regelmäßigen Messungen wurde ebenfalls die Ansprechgeschwindigkeit gemessen. Die Zeit bis zum Erreichen von 90% des Sollwertes (t_{90}) wurde mit 0.95 Minuten gemessen; die t_{99} -Zeit betrug 1.3 Minuten. Die Meßwerte wurden in Vol% auf einem Vielkanal-x/t-Schreiber der Firma *Chessel* aufgezeichnet. Diese Meßwerte wurden durch Einbeziehung des Volumenstromes des Abgases in eine Freisetzungsrate umgerechnet und zu einer Bilanzierung der Kohlenstoffströme für einen Fütterungstakt integriert.

2.5.2.2 Kontinuierliche TIC^{liq} -Messung im Belebungsbecken

Zur Messung des Gehaltes gelösten, anorganischen Kohlenstoffs ($[\text{TIC}^{\text{liq}}]$) in Belebungsbecken wurde eine Vorrichtung mit kontinuierlicher Meßwerterfassung gebaut. In einer Schlauchpumpe (Fa. *Abimed*) waren vier Schläuche gleichen Durchmessers eingespannt. Ein Schlauch leitete das Belebtschlamm-Abwassergemisch mit einer Pumpleistung von ungefähr 1 ml/min in das mit einem Magnetkern gerührten Gasentwicklungsgefäß, in das auch 1 n HCl gepumpt wurde. Die beiden restlichen Schläuche beförderten die angesäuerte und CO_2 -arme Flüssigkeit aus dem Gasentwicklungsgefäß. Aus einer Gasflasche strömte Stickstoff-Gas mit 7 l/h durch eine Fritte in das Gasentwicklungsgefäß und dann zur Messung des $[\text{CO}_2]$ in den IR-Analyser (*Maihak*; Meßbereich 0 - 3000 ppm). Die Messung wurde auf einem Linienschreiber (Empfindlichkeit x: 1 V; t: 5 mm/Min) aufgezeichnet.

Die Geschwindigkeit der Gasfreisetzung ist nicht nur von der Gasmenge und der Blasengröße abhängig, sondern auch von dem Salzgehalt der Flüssigkeit. Das ist bei kontinuierlichen Messungen jedoch nur bei großen Konzentrationsänderungsgeschwindigkeiten innerhalb kurzer Zeitspannen von Bedeutung. Diese Einflüsse wurden bei der Messung einer Eichkurve nebenbei gemessen, wenn von einer Eichprobe auf die nächste Probe gewechselt wurde. Sie waren bei den Messungen an Kläranlagen zu vernachlässigen.

Die Stammlösung (1000 mg C/l) setzte sich zu äquimolaren Teilen aus NaHCO_3 (3500 mg/l) und Na_2CO_3 (4400 mg/l) zusammen. In einem Meßbereich von 20- 200 mg C/l war die Eichfunktion linear, der relative Fehler war dabei $< \pm 5\%$. Bei den Messungen der Eichkurve wurde eine Totzeit (Zeitspanne von Probenwechsel bis zur ersten Signaländerung des Detektors) von 1.3 Minuten ermittelt. Außerdem betrug die Trägheit des Meßvorganges bis zum Erreichen von 90% des Meßwertes (t_{90} -Zeit) 0.9 Minuten.

2.5.3 Methan-Messung in Biogasen

Der Methananteil in Biogasen von Anaerobfermentern wurde gaschromatographisch am *Institut für Biotechnologie I der KFA Jülich* gemessen. Der Gaschromatograph 428/603 (Fa. Packard, Glassäule 1 m, ID=2 mm, Packung Porapack QS 80-100 Mesh) wurde bei einer Injektortemperatur von 100°C und einer Säulentemperatur von 145°C betrieben. Der FID-Detektor war auf 160°C beheizt. Bei einer Flußrate von 30 ml/Min. N_2 -Gas betrug die Retentionszeit 30 Sekunden. Bei einem Injektionsvolumen von 10 μl wurde mit einem Methan-Eichgas eine Standardabweichung von $\pm 0.5\%$ ($n=6$) gemessen.

2.6 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Mit dem chemischen Sauerstoffbedarf nach der Kaliumdichromatmethode werden die durch Chrom/Schwefelsäure chemisch oxidierbaren Stoffe erfaßt. Die meisten organischen Substanzen werden damit quantitativ erfaßt. Auch Sulfide werden bis zum Sulfat oxidiert. Dagegen ist Ammonium in der sauren Lösung stabil. Um die chemische Oxidation des biogen nicht oxidierbaren Chlorids zu unterbinden, wird bei vielen CSB-Meßverfahren Quecksilbersulfat zur Maskierung der Chloridionen zugesetzt.

Zur Probenaufbereitung wurden die Proben unter Umständen zentrifugiert (Tischzentrifuge) oder 0.2 μ - filtriert (Bestimmung des gelösten CSB). Bestand die Notwendigkeit, auch die flüchtigen Verbindungen im Filtrat messen zu müssen, wurde druckfiltriert. Sonst wurden die Proben durch einen 0.2 μm -Filter genutscht. Die Messung erfolgte nach der Schnellmethode der Firma *Machery und Nagel*. Für die Meßbereiche 15 - 160 mg/l und 100 - 1500 mg/l werden verschiedene Testansätze angeboten.

Die gegebenenfalls mit H_2O verdünnten Proben wurden mit einer 2ml-Präzisionspipette vorsichtig über die silbersulfat- und quecksilbersulfathaltige

Chromschwefelsäure geschichtet. Eine vorzeitige Vermischung mit pH-Abfall in der Analyseprobe mußte vermieden werden, wenn z.B. Sulfide als H_2S entweichen konnten. Erst nach dem sorgfältigen Verschließen wurde der Küvetteninhalt durch kräftiges Schütteln vermischt und in einem Thermoblock bei 148 °C insgesamt zwei Stunden lang bebrütet. Nach dem Abkühlen wurde die Restchromat- oder die Chrom(III)-Konzentration photometrisch bestimmt. Die Meßgenauigkeit der Methode beträgt im mittleren Meßbereich ca. 5 % ($n = 10$). In den Extrembereichen ist der Verlauf der Eichkurve nicht mehr linear und weicht dann um ca. 10 % vom Sollwert ab.

Problematisch ist die CSB-Messung von partikelhaltigen Proben. Zum Beispiel war die CSB-Bestimmung von verdünnten Klärschlammproben unmöglich, weil 2ml-Proben nicht repräsentativ waren. Ablaufproben von Modellbelebungsanlagen (mit Bakterienflocken) wurden vorher homogenisiert (5 Min. 20 Hübe bei 500 Upm im Homogenisator "Potter S", Fa. *Braun, Melsungen*). Dadurch verringerten sich die Abweichungen von bis zu 25% (nicht homogenisierte Proben, 10 Doppelbestimmungen) auf 5-10% (5 Doppelbestimmungen).

2.7 Untersuchungen an Biogasanlagen

2.7.1 Probennahme, Probenkonservierung, Untersuchungen vor Ort

In einführenden Gesprächen mit den Anlagebetreibern, die mir freundlicherweise Informationen zukommen ließen, wurden die anlagenspezifischen Daten (Größe, Abwassermengen, -zusammensetzung, Fabrikationsablauf, produktionsbedingte Zusätze etc.) in einem Protokollblatt notiert. Anschließend erfolgte die Festlegung geeigneter Probennahmestellen und der Aufbau der Ausstrippapparatur (→ „Ausgasung flüchtiger Schwefelverbindungen aus Lösungen“ auf Seite 26) und weiterer Laborgeräte für Untersuchungen vor Ort.

Ziel der Probennahmen war eine lückenlose Beprobung des Abwasserstromes von Fabrikablauf über die verschiedenen Reaktoren (Biogasfermenter, Feststoffrückhaltesysteme, Nachreinigungsstufen etc.) bis zum Ablauf des anaeroben Abwasserbehandlungssystems.

Flüssigproben wurden in 1l- und 250ml-Pyrexfläschchen vorsichtig randvoll abgefüllt und verschlossen. Unverzüglich wurden aus einer durch Schütteln homogenisierten Probenflasche 2 - 3 ml mit einer 5ml-Kunststoffspritze entnommen und in den Ausstrippapparat über ein Septum injiziert und mit dem Ausstrippvorgang begonnen.

Anschließend wurden der pH-Wert sowie die Temperatur der Probe bestimmt, die Probenflasche verschlossen und wie die zweite Probenflasche in einem Kühlbehälter gelagert. Nach Beendigung des Ausstrippvorganges wurde die Gasmaus in einem Kasten dunkel aufbewahrt.

Nach einer gründlichen Reinigung der Apparatur wurde die nächste mit einer Vakuumpumpe evakuierte Gasmaus angeschlossen und entweder von der selben Probennahmestelle eine Probe unter Zusatz von H_3PO_4 begast (→ „Ausgasung flüchtiger Schwefelverbindungen aus Lösungen“ auf Seite 26) oder eine Probe der nächsten Probennahmestelle verarbeitet.

Parallel zu den Arbeiten mit der Strippapparatur wurden Biogasproben gezogen und, falls möglich, die Biogasproduktion mit Gasuhren gemessen. Abhängig vom Biogasstrom wurden verschiedene Methoden der Beprobung angewendet (→ „Probenkonservierung in Gassammelgefäßen“ auf Seite 29). Der Einfluß der unterschiedlichen Biogasprobennahmemethoden auf die Gaschromatograph-Messungen ist für eine Laboranlage im Abschnitt „ Dreistufige Anaerobbehandlung eines Mischabwassers nach Proteinabtrennung (Fruchtwasser:Waschwasser 1:1).“ auf Seite 104 beschrieben.

Im Allgemeinen war bei Großanlagen die Flüssigkeitsprobenentnahme einfacher als die Biogasentnahme. Die Gase von sogenannten Versäuerungsstufen wurden in der Regel nicht wirtschaftlich genutzt. Deshalb waren einige Reaktoren nicht geschlossen und besaßen kein biogasabführendes Rohrsystem, so daß eine provisorische Probennahme mit einem gasdichten Schlauch erfolgte, durch den Gas möglichst nahe oberhalb der Flüssigphase aus dem Reaktorbehälter in die Gasmäuse gesaugt wurde.

Bei Laboranlagen war dagegen die Entnahme ausreichender Flüssigkeitsmengen (Anlagengröße z.B. 1l) bzw. repräsentativer Proben schwierig. Insbesondere bei Festbettreaktoren bewirkte die Probennahme infolge kurzzeitiger lokaler Turbulenzerhöhung eine Auswaschung von Biomasse und auch Schwermetallsulfiden, die auch bei vorsichtigem Probenzapfen zu falschen Ergebnissen führen konnten.

Nach Beendigung der Probennahmen wurde spätestens nach sechs Stunden (u.U. längere Rückfahrzeiten) mit den Laboruntersuchungen begonnen.

2.7.2 Probenverarbeitung und -analysen im Labor

Vorrang bei den Laboruntersuchungen besaßen die GC-Analysen der Sulfide in Biogasproben und der (säure)flüchtigen Sulfide der Flüssigproben.

Nach der Überprüfung der Funktionstüchtigkeit des Gaschromatographen (Zweipunkteichung) und der Spritzen (Spritzenfaktor) wurden die in den Gasmäusen aufbewahrten Proben analysiert und die Peakhöhen ausgewertet. Gegebenenfalls erfolgte insbesondere bei den Biogasproben eine Verdünnung. Von den Biogasproben wurde zum Teil der Methangehalt gemessen (→ „Methan-Messung in Biogasen“ auf Seite 41).

Parallel zu den GC-Messungen wurde mit den Probenaufbereitungen und -analysen der Flüssigproben begonnen.

Im folgenden wird kurz die Art der Probenaufbereitung der durch Schütteln homogenisierten Proben und auf die Analysemethoden verwiesen:

- 100 ml abfüllen und einfrieren
⇒ Gesamtschwefel-, -stickstoff-, -kohlenstoffmessungen und titrimetrische NH_4^+ -Bestimmungen
- 100 ml mit 2 ml H_3PO_4 ansäuern, 15 Minuten mit N_2 in Waschflasche begasen, in PE-Flaschen abfüllen und einfrieren

- ⇒ Gesamtschwefel-, org. Kohlenstoffmessungen
- 200 ml in flache Schale geben und gefriertrocknen
 - ⇒ Proteinbestimmung, gravimetrische Bestimmungen
- 100 ml mit Tischzentrifuge zentrifugieren
 - Überstand dekantieren
 - ⇒ CSB-Bestimmung
 - Überstand mit 0.2 μm -Filter druckfiltrieren
 - ⇒ CSB-Bestimmung, photometrische Stickstoffbestimmungen (NO_3^- , NO_2^- -Konz.)
 - Pellet papierfiltrieren für Feststoffuntersuchungen
 - ⇒ gravimetrische Bestimmung (oTS, Glührückstand)
- 10 ml abfüllen
 - ⇒ CSB-Bestimmung

2.7.2.1 Auswertung der Untersuchungen der Biogasanlagen

Die Betriebsparameter (Reaktorgrößen, Volumenströme etc.) und die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen wurden tabellarisch zusammengefaßt. Die CSB-, TC- und Schwefelkonzentrationen wurden unter Einbeziehung der Volumenströme in Frachten (Mengen pro Zeiteinheit) umgerechnet. Aus der CSB-Fracht im Zulauf eines Reaktors errechnete sich durch Division durch das Reaktorflüssigkeitsvolumen (R_v) die Raumbelastung ($B_{\text{R}}^{\text{CSB}}$). Um die Abbauleistung zu charakterisieren, wurde außer $B_{\text{R}}^{\text{CSB}}$ die Raumabbauleistung in die Tabelle der Betriebsparameter aufgenommen. Dieser Wert entspricht der abgebauten CSB-Fracht (Zulauf minus Ablauf) dividiert durch R_v . Die Biogasproduktion wurde in Abhängigkeit von der Reaktorgröße und der CSB- bzw. der TC-Raumabbauleistung berechnet.

Die Ergebnisse der Gesamtschwefel- und GC-Schwefelmessungen wurden als Stoffströme graphisch dargestellt. Um einen Vergleich der verschiedenen Anlagen zu erleichtern, wurde diesen Darstellungen ein Abwasserstrom von 1 m^3/h zugrundegelegt, so daß die Zahlenwerte der Schwefelfrachten in den Abwässern mit den Konzentrationen identisch sind. Die entsprechenden Biogasfrachten errechnen sich auf dieser Grundlage aus den gemessenen Konzentrationen und

einem Faktor F , der der Biogasmenge pro Volumeneinheit zufließenden Abwassers (m^3/m^3) entspricht. Dieser Faktor F ist für jeden Reaktor in den Graphiken dargestellt. Ebenso ist die Aufenthaltszeit des Abwassers im Reaktor aufgeführt, die dem Volumenstrom, dividiert durch R_v , entspricht. Gesondert wurden die gaschromatographisch analysierten Bildungs- und Umsetzungsprozesse der flüchtigen Sulfide bei anaerobem Abbau von schwefelhaltigen Abwässern als Stoffströme graphisch dargestellt.

Aus den Methan- und CO_2 -Werten der Biogase wurde der CSB- und C-Gehalt der Gase errechnet ($\rightarrow$ Diskussion) und mit den CSB- und TC-Werten der Flüssigproben verglichen, um die Biogasproduktion in Abhängigkeit von der CSB- bzw. TC-Elimination zu ermitteln.

Aus den chemischen Analysen wurden die $\text{CSB} \div \text{N} \div \text{S}$ -Verhältnisse in Zulauf- und Ablaufproben ermittelt.

Zur Charakterisierung der Abbauleistungen der Anaerobstufen wurden die Belastungen und Eliminationsleistungen anhand der Parameter CSB, TC, S, N, Protein-Stickstoff und organischer Stickstoff ermittelt und anhand dieser Werte die verschiedenen Anlagen vergleichend diskutiert.

2.8 Die Modellbelebungsanlagen (MBA)

2.8.1 Aufbau der Modellbelebungsanlagen

Die Modellkläranlagen bestanden jeweils aus einem Belebungsbecken und einem separaten Nachklärbecken. Sie waren aus Plexiglas gefertigt. Zu Beginn der Experimente standen Modellsysteme aus Plexiglas der Fa. *Hölzle und Cheilus* mit einem Volumen des Belebungsbeckens von max. 8 Litern zur Verfügung (Abb. 4). Die Ausstattung der Modellanlagen mit Meßgeräten ($[O_2^{liq}]$, pH) und Förderpumpen entsprach den unten beschriebenen größeren Modellanlagen. Weil diese Anlagen nach oben offen waren, habe ich speziell für meine Experimente Anlagen konzipiert, die durch ein Abgasventil entlüftet wurden, um Abgasanalysen zu ermöglichen und um Geruchsprobleme durch die Emission flüchtiger Schwefelverbindungen zu minimieren.

Bei diesen Anlagen wurde eine säulenförmige Konfiguration des Belebungsbeckens gewählt und damit eine Verbesserung der Sauerstoffeintragsrate erwartet, die bei Druckluftbelüftung im wesentlichen von der Größe der Luftblasen und

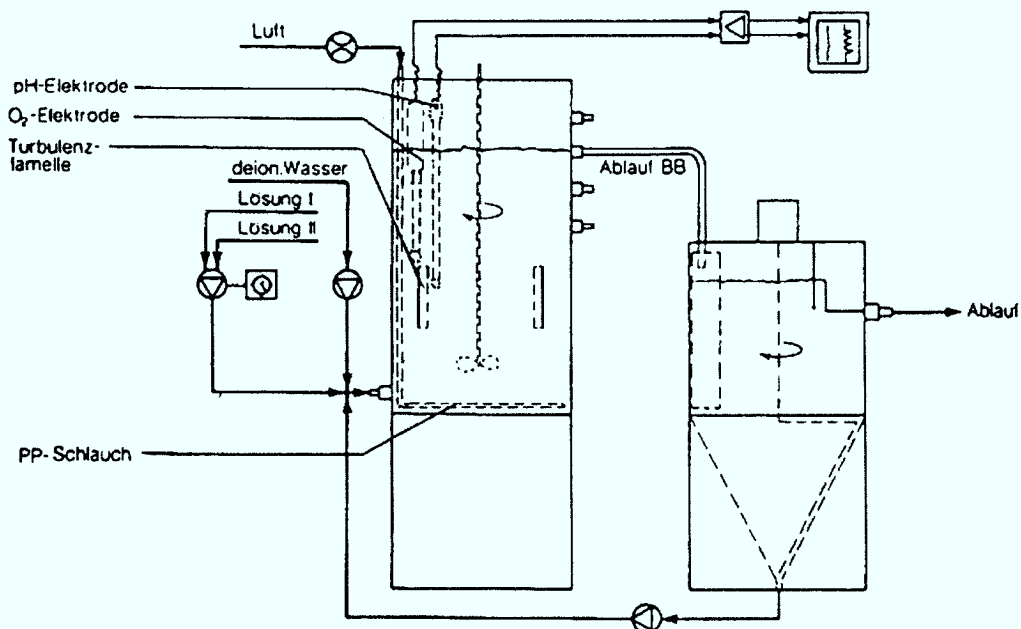


Abb. 4. Schematischer Aufbau einer Modellbelebungsanlage ($V_{BB} = 8 \text{ l}$)

(Erklärungen siehe Text):

der Kontaktzeit der aufsteigenden Blasen im Medium, also der Flüssigkeitshöhe und der Turbulenz, abhängig ist.

Das Belebungsbecken bestand aus zwei Zylindern der Höhe 515 mm bzw. 610 mm mit einem Innendurchmesser von jeweils 248 mm. Beide Zylinder konnten durch Flanschverbindungen zu einer maximal 50 l fassenden Einheit zusammengefaßt werden. Einer der Zylinder besaß einen Doppelmantel und konnte temperiert werden. In verschiedenen Höhen waren jeweils Ablaufstutzen in den Zylindern angebracht, um eine Veränderung des Beckenvolumens auf 50, 40, 30, 24, 20 und 10 Liter zu ermöglichen. Weitere Stutzen (Druckluft, Abwasser- und Rücklaufschlammeinspeisung etc.) waren so installiert, daß die beiden Zylinder als vielseitig verwendbare Bioreaktoren benutzt werden konnten (z.B. kann der beheizbare Zylinder als Rührkesselreaktor für die anaerobe Abwasserbehandlung genutzt werden). Die Durchmischung des Abwasser-Schlamm-Gemisches erfolgte durch eine zentral angeordnete, auf der Zylinderachse verlaufende Welle, auf der im Abstand von 125 mm, um 90° versetzt, Rührorgane (Interprop, *Firma Ekato*) angebracht waren. Der Antrieb der Welle erfolgte durch ein über der Kläranlage montiertes Rührwerk (RW 28W, *Firma Jahnke & Kunkel*) mit einer Drehzahl von 200 Upm. Die Durchführung der Welle im Deckel konnte durch ein Dichtungssystem mit kegelförmig gedrehten Teflonmanschetten (*Eigenbau IBT-Werkstatt*) gasdicht verschlossen werden. Um die Dichtigkeitsdauer zu erhöhen, war die Welle nicht starr, sondern oberhalb des Deckels durch ein Zwischenstück aus faserverstärktem Druckluftschlauch flexibel mit der Rührmotorwelle verbunden.

Das Nachklärbecken war aus einem Plexiglaszylinder mit einem Innendurchmesser von 248 mm und einer Höhe von 241 mm hergestellt, auf dem oben ein Deckel angeflanscht war. Im unteren Teil war ein Plexiglastrichter eingelassen, der sich nach unten auf 40 mm Durchmesser verjüngte und in den Auslauf mündete, durch den der sedimentierte Schlamm mit einer Schlauchpumpe abgepumpt und wieder dem Belebungsbecken zugeführt wurde. Die Beschickung des Nachklärbeckens erfolgte aus dem Überlauf des Belebungsbeckens über eine Schwemmleitung in ein zentral im Nachklärbecken fixiertes Fallrohr, das ungefähr 250 mm tief eingetaucht war. Durch Verkürzung des azentrisch angeordneten und heraus-schraubbaren Überlaufrohres (Umfang 40 mm) konnte das Volumen des Nachklärbeckens zwischen 20 l und 7.2 l stufenlos verändert werden. In der Regel betrug das Volumen bei den beschriebenen Experimenten 15 l. Ein auf dem zentral angebrachten Fallrohr des Nachklärbeckens angebrachter Motor (*Firma Compact Technik*, Drehzahl 6 upm) trieb einen aus VA-Draht gebogenen Schlammräumer an, der ein Abrutschen des Schlammes entlang der Trichterwandung unterstützte.

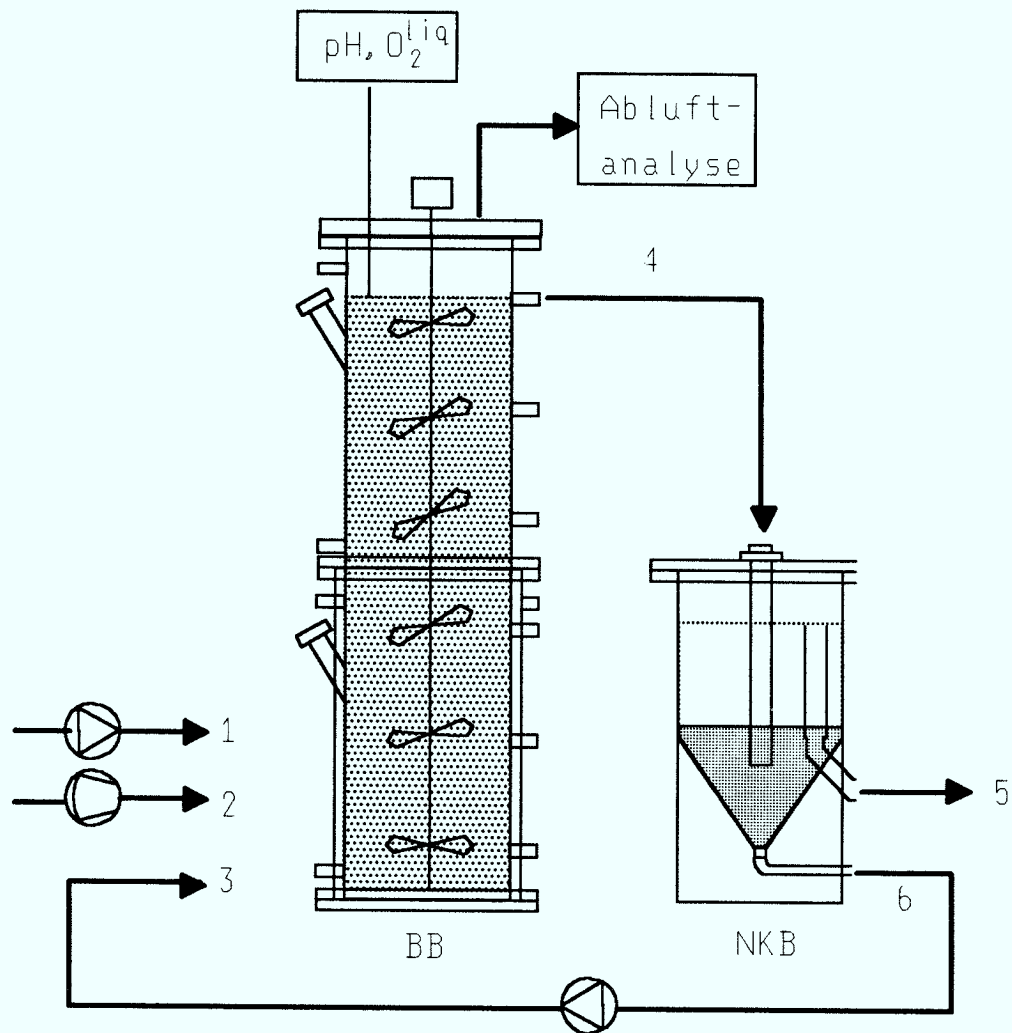


Abb. 5. Schematischer Aufbau einer Modellbelebungsanlage ($V_{BB} = 24l$)

A) Belebungsbecken (BB) mit Rührwerk und -motor

1 Zulauf Abwasser

2 Druckluftbelüftung

3 Zulauf Rückführschlamm aus NKB

4 Ablauf BB zum NKB

B) Nachklärbecken (NKB) mit

4 Zulauf NKB von BB

5 Ablauf Klarwasser

6 Ablauf Rückführschlamm zum BB:

Um eine übermäßige Turbulenzentwicklung zu vermeiden, wurde der Motor über eine Zeitschaltuhr (*Eigenbau KFA Jülich*) taktweise mit Strom versorgt.

Zur Belüftung der Belebungsbecken wurden verschiedene Systeme getestet (in der Aquaristik gebräuchliche Belüfter wie Bimsstein, Holz, Keramik etc., geschlitzte Schläuche (*Firma Didier*) , Silikonschläuche und hydrophobe Polypropylenschläuche), von denen schließlich die Polypropylenschläuche ("PP-Schlauch") ausgewählt wurden.

Das endgültige Belüftungssystem bestand aus einem am Boden des Belebungsbeckens fixierten kreisförmig gebogenen hydrophoben Polypropylenschlauch (Akkurel, *Firma Enka*, ID = 6 mm), dessen Enden auf einem T-förmig auslaufenden Edelstahlrohr aufgesteckt waren. Die Menge der durchströmten feinblasigen Luft wurde an einem Durchflußmesser (*Firma Fischer und Porter*) gemessen und manuell geregelt. Der sich langsam bildende schleimige Belag auf der Schlauchoberfläche wurde alle 2-3 Wochen routinemäßig mit einer Bürste entfernt. Insgesamt hat sich die Belüftung mit dem beschriebenen Schlauch gut bewährt, da er eine feinblasige Belüftung garantierte und die Wartungsarbeiten nur geringen Zeitaufwand erforderten.

Die Modellkläranlagen wurden mit anaerob vorbehandelten Abwässern oder Modellabwässern beschickt. Die Konzentrationen der organischen Verbindungen und der Nährsalze der Modellabwässer sind in Tab. 2 aufgelistet.

Substrat C		Substrat N	
5.35 ml/l	Ethanol (95Vol%)	10(20) ml/l	NH ₄ Cl (5.41mol/l)
7.1 ml/l	Essigsäure	5.0 ml/l	K ₂ HPO ₄ ×3H ₂ O (0.96mol/l)
50 ml/l	MgSO ₄ ×7H ₂ O (1.2mol/l)	18.5 g/l	NaHCO ₃
1.0 ml/l	CaCl ₂ (1.12mol/l)		
100 ml/l	NaOH (0.875mol/l)		
1.0 ml/l	PAZ *		
		Substrat Fe(II)SO ₄	
		6 g/l	Fe(II)SO ₄ ×7H ₂ O
		0.5 ml/l	H ₂ SO ₄

Tab. 2. Modellsubstrate der Modellbelebungsanlagen

* Spurenelementlösung nach Payer und Trültzsch, 1972:

Um einen vorzeitigen mikrobiellen Abbau in den Vorratsgefäßen zu vermeiden, wurden die Stickstoff und Phosphor enthaltende Nährlösung (Substrat N) getrennt von der organischen Kohlenstoffquelle (in Substrat C) angesetzt und über Pumpen getrennt in das Belebungsbecken eingespeist. Zusätzlich wurde über eine separate Pumpe Fe(II)SO₄, das mit H₂SO₄ schwach angesäuert war, kontinuierlich zudosiert.

Zur Verdünnung des Modellabwasserkonzentrats wurde über eine Kolbenhubpumpe (*Firma Seybert und Rahier*, Typ R409WE) kontinuierlich Leitungs- oder entionisiertes Wasser in den Reaktor gepumpt, wobei entionisiertes Wasser nur in einigen Vorversuchen benutzt wurde.

Das Modellabwasser wurde entweder kontinuierlich mit Schlauchpumpen (Fa. *Abimed*) oder schubweise mit Pumpen der Marke "Watson Marlow 501U" (Fa. *Verder*), die über einen Taktgeber (*Eigenbau KFA Jülich*) angesteuert wurden, in die Anlagen befördert.

Das Substrat wurde über dem Boden des Belebungsbeckens eingeleitet. Hierdurch wurde eine sehr rasche Substratverteilung im Reaktor erzielt, da nicht nur durch den Flügelrührer, sondern auch durch die aufsteigenden Luftbläschen eine Turbulenz erzeugt wurde. Weiterhin konnte so vermieden werden, daß Substrat direkt in den Überlauf gelangte. Zur Untersuchung des zeitlichen Durchmischungsverlaufs des Substrats im Belebungsbecken wurde einem wassergefüllten Belebungsbecken (Volumen 50 bzw. 20 l, Belüftungsrate 16l/h, Rührgeschwindigkeit 200 Upm) 50 ml einer 2-normalen KMnO_4 -Lösung innerhalb von 10 Sekunden zudosiert und der Versuchsablauf photographisch festgehalten. Nach einer Zeit von 120 Sekunden (50 l) bzw. 60 Sekunden (24 l) war eine vollständige Durchmischung erreicht.

Entsprechend der unterschiedlichen Fahrweise und Größe der Anlagen werden im folgenden die Anlagen mit **K** (kontinuierliche Substratzufuhr) oder **D** (diskontinuierliche Substratzufuhr), **8** (8l Volumen Belebungsbecken, V_{BB}) oder **24** (24l V_{BB}) gekennzeichnet. Der Bezeichnung **N** beschreibt eine Anlage mit gegenüber anderen Vergleichsanlagen verdoppelter Stickstoffbelastung. **D24N** kennzeichnet demnach eine diskontinuierlich abwasserbeschickte Anlage mit einem Volumen des Belebungsbeckens von 24 l und mit verdoppelter N-Belastung.

Die für die Beschreibung der Versuche relevanten Betriebsparameter der Modellanlagen sind in Tab. 3 auf Seite 52 beschrieben.

	Symbol	Maß	24-l-Anlage	8-l-Anlage
Volumen Belebungsbecken	V_{BB}	l	24	8
Volumen Nachklärbecken	V_{NKB}	l	15	5
Abwassermenge	q	l/d	48	16
Belüftungszeit	t	h	12	12
Rücklaufschlammverhältnis	R_v	%	100	100
Schmutzstoffkonz. C-CSB N-TSB	S_0	mg/l	370 80 (155)	370 155
CSB-Raumbelastung	B_R^{CSB}	g/(l×d)	0.74	0.74
Schlamm-trocken-substanz	TS_R	g/l	2 - 3	1.5 - 3
Glührückstand	GRS	%	15 - 18	15 - 18

Tab. 3. Betriebsparameter der Modellbelebungsanlagen:

2.8.2 Abgasanalytik

Erste Ergebnisse von Untersuchungen des Belebungsprozesses durch Abluftanalysen haben Steinecke und Wappler 1985 veröffentlicht, wobei sie Aussagen über den Prozeßablauf anhand der CO_2 -, O_2 - und N_2O -Gehalte in der Abluft und durch TOC- und TIC-Messungen im Zu- und Ablauf machten. Das Belebungsbecken der untersuchten Kläranlage bestand aus 5 hintereinander geschalteten Teilbecken, so daß der zeitliche Verlauf des Belebungsprozesses in der kontinuierlich abwasserdurchströmten Anlage grob abgeschätzt werden konnte (→Diskussion). Für die Abluftanalyse an den Modellanlagen wurde eine methodisch ähnliche Analyseverfahren für $[CO_2]$ und $[O_2]$ angestrebt, besondere Beachtung fand bei der Entwicklung des Verfahrens eine exakte Beurteilung der Ansprechgeschwindigkeit des Systems bei zeitlich schnellen Änderungen der Abgaszusammensetzung. Bei schubweiser Abwasserdosierung ändert sich der Sauerstoffeintrag in Abhängigkeit von der O_2 -Verbrauchsrate des Belebtschlammes. Die erhöhte O_2 -Verbrauchsrate kurz nach Substratzugabe führt trotz gleichbleibender Belüftungsrate zu einem schlagartigen Konzentrationsabfall des gelösten O_2 ($[O_2^{liq}]$)

bis auf $< 0.1 \text{ mg/l}$. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs sollte mit dem Restsauerstoffgehalt im Abgas in direkter Beziehung stehen. Ebenso ist eine Korrelation von O_2 -Verbrauch und CO_2 -Produktion zu erwarten.

Zur Beantwortung dieser Fragestellung war eine Abgasanalytik erforderlich, die $[\text{CO}_2^{\text{gas}}]$ und $[\text{O}_2^{\text{gas}}]$ mit hohen Ansprechgeschwindigkeiten zu messen gestattete. Damit sollte es möglich sein, den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffzehrung des Belebungsprozesses lückenlos zu verfolgen.

Die meisten Gasanalysatoren reagieren nur bei hohen Gasdurchsätzen mit schnellen Ansprechgeschwindigkeiten. Die aus den Modellanlagen ausströmende Gasmenge von ungefähr 15 l/h war weitaus niedriger als die Gasmenge, die für eine Funktionstüchtigkeit einiger Geräte erforderlich wäre. Deshalb wurden zum Beispiel Zirkoniumdioxid-Elektroden für die O_2 -Abgasanalyse nicht ausgetestet, obwohl sie die schnellsten Ansprechgeschwindigkeiten haben (Fa. *Yakogawa*).

Ein Gasanalysator mit Massenspektrometer der Firma *Leybold-Heraeus* brauchte nur 2 l/h Gasfluß, jedoch war die Auflösung für kontinuierliche quantitative Messungen nicht ausreichend.

Die für Messungen in Abwasser konzipierten Sauerstoff-Elektroden der Firma *Syland Scientific* erwiesen sich hingegen für die von mir durchzuführenden O_2 -Gasanalysen als geeignet. Die t_{90} -Zeit (Zeitspanne bis zum Erreichen des 90%-Wertes des maximalen Anzeigewertes nach Änderung der Gaszusammensetzung) bei Messungen mit Stickstoffgas und Luft betrug in Abhängigkeit von der Anströmgeschwindigkeit 274 sec. (0.81 l/h) bis 16 sec. (16 l/h). Gleichartige Messungen mit einem Oxynos-Meßgerät der Firma *Leybold-Heraeus* erbrachten folgende Ergebnisse: 246 sec. (0.81 l/h) bis 10 sec. (16 l/h).

Da die Empfindlichkeit der Sylandelektrode von dem Wasserdampfgehalt im Gas bzw. dem Wasserfilm auf der Elektrodenmembran abhängig ist und laut Hersteller eine Standfestigkeit in der Gasphase von nur ungefähr drei Stunden angegeben ist, wurde letztlich das Oxynos-Meßgerät für die Abgasanalyse eingesetzt. Wiederholte Eichmessungen mit Stickstoff bzw. Luft über fünf Tage ergaben Abweichungen von $< 2\%$, ohne daß nachgeeicht werden mußte, so daß eine ausreichende Standfestigkeit des Analyseverfahrens gegeben war.

Für die CO_2 -Bestimmung wurde die Infrarotspektroskopie benutzt. Mit dem Binos-Gerät (Fa. *Leybold-Heraeus*) wurde bei einer Gasströmung von 6.5 l/h mit einem 2000 ppm Eichgas und CO_2 -freier Luft eine durchschnittliche t_{90} -Zeit von 0.95 Minuten ($t_{99} = 1.3 \text{ Min}$) gemessen. Das Analyseverfahren war über fünf Tage stand-

fest mit Abweichungen $< 2\%$ vom Sollwert der Eichgase. Diese Ergebnisse waren befriedigend, so daß keine weiteren Meßverfahren getestet wurden.

Die Abgasanalyse erfolgte nach folgendem Prinzip: Aus dem abgedichteten Belüftungsbecken wurde über Teflonschläuche (ID 1.5 mm) mit einer Schlauchpumpe ein Teilstrom des Abgases (6.5 l/h) durch eine mit Eiswasser gekühlte U-förmige Kondensatfalle geleitet. Versuche mit Kieselgel als Trocknungsmittel verliefen negativ, da auch CO_2 adsorbiert wurde. Anschließend erfolgten die Analysen in hintereinander geschalteten Meßgeräten zur $[\text{O}_2^{\text{ges}}]$ - und $[\text{CO}_2^{\text{ges}}]$ -Messung. Die Totzeit im Leitungssystem betrug unter den Meßbedingungen 0.6 Min. bzw. 0.75 Min. Diese Zeitverzögerungen wurden bei der Auswertung der Ergebnisse korrigiert (t_x - Totzeit in Leitungssystem)

Außerdem besaßen die Gasanalysatoren eine geräteinterne Trägheit. Die t_{90} -Werte betrugen für den O_2 -Gasanalysator 1.1 Min. ($t_{99} = 1.3$ Min.), für den CO_2 -Gasanalysator 0.95 Min. (t_{99} -Zeit = 1.3 Min). In den Meßbereichen von 1.75 - 2.75 Vol% für CO_2 und 15 - 20 Vol% O_2 konnten die Abgase der Modellbelüftungsanlagen mit Empfindlichkeiten von 0.01 Vol-% CO_2 und 0.1 Vol-% O_2 Ablesegenauigkeit gemessen werden. Die Meßergebnisse von zwei aufeinanderfolgenden Dosierungszyklen waren mit einem Fehler von $< 2\%$ der Absolutwerte reproduzierbar.

Der Gasvolumenstrom wurde nach Ablesung am Gasdurchflußmesser aus einer Eichgeraden entnommen. Der systembedingte Druck im Belüftungssystem (Druckwiderstand der Belüftungsschläuche, Druck der Wassersäule) wurde mit 1.5×10^3 hPa angenommen, da über ein Reduzierventil dieser Vordruck eingestellt wurde. Die Volumenströme wurden auf 0°C und Normaldruck bezogen und als O_2 - bzw. CO_2 -Frachten umgerechnet. Die weitergehende Auswertung der Meßergebnisse ist methodisch in Abschnitt „Auswertung der O_2 -Verbrauchsmessungen an Modellbelüftungsanlagen“ auf Seite 61 beschrieben.

2.8.3 Langzeituntersuchungen an Modellbelüftungsanlagen

Die Versuche betrafen vorwiegend die Austestung geeigneter Modellabwässer und Milieubedingungen in Labor-Belüftschlammsystemen. Routinemäßig erfaßte Bewertungsparameter waren Biomassekonzentration, Überschußschlamm-Entnahmemenge, der Schlamm-Volumenindex und Ablauf-CSB. Als Biomasseparameter wurden die Trockensubstanz (TS) und der Glührückstand gemessen. Die Differenz ergab die organische Trockensubstanz (oTS). Der pH-Wert

und der Gelöst-Sauerstoffgehalt wurden kontinuierlich aufgezeichnet. Variiert wurden die Substratzusammensetzung und die Raumbelastung.

2.8.4 Routinemessungen an Modellkläranlagen

(Die Modellanlagen dienten nicht allein experimenteller Forschung, sondern waren wichtige Demonstrationsobjekte bei den häufigen Besucherführungen. Deshalb waren die Anlagen stets gut gepflegt und "vorzeigbar".)

Neben diesen Tätigkeiten gehörten zur täglichen Routine:

- Täglich wurde die Trockensubstanz (TS) und der Glührückstand (GRS) (→ „Trockensubstanz (TS), Glührückstand (GRS) und organische Trockensubstanz (oTS)“ auf Seite 56) gemessen und gegebenenfalls eine Menge Überschussschlamm aus dem Belebungsbecken entnommen, die zur Einstellung des Sollwertes notwendig war.
- In einen 1l-Standardzylinder wurde das Absetzverhalten (ASV) untersucht und der SVI-Wert (→ „Schlammvolumen-Index (SVI_{30'} , SVI_{120'})“ auf Seite 57) ermittelt.
- Der Verlauf der Gelöst-Sauerstoff- und der pH-Kurve wurde auf dem Schreibpapier kontrolliert und eventuell bei Nichteinhaltung eines O₂-Sollwertes die Druckluftbegasungsrate am Durchflußmesser variiert.
- In einem Protokollblatt wurden [O₂^{liq}], pH, SVI_{30'} , SVI_{120'} , TS-Gehalt, der prozentuale Anteil des Glührückstandes am TS-Gehalt, die Überschussschlamm-Entnahmemenge, Druckluftstrom und eventuelle Besonderheiten notiert.
- Wöchentlich einmal wurden die Elektroden gereinigt, auf ihre Funktionstüchtigkeit überprüft und geeicht (→ „Elektrometrische Messungen in Flüssigkeiten (pH, [O₂^{liq}], Leitfähigkeit)“ auf Seite 56). In Abständen von 3-4 Wochen und bei Bedarf wurden die Membranen der Sauerstoffelektroden erneuert und der pH-Elektrodenelektrolyt ausgetauscht.
- Alle vier Wochen wurden die Pumpenfördervolumina ausgelitert und gegebenenfalls den Sollwerten angepaßt. Die Pumpenschläuche wurden in Abständen von ca. vier Wochen (Pumpen der Fa. Abimed) bzw. 2 - 3 Monaten (Watson-Marlow-Pumpen mit Verderpren-Pumpenschläuchen) gewechselt.

2.8.4.1 Elektrometrische Messungen in Flüssigkeiten (pH, $[O_2^{liq}]$, Leitfähigkeit)

Die pH-Messung erfolgte mit einem Handgerät oder mit stationären Meßgeräten der Firma *WTW*, die mit Einstabmeßketten ausgestattet waren. Sauerstoff wurde mit Geräten der Firmen *WTW* oder *Syland Scientific* gemessen. Wöchentlich einmal erfolgte bei den Belebungsanlagen eine Reinigung und Kalibrierung der Elektroden mit pH-Puffern bzw. mit sauerstofffreiem und -gesättigtem Wasser. Ansonsten wurden die Meßgeräte jeweils vor Gebrauch auf ihre Funktionstüchtigkeit überprüft und geeicht.

Die Leitfähigkeit in Belebtschlammuspensionen wurde mit einem Handgerät *LF91* (Fa. *WTW*) gemessen.

2.8.4.2 Gravimetrische Bestimmungen von getrockneten Proben

In den Kläranlagen wurden routinemäßig der Trockensubstanzgehalt und der Glührückstand der papierfiltrierbaren Feststoffe bestimmt. Diese Analysen erfolgten auch von den Abwasserproben der Biogasanlagen. Außerdem wurden von diesen Abwässern das Gewicht der gefriergetrockneten Proben und der Abdampfrückstand (= Gesamttrockensubstanz) gemessen.

Trockensubstanz (TS), Glührückstand (GRS) und organische Trockensubstanz (oTS) Das Verfahren nach DEV (1988) sieht zur Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe nach der Filtration eine zweistündige Trockenzeit in einem Wärmeschrank bei 104 °C vor. Nach einer Abkühlzeit von zwischen 30 und 60 Minuten wird die Probe gewogen. Diese Methode war bei stark schleimigen Belebtschlämmen mit hohen Anteilen fadenförmiger Mikroorganismen (Blähschlamm) nicht anwendbar gewesen, da Trocknungszeiten von z.T. mehr als 6 Stunden notwendig waren, bis Gewichtskonstanz erreicht wurde. Aus diesem Grund wurde in Anlehnung an Versuche von Bode (1984) zur Trocknung ein Mikrowellenherd getestet. Im Mikrowellenherd konnte eine schonende Trocknung in wesentlich kürzerer Zeit als im Trockenschrank bei 104 °C erreicht werden, wobei sich eine intervallartige Trocken- und Abkühlzeit von je 2 Minuten bei dem 60-minütigen Trockenvorgang bewährte.

Eine Probe mit einem Volumen von 50 ml wurde mit einer Tischzentrifuge kurz zentrifugiert, der Überstand und anschließend das Pellet auf einen aschefreien Rundfilter (Durchmesser 55 mm, *Machery und Nagel*) gegeben und filtriert. Eine Zentrifugation des Belebtschlammes hat sich bei der Verarbeitung von

Belebtschlamm mit hohen $SVI_{30'}$ -Werten als vorteilhaft erwiesen, um den Filtrationsvorgang zu beschleunigen. Nachdem der Filter in einem Mikrowellenherd der Firma *Phillips* (Modell 5100, Leistung 600 W) über einen Zeitraum von 60 Minuten getrocknet wurde (Intervalle 120 sec. Heizen, 120 sec. Abkühlen), ließ man ihn eine Stunde abkühlen. Aus der Differenz des Gesamtgewichtes des beladenen Filters und dem Leergewicht errechnete sich die Trockensubstanz der Probe. Durch 60-minütige Veraschung bei 550 °C im Muffelofen wurden die organischen Bestandteile der Probe verbrannt (DEV 1988). Das Gewicht der übriggebliebenen Asche entspricht dem Glührückstand der Probe.

Gewichtsbestimmung gefriergetrockneter Proben und Bestimmung des Abdampfrückstandes Für die Gesamtschwefelbestimmung und die Aminosäure-Untersuchungen mußten die Abwasserproben von Biogasanlagen gefriergetrocknet werden. Dazu gehörte die Gewichtsbestimmung des gefriergetrockneten Gutes. 100 bzw. 200 ml Probenvolumen wurden in flachen Schalen (Radius = 100 mm) mehrere Tage gefriergetrocknet (Gerät der Fa. *Christ*) und dann vorsichtig belüftet, bevor die pulverförmigen bzw. manchmal auch sirupartigen Substanzen in 200ml-Pyrexglasfläschchen gefüllt wurden. Die Probengläschen für die Aminosäure-Bestimmungen wurden halbverschlossen nochmals in der Gefriertrockenmaschine evakuiert, nach der Wiederbelüftung mit N_2 -Gas luftdicht verschlossen und das Gewicht des eingefüllten Gutes gemessen. Nach Beendigung der chemischen Analysen wurde ein Teil des Probengutes in Wägegläschen gefüllt, für 12 Stunden bei 104 °C getrocknet, abgekühlt und gewogen. Der Anteil der hitzevlüchtigen Substanzen betrug zwischen 5 und 30 % des Gewichtes der gefriergetrockneten Proben.

2.8.4.3 Schlammvolumen-Index ($SVI_{30'}$, $SVI_{120'}$)

Der Schlammvolumen-Index ist für die Beurteilung des Absetzverhaltens von Belebtschlamm eine wichtige, routinemäßig durchzuführende Bestimmung, da von einem guten Absetzverhalten das Biomasserückhaltevermögen und somit letztendlich die Konzentration der Biokatalysatoren im System abhängt. Der $SVI_{30'}$ (nach DEV 1988) errechnet sich aus dem Quotienten des Volumens des abgesetzten Schlammes (ASV) nach 30-minütiger Absetzzeit und der Trockensubstanz pro Liter. Dazu wurde ein 1l-Standzylinder mit einer Probe aus dem Belebungsbecken gefüllt und nach 30 Minuten das Volumen des abgesetzten Schlammes abgelesen. Die Bestimmung war zu wiederholen, wenn das Volumen größer als 250 ml war. Dazu wurde der Schlamm mit einer entsprechenden Menge des

Kläranlagenablaufes solange verdünnt und nach 30 Minuten erneut das Absetzvolumen abgelesen, bis das Absetzverhalten größer als 125 ml, aber kleiner als 250 ml war. Von dieser Probe wurde außerdem das Absetzvolumen nach 120 Minuten Absetzzeit abgelesen. Durch Multiplikation des ASV mit dem Verdünnungsfaktor und Division durch die Trockensubstanz wurde der Verdünnungs-SVI₃₀ bzw. -SVI₁₂₀ in ml/g TS berechnet.

2.9 Messungen des biochemischen Sauerstoffverbrauches

Für Untersuchungen zur Oxidationskinetik von Belebtschlämmen und zur Hemmwirkung von Sulfiden auf die Belebtschlammaktivität wurden die Warburgapparatur, der modifizierte Sapromat der Fa. Voith ("Oximat") und die Modellbelebungsanlagen selbst benutzt. Die in den schubweise abwasserbelasteten Modellanlagen gemessene Sauerstoffzehrungskinetik sollte die Grundlage für vergleichende Messungen im Oximat- oder Warburg-Gerät sein. Dabei sollten die Versuchsbedingungen in den Testsystemen ähnlich sein, um vergleichbare biochemische Aktivitäten messen zu können. Insbesondere hinsichtlich der Menge an angebotenem Substrat sollten adäquate Belastungen eingestellt werden.

Mit der Warburgmethode in Abwesenheit lebender Bakterien aufgenommene O_2 -Zehrungskurven sollten die Autoxidation ausgesuchter Sulfide belegen. Weiterhin wurde die akut-toxische Wirkung höherer Sulfidkonzentrationen und subakute Wirkung der Sulfide nach Adaptation an unterschiedlichen Dosen verschiedener Sulfide auf den biochemischen Sauerstoffverbrauch (BSV) untersucht. Diese Erkenntnisse wurden in Untersuchungen mit dem modifizierten Sapromaten (Oximat) durch kontinuierliche Messungen des biogenen O_2 -Verbrauches erweitert.

Die zu untersuchenden Belebtschlämme stammten aus Modellkläranlagen, die intermittierend oder kontinuierlich mit verschiedenen Modellsubstraten unter gleichbleibenden Bedingungen gezüchtet worden waren.

Für die Beschreibungen der BSV-Messungen wurden folgende Abkürzungen definiert, die den *kumulativen* Sauerstoffverbrauch ausdrücken:

SV :Sauerstoffverbrauch (biologisch und autoxidativ)

BSV :Biologischer Sauerstoffverbrauch (GSV + SSV)

GSV :Biologischer Grund- O_2 -Verbrauch (ohne Substratzugabe)

SSV :Biologischer Substrat- O_2 -Verbrauch (BSV - GSV, nach Substratzugabe)

Wurden die Abkürzungen im konkreten Zusammenhang als Meßwerte benutzt, erhielten die Kurzbezeichnungen den Zusatz (t) oder einen Index, der die Zeit angab (z.B. SSV(t) oder SSV_{60'}) und/oder den Zusatz * (z.B. BSV*(t)), der andeutete, daß der Sauerstoffverbrauch ausschließlich durch Messung der Änderungen der Gasphase (Integral der Eintragsraten) bestimmt wurde, ohne Änderungen der O_2^{liq} -Konzentrationen zu berücksichtigen.

2.9.1 O₂-Verbrauchsmessungen an Modellbelebungsanlagen

Die oxidationskinetischen Untersuchungen erfolgten an zwei diskontinuierlich mit Modellabwasser (Essigsäure/Äthanol/NH₄⁺) gespeisten, geschlossenen 24l-Modellbelebungsanlagen über jeweils 2 - 3 Dosierungszyklen. Die Substratversorgung erfolgte im Stundentakt, die Verdünnungswasserzufuhr und die Belüftung war kontinuierlich. Die Belebtschlammpopulationen waren über Wochen an die Anlagenbedingungen adaptiert. Außer der Kohlenstoffquelle als Oxidationspotential enthielten die Nährlösungen Ammonium, wobei eine der Anlagen bei sonst gleichen Bedingungen mit der doppelten Menge NH₄⁺ belastet wurde. Durch Anheben des Ablaufs vom Belebungsbecken wurde der Flüssigkeitsspiegel bis an den Rand des Deckels aufgestaut ($V_{BB} = 25.5l$) und so das Gas-Totvolumen im Belebungsbecken minimiert.

Vor Beginn der O₂-Verbrauchsmessungen wurden die Meßelektroden und Gasanalysatoren auf ihre Funktionstüchtigkeit (Ansprechgeschwindigkeit) überprüft und geeicht. Die Förderpumpen wurden kontrolliert und die Förderraten bestimmt. Nach Abschluß der Vorbereitungen wurden beide Anlagen nacheinander über mehrere Stundentakte durchgemessen, wobei nicht alle Messungen gleichzeitig an einer Anlage durchgeführt werden konnten, sondern die Reihenfolge der nachfolgend aufgelisteten Bestimmungen nach versuchstechnischen Gesichtspunkten festgesetzt wurden:

- [O₂^{gas}] und [CO₂^{gas}] im Abgas messen (→ „Abgasanalytik“ auf Seite 52),
- [TIC^{liq}] im Belebungsbecken bestimmen (→ „Kontinuierliche TIC^{liq}-Messung im Belebungsbecken“ auf Seite 40),
- [O₂^{liq}] und pH-Werte sowie die Leitfähigkeit im Belebungsbecken erfassen.

Neben diesen kontinuierlich aufgezeichneten Meßwerten wurden die O₂^{liq}- und TIC^{liq}-Gehalte auch stichprobenartig im Verdünnungswasser, im Nachklärbecken und [O₂] und [CO₂] in der Druckluft gemessen.

Über jeweils eine Stunde verteilt wurden von jedem Belebungsbecken 11 Proben entnommen, filtriert und für DOC- und anorganische Stickstoffmessungen (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) tiefgefroren. Vom Überstand des Nachklärbeckens wurden für TOC-, CSB-, TKN- und nach Filtration für NH₄⁺-, NO₃⁻-, NO₂⁻-, CSB- und DOC-Messungen stichprobenartig Proben entnommen.

2.9.1.1 Auswertung der O₂-Verbrauchsmessungen an Modellbelebungsanlagen

Die gemessenen Konzentrationen im Zulauf, Zuluft, Ablauf und Abluft wurden mit den entsprechenden Volumenströmen multipliziert und als Stundenfrachten summiert (siehe auch „Abgasanalytik“ auf Seite 52). Aus den Sauerstoffmessungen ($[O_2^{liq}]$, $[O_2^{gas}]$) wurde der biolchemische Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit berechnet. In diese Rechnung wurden alle dem Belebungsbecken zu- bzw. abfließenden Frachten mit einbezogen.

Die Elimination des organischen Kohlenstoffs und des Ammoniums im Belebungsbecken wurde durch graphische Darstellung der DOC-, TIC^{liq}-, NH₄⁺-, NO₃⁻- und NO₂⁻-Konzentrationen im Belebungsbecken während eines Fütterungszyklusses charakterisiert.

Die Berechnungsgrundlagen sind wegen einer besseren Übersichtlichkeit im Ergebnisteil integriert (→ „Oxidationskinetische Untersuchungen an Modellbelebungsanlagen“ auf Seite 156).

2.9.2 Versuche im Warburg-Gerät

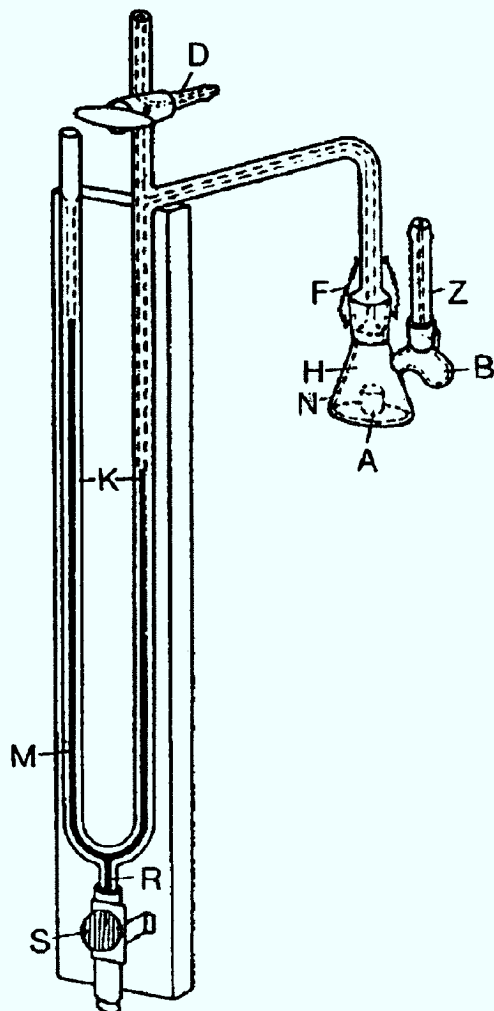
Gestützt auf die Anwendung des Warburggerätes für die Bestimmung der Toxizität und biochemischen Abbaubarkeit von Abwässern und Abwasserinhaltsstoffen gemäß dem Deutschen Einheitsverfahren (DEV 1988) sollten anhand von Messungen des O_2 -Verbrauches mit der Warburg-Methode der akute Einfluß verschiedener anorganischer und organischer Sulfide auf die Aktivität von Belebtschlämmen aus Modellkläranlagen sowie die Abbaubarkeit der Sulfide experimentell untersucht werden.

Die TSB-Belastung der Belebtschlämme betrug entsprechend der Substratdosis in den intermittierend belasteten Modellkläranlagen 30.8 mg/l C-TSB und 6,5 oder 13 mg/l N-TSB (→Tab. 5 auf Seite 66). Dem C + N- bzw. dem C + 2 × N-Medium wurden unterschiedlichen Sulfiden (100 mg S/l) zugesetzt. Der Belebtschlamm wurde unter diesen Bedingungen mit 13 mg S/l belastet. Diese Konzentration war gewählt worden, um eine mögliche Oxidation von Sulfid parallel zur C + N-Oxidation messen zu können. Bei Oxidation von S^{2-} zu S_0 würden rechnerisch unter den gewählten Bedingungen 6,7 mg O_2 /l verbraucht. Diese Oxidation müßte im Warburggerät gut meßbar sein, da dieser Wert ca. 1/5 der theoretisch möglichen C + N-Oxidation entspricht.

In Vorversuchen hatte sich die Aufkonzentrierung der Biomasse als notwendig herausgestellt, um gut auswertbare Meßsignale unter diesen Versuchsbedingungen zu erzielen. Eine Beeinträchtigung des Substrat- O_2 -Verbrauches war bei vorsichtiger Zentrifugation nicht zu beobachten. Jedoch unterlagen die Grund- O_2 -Verbrauchsraten Schwankungen von $\pm 10\%$. In allen Warburg-Versuchen wurde 4-fach konzentrierte Biomasse untersucht, die Zahlenangaben des O_2 -Verbrauches aber stets auf das Volumen des nicht aufkonzentrierten Belebtschlammes bezogen.

Die Warburgversuche umfaßten folgende Teilschritte:

1. Messung der Autoxidation der verwendeten Sulfide
2. Messung des Sauerstoffverbrauches der Belebtschlämme nach einmaliger Zugabe einer hohen Dosis unterschiedlicher Sulfide zur Abschätzung der akuten Toxizität und der biochemischen Oxidation dieser Sulfide
3. Messung der Sauerstoffzehrung der Belebtschlämme nach 17-stündiger Adaption mit diskontinuierlicher Zugabe von Substrat/Sulfidgemischen unterschiedlicher Konzentrationen (subakute Toxizität)



- A : Adsorptionseinsatz
- B : Seitenbirne
- D : Schwanzhahn
- F : Spiralfedern zur
Schliffsicherung
- H : Hauptraum
- K : Manometerflüssigkeit
- M : Manometer
- N : Versuchsgefäß
- R : Reservoir für
Manometerflüssigkeit
- S : Stellschraube
- Z : Durchlaßstopfen

Abb. 6. Schematischer Aufbau eines Warburggefäßes:

2.9.2.1 Das Warburg-Gerät

Der manometrischen Gaswechselanalyse liegt das Prinzip der Messung von Druckänderungen in einem geschlossenen System mit konstantem Volumen zugrunde. Dabei wird der durch chemische und/oder biochemische Oxidation verbrauchte Sauerstoff nicht ersetzt, wie z.B. im Sapromaten der Firma *Voith*, bei dem der gezehrte Sauerstoff elektrolytisch nachgeliefert wird, sondern ist proportional dem gemessenen Druckabfall. Es müssen aber entstehende Gase, wie zum Bei-

spiel CO_2 bei der biochemischen Oxidation organischer Substanzen, adsorbiert werden (Umbreit et al. 1964).

Während der Messung wird das Volumen der Gasphase durch Einstellung des Meniskusses einer Manometerflüssigkeit auf eine definierte Marke konstant gehalten und die Druckänderung im Vergleich zum Luftdruck manometrisch gemessen.

Der Warburg-Apparat des Types V166 (Firma *Braun, Melsungen*) besteht aus einem temperierbaren Wasserbad und einer Haltevorrichtung für 14 Gefäße (Abb. 6 auf Seite 63), die über einen in der Frequenz regelbaren Keilriemenantrieb rhythmisch geschüttelt wird.

Die Temperatur des Wasserbades betrug $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$. Die Schüttelfrequenz betrug 2 Hz bei einer Amplitude von 3 cm. Die nummerierten Gefäße wurden vor Versuchsbeginn definierten Manometern zugeordnet und die Gefäßkonstante für O_2 (k_{O_2}) für jede Einheit berechnet, die unter gegebenen Bedingungen hauptsächlich vom Flüssigkeitsvolumen und dem Gasvolumen abhängig war (Kleinzeller 1965).

2.9.2.2 Versuchsdurchführung der Warburgversuche

- Gesäuberte und getrocknete Warburggefäße optisch auf Sprünge im Glas etc. kontrollieren und Schliffe mit *wenig* Warburg Spezial Schliffett (Firma *Braun, Melsungen*) fetten,
- Reservoirvolumen der Manometerflüssigkeit (Brodie'sche Lösung; Firma *Braun, Melsungen*) in den Kapillaren der Manometer überprüfen und gegebenenfalls austauschen, falls das Volumen infolge Verdunstung abgenommen hat,
- Belebtschlamm aus den Reaktoren oder Rührgefäßen entnehmen, nach 15 Sekunden Zentrifugation in einer Tischzentrifuge (Fa. *Ecco*) auf die vierfache Konzentration einengen und ungefähr fünf Minuten in einem Becherglas rühren,
- Testsubstrate ($2 \times 400 \mu\text{l}$, Tab. 6 auf Seite 70) in die Seitenbirne und 0.2 ml 2M KOH (zur CO_2 -Adsorption) in den zentralen Adsorptionseinsatz pipettieren (Pipettierschema → Tab. 4 auf Seite 66),
- $1500 \mu\text{l}$ des Belebtschlammkonzentrats in den Hauptraum einfüllen,

- nach Verschluß der Gefäße mit dem Durchlaßstopfen und dem Zusammenschluß dieser mit den dazugehörigen Manometern die Einheiten in das auf 25 °C temperierte Wasserbad einhängen,
- bei geöffneten Schwanzhähnen für 10 Minuten zum Temperatúrausgleich schütteln,
- nach dem Schließen der Hähne Meniskusse auf Sollmarke "15" einstellen und den $t_{5'}$ -Wert am Meniskus des offenen Schenkels notieren,
- fünf Minuten zwecks CO₂-Adsorption und zur Einstellung der Luftfeuchte schütteln,
- t_0 -Wert ablesen, Reaktion durch Kippen der Substrate in das Testgut starten und Schüttler starten,
- nach definierten Schüttelzeiten (jeweils 30 Minuten in Abständen von 3, 5 und 10 Minuten) Sollmarke einstellen, Manometerstände ablesen und Schüttler wieder in Gang setzen,
- nach Ablauf der Versuchszeit $t_{90'}$ -Wert ablesen, Gefäße aus dem Wasserbad entnehmen, Reaktionsgefäße mit destilliertem Wasser gründlich spülen und eine Stunde bei 104 °C trocknen.

Die Vorbereitungen dauerten maximal 30 Minuten. Dabei mußte für intermittierend gefütterte Belebtschlammproben die Zeit so gewählt werden, daß der Versuchsbeginn, d.h. das Kippen der Seitenbirnen, zeitgleich mit der Fütterung im Reaktor geschah, um die Bakterien "nicht aus ihrem Freßrhythmus zu bringen".

Bei Untersuchungen zur Autoxidation von Sulfiden wurde die Versuchsvorbereitung variiert. Alternativ zu dem beschriebenen Verfahren wurden die Substrate kurz vor Versuchsbeginn in den Reaktionsraum über den kurzzeitig geöffneten Durchlaßstopfen über ein Septum mit einer Spritze injiziert, um eine vorzeitige Autoxidation während der 15 Minuten der Ausgleichphase zu verhindern.

Folgende Schwefelsubstanzen wurden untersucht: Fe(II)S, ZnS, SnS, K₂S, Na₂S, MM, DMS und DMDS. In Kontrollversuchen wurden die Sulfatverbindungen Fe(II)SO₄, ZnSO₄, SnSO₄, KHSO₄ sowie Na₂SO₄ getestet. Alle angeführten Substanzen wurden von Fa. *Merck-Schuchardt* bezogen.

Gefäß-Nr.	Haupt-gefäß	Seitenbirne	Zentral-einsatz	Bemerkungen
	1,5 ml	2x0,4 ml	0,2 ml	
1 + 2	H ₂ O	H ₂ O H ₂ O	KOH	Thermobarometer
3 + 4	Belebtschlamm	H ₂ O H ₂ O	KOH	Grund-O ₂ -Verbrauch
5 + 6	Belebtschlamm	Substrat A Substrat B	KOH	Gesamt-O ₂ -Verbrauch
7 + 8	Belebtschlamm	Substrat A Substrat B + S ₁	KOH	Gesamt-O ₂ -Verbrauch mit Hemmstoff S ₁
9 + 10	Belebtschlamm	Substrat A Substrat B + S ₂	KOH	Gesamt-O ₂ -Verbrauch mit Hemmstoff S ₂
11 + 12	pasteur. Belebtschlamm	Substrat A Substrat B + S ₁	KOH	Autoxidation mit Hemmstoff S ₁
13 + 14	pasteur. Belebtschlamm	Substrat A Substrat B + S ₂	KOH	Autoxidation mit Hemmstoff S ₂

Tab. 4. Pipettierschema für Versuche mit dem Warburg-gerät

Anmerkungen:

Substrat A: org.C-Medium oder N_{min}-Medium

Substrat B: N-Medium

Zusätze S₁, S₂: Zugabe von Sulfiden zum N-Medium

(Zusammensetzung der Lösungen siehe Tab. 5):

Substrat C		
28,1	ml/l	Substrat C *
Substrat N		
28,1	ml/l	Substrat N *
Substrat N_{min}		
1500	mg/l	NH ₄ Cl
5000	mg/l	CaCO ₃
200	mg/l	MgSO ₄ ×7H ₂ O
100	mg/l	K ₂ HPO ₄ ×3H ₂ O
50	mg/l	Fe(II)SO ₄
26	mg/l	MnCl ₂
2	mg/l	Na ₂ MoO ₄
28,1	ml/l	Substrat C * (ohne org.C)

Tab. 5. Zusammensetzung der Modellabwässer für Warburg-Versuche

(* Substratzusammensetzung siehe Tab. 2 auf Seite 50):

2.9.2.3 Versuchsaufbau Adaptation

Die Versuchsanordnung sah vor, eine "schleichende Vergiftung" von Nitrifikanten in den Belebtschlämmen unter Laborbedingungen zu testen und die Adaptionsfähigkeit an gestaffelten Sulfidkonzentrationen zu untersuchen. Die Belebtschlämme aus der D24- und der K8N-Anlage wurden pro Stunde mit 9.3 mg C/(l×h) und 0,14 bzw. 0,28 mg N/(l×h) im Stundentakt diskontinuierlich belastet. Im Modellabwasser mit einem CSB von 8300 mg/l waren zusätzlich unterschiedliche Konzentrationen (100, 50, 10, 5 mg S/l) MM, DMS oder DMDS enthalten. Im Gegensatz zu den Warburgversuchen war das C÷S-Verhältnis hier mit 66:1 bis 1310:1 wesentlich größer und entsprach eher den Bedingungen, wie sie in Anaerobabläufen gegeben sind, als bei den Warburgtests. Während bei den Warburgversuchen im Hinblick auf eine mögliche Ko-Oxidation von C + N und Sulfiden ein Verhältnis C÷S von 1,9:1 gewählt worden war, standen bei den Adaptationsversuchen Untersuchungen über hemmende und adaptive Einflüsse der Sulfide im Vordergrund.

Nach der 17-stündigen Adaptation wurden BSV-Messungen durchgeführt („Versuchsdurchführung der Warburgversuche“ auf Seite 64), wobei das Substrat ein anorganisches Stickstoff-Mineralmedium ($N_{\min}$ Medium mit NH_4^+ , →Tab. 5 auf Seite 66, 190mgTSB/l) enthielt und dem im Falle der Inhibitionsversuche ein organisches Sulfid (100 mg S/l) zugesetzt war.

Für die Adaptationsversuche wurden je 300 ml Belebtschlamm aus Modellkläranlagen in Bechergläser gefüllt und über diesen Zeitraum mit einem Modellabwasser/Sulfidgemisch mit unterschiedlichen S-Konzentrationen intermittierend gefüttert.

Die Versuche simulierten die Verhältnisse in einem belüfteten Belebungsbecken ohne Schlammrückführung und ohne Überschußschlammzug im Labormaßstab.

Der Lufteintrag erfolgte über die Oberfläche in die gerührte Probe(Magnetrührer TYP MR2000, *Firma Heidolph*), die mit digitalen Anzeigegeräten (*Firma Heidolph*, TYP DIGITAL2002) gekoppelt waren und so eine visuelle Überwachung der Drehzahl ermöglichten. Diese Magnetrührer trieben jeweils einen PTFE-beschichteten Rührmagneten an, der in einem Becherglas (*Firma Schott*, Ø9.1 cm, Fassungsvermögen 600 ml) eine 300 ml Belebtschlammprobe durchmischte.

Die Substratförderpumpe (*Firma Gilson*, Abimed Minipuls 2; Förderleistung

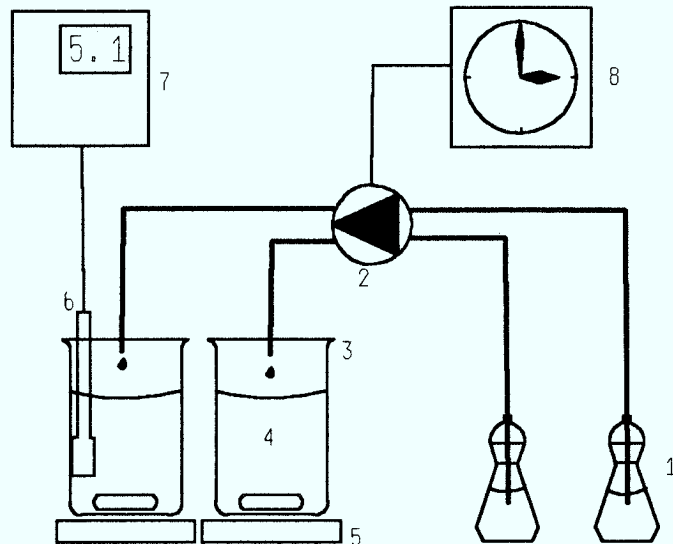


Abb. 7. Schema des Versuchsaufbaus für Adaptationsversuche mit Belebtschlämmen

- 1: Substratvorratsgefäße
- 2: Schlauchpumpe
- 3: Rührgefäß
- 4: Belebtschlammprobe
- 5: Magnetrührer
- 6 und 7: O₂-Elektrode mit Meßverstärker
- 8: Zeitschaltuhr für Pumpe:

1 ml/min) war mit einer Zeitschaltuhr (Eigenbau KFA) gekoppelt, so daß Substrat einmal pro Stunde für die Dauer von 66 Sekunden intermittierend dem Belebtschlamm zufließt.

Während des Versuchszeitraumes mußte sichergestellt sein, daß die Konzentrationen an gelösten, leicht flüchtigen Schwefelverbindungen in der Substratflüssigkeit gleich blieben. Dazu war das Substratgemisch in einem gasdichten Vorratsbehälter aufbewahrt, einem Erlenmeyerkolben (80 ml) mit gelochter Schraubverschlußkappe und Silikondichtung zum Durchstechen (Ø16 mm, Stärke 2 mm). Über einen Schlauchweg von 60 cm (Schläuche aus Teflon, ID 0.9 mm) gelangte das Substrat in die Bechergläser.

Während des Versuchszeitraumes wurde die Konzentration des gelösten Sauerstoffs ([O₂^{liq}]) in der 300 ml Belebtschlammprobe mit einem digitalen Sauerstoff-

und Temperatur-Meßgerät (*Firma Syland Scientific*, Modell 4002) stichprobenartig gemessen und auf einem Zweikanalschreiber (*Firma Laumann*) mitgeschrieben. Eine Vorabprüfung nach dem vom Hersteller beschriebenen Verfahren zeigte, daß bei der eingestellten Rührgeschwindigkeit (400 Upm) und der gewählten Plazierung der Elektrode am Rand des Becherglases die erforderliche Mindestanströmgeschwindigkeit von ca. 30 cm/sec. erreicht wurde, denn eine Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit führte zu keiner Zunahme der O_2^{liq} -Werte (sog. "Rührplateau").

Zudem wurde durch die gewählte Rührgeschwindigkeit gewährleistet, daß während des gesamten Dosierungszyklusses genügend gelöster Sauerstoff für die Mikroorganismen zur Verfügung stand.

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau mit 2 Versuchsgefäßen sah die Möglichkeit von Parallelversuchen vor. Wegen der Vielzahl der Testreihen wurden jedoch die meisten Versuche einfach durchgeführt. Deshalb konnten pro Tag 2 Hemmstoffkonzentrationen getestet werden.

- Je 25 ml der Substrate C + N mit entsprechenden Hemmstoffmengen (→Tab. 6 auf Seite 70) in die Vorratsgefäße füllen,
- Versuchsgefäße mit 300 ml Belebtschlamm aus einer Modellbelebungsanlage beschicken,
- Gefäße auf Magnetrührer stellen und Rührgeschwindigkeiten an den Anzeigeräten kontrollieren und gegebenenfalls auf 400 Upm justieren,
- Sauerstoffelektrode in Rührgefäß einhängen und O_2^{liq} -Konzentration aufzeichnen,
- Taktgeber und Förderpumpe in Betrieb nehmen und während des ersten Dosierungstaktes Funktion überwachen,
- nach Versuchsende Schlammproben entnehmen und für Warburgversuche vorbereiten (→„Versuchsdurchführung der Warburgversuche“ auf Seite 64)

Um die Sollwerte der Hemmstoffkonzentrationen in den Substratflüssigkeiten einzustellen, mußte z.B. Methylmercaptan in größeren Mengen zugesetzt werden,

da dieser leicht flüchtige Stoff sich nicht vollständig löste. Bei niedrigen Sollkonzentrationen mußten größere relative Mengen zugegeben werden, da relativ höhere Anteile in die Gasphase entwichen. In den Versuchen wurden folgende Sulfidmengen den 50ml-Substratproben zugegeben, um die gewünschten Lösungen einzustellen:

Substanz	Sollkonzentration			
	100 mg S/l	50 mg S/l	10 mg S/l	5 mg S/l
	Menge je 50 ml			
DMS	11.45 µl	5.73 µl	1.15 µl	0.57 µl
DMDS	7.32 µl	3.66 µl	0.73 µl	0.32 µl
MM	4.59 ml	2.65 ml	0.64 ml	0.37 ml

Tab. 6. Testsubstanzen organischer Sulfide für Adaptationsversuche:

2.9.2.4 Auswertung der Versuche im Warburg-Gerät

Jeder Versuchansatz im Warburggerät wurde in einer Doppelbestimmung durchgeführt. Die Meßwerte der Manometerhöhe h , in mm angegeben, wurden in einem Graphikprogramm mit Verrechnungseinheit eingegeben, so daß jeder Rechenschritt, insbesondere die Mittelwertbildung, graphisch dargestellt und kontrolliert werden konnte. Ziel der Verrechnungen war die Erstellung von $SSV^*(t)$ -Kurven und ihr Vergleich untereinander.

Folgende Rechenoperationen erfolgten:

- Von den Meßwerten (Höhe h) jedes Meßvorganges wurde der dazugehörige t_0 -Wert subtrahiert: $h(t) - h(t_0) = \Delta h(t)$,
- Multiplikation der Δh -Werte mit k_{O_2} : $\Delta h(t) \times k_{O_2} = \Delta^*[O_2](t)$,
- Mittelwertbildung der Thermobarometer-Werte: $TB_M(t)$,
- alle Manometerwerte um die TB_M -Mittelwerte korrigieren:
 $\Delta^*[O_2](t) - TB_M(t) = SV^*(t)$
- Mittelwertbildung der Kontrollwerte (Autoxidationswerte A): $\Delta[O_2]_M$
- gegebenenfalls Subtraktion der Kontrollwerte (Autoxidationswerte A) von den $SV^*(t)$ -Werten: $SV^*(t) - \Delta[O_2]_M = BSV^*(t)$
- Mittelwertbildung der GSV-Werte: $GSV_M^*(t)$,

- Subtraktion der GSV_M^* -Werte von den Gesamtatmungswerten: $BSV^*(t) - GSV_M^*(t) = SSV^*(t)$
- Mittelwertbildung der doppelt bestimmten $SSV^*(t)$ -Werte: $SSV_M^*(t)$,

Eine Mittelwertbildung kam nur zur Anwendung, sofern die Abweichung der Meßwerte nicht mehr als 10 % betrug. Anderenfalls wurde der Versuch mit den höheren Zehrungsraten ausgewählt, wenn wie in den meisten Fällen ersichtlich war, daß Undichtigkeiten die Ursache für Minderbefunde waren. Eine Versuchswiederholung war nur äußerst selten notwendig. Von ungefähr 90 % der Doppelbestimmungen konnten Mittelwerte berechnet werden.

Diese kumulativen Substrat- O_2 -Zehrungskurven ($SSV^*(t)$) wurden als Graphiken ausgedruckt, um den Einfluß der Sulfide auf den Zehrungsverlauf darzustellen. Weiterhin wurden in Balkendiagrammen die 90-Minutenwerte der Substratzehrungskurven (SSV_{90}^*) dargestellt, die die Hemmwirkung als prozentualen Minderbefund von dem ungehemmten Substratzehrungswert zum Zeitpunkt t_{90} darstellen. In den Untersuchungen der Nitrifikation der Belebtschlämme wurden die O_2 -Verbrauchsraten berechnet, die den Einfluß der Sulfide auf die Nitrifikation signifikant widerspiegeln. Die $SSV^*(t)$ -Kurven verliefen in der Regel bei Versuchen mit diesem Substrat linear bis zu dem Zeitpunkt, wo das Substrat verbraucht war, falls nicht bereits vorher das Ende der 90-minütigen Versuchsdauer erreicht wurde.

2.9.3 Messungen des BSV im Sapromaten und Oximaten

Der Sapromat der Firma *Voith*, Heidenheim, dient primär zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffverbrauches von Abwässern. Eine Zulassung des Verfahrens zur Messung des BSB nach DEV (1988) ist bisher nicht erfolgt. Prinzipiell kann auch die Sauerstoffaufnahme von Bakterienkulturen, von Gewebepreparaten oder die chemische Oxidation bestimmter Substanzen gemessen werden, vorausgesetzt, die Aufnahmegeschwindigkeit übertrifft nicht die Sauerstoff-Nachlieferungsrate, und es werden keine gasförmigen Stoffe gebildet.

Der Sauerstoffverbrauch im Reaktionsgefäß bedingt einen Druckabfall im geschlossenen Meßsystem, wenn das bakteriell gebildete CO_2 adsorptiv aus der Gasphase eliminiert wird. Durch einen Druckindikator wird die Sauerstoffnachlieferung aus einer Elektrolysezelle bis zum Druckausgleich ausgelöst. Im Elektrolysegefäß wird aus einer schwefelsauren CuSO_4 -Lösung an einer Platinanode Sauerstoff abgeschieden. Die erzeugte Sauerstoffmenge ist der Stromstärke proportional. Es stehen geräteseitig 2 Stromstärken/Meßbereiche zur Verfügung:

- 1) $8.36\text{mA} = \text{O}_2\text{-Erzeugung von } 10 \text{ mg O}_2/(\text{l}\times\text{h}) = \text{Meßbereich } 0\text{-}100 \text{ mg O}_2/\text{l}$
- 2) $83.6\text{mA} = \text{O}_2\text{-Erzeugung von } 100 \text{ mg O}_2/(\text{l}\times\text{h}) = \text{Meßbereich } 0\text{-}1000 \text{ mg O}_2/\text{l}$

Der Elektrolysestrom wird als kumulative Sauerstoffverbrauchskurve auf einem x/t-Schreiber aufgezeichnet. Reaktionsgefäß, Druckindikator und Elektrolysezelle sind in einem temperierten Wasserbad ($20 \pm 0.1^\circ\text{C}$) untergebracht und mit PVC-Schläuchen gasdicht zu einem geschlossenen System verbunden. Dadurch ist ein Druckausgleich und die Diffusion der Gase gewährleistet.

Ein käufliches Gerät ist in seiner Funktionsweise schematisch in Abb. 8 auf Seite 73 abgebildet und war die Basiseinheit für den Umbau zu einem neuartigen Respirometer, den ich "Oximat" nenne.

Bei Untersuchungen von anaerob vorbehandelter Schweinegülle ($\rightarrow$ Einleitung) im Sapromaten wurde nach 20-tägiger Versuchsdauer ein pH-Wert von $> \text{pH } 9$ gemessen, der durch eine Verarmung von Karbonat in der schwach gepufferten Abwasserprobe herrührte, da in dem geschlossenen Reaktionsgefäß CO_2 adsorptiv aus der Gasphase eliminiert wurde. Im alkalischen Milieu wirkt freies Ammoniak hemmend auf Mikroorganismen in Belebtschlamm (Meissner 1958). Ebenso ist die Unkenntnis des O_2^{liq} -Gehaltes in der Probenflüssigkeit von Nachteil, so daß der Sapromat umgebaut wurde, um Versuche bei definierten, einstellbaren und konstanten Sauerstoffspannungen und pH-Werten zu gewährleisten.

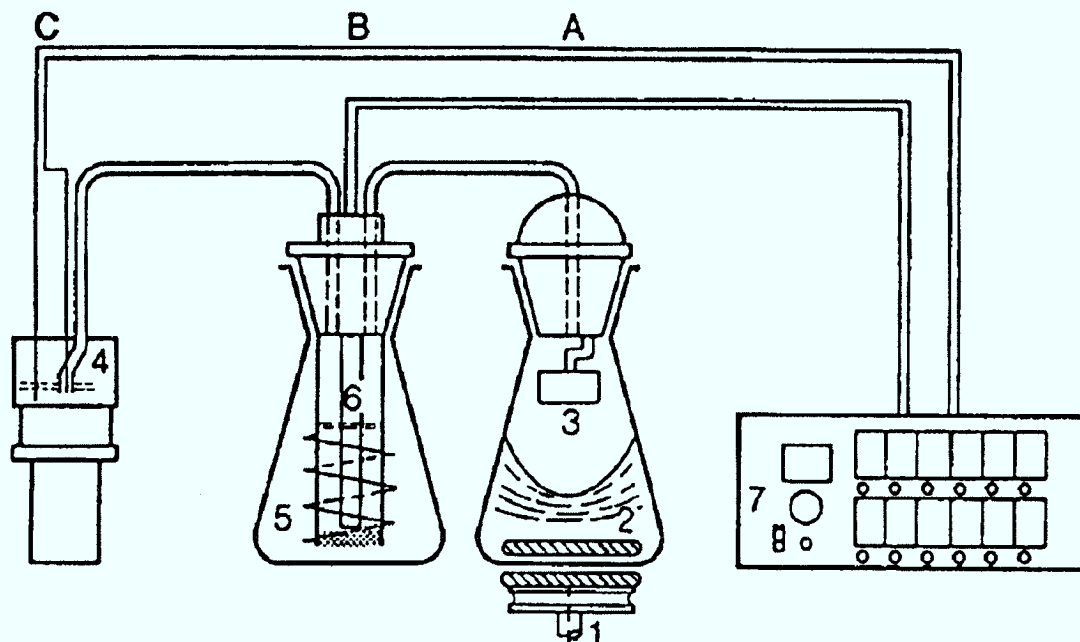


Abb. 8. Schematischer Aufbau eines Sapromatrespirometers:

Anmerkungen (weitere Erklärungen siehe Text):

- | | |
|---------------------------------|--|
| <i>A : Reaktionsgefäß</i> | <i>1 : Magnetrührer</i> |
| <i>B : Elektrolysegefäß</i> | <i>2 : Probe</i> |
| <i>C : Druckmeßzelle</i> | <i>3 : CO₂-Adsorptionsgefäß</i> |
| <i>4 : Druckindikator</i> | |
| <i>5 : Elektrolyt</i> | |
| <i>6 : Elektroden</i> | |
| <i>7 : Meß- und Steuergerät</i> | |

Die Ergebnisse der sukzessiven Adaption des Gerätes an die neuen Anforderungen sind in „Modifikation des Sapromaten für BSV-Messungen - Konstruktion des Oximaten“ auf Seite 176 dargestellt.

Ein Sapromat-Rührgefäß wurde mit drei Gewindestutzen aus Glas versehen, die die Einbringung einer pH-Elektrode und einer Sauerstoffelektrode ermöglichte. Die pH-Elektrode war an ein Meß- und Regelgerät (WTW) angeschlossen, über das durch Grenzwertgeber eine Schlauchpumpe angesteuert werden konnte, die gegebenenfalls Säure bzw. Lauge in das Rührgefäß pumpte. Die Regelung der Sauerstoffnachlieferung konnte wahlweise mit der Druckmeßzelle (s.o.) oder durch die O₂^{liq}-Konzentration geregelt werden. Sobald ein vorgewählter O₂^{liq}-Grenzwert unterschritten war, steuerte ein O₂-Meß- und -Regelgerät den

Elektrolysestromfluß, bis der Grenzwert überschritten war. In der letzten Version war das Reaktionsgefäß durch einen zylindrischen Plexiglasbehälter (Volumen 260 ml) ersetzt, in dessen Deckel mehrere Gewindestutzen für die Einbringung von O₂- und pH-Elektroden, sowie zur Fixierung eines Septums für Injektionen gedreht waren. Das Gas wurde mit einer Schlauchpumpe der Pumpleistung 0.1 l/Min. umgewälzt und durch eine Waschflasche mit gekörnten Natronkalk geleitet. Die Lebensdauer der gasdichten Pumpenschläuche aus weichem PVC war mit 60 Stunden relativ gering, jedoch waren keine der anderen Testschläuche (Tygon, Viton, Verderpren von Fa. Verder) gasdicht.

Der Elektrolysestrom wurde zusammen mit dem pH-Wert (Meßgerät der Fa. WTW) und dem gelösten Sauerstoff (Fa. Syland) auf einem Vielkanalschreiber (Fa. Chessel) aufgezeichnet. Bei einigen Messungen wurde zusätzlich der Gasdruck (Transbar-Meßgerät, Fa. Ziegler) aufgezeichnet.

2.9.3.1 Durchführung der Messungen mit dem modifizierten Sapromaten (Oximat)

Vor Beginn der Messungen wurden die Funktionstüchtigkeit des Oximaten (z.B. Temperaturkontrolle des Wasserbades, Dichtigkeit des Systems) und zugehöriger Geräte (Vielkanalschreiber, Gasumwälzpumpe etc.) überprüft. An jedem Meßtag wurden die Elektroden geeicht (→ „Elektrometrische Messungen in Flüssigkeiten (pH, [O₂^{liq}], Leitfähigkeit)“ auf Seite 56) und die Ansprechgeschwindigkeit kontrolliert. Von den Belebungsproben wurde der TS und der oTS-Gehalt (→ „Trockensubstanz (TS), Glührückstand (GRS) und organische Trockensubstanz (oTS)“ auf Seite 56) gemessen und die Testsubstrate frisch angesetzt (oder bei BSV-Bestimmungen der Kläranlagenabläufe frisch aus dem NKB geschöpft). Der grundsätzliche Ablauf der Meßvorbereitungen ist nachfolgend für den modifizierten Sapromaten dargestellt:

- **Langzeitmessungen:**

- 250 ml der zu analysierenden Abwasserprobe zusammen mit 0.2 ml Animpfslamm aus einer MBA sowie einem Magnetrührstäbchen in das Reaktionsgefäß füllen, die geeichten Elektroden einbringen und das Gefäß verschließen,
- Reaktionsgefäß in das Wasserbad einbringen und Magnetrührwerk sowie die Gasumwälzpumpe in Betrieb setzen,
- nach 15 Minuten Temperatúrausgleichzeit Dichtung am Druckmanometer verschließen und so das System vom Außendruck abkoppeln.

- **Kurzzeitmessungen:**

- 250 ml Belebtschlammflüssigkeit zusammen mit einem Magnetrührstäbchen in das Reaktionsgefäß geben, die geeichten Elektroden einbringen und das Gefäß verschließen,
- Reaktionsgefäß in das Wasserbad einbringen und Magnetrührwerk sowie die Gasumwälzpumpe in Betrieb setzen,
- Nach 15 Minuten Temperatúrausgleichzeit Dichtung am Druckmanometer verschließen und das System vom Außendruck abkoppeln,
- nach weiteren 15 Minuten (Einstellung der CO₂-Konzentration in der Gasphase) Substrat mit einer gasdichten Spritze durch Septum einspritzen und zum Druckausgleich gleiches Volumen Gas entnehmen,
- Meßsignale über einen Zeitraum von einer Stunde aufzeichnen,
- während der anfänglichen Zehrungsphase sicherstellen, daß die Konzentration des gelösten Sauerstoffs zeitweilig nicht unter einen Wert von 1 mg/l sinkt und/oder die Elektrolysezelle als Folge sehr hoher Zehrungsraten über längere Zeit in Dauerbetrieb ist. Gegebenenfalls Versuchsanordnung ändern (→ „Modifikation des Sapromaten für BSV-Messungen - Konstruktion des Oximaten“ auf Seite 176),

- nach einer Stunde nächste Substratmenge einspritzen oder Versuch beenden.

Bei den Kurzzeitmessungen wurde in der Regel 1 ml Substrat eingespritzt. Für die Hemmversuche wurde das C + 2xN-Medium im Verhältnis 1:1 gemischt und um die Hälfte verdünnt, sodaß der CSB-Gehalt 4100 mg/l betrug. Dem Medium wurden organische Sulfide in der Menge zugesetzt, daß in der Lösung 25 mg/l oder 2.5 mg/l enthalten waren (→Tab. 6 auf Seite 70). Bei Injektion von 1 ml wurde der Belebtschlamm also mit 24 mg TSB/l und 0.1 mg S/l bzw. 0.01 mg S/l belastet.

2.9.3.2 Auswertung der Versuche im Sapromaten und im Oximaten

Die Meßwerte des gelösten bzw. nachgelieferten Sauerstoffs und des pH-Wertes auf dem Schreiberpapier wurden per Hand digitalisiert. Die digitalisierten Werte wurden mit einem Fitprogramm (KFA ZAMLIB) geglättet und von den geglätteten Kurven die Steigung berechnet. Die typischen Meßkurven für die Sauerstoffnachlieferung waren Treppenkurven, weil die druckabhängige Regelung zu grob war. Deshalb wurden die "Treppenspitzen" ausgemessen. Außerdem wirkten sich kleine Ungenauigkeiten bei der Entnahme der dem zugegebenen Substratvolumen (1 ml) entsprechenden Gasmenge außerordentlich auf den Verlauf der Nachlieferungskurven aus. Diese methodischen Fehler wirkten sich insbesondere bei der Berechnung der Nachlieferungsraten negativ aus, einige Meßwerte mußten mit Gewichten $W < 0.2$ geglättet werden. Deshalb sind diese berechneten Kurven nur bedingt aussagekräftig. In der Regel wichen die geglätteten Werte allerdings weniger als 2% von den Rohdaten ab.

Aus den Steigungen des nachgelieferten und des gelösten Sauerstoffs wurden so die Eintragsraten bzw. die $[O_2^{liq}]$ -Änderungsraten in der Belebtschlammprobe berechnet. Aus der Differenz von Eintragsrate und der Gelöst-Sauerstoffänderungsrate zum Zeitpunkt t errechnete sich die bakterielle Zehrungsrate.

Die so errechneten Kurven wurden zur Bewertung der konzentrationsabhängigen Hemmwirkung verschiedener organischer Sulfide auf die Belebtschlammaktivität untereinander verglichen und diskutiert.

3.0 Ergebnisse

3.1 Messungen an Eichgasen flüchtiger Schwefelverbindungen

3.1.1 GC-Chromatogramm einer Eichgasmischung - Retentionszeiten von Eichsubstanzen

Zur Erstellung eines Beispielchromatogramms wurde gemäß Abschnitt „Messung der Retentionszeiten“ auf Seite 24 eine gaschromatographische Analyse durchgeführt und 3 Aliquots einer Eichgasmischung im Abstand von 2.5 Minuten injiziert. Das Chromatogramm zeigt 3 Dreier-Sequenzen im Abstand von 2.5 Minuten. Aus der Tabelle der Retentionszeiten (→Tab. 7) ist ersichtlich, daß jede Sequenz aus den Meßsignalen von H_2S , MM und DMS besteht. Nach ca. 20 Min ist der 1. DMDS-Peak im unteren, empfindlichen Kanal als kleinerer Peak zu erkennen. Durch Umschaltung auf Attenuation 32, d.h. bei 32-facher Verstärkung der Signale, wurde der folgende DMDS-Peak gut ausmeßbar aufgezeichnet. Der letzte DMDS-Peak wurde nicht mehr aufgezeichnet.

Die Peakhöhen der Eichsubstanzen nahmen in Abhängigkeit von zunehmenden Retentionszeiten ab, obwohl der Schwefelgehalt der Substanzen sogar anstieg. Trotzdem war die Auflösung durch eventuelle Verringerung des Abschwächungsfaktors absolut ausreichend, um auch von kleinen Meßwertsignalen die Peakhöhe und die Retentionszeiten zu messen. Die Retentionszeit wurde als Differenz der Zeitpunkte der Injektion und des maximalen Ausschlages des Schreibers festgehalten.

Eichsubstanz	t (sec)
H_2S	28
SO_2	36
COS	38
MM	50
DMS	140
CS_2	175
DMDS	1555

Tab. 7. Retentionszeiten von Eichsubstanzen im GC-SSD:

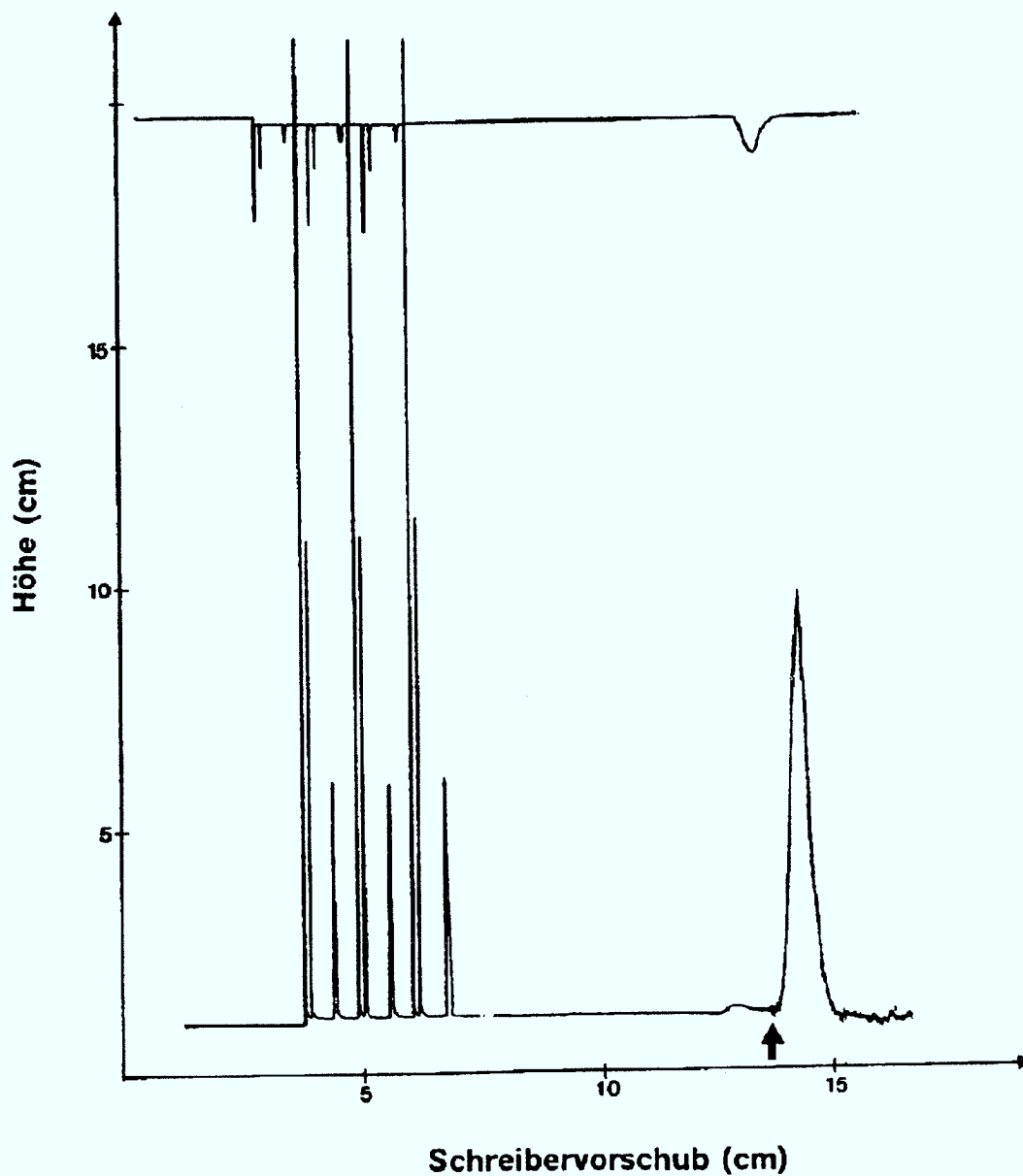


**Abb. 9. Chromatogramm von drei Messungen flüchtiger Schwefelverbindungen
(GC mit SSD, Säule BHT 100, 130°C isotherm)**

Pfeil: Umschaltung Abschwächungsfaktor 1024→32; im Bild unten
aufgezeichneter Kanal gegenüber oberen Kanal 10-fach verstärkt und
räumlich versetzt
(weitere Erklärungen siehe Text)

3.1.2 Erstellung reproduzierbarer Eichgasmischungen

In ersten Versuchen wurden Standardeichgasmischungen (H_2S , MM, DMS, DMDS, 2 ppm) nach Methode 1 (1. Schritt: Abfüllen der Gase H_2S und MM in evakuierte Gasmäuse und Injektion von 2 ml dieser Gase in eine 2 l Gasmaus, → „Herstellung von Eichgasmischungen“ auf Seite 23) täglich hergestellt und 0,3 ml gaschromatographisch analysiert. Wiederholte Messungen verschiedener Ansätze ergaben Minderbefunde vom Maximalwert von bis zu 50 % für H_2S und MM, während die Meßergebnisse z.B. für DMS maximal nur 15 % unter dem Höchstwert lagen. Ursache für diese unterschiedlichen Meßergebnisse war neben möglichen Undichtigkeiten der Spritzen hauptsächlich die nicht reproduzierbare Handhabung der gasförmigen Eichgase.

Deshalb wurde ein Gasmischsystem gebaut, mit dem Gasmengen bei definiertem Druck verarbeitet werden konnten (Methode 2 → „Herstellung von Eichgas-mischungen“ auf Seite 23). Diese so hergestellten Standardeichgasmischungen wurden wiederholt gemessen und die Konzentrationen verglichen. In Tab. 8 ist die prozentuale Abweichung der Meßergebnisse berechnet. Der Fehler bei der Herstellung von Eichgasverdünnungen aus H_2S , MM und DMS war für die Flüssigkeit DMS am kleinsten. Aber auch die Handhabung der gasförmigen Eichgase war deutlich verbessert (Fehler $< \pm 5\%$).

Die Haltbarkeit einer Eichgasmischung wurde überprüft, indem eine Standardmischung an zwei darauffolgenden Tagen analysiert wurde. Die Peakhöhen nahmen im Vergleich zum Vortag um 23 % für H_2S (MM 24 %, DMS 26 %) ab. Dies entsprach für H_2S einem Minderbefund von 14 % der tags zuvor eingespritzten Schwefelmengen. Deshalb wurden diese Gasmischungen an jedem Meßtag frisch angesetzt.

Eichgasmischung (Nr.)	Gehalt in $\text{mg} \times 10^{-6}/\text{ml}$		
	H_2S	MM	DMS
1	3,47	4,65	6,77
2	3,74	5,22	7,44
3	3,07	4,20	6,77
Mittelwert (= 100%)	3,43	4,69	6,99
Standardab.	0,275	0,417	0,316
Abweichung in %	8,1	8,9	4,5

Tab. 8. Reproduzierbarkeit gaschromatographischer Analysen von verschiedenen Ansätzen der Eichgasmischungen:

3.1.3 Messungen von Eichkurven mit dem Gaschromatographen

Zur quantitativen Auswertung der GC-Messungen von sulfidhaltigen Gasproben wurden mit einer gasdichten Spritze verschiedene Volumina einer Standardeichgas Mischung in den GC injiziert. Die Peakhöhen wurden gegen die Einspritzmengen doppelt logarithmisch aufgetragen. Die resultierenden Meßkurven, wie sie in Abb. 10 auf Seite 81 abgebildet sind, entsprechen linearen Funktionen in einem Vertrauensbereich von 99.999% mit Regressionsfaktoren von $r > 0,99$.

Die Regressionsgeraden der Abbildungen wurden umgerechnet:

$$y^* = mx^* \times b \quad \text{mit } y^* = \log y \text{ und } x^* = \log x$$

$$\log y = m \times \log x + b$$

$$y = x^m \times 10^b$$

Unter Einbeziehung der Einspritzmengen pro Volumeneinheit sind die Funktionen mit den Variablen y^* (log (mm Peakhöhe)) und x^* (log (mg Schwefel)) in Tab. 9 dargestellt.

	niedriger Meßbereich		hoher Meßbereich	
Substanz	Faktor F 10 ⁻⁶ mg S/ml	Funktion	Faktor F 10 ⁻⁶ mg S/ml	Funktion
H ₂ S	0.29	$y^* = x^{*1.57 \times F} + 10^{2.8}$	2.76	$y^* = x^{*1.94 \times F} + 10^{3.2}$
MM	0.29	$y^* = x^{*1.50 \times F} + 10^{2.4}$	2.76	$y^* = x^{*2.03 \times F} + 10^{2.9}$
DMS	0.36	$y^* = x^{*1.57 \times F} + 10^{2.8}$	3.43	$y^* = x^{*2.00 \times F} + 10^{2.6}$
DMDS	--	--	6.87	$y^* = x^{*1.67 \times F} + 10^{1.4}$

Tab. 9. Eichfunktionen von gaschromatographischen Analysen sulfidhaltiger Gase:

3.1.4 Messungen des Schwefelgehaltes von Gasen nach Oxidation in der Wickboldapparat

Der absolute Schwefelgehalt einer Eichgas Mischung wurde durch SO₄²⁻-Bestimmung nach Oxidation in der Wickboldapparat überprüft. Erste Messungen ergaben eine Wiederfindungsrate von 75 % des theoretischen Schwefelgehaltes (10 ml einer Standard I-Eichgas Mischung H₂S, MM, DMS mit insgesamt 3,7 × 10⁻²mgS theoretisch). Dieser Schwefel wurde als Sulfat in 50 ml Vorlageflüssigkeit aufgefangen, die rechnerisch 2,2 mg SO₄²⁻/l enthalten müßte. Nach Ab-

zug des Blindwertes von ca. 2 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ wurden jedoch nur 1,7 - 1,8 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ ermittelt.

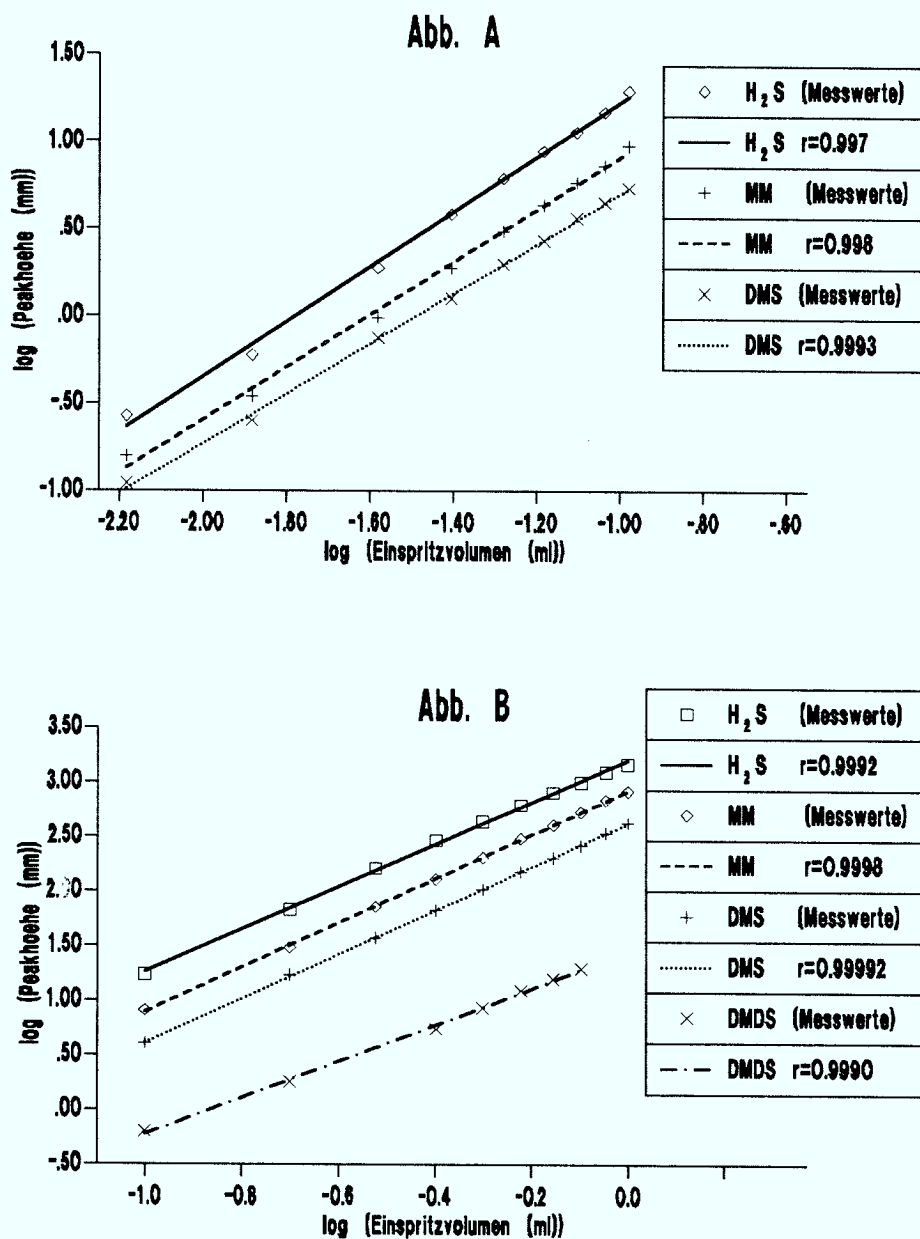


Abb. 10. Eichkurven von gaschromatographischen Analysen flüchtiger Schwefelverbindungen

Abb. A: niedriger Meßbereich

Abb. B: hoher Meßbereich

(Erklärungen siehe Text):

Durch die Verwendung einer H_2O_2 -Lösung mit weniger S und hochreiner Gase konnte der Blindwert auf ca. $1\text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ in den 50 ml-Proben verringert und die prozentuale Wiederfindungsrate durch Umbau der Apparatur ($\rightarrow$ „Gesamtschwefelbestimmung in Gasen“ auf Seite 30) auf ca. 90 % erhöht werden. Dieser Wert war im Rahmen der Meßungenauigkeit ($\pm 8\%$ vom Mittelwert bei Doppelbestimmungen) unabhängig von der Eichgaszusammensetzung, da auch MM-, DMS- oder H_2S -Eichgasverdünnungen separat gemessen wurde. Dabei betrug die eingesetzte Schwefelmenge pro Substanz $1.7 \times 10^{-2} \text{ mg S}$ bis $1.45 \times 10^{-1} \text{ mg S}$. So war nachgewiesen, daß die Eichgasstandards korrekt angesetzt worden waren und durch Eichung mit diesen Gasen quantitative GC-Messungen möglich waren.

Die Absicht, den Gesamtschwefelgehalt von gasförmigen Biogasanlagenproben direkt zu messen, nachdem die Probe im GC quantitativ analysiert worden war, konnte trotz der umfangreichen methodischen Vorarbeiten nicht in die Tat umgesetzt werden. Von einer Versuchsbiogasanlage ($\rightarrow$ „Schwefelbilanzen von ein- und zweistufigen Klärschlammfaulanlagen“ auf Seite 138) wurden die schwefelhaltigen Gase der Gasmäuse komplett verbrannt und der SO_4^{2-} -Gehalt gemessen. Die Wiederfindungsraten betrugen 1 - 130 %.

Die Ursache lag z.T. an zu niedrigen Schwefelmengen in den Proben, die gaschromatographisch auswertbar waren, aber nicht zur Gesamtschwefelbestimmung ausreichten. Die Analyse von Biogasproben bereitete besondere Probleme, da die größten Ausreißer von diesen Proben stammten. Vielleicht störte die Anwesenheit von Methan, das bei der Verbrennung zur unvollständigen Oxidation der Sulfide geführt haben könnte. Um unverzügliche GC-Analysen zu gewährleisten, wurde auf eine zeitaufwendige separate Probennahme und -konservierung für GC-Messungen und Gesamtschwefelbestimmungen verzichtet. Deshalb wurde keine weiteren Messungen des Gesamtschwefels flüchtiger Schwefelverbindungen in Proben von Anaerobanlagen durchgeführt.

3.1.5 Probenkonservierung von flüchtigen Sulfiden

Erste Versuche zur Probenkonservierung wurden mit den Adsorptionsröhrchen und definierten Testsubstanzen durchgeführt. Die silanisierten, 220mm langen Glasröhrchen waren mit Tenax GC und einem Molekularsieb ($5\text{\AA}$) gefüllt. Die Röhrchen wurden mit 0.3 ml einer Standard-II-Eichgasmischung beladen, im Desorptionsofen bei 265°C desorbiert und im GC analysiert ($\rightarrow$ „Probenkonservierung mit Adsorptionsröhrchen“ auf Seite 27) Die

Wiederfindungsraten waren für die verschiedenen Eichsubstanzen sehr unterschiedlich. Sie betrugen maximal 90 % (H_2S 9 %, MM 12 %, DMS 88 %, DMDS 90 %, Mittelwerte von Dreifachbestimmungen, Tab. 10 auf Seite 85). Die Ergebnisse waren z.T. nicht reproduzierbar (Fehler > 100%). Darüberhinaus stimmten sie überhaupt nicht mit in der Literatur beschriebenen Ergebnisse überein (Steudler und Kijowski 1984) berichten von Wiederfindungsraten bei H_2S und bei MM von ca. 70%). Deshalb wurden umfangreiche systematische Untersuchungen vorgenommen und Fehleranalysen durchgeführt, um die Ursachen für die Minderbefunde zu finden.

So war es beispielsweise durch den Einbau von Gyrolock-T-Stücken mit einem eingesetzten Septum in das Teflonschlauchsystem des Desorptionsapparates möglich, an verschiedenen Stellen Eichgase einzuspritzen und so die Minderbefunde systematisch zu erfassen.

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 11 auf Seite 85 dargestellt, und die wesentlichen Ergebnisse sind in Tab. 10 auf Seite 85 zusammengefaßt. Deutlich war zu erkennen, daß die H_2S -Konzentration während der Passage des Desorptionsapparates prozentual am stärksten abnimmt, gefolgt von MM, während für DMS und DMDS hohe Wiederfindungsraten gemessen wurden. Weiterhin war die Zunahme der Verluste von H_2S und MM in Abhängigkeit von einer zunehmenden Wegstrecke der Passage durch den Apparat charakteristisch. Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan wurden wahrscheinlich an Oberflächen adsorbiert und diffundierten verzögert ab. Die in der Tabelle dargestellten Ergebnisse wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 65 ml/Min erhalten. Bei dieser Gasflußrate wurde die höchste Wiederfindungsrate gemessen, wenn eine Eichgasmenge durch das Ventil 4 eingespritzt wurde. (→Abb. 11 auf Seite 85)

Bei Messungen mit verschiedenen Eichgaskonzentrationen konnten jedoch trotz der Minderbefunde Eichkurven aufgestellt werden, die bei doppelt logarithmischer Auftragung lineare Funktionen mit Regressionsfaktoren von > 0,99 ($n=9$) für die untersuchten Eichgase ergaben. Dies bedeutete, daß bei der Passage der Desorptionsvorrichtung die Eichgaskonzentrationen mehr oder weniger stark abnahmen, jedoch trotz dieses systematischen Fehlers quantitative Bestimmungen mit diesem Desorptionsapparat mit einer Genauigkeit von ± 5 % möglich waren.

Weitaus kritischer war anscheinend der Einfluß des Adsorptionsvorganges bei dieser Konservierungsmethode, weil die Ergebnisse im Gegensatz zu den Messungen am Desorptionsapparat nicht reproduzierbar waren. Änderungen in der Gestaltung des Adsorptionsvorganges (Variation der Strömungsgeschwindigkeit,

verschiedene Röhrchenkonfigurationen, Adsorption bei tieferen Temperaturen mit einem tiefgefrorenen Kühlmantel) erbrachten zwar relativ höhere Wiederfindungsraten. Die Schwankungen der Meßergebnisse blieben jedoch bestehen. Durch Verringerung der Strömung beim Adsorptionsvorgang konnte die Wiederfindungsrate für MM verdreifacht werden (Wiederfindungsrate 40%, →Tab. 10 auf Seite 85), H_2S wurde jedoch zu weniger als 10% wiedergefunden. Tenax adsorbierte bei 20 ml/Min Adsorptionsströmung unter den Versuchsbedingungen kein H_2S . Das Adsorptionspotential des Molekularsiebs für H_2S war sehr gering. Deshalb wurden die Versuche mit Adsorptionsröhrchen beendet, weil mit dieser Methode eine quantitative Bilanzierung von Schwefelstoffströmen in Biogasanlagen (mit hauptsächlich H_2S und MM) nicht möglich gewesen wäre. Stattdessen wurde eine Probenkonservierung der Sulfidgase in Gasmäusen vorgezogen, wie sie auch zur Aufbewahrung der Eichgasmischungen benutzt wurden. Bei Kontrollmessungen von Eichgasmischungen und Biogasproben wurde nach einem Tag ein Verlust von ca. 15 % der Vortagskonzentrationen ermittelt. Dies bedeutete allerdings, daß in Gasmäusen gesammelte Proben unverzüglich zu analysieren waren. Um Minderbefunde zu minimieren, wurde spätestens 8 Stunden nach Probennahme mit den GC-Analysen begonnen, die jedoch bei größeren Meßserien mehrere Stunden dauerten.

Injektions- stelle	Durchfluß ml/min	H ₂ S %	MM %	DMS %
Direktinjektion Ventil 1		100	100	100
Ventil 2		56	79	94
Ventil 3		52	71	91
Ventil 4		34	63	86
T/M	40	9	12	88
2×0.3ml T/M	40	8	27	92
T/M	20	9	40	87

Tab. 10. Wiederfindungsraten von Eichgasen nach Adsorption und thermischer Desorption (Injektion von 0.3ml Standard II in verschiedene Gyrolock T-Ventile (Nr. siehe Abb. unten) des Desorptionsapparates sowie nach Adsorption an Tenax/Molekularsieb (T/M) bei verschiedenen Durchflußraten bei dem Adsorptionsvorgang (Erklärungen siehe Text):

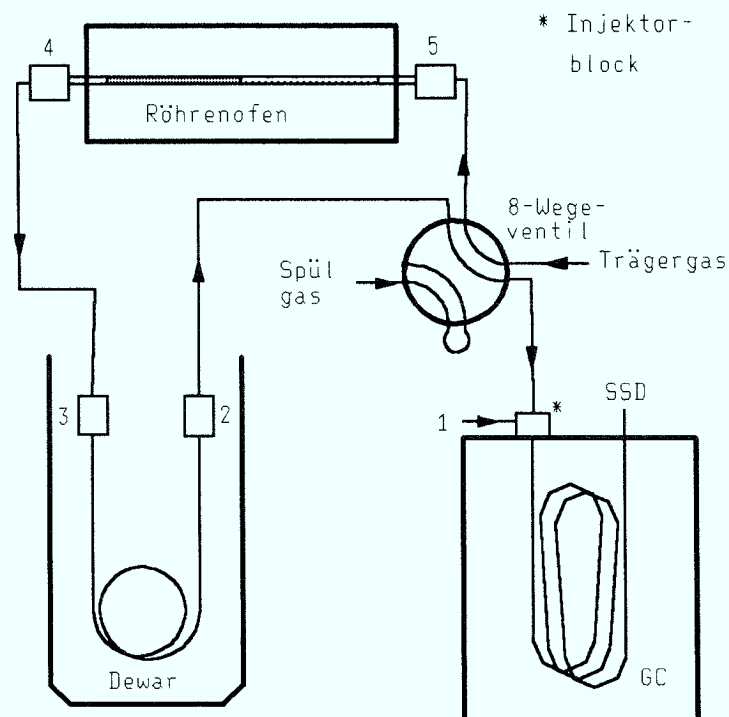


Abb. 11. Schema der thermischen Desorption flüchtiger Sulfide

(mit Nummerierung der Gyrolock-T-Stücke, Erklärungen siehe Text):

3.2 Schwefeluntersuchungen von Anaerobfermentationen

Um quantitative Aussagen über die Entstehung flüchtiger Schwefelverbindungen bei anaeroben Abbauprozessen in Schmutzwässern mit hohen CSB-Gehalten zu machen, wurden Massenbilanzierungen der flüchtigen Schwefelverbindungen von Biogasanlagen aufgestellt, die mit unterschiedlichen Abwässern, hauptsächlich aus der Nahrungsmittelindustrie, beschickt wurden. Proben des gebildeten Biogases und des Abwassers wurden dazu gaschromatographisch analysiert. Diese Analysen wurden zusammen mit Gesamtschwefelmessungen in Schwefelbilanzen zusammengefaßt, die die Stoffströme während des Behandlungsprozesses graphisch darstellen. Diese Schwefeluntersuchungen wurden durch weitere Parameter zur Charakterisierung des Abbauprozesses abgerundet:

- gaschromatographische Sulfiduntersuchung
- Gesamtschwefel (Gesamt-S)
- sulfidbindende Schwermetalle
- Gesamtkohlenstoff (TC)
- Gesamt-, Protein- und Ammonium-Stickstoff (TKN, Prot.-N NH_4 –N)
- CSB (Gesamt-CSB, CSB im Überstand nach Zentrifugation, CSB der geösten Stoffe)
- Bestimmung der Trockensubstanz und des Abdampfrückstandes
- pH, Temperatur

Bei der Auswahl der Industriebetriebe kamen vorzugsweise die in Frage, die eiweißhaltige Abwässer produzierten. Eine breit angelegte Untersuchung der flüssigen Proben und Biogase verschiedener Biogasanlagen sollte eine Übersicht liefern, in welchen Konzentrationsbereichen die verschiedenen Sulfidkomponenten vorkommen. Da die Abwasserreinigungsanlagen zum Teil aus mehrstufigen Systemen bestanden, wurden Zulauf- und Ablaufproben von jeder Behandlungsstufe untersucht.

Das Spektrum der zu untersuchenden Abwässer und Abgase umfaßte folgende Industriezweige:

- Zuckerfabrik
- Hefefabrik
- Weizenstärkefabrik
- Kartoffelstärkeherstellung
- Kartoffelchips-Produktion
- Pommes Frites-Fabrik
- Sauerkrautfabrik
- Klärschlammfaulanlage

Die Anlagen waren zum Teil großtechnische Anlagen von Industriebetrieben, einige Fermenter besaßen nur Laborgröße. Die Anlagen wurden wegen des großen Analysenumfangs meistens nur einmal untersucht. Bilanzierungen aufgrund einmaliger Beprobungen konnten deshalb Fehler aufweisen. Wenn z.B. eine Anlage nicht gleichmäßig belastet war oder eine Betriebsstörung vorlag, waren die Analysen der Stichproben nur bedingt aussagekräftig. Mehrmalige Probennahmen und Untersuchungen von Mischproben waren aus versuchstechnischen Gründen nicht möglich (erhöhter Zeitaufwand bei Probennahme und ggf. -aufbereitung von mehreren Stichproben, Zunahme der Analysenprobenanzahl).

Die zahlreichen Untersuchungen an verschiedenen Biogasanlagen sind im nachfolgenden Abschnitt in einem Überblick anhand charakteristischer Parameter zusammengefaßt. In den darauffolgenden Abschnitten sind dann die Untersuchungen der Biogasanlagen ausführlich dargestellt. Die Werte der anlagenbeschreibenden Parameter und die Ergebnisse der chemischen Analysen sind durch Tabellen dokumentiert. Die Ergebnisse der Schwefeluntersuchungen wurden wegen ihrer Wichtigkeit außerdem in Fließschemata graphisch dargestellt und ausführlich erklärt. In Abschnitt „Anaerobanlage zur Behandlung von Hefefabrikabwasser“ auf Seite 91 wird der Aufbau der Schemata der Schwefelbilanzen exemplarisch beschrieben.

3.2.1 Eliminationsleistungen der Biogasanlagen im Überblick

Zur Übersicht sollen zunächst in 3 Tabellen die Eliminationsleistungen, die Änderungen der $CSB:N:S$ -Verhältnisse sowie die Ergebnisse der Schwefelanalysen in Zulauf- und Ablaufproben verschiedener Anaerobanlagen zusammengefaßt werden.

Industrieprodukt	CSB	Stickstoff (N)	org.N	Protein-N	Schwefel (S)	Protein-S
	Abnahme (%)	Abnahme (%)	Abnahme (%)	Abnahme (%)	Abnahme (%)	Abnahme (%)
Hefe	57	13	82	78	48	75
Kartoffelstärke (*1)(*2)	90	(10)	(*5)	(*5)	82	(*5)
Kartoffelstärke (*1)(*3)	60	(*5)	(*5)	96	48	95
Kartoffelstärke (*4)	30	(*5)	(*5)	(*5)	85	(*5)
Kartoffelchips (*1)	93	14	71	92	46	99,9
Pommes Frites (*1)	95	27	96	92	89	99,9
Reis- und Weizenstärke (*1)	(84)	(74)	(85)	(77)	(75)	(76)
Weizenstärke (*1)	85	31,3	79	83	(64)	90
Sauerkraut	85	-7	49	44	48	62
Zucker	96	59	81	60	88	65

Tab. 11. Prozentuale Eliminationsleistungen von Anaerobanlagen verschiedener Abwässer der Lebensmittelindustrie

(Die zugrundeliegenden Analysenwerte befinden sich in den Tabellen der chemischen Untersuchungen der jeweiligen Anaerobanlagen)

*1 Abwasservorbehandlung zur Proteinabtrennung

*2 3-stufige Anaerobanlage

*3 2-stufige Anaerobanlage

*4 2-stufige Anaerobanlage, Rohabwasser

*5 nicht gemessen

() Meßwerte nicht repräsentativ:

Die CSB-Gehalte der Abwässer betrugen im Zulauf 5,6 - 35 kg CSB/m³. Die Eliminationsleistung hinsichtlich CSB war bei den meisten Anlagen > 80 %. Ein Großteil der organischen Stickstoffverbindungen, z.B. der Proteine, wurde aus dem Abwasser eliminiert. Der Stickstoffgehalt nahm dadurch aber in der Regel um weniger als 30% ab, weil er als Ammonium im Ablauf verblieb. Schwefel wurde dagegen in größerem Umfang aus dem Abwasser entfernt. Die Eliminationsraten betrugen zwischen 45% und 90%. Die Eliminationen schwefelhaltiger Aminosäuren war größer als 60% (→ Tab. 11).

In den Zuläufen wurden CSB÷N÷S-Verhältnisse von 100:9,4:10 (Hefefabrikabwasser) bis 100:1,2:0,24 (Zuckerfabrik) gemessen. Durch die anaerobe Abwasserbehandlung änderte sich die Zusammensetzung der Abwässer. Wegen der relativ stärkeren CSB-Elimination war das CSB÷N-Verhältnis in den Abläufen deutlich geringer als in den dazugehörigen Rohabwässern. Schwefel wurde zwar in allen aufgeführten Anlagen eliminiert (46 % - 89 % Abnahme),

Industrieprodukt	Zulauf		Ablauf	
	CSB (g/l)	Verhältnis CSB÷N÷S	CSB (g/l)	Verhältnis CSB÷N÷S
Hefe	25,5	100 : 9,4 : 10	10,9	100 : 19 : 12
Kartoffelstärke(*1)(*2)	20,0	100 : (4,5) : 1,2	1,9	100 : 19 : 12
Kartoffelstärke(*1)(*3)	23,5	100 : (2,2) : 1,1	9,3	100 : (5,4) : 0,7
Kartoffelstärke (*4)	24,8	100 : (*5) : 1	17,4	100 : (*5) : (0,2)
Kartoffelchips (*1)	5,6	100 : 3,9 : 2,5	0,4	100 : 48 : 18,8
Pommes Frites (*1)	12,5	100 : 3,1 : 0,8	0,5	100 : 46 : 1,7
Reis- und Weizenstärke (*1)	(10)	(100): (2,8) : (0,3)	(1,6)	(100): (4,5) : (0,5)
Weizenstärke (*1)	35	100 : 2,9 : 0,2	9,5	100 : 13,6 : 0,5
Sauerkraut	7,1	100 : 3,2 : 2,1	1,1	100 : 22,4 : 7
Zucker	7	100 : 1,2 : 0,24	0,3	100 : 8,0 : 0,66

Tab. 12. CSB-Konzentrationen und CSB÷N÷S-Verhältnisse verschiedener Abwässer der Lebensmittelindustrie im Zu- und Ablauf von Anaerobanlagen

*1 Abwasservorbehandlung zur Proteinabtrennung

*2 3-stufige Anaerobanlage

*3 2-stufige Anaerobanlage

*4 2-stufige Anaerobanlage, Rohabwasser

*5 nicht gemessen

() Meßwerte nicht repräsentativ

(Die zugrundeliegenden Analysenwerte befinden sich in den Tabellen der chemischen Untersuchungen der jeweiligen Anaerobanlagen):

trotzdem nahm das CSB÷S-Verhältnis in den Ablaufproben im Vergleich zum Verhältnis im Zulauf in der Regel ab. Allerdings wuchs der Schwefelanteil nicht in dem Umfang wie bei dem CSB÷N-Verhältnis (Tab. 12).

Hinsichtlich der Schwefelbelastung zeigten sich in den Abwasseranalysen erhebliche Unterschiede. Im Abwasser einer Hefefabrik wurden 2500 mg S/l, in den Abwässern der anderen Industriezweige Werte von < 300 mg S/l gemessen. In 4 von 10 der in Tab. 13 auf Seite 90 aufgeführten Anlagen lagen die Schwefelbelastungen im Zulauf unter 100 mg S/l. In den Zuläufen wurden generell nur kleine Konzentrationen flüchtiger Sulfide gemessen.

Nach der anaeroben Behandlung wiesen die Abläufe erhöhte Sulfidkonzentrationen auf. Dabei waren anorganische Sulfide mengenmäßig die Hauptschwefelkomponente des Gesamtschwefels. In den Abläufen der Biogasanlagen wurden in der Regel nur geringe Konzentrationen an org. Sulfiden gemessen. Lediglich in 2 Abläufen (Hefe, Kartoffelstärke- Rohabwasser) wurden signifikante Mengen festgestellt. Diese Abwässer wiesen auch hohe Proteinbelastungen in den Zuläufen auf (→ Tab. 13 auf Seite 90).

Außer an den aufgeführten Anlagen wurden auch Untersuchungen an 2 halbbiotechnischen Anlagen zur Faulung von Klärschlamm durchgeführt. Von diesen Anlagen wurden jedoch nur Trockengewichte und Schwermetallgehalte gemessen und eine Schwefelbilanz erstellt (→ „Schwefelbilanzen von ein- und zweistufigen Klärschlammfaulanlagen“ auf Seite 138), so daß diese Anlagen wegen kleinem Analysenumfang nicht in die Tabellen aufgenommen werden konnten.

	Zulauf				Ablauf			
Industrieprodukt	S	Prot.-S	S↑	org.S↑	S	Prot.-S	S↑	org.S↑
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Hefe	2500	12.4	0.6	n.n.	1300	3.1	580	10.5
Kartoffelstärke (*1)(*2)	240	n.d.	13.1	4	42	n.d.	24	0.25
Kartoffelstärke (*1)(*3)	260	50.1	n.d.	n.d.	67	2.3	42	n.n.
Kartoffelstärke (*4)	240	n.d.	n.d.	n.d.	(32)	n.d.	34	1.8
Kartoffelchips (*1)	140	8.9	1.0	0.006	75	0.09	0.9	n.n.
Pommes Frites (*1)	75	3.2	0.03	n.n.	8	n.n.	7	n.n.
Reis- und Weizenstärke (*1)	32	5.7	0.1	n.n.	(4)	1.35	8.1	0.14
Weizenstärke (*1)	72	32	0.5	n.n.	26	3.2	19.6	0.22
Sauerkraut	147	1.9	1.0	0.21	(77)	1.3	115	n.n.
Zucker	17	0.5	4.4	0.7	2	0.2	0.8	n.n.

Tab. 13. Gesamt-S, Protein-S, flüchtige Sulfide und flüchtige organische Sulfide im Zu- und Ablauf von Anaerobanlagen

*1 Abwasservorbehandlung zur Proteinabtrennung

*2 3-stufige Anaerobanlage

*3 2-stufige Anaerobanlage

*4 2-stufige Anaerobanlage, Rohabwasser

*5 nicht gemessen

() Meßwerte nicht repräsentativ:

3.2.2 Anaerobanlage zur Behandlung von Hefefabrikabwasser

In einer 2-stufigen Technikum-Anlage wurde Hefefabrikabwasser aus gekühlten Vorratsbehältern anaerob behandelt. Bei der Lagerung könnte, abhängig von Lagerzeit und Temperatur, schon ein mikrobieller Abbau stattfinden, der sich zum Beispiel durch den Nachweis von Sulfiden bemerkbar machen würde. Dies konnte jedoch nicht festgestellt werden. Jedoch entsprach der Ammoniumgehalt der Zulaufprobe 35 % des Gesamt-N-Gehaltes, wobei unbekannt blieb, ob dieser NH_4 -Gehalt abwasserspezifisch war. Das Abwasser war nahezu partikelfrei, der Feststoffanteil am Trockengewicht betrug ca. 2%.

Das Hefefabrikabwasser ($25,5 \text{ kg CSB/m}^3$) war zu 60 % anaerob abbaubar, wobei der Hauptanteil des CSB in der 2. Stufe bei einer Biogasproduktion von $5,52 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \times \text{d})$ abgebaut wurde. Nach den Berechnungen der Biogasausbeute je Gewichtseinheit eliminierten organischen Kohlenstoffs entsprachen die Biogas/ TC_{red} -Faktoren dem theoretischen Wert bezogen auf den TC-Abbau von $1.9 \text{ m}^3/\text{kg}$ (Kroiß 1981). Aus dem CSB-Abbau errechneten sich Biogas/ CSB_{red} -Faktoren von 1.14 bzw. $0.92 \text{ m}^3/\text{kg}$. Diese Werte erscheinen recht hoch (vergl. Einleitung). Auch im übrigen hat sich die Angabe von Biogas/ CSB_{red} - oder Biogas/ TC_{red} -Faktoren bei fast allen untersuchten Anlagen zur Unterstützung der Volumenstrommessungen als wenig aussagekräftig erwiesen (vgl. Diskussion).

Die Protein- und Aminosäureuntersuchungen gestalteten sich als äußerst schwierig, die Probennahmen vom gefriergetrockneten Material waren nicht repräsentativ, da sich auf dem Probenteller eine sirupartige Flüssigkeit am Boden absetzte, die von flockigem Material überdeckt war. Es waren Mehrfachbestimmungen notwendig, um Analysenergebnisse zu erhalten, die größenordnungsmäßig die Anlagenleistung beschreiben. Trotzdem waren die Werte der Protein-N-Bestimmungen um mehr als ein Drittel kleiner als die der org.N-Berechnungen. Hinsichtlich des Protein-N- und org.N-Abbaus leisteten die Bakterien in der 1. Stufe bei einem pH-Wert von pH 5.5 mit 73 bzw. 47 % Abbauleistung einen erheblichen Anteil der Gesamtanlage.

Für eine Schwefelbilanzierung war das Hefefabrikabwasser gut geeignet, da die Schwefelbelastung die höchste aller untersuchten Anlagen war. Die Bilanz der Hefeabwasseranlage wird im folgenden als Musterbilanz herangezogen, um die verschiedenen Symbole der Bilanzgraphiken zu erläutern.

Erläuterung zu Abbildungen der Schwefelbilanzen

In der Schwefelbilanz wurden die Stoffströme des Schwefels in Form von Pfeilen dargestellt. Das schraffierte Feld eines Pfeils zeigt den Anteil der flüchtigen S-Verbindungen an. Waagerechte Pfeile stellen die Schwefelfrachten im Abwasser dar, senkrechte Pfeile die im Biogas. Die viereckigen Boxen symbolisieren den Anaerobfermenter, die Zahlenangaben in den Boxen die Aufenthaltszeit in Stunden (entspricht dem Reaktorvolumen bei Volumenstrom 1 m³/h). Um die verschiedenen Abwasseranlagen miteinander vergleichen zu können, sind die Bilanzen so aufgebaut, daß ein Abwasserstrom von 1 m³/h durch das Behandlungssystem fließt. Deshalb entsprechen die Zahlenangaben zu den waagerechten Pfeilen (g/h) den Konzentrationen (g/m³). Die Zahlenwerte an den senkrechten Pfeilen drücken die stündliche S-Fracht im Biogas (g/h) aus. Der Faktor F bezeichnet die Biogasproduktion in Abhängigkeit vom Zulaufvolumen (m³/m³). Prozentangaben an den Pfeilen beziehen sich auf die Eingangsschwefelfracht (= 100 %). Die schraffierten Felder, d.h. die GC-analysierten Sulfidfrachten, sind aus der S↑-Bilanz entnommen.

Erläuterungen zu Abbildungen der S↑-Bilanzen

Der Aufbau dieser Bilanz ist der einer Schwefelbilanz (s.o.) ähnlich, da ebenfalls die Werte der Frachten bezogen auf 1 m³ Abwasser pro Stunde angegeben sind. Die Reaktoren sind als 4-eckige Boxen dargestellt. Zusätzlich sind Biomasserückhaltungen symbolisch angedeutet. Ein Dreieck bedeutet z.B. eine Sedimentiereinrichtung. Andere Rückhalteeinrichtungen sind in den speziellen Bilanzen besonders erwähnt.

Die Zahlenangaben an den Pfeilen beziehen sich auf die GC-Analysen. In der Regel sind in einem Werteblock H₂S, MM, DMS und DMDS als g S/h in dieser Reihenfolge untereinander aufgelistet. Nur bei Untersuchungen an einer Sauerkraut-abwasserreinigungsanlage wurden andere Stoffe zusätzlich detektiert und sind besonders gekennzeichnet (→ Abb. 20 auf Seite 133). Unter dem Strich steht die Summe der flüchtigen Schwefelverbindungen. Ein in Klammern gesetzter Wert ist die Summe der säureflüchtigen Sulfide, die nach ihrer Ausgasung im GC gemessen wurden. Durch die Ansäuerung erhöhte sich in der Regel der Meßwert für H₂S. Die Abkürzung n.n. bedeutet, daß die der oben erwähnten Reihenfolge (H₂S, MM, DMS, DMDS) entsprechende Komponente nicht nachweisbar war.

Ein Werteblock unterhalb eines waagerechten Pfeils umfaßt die Werte der einzelnen flüchtigen Komponenten in g S/m³ oder g S/h, die in den Flüssigproben

nachgewiesen wurden, und ein Werteblock oberhalb eines senkrechten Pfeils die Stundenfrachten, die mit dem Biogas austrieben (g S/h), durch Division der Frachten durch F errechnen sich die Konzentrationen im Biogas.

Bilanzbetrachtung

Die Hefefabrikabwasser-Behandlungsanlage wurde in der 1. Stufe mit einer Gesamtschwefelfracht von 0.63 kg S/(m³×d) belastet. Im Ablauf der 1. Stufe nahm der Schwefelgehalt unwesentlich ab, und im Biogas wurden kleine Emissionsfrachten (2,3 % der Eingangsschwefelfracht) gemessen. Der Hauptabbau fand in der 2. Stufe statt. Ein hoher Anteil des Schwefels emittierte in Form flüchtiger Sulfide mit dem Biogasstrom, aber auch im Ablauf wurden erhebliche Mengen leicht flüchtiger Schwefelverbindungen nachgewiesen (360 mg H₂S-S/l, 3,3 mg MM-S/l, 7,3 mg DMS-S/l). Der Anteil der säureflüchtigen Sulfide (600 mg S/l) machte 46 % des Gesamtschwefels im Ablauf der Anaerobanlage aus.

In der 1. Stufe wurden 47 % und insgesamt 82 % des organischen Stickstoffs zu Ammonium abgebaut, wobei der Proteinabbau hauptsächlich in der 1. Stufe stattfand. Im Gegensatz dazu wurde der Proteinschwefel in der 1. Stufe nur um 30 % vermindert. Die Auswertung der GC-Analysen belegt, daß flüchtige organische Schwefelverbindungen vorwiegend in der 2. Stufe gebildet wurden. Eine Korrelation zwischen Methioninabbau und Bildung organischer Sulfide war nicht gegeben. Im Zulauf wurden 4.2 mg S/l Methionin gemessen. Summarisch wurden 9.2mgMM – S/l und 14,48 mg DMS-S/l pro Liter Abwasser gebildet, wovon ca. 50% mit dem Biogas ausgetrieben wurde.

Insgesamt errechnet sich aus der Schwefelbilanz ein Minderbefund von 8,5 % S:

output-S + flücht. S im Biogas - (input-S) = Manko

52 % + 37 % + 2,5 % - 100 % = - 8,5 % (= 214 mg/l).

Nicht berücksichtigt ist eine Akkumulation von Schwefelverbindungen in beiden Reaktoren. Zum Beispiel nahmen die Schwermetallgehalte im Ablauf ab. Ebenso konnte Schwefel in Form von Biomasse akkumulieren.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß durch den anaeroben Behandlungsprozeß ca. 1/3 des Schwefels als flüchtige Sulfide mit dem Biogasstrom freigesetzt wurden. Das Biogas der 2. Stufe enthielt 6 Vol-% H₂S. Diese Konzentration erfordert nach heutigem Stand der Technik eine Gaswäsche vor der Verbrennung des Biogases. Die hohe Eingangsschwefelfracht wurde auf 52 % im Ablauf gemindert. Die hohe Belastung des Ablaufes mit Sulfiden und Restschwefel ist für die aerobe

Nachbehandlung von Bedeutung. Neben H₂S wurden erhebliche Mengen organischer Sulfide im Ablauf detektiert.

	Zulauf	Ablauf	1.Stufe Ablauf	2.Stufe (*3) Reaktor
CSB in g/m ³	25500	10900	21300	10900
TC in g/m ³	12500	4900	10000	4900
Gesamt-N (*1) in g N/m ³	2400	2080	2090	2080
Protein-N in g N/m ³	440	96	120	--
org.-N in g N/m ³	1560	280	830	--
Ammon-N in g N/m ³	842	1800	1260	1800
Gesamt-S in g S/m ³	2500	1300	2350	1300
Protein-S in g S/m ³	12,4	3.1	8,7	--
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	0,6	600	20.2	600
sulfidbindende Fe	30	6	--	--
Metalle (*2) Cu	0,26	0,06	--	--
Mn	0,82	0,33	--	--
Ni	0,5	0,57	--	--

Tab. 14. Anaerobanlage mit Hefefabrikabwasser: Chemische Analysen

*1 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

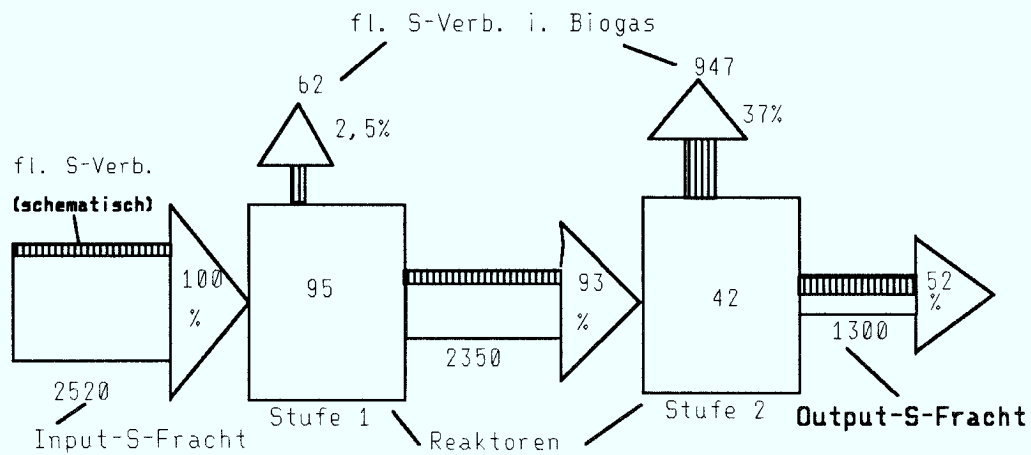
*2 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*3 Der Reaktor-Wert eines Festbett-Umlaufreaktors wurde dem Wert des Ablaufes gleichgesetzt. Dabei blieb eine eventuelle Akkumulation im Reaktor unberücksichtigt.:

Art der Anlage	Technikum-Anlage	2-stufige Anlage
	1.Stufe	2.Stufe
Reaktortyp	Rührkessel mit Biomassenrückhaltung	Festbett-Umlauf-Reaktor
Reaktorvolumen R_v	0,045m ³	0,020m ³
Zufluß	4,7 × 10 ⁻⁴ m ³ /h	
Abwasserart	Hefefabrikabwasser	
Gesamt-Trocken-substanz im Zulauf	39,6kg/m ³	
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	0,063kg CSB/m ³	
anorg. Anteil im Filterrückstand	38,1%	
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	25,5kg CSB/m ³	
pH-Wert/Temp.	5,5/39 ⁰ C	7,3/39 ⁰ C
Aufenthaltszeit	95h	42h
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	6,4	12
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	1,2	5,6
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	1,14	0,92
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	1,91	1,95
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	1,05	5,9
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	10,9kg CSB/m ³	
Gesamt-eliminationsleistung	57% CSB-Abbau	

Tab. 15. Anaerobanlage mit Hefefabrikabwasser: Betriebsparameter:

Schwefelbilanz



S_T-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 2500mg/l)

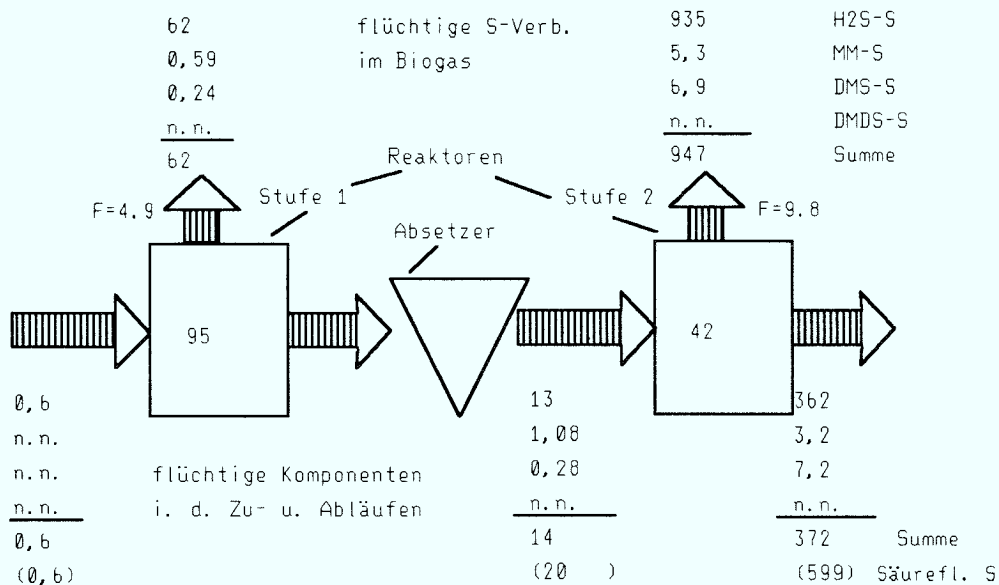


Abb. 12. Anaerobe Hefefabrikabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

3.2.3 Anaerobe Fermentationen von Kartoffelstärkeprozeßwässern

Die Erforschung anaerober Behandlungsprozesse von Abwässern, die bei der Kartoffelstärkeproduktion anfallen, hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen und unter anderem zum Bau einer großtechnischen Anlage mit neuartiger Verfahrensführung beigetragen (Schraewer 1986).

Im Laufe meiner Doktorarbeit habe ich verschiedene halbtechnische Anlagen und Laborbiogasanlagen untersucht. Diese Untersuchungen haben Schritt für Schritt zur Erprobung und Erweiterung der Analysemethoden geführt und letztlich zu einer umfassenderen Charakterisierung der Abbauprozesse beigetragen.

Bei der Verarbeitung von Kartoffeln fallen neben den Waschwässern erhebliche Mengen Fruchtwasser an, die hauptsächlich beim Zerkleinerungsprozeß der Kartoffeln anfallen (Gewichtsanteil ca. 11 %). In der kartoffelverarbeitenden Industrie ist es Stand der Technik, im Fruchtwasser enthaltene Proteine abzutrennen und als Futtermittel zu verkaufen. Durch Eiweißkoagulation werden dabei ca. 50 % des Proteins entfernt (Aivaisidis 1986). Im Rahmen meiner Untersuchungen habe ich unterschiedliche Abwässer untersucht und Schwefelbilanzen mehrerer Anaerobanlagen erstellt.

3.2.3.1 zweistufige Anaerobanlage (Rohabwasser und Abwasser nach Eiweißabtrennung).

Das untersuchte Rohabwasser bestand aus einem Kartoffelpreßsaft und hatte einen CSB von 24,8 kg/m³. Der Gesamtschwefelgehalt lag bei ca. 240 mg/l. Weitere Angaben zur Anlagenbeschreibung sind in Tab. 18 auf Seite 100 enthalten. Mit einer Raumbelastung von 4,4 kg CSB/(m³×d) gelangte das Abwasser in die 1. Behandlungsstufe (CSB-Elimination: 18 % in der ersten Stufe). In der 2. Stufe wurde es bis auf einen Rest-CSB von 17,4 kg/m³ abgebaut. Die Abbauleistung war mit 30 % CSB-Elimination unbefriedigend.

Bei gaschromatographischen Analysen waren die hohen Konzentrationen org. Sulfide (25 mg org. S je Liter Abwasser) bemerkenswert, die insbesondere im Biogas der 2. Stufe gemessen wurden (Abb. 13 auf Seite 101); flüchtige Sulfide wurden hauptsächlich in der 2. Stufe gebildet und größtenteils mit dem Biogasstrom ausgestrippt (73 % vom Input). Im Ablauf der 2. Stufe waren 80% weniger Schwefel enthalten als im Zulauf.

Bei nachfolgenden Untersuchungen der Laborfermenter (ca. 1 Monat später) wurden außer Schwefelanalysen (Gesamt-S, S↑) erstmals auch

Aminosäurebestimmungen durchgeführt, um den Abbau schwefelhaltiger Aminosäuren zu verfolgen. Bei den GC-Analysen wurden andere Analysenergebnisse als einen Monat zuvor ermittelt, die auf eine deutliche Änderung der anaeroben Abbauprozesse schließen ließen. Anhand der Abb. 14 auf Seite 103 ist deutlich eine Verlagerung des Bildungsortes flüchtiger Sulfide (vorwiegende Bildung in der 1. Abbaustufe) zu erkennen. 80% des Schwefels wurde in dieser Stufe zu flüchtigen Sulfiden umgewandelt. Charakteristisch waren ebenfalls die weitaus geringeren Bildungsraten an organischen Sulfiden (2,6 mg S/l). Diese wurden in der 1. Stufe gebildet. In der 2. Stufe wurden die zufließenden organischen Sulfide eliminiert, außerdem wurde aus dem Restschwefel H_2S gebildet.

Die Aminosäuren wurden beim anaeroben Abbauprozess zu 95 % (bezogen auf Protein-N und Protein-S) eliminiert. Im Zulauf wurden $130 \mu\text{mol/l}$ Methionin (= 4,2 mg Methionin-S pro Liter) gemessen, das im Ablauf der 1. Stufe nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Im 1. Reaktor wurden pro Liter 4,05 mg organisches Sulfid gebildet, so daß eine Korrelation von Methioninabbau und der Bildung org. Sulfide gegeben war.

Das Abwasser unterschied sich von dem der ersten Untersuchungen dadurch, daß ein erheblicher Teil der Proteine durch Koagulation eliminiert worden waren. Dazu wurde zunächst das Fruchtwasser auf 45°C erwärmt, mit H_2SO_4 auf pH 5 eingestellt. Durch Dampfinjektion stieg die Temperatur auf 115°C . Dabei wurden die Proteine koaguliert und sedimentierten nach Abkühlung des Abwasser in Dekantern, wodurch sich ein Eiweißkoagulat mit ca. 40 % TS absetzte. Durch die Eiweißabscheidung wurde der Schwefelgehalt im Abwasser nicht verringert, weil mit H_2SO_4 angesäuert wurde.

	Zulauf	Ablauf	1.Stufe Ablauf	2.Stufe (*1) Reaktor
CSB in g/m ³	24800	17400	21600	17400
Gesamt-S in g S/m ³	240	(32)	190	(32)
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	--	34	58	34

Tab. 16. Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriabwasser (Rohabwasser): Chemische Analysen

*1 Der Reaktor-Wert eines Festbett-Umlaufreaktors wurde dem Wert des Ablaufes gleichgesetzt. Dabei blieb eine eventuelle Akkumulation im Reaktor unberücksichtigt.:

	Zulauf	Ablauf	1.Stufe Ablauf	2.Stufe (*2) Reaktor
CSB in g/m ³	23500	9300	20300	9300
Protein-N in g N/m ³	488	20	--	20
Gesamt-S in g S/m ³	260	67	190	67
Protein-S in g S/m ³	50	2,2	1,55	2,2
Methionin-S in g S/m ³	4,2	0,1	0,1	0,1
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	--	42	136	42
sulfidbindende Metalle (*1) in g/m ³	Fe 3 Cu 1 Mn 2 Zn 3 Sn 40	3 0,4 0,4 1 15	-- -- -- -- --	-- -- -- -- --

Tab. 17. Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriabwasser (nach Proteinabtrennung): Chemische Analysen (Vorbehandlung durch Eiweißkoagulation und -abtrennung):

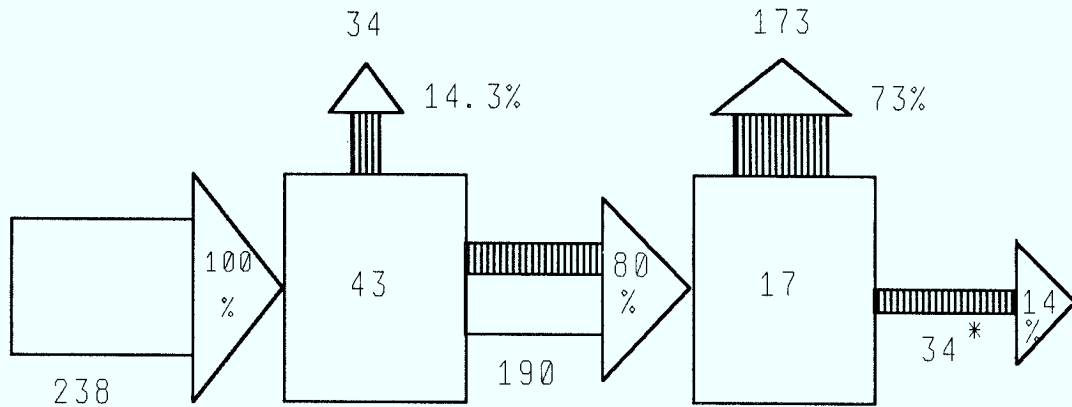
*1 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*2 Der Reaktor-Wert eines Festbett-Umlaufreaktors wurde dem Wert des Ablaufes gleichgesetzt. Dabei blieb eine eventuelle Akkumulation im Reaktor unberücksichtigt.

Art der Anlage	Technikumanlage	2-stufige Anlage
	1.Stufe	2.Stufe
Reaktortyp	Rührkessel mit Biomassenrückhaltung	Festbett-Umlauf-Reaktor
Reaktorvolumen R_v	0,05m ³	0,02m ³ ,
Zufluß	$1,17 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{h}$	$1,17 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{h}$
Abwasserart	Kartoffelstärkefruchtwasser (Rohabwasser)	
Gesamt-Trocken-substanz im Zulauf	nicht ermittelt	
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	nicht ermittelt	
anorg. Anteil im Filterrückstand	nicht ermittelt	
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	24,8kg CSB/m ³	
pH-Wert/Temp.	6,0/37 ⁰ C	7,1/37 ⁰ C
Aufenthaltszeit	43h	17h
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	4,4	4,27
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	0,48	4,8
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	0,23	0,93
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	nicht ermittelt	nicht ermittelt
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	2,1	5,1
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	17,4kg CSB/m ³	
Gesamt-eliminationsleistung	30% CSB-Abbau	

Tab. 18. Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriabwasser (Rohabwasser): Betriebsparameter:

Schwefelbilanz



* aus GC-Analyse

S_T-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 238mg/l)

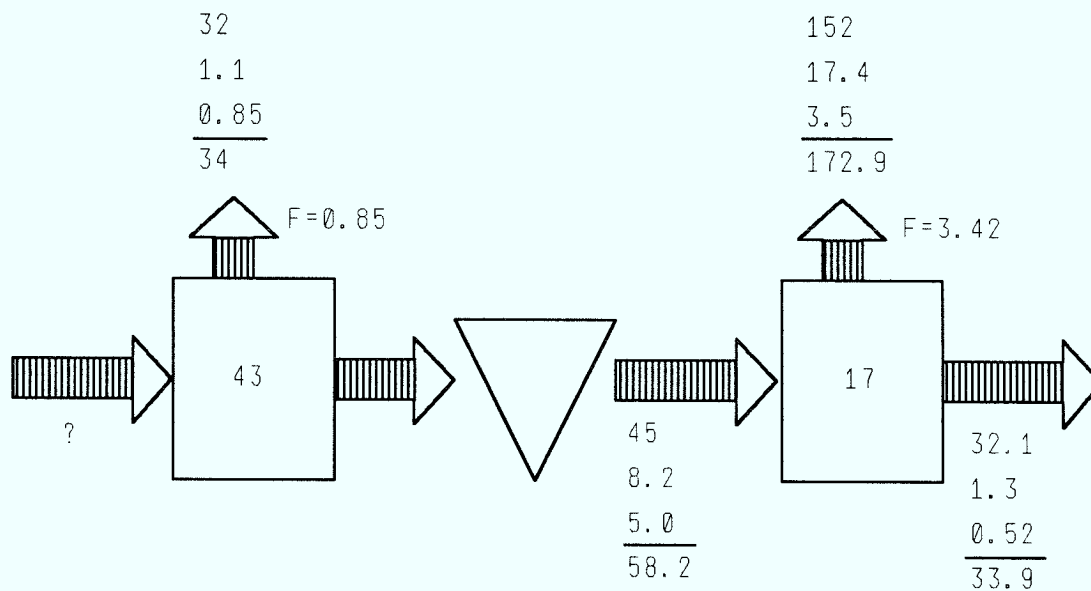


Abb. 13. 2-stufige Kartoffelstärkeindustriewasser-Anaerobanlage (Rohabwasser):

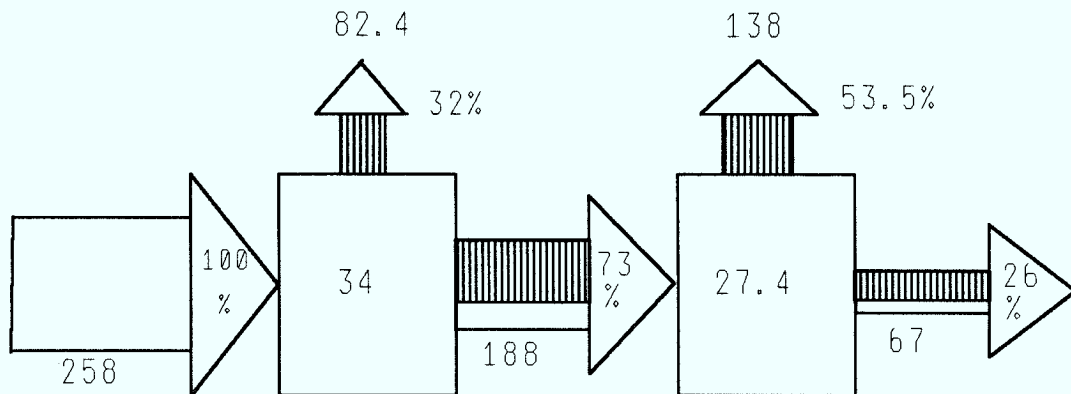
Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

Art der Anlage	Technikumanlage	2-stufige Anlage
	1.Stufe	2.Stufe
Reaktortyp	Rührkessel mit Biomassenrückhaltung	Festbett-Umlauf-Reaktor
Reaktorvolumen R_v	0,05m ³	0,02m ³
Zufluß	$1,46 \times 10^{-3}$ m ³ /h	$0,73 \times 10^{-3}$ m ³ /h
Abwasserart	Kartoffelstärkefruchtwasser (nach Eiweißkoagulation und -abtrennung)	
Gesamt-Trocken- substanz im Zulauf	nicht ermittelt	
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	nicht ermittelt	
anorg. Anteil im Filterrückstand	nicht ermittelt	
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	23,5kg CSB/m ³	
pH-Wert/Temp.	6,1/37°C	7,2/37°C
Aufenthaltszeit	34h	27h
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	4,6	8,0
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	1,25	5,4
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	0,56	0,56
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	nicht ermittelt	nicht ermittelt
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	2,2	9,6
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	9,3kg CSB/m ³	
Gesamt- eliminationsleistung	60% CSB-Abbau	

Tab. 19. Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriewasser (nach Eiweißabtrennung): Betriebsparameter (Vorbehandlung durch Eiweißkoagulation und -abtrennung):

Schwefelbilanz



S_f-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 258mg/l)

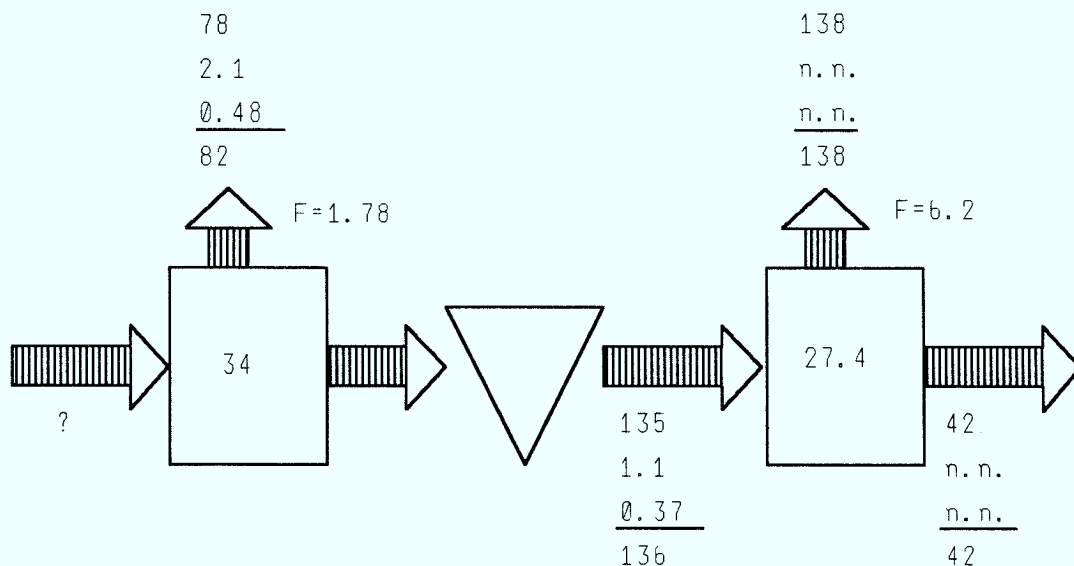


Abb. 14. 2-stufige Kartoffelstärkeindustriewasser-Anaerobanlage (nach Eiweißabtrennung): Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

3.2.3.2 Dreistufige Anaerobbehandlung eines Mischabwassers nach Proteinabtrennung (Fruchtwasser:Waschwasser 1:1).

Das Abwasser bestand je zur Hälfte aus zuvor enteiweißtem Fruchtwasser und Waschwasser. Die 3-stufige Technikum-Anlage wurde mit Mischwasser aus Vorratsbehältern beschickt, die regelmäßig mit Abwasser aus einem gekühltem Vorratsstank aufgefüllt wurden. Im Zulauf waren signifikante Mengen flüchtiger Sulfide, die einen vorzeitigen mikrobiellen Abbau in den Vorratsgefäßen anzeigten. Die Vorratsbehälter waren nicht durchmischt. Eine repräsentative Probennahme war schwierig, da sich ein Bodensatz bildete, der periodisch beim Auffüllen der Vorratsbehälter aufgewirbelt wurde. Dadurch war auch die Abwasserzusammensetzung im Reaktorzufluß inhomogen. Durch Messungen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen wurden Einflüsse dieser Anlagenbeschickungsart auf die Schwefelmessungen untersucht. Außerdem wurden am 2. Tag zwei Varianten der Biogasentnahme getestet (Variante A: Biogasentnahme mit evakuierter Gasmaus; Variante B: Biogasprobennahme durch längerfristiges Spülen einer N₂-gefüllten Gasmaus mit Biogas). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 15 auf Seite 108 zusammengefaßt und werden in der Bilanzbetrachtung beschrieben.

Die Gesamtreinigungsleistung der Anlage betrug 90 % CSB-Elimination. Die Biogasproduktion pro Reaktorvolumen war in der 2. Stufe am höchsten. Die Faktorenberechnungen der abbauspezifischen Biogasproduktion waren uneinheitlich hinsichtlich der CSB-abhängigen Biogasproduktion (Tab. 20 auf Seite 106). Bezogen auf die Kohlenstoffelimination widersprechen sich die Werte mit dem theoretischen Wert (siehe Diskussion).

Die Schwefelfracht wurde in dem 3-stufigen System um 80 % vermindert, wobei der Hauptteil der gebildeten Sulfide in der 1. und 2. Stufe mit dem Biogas aus dem System entwich (Abb. 15 auf Seite 108). Im Ablauf der Anlage lag der Restanteil nichtflüchtiger Schwefelverbindungen bei ca. 5 % der Schwefelkonzentration im Zulauf. In die Schwefelbilanz wurden die Meßwerte des 2. Meßtages aufgenommen, die Ablauf-Schwefelwerte der 1. und 2. Stufe wurden nicht berücksichtigt, weil sie niedriger waren als die Meßergebnisse der GC-Analysen.

Die gaschromatographischen Analysen an 2 Versuchstagen erbrachten in der Tendenz ähnliche Ergebnisse hinsichtlich der Summen der gebildeten flüchtigen Sulfide. Jedoch waren die Meßwerte für MM und DMS zum Teil sehr verschieden. Der Vergleich der beiden Biogasbeprobungsvarianten erbrachte höhere Meßwerte, wenn die Probe mit Hilfe einer evakuierten Gasmaus gezogen wurde. Nach dem Öffnen des Ventils der Gasmaus konnte eine erhöhte Gasblasenentwicklung in dem aus durchsichtigen Plexiglas gefertigten Biogasreaktor beobach-

tet werden. Dadurch strippten anscheinend höhere Mengen organischer Sulfide heraus, wie die Zahlenwerte in Abb. 15 auf Seite 108 belegen. Deshalb ist für kleinere Laboranlagen die Probennahme nach Spülung einer nichtevakuierten Gasmaus mit ausreichender Biogasmenge (Variante 2) eher repräsentativ als die 1. Variante. Deshalb erfolgte bei weiteren Untersuchungen die Probennahme von Biogasen aus kleineren Laboranlagen nach Variante 2.

Auch in den Flüssigproben wurden an beiden Meßtagen unterschiedliche Konzentrationen organischer Sulfide gemessen, obwohl die Betriebsbedingungen seit Wochen unverändert waren. In Proben vom Sedimenterablauf der 1. Stufe wurden die größten Unterschiede gemessen, die durch Fehler bei der Probenaufbereitung und der gaschromatographischen Analyse allein nicht erklärbar sind. Diese Unterschiede reduzieren die Aussagekraft von stichprobenartigen Untersuchungen dieser Art (siehe Diskussion).

Trotz dieser Unterschiede ist in der Tendenz festzustellen, daß Schwefelwasserstoff und die organischen Sulfide vorwiegend in der 1. Stufe entstanden. In den nachfolgenden Stufen wurden diese organischen Sulfide anscheinend abgebaut, da im Biogas und im Ablauf dieser Stufen deutlich geringere Frachten gemessen wurden, als über den Abwasserstrom in die 2. Stufe hineingelangten. Die vorwiegend in der 2. Stufe gebildeten Mengen leichtflüchtiger anorganischer Sulfide entwichen vorwiegend mit dem Biogas dieser Stufe. Die H_2S -Fracht im Biogasstrom der 3. Stufe wurde nicht in dieser Stufe gebildet, sondern hauptsächlich aus der 2. Stufe importiert.

Zur Beurteilung des Abbaus organischer N-Verbindungen fehlen Aminosäure- und Stickstoffbestimmungen der Zulaufprobe. Jedoch signalisieren die Meßwerte vom Ablauf der 1. Stufe (921 mg NH_4 -N/l; 153 mg org.-N/l) und der 2. Stufe (881 mg NH_4 -N/l; 50 mg org.-N/l), daß der Proteinabbau in der 2. Stufe weitgehend abgeschlossen ist.

Insgesamt gesehen wurden hauptsächlich in den Stufen 1 und 2 flüchtige Schwefelverbindungen gebildet bzw. abgebaut. Die 3. Stufe spielte dabei eine geringe Rolle. Hier fand vorwiegend ein CSB-Abbau statt. Das Biogas der 3 Stufen enthielt rechnerisch zusammen 1,3 Vol. % S.

In dieser 3-stufigen "Sulfid-Strippanlage" wurde der Schwefel im Ablauf auf 17 % der Eingangskonzentration vermindert. Trotzdem verkleinerte sich das $CSB:S$ -Verhältnis der Ablaufprobe (100:1,7) im Vergleich zum Zulauf (100:1,2), wobei ein Großteil des Restschwefels (56%) als reduzierte Schwefelverbindungen, insbesondere H_2S , vorlagen.

Art der Anlage	Technikum-Anlage		3-stufige Anlage
	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe
Reaktortyp	Rührkessel mit Bio-massenrückhaltung	Festbett-Umlauf-Reaktor	Festbett-Umlauf-Reaktor
Reaktorvolumen R_v	0,045m ³	0,020m ³	0,020m ³
Zufluß	$1,4 \times 10^{-3}$ m ³ /h	$1,2 \times 10^{-3}$ m ³ /h	$1,2 \times 10^{-3}$ m ³ /h
Abwasserart	Kartoffelstärkeindustriabwasser: Frucht-/Prozeßabwasser 1:1 (nach Eiweißkoagulation und -abtrennung)		
Gesamt-Trocken-substanz im Zulauf	nicht ermittelt		
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	nicht ermittelt		
anorg. Anteil im Filterrückstand	nicht ermittelt		
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	20kg CSB/m ³		
pH-Wert/Temp.	6,0/39°C	6,8/39°C	7,2/39°C
Aufenthaltszeit	31h	16h	16h
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	15,4	22,6	12,2
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	0,75	7,44	4,44
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	0,22	0,73	0,48
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	nicht ermittelt	1,37	5,3
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	3,4	10,2	9,3
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	1,9kg CSB/m ³		
Gesamt-eliminationsleistung	90% CSB-Abbau		

Tab. 20. 3-stufige Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriabwasser: Betriebsparameter (Abwasser durch Proteinkoagulation und -abtrennung vorbehandelt):

	Zulauf	Ablauf	1.Stufe Ablauf	2.Stufe (*3) Reaktor	3.Stufe (*3) Reaktor
CSB in g/m ³	20000	1900	15400	8340	1900
TC in g/m ³	--	2000	6350	2600	2000
Gesamt-N (*1) in g N/m ³	--	810	920	880	810
org.-N in g N/m ³	--	21	153	50	21
Ammon-N in g N/m ³	--	790	770	830	780
Gesamt-S in g S/m ³	240	41,6	(54)	(28)	41,6
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	13,1	32,5	82,2	47,3	32,5
sulfidbindende Metalle (*2) in g/m ³	Fe -- Cu -- Mn -- Ni --	1 0,05 0,2 0,2	8 0,1 0,3 0,2	-- -- -- --	-- -- -- --

Tab. 21. 3-stufige Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriewasser: Chemische Analysen (Abwasser nach Proteinkoagulation und -abtrennung)

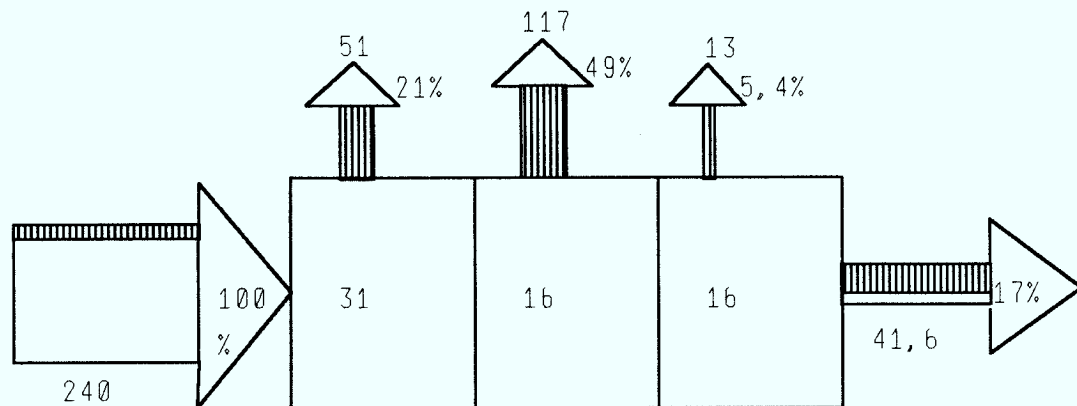
*1 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

*2 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*3 Der Reaktor-Wert eines Festbett-Umlaufreaktors wurde dem Wert des Ablaufes gleichgesetzt. Dabei blieb eine eventuelle Akkumulation im Reaktor unberücksichtigt.

() Gesamtschwefelwerte, die nicht in die Schwefelbilanz aufgenommen wurden.

Schwefelbilanz



S_T-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 240mg/l)

Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2
48	41	a)	b)	137	107	113	13,6
1,2	1,4	0,76	4,0	0,76	0,12	0,24	0,12
1,6	0,39	0,25	5,08	0,25	0,03	0,015	0,03
0,02	n.n.	n.n.	0,10	n.n.	n.n.	0,09	n.n.
50,8	43	138	116	114	13,8	12,7	12,7

Tag 2	Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2	Tag 1
8,2	56	41	44	30	22,6	22,6	22,6
1,4	0,65	0,6	1,4	0,3	0,25	0,25	0,25
2,6	5,32	0,4	1,2	0,5	n.n.	n.n.	n.n.
n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12,2	62	42	47	30,8	22,7	22,7	22,7
(13,1)	(82)	(84)	(47,3)	(54)	(32,5)	(24)	(24)

Abb. 15. 3-stufige Kartoffelstärkeindustriabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz (Abwasser durch Proteinkoagulation und -abtrennung vorbehandelt):

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgerufen

3.2.4 Abwasserbehandlung einer Pommes Frites-Fabrik

Das Fabrikabwasser der Pommes Frites-Produktion bestand aus Kartoffelfruchtwasser und Waschwasser und besaß einen CSB von $12,5 \text{ kg/m}^3$. Vor der anaeroben Abwasserbehandlung wurden dem Abwasser in einem Sedimenter 64 % der filtrierbaren Trockensubstanz entzogen. Dadurch verringerte sich der Gesamt-CSB um 23 %. Der Proteinstickstoff- und der org. N-Gehalt sank ebenfalls um ca. 30 %, der Protein-Schwefelgehalt sogar um fast 70 %. Der im Sedimenter abgesetzte Dickschlamm wurde in einem Dekanter eingeeengt und als Futtermittel verkauft. Der ermittelte Gesamtschwefelwert im Fabrikabwasser war niedriger als der von der Sedimenterüberlaufprobe, so daß für die Bilanzierung der Sedimenterüberlaufwert (75 g S/m^3) als 100 %-Wert gesetzt wurde. Der Sedimenterüberlauf wurde dem Reaktorumlaufstrom zugemischt. Dieses Mischabwasser mit einem Volumenstrom von $40 \text{ m}^3/\text{h}$ hatte einen hohen anorganischen Anteil am Trockengewicht des Filtrerrückstandes von 35 %, der vermutlich von der Zumischung von Kalkpulver herrührte, das zur pH-Einstellung verwendet wurde.

Das Mischabwasser ($20 \text{ m}^3/\text{h}$ Sedimenterüberlauf + $20 \text{ m}^3/\text{h}$ Reaktorumlauf) wies nach der anaeroben Behandlung (UASB-Prinzip) eine gleichgroße Schwefelfracht wie der Zufluß auf. Am Tag der Probennahme lag eine Störung der Anaerobanlage vor. Der schwarztrübe Ablauf aus dem Reaktor deutete auf einen hohen Partikelabtrieb hin. Der CSB-Gehalt war mit $8,3 \text{ kg/m}^3$ relativ hoch.

Der Ablauf aus dem Anaerobreaktor teilte sich in einen Umlaufstrom und in einen dem Nachklärbecken (NKB) zulaufenden Abwasserstrom. In diesem Absetzbecken wurden die ausgeschwemmten Partikel weitgehend abgesetzt. Der CSB im Überlauf betrug $0,5 \text{ kg/m}^3$. Der Schwefelgehalt wurde ebenfalls drastisch vermindert. Der Ablauf floß der städtischen Kläranlage zu.

Im Vergleich zum Sedimenterüberlauf verminderte sich der Schwefelgehalt im Ablauf des NKB um 90 %. Proteinschwefel war nicht mehr nachweisbar. Proteinstickstoff verminderte sich ebenso wie der organische Stickstoffgehalt um mehr als 90 %. Von Bedeutung ist die Minderung der Schwermetallkonzentration (siehe Tab. 23 auf Seite 112). Eisen wurde z.B. von 200 mg/l auf 3 mg/l vermindert. Aus der Schwefelbilanz ist ersichtlich, daß die Emissionen flüchtiger Sulfide (12,7 %) nur unbedeutend zur Verringerung des Schwefels beitrugen. Die Sulfide wurden im Anaerobreaktor zurückgehalten, was durch den im Vergleich zu den leichtflüchtigen Sulfiden hohen Anteil säureflüchtiger Sulfide in der Reaktorprobe bestätigt wurde, der für eine Bildung wenig flüchtiger Sulfide (z.B.

Schwermetallsulfide, CaS) sprechen würde. Die GC-Analyse einer angesäuerten und ausgestrippten Reaktorinhaltsprobe ergaben einen Gehalt von 1,5 kg/m³ als H₂S.

Organische Sulfide wurden in keiner Analysenprobe nachgewiesen. Obwohl Protein-Schwefel in die Anaerobanlage einfloß, wurde im Gaschromatographen nur H₂S detektiert. Die Protein-N-Belastung betrug 0,17 kg N/(m³×d) , die Proteinschwefelbelastung 3 g S/(m³×d).

Abschließend kann festgestellt werden, daß eine Rohstoffrückgewinnung (Protein) durch vorgeschaltete Sedimentation die Belastung der Anaerobanlage mit Proteinen deutlich verringerte. Als flüchtige S-Komponente wurde allein Schwefelwasserstoff detektiert, der in Form von schwerflüchtigen Sulfiden im Anaerobsystem akkumulierte. Im Ablauf wurden geringe Mengen gemessen.

Art der Anlage	Industrieanlage	1-stufige Anlage
Reaktortyp	UASB-Umlauf-Reaktor mit zusätzlichem Absetzbecken	
Reaktorvolumen R_v	500m ³	
Zufluß	20m ³ /h und 20m ³ /h Umlaufvolumenstrom	
Abwasserart	Abwasser aus der Pommes Frites-Industrie	
Gesamt-Trocken- substanz im Zulauf	9,9kg/m ³ (*1)	
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtrierte)	1,9kg/m ³ (*1)	
anorg. Anteil im Filterrückstand	34,5% (*1)	
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	9,6kg CSB/m ³ (*1)	
pH-Wert/Temp.	6,3/32 ⁰ C	
Aufenthaltszeit	25h	
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	9,2	
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	1,2	
Anteil CH ₄	67.9%	
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	0,14	
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	Berechnung nicht möglich (s. Text)	
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	8,7	
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	0,48kg CSB/m ³ (nach Absetzbecken gemessen)	
Gesamt- eliminationsleistung	91,5% CSB-Abbau	

Tab. 22. Anaerobanlage einer Pommes Frites-Fabrik: Betriebsparameter

*1 Sedimenterüberlaufprobe:

	Fabrik- ablauf	Sedimenter- überlauf (Zulauf)	Ablauf Absetzbecken	1.Stufe Ablauf
CSB in g/m ³	12500	9600	480	8300 (*3)
TC in g/m ³	6800	4800	630	4000 (*3)
Gesamt-N (*1) in g N/m ³	425	300	220	--
Protein-N in g N/m ³	250	177	14,3	--
org.-N in g N/m ³	305	220	13	--
Ammon-N in g N/m ³	120	79	210	--
Gesamt-S in g S/m ³	49 (*4)	75	8	75
Protein-S in g S/m ³	10,1	3,22	n.n.	--
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	0,08	0,03	7.0	71
sulfidbindende Fe Metalle (*2) in g/m ³	200 Cu 0,3 Mn 0,7 Ni 0,1	-- -- -- --	3 n.n. 0,3 n.n.	-- -- -- --

Tab. 23. Anaerobanlage einer Pommes Frites-Fabrik: Chemische Analysen

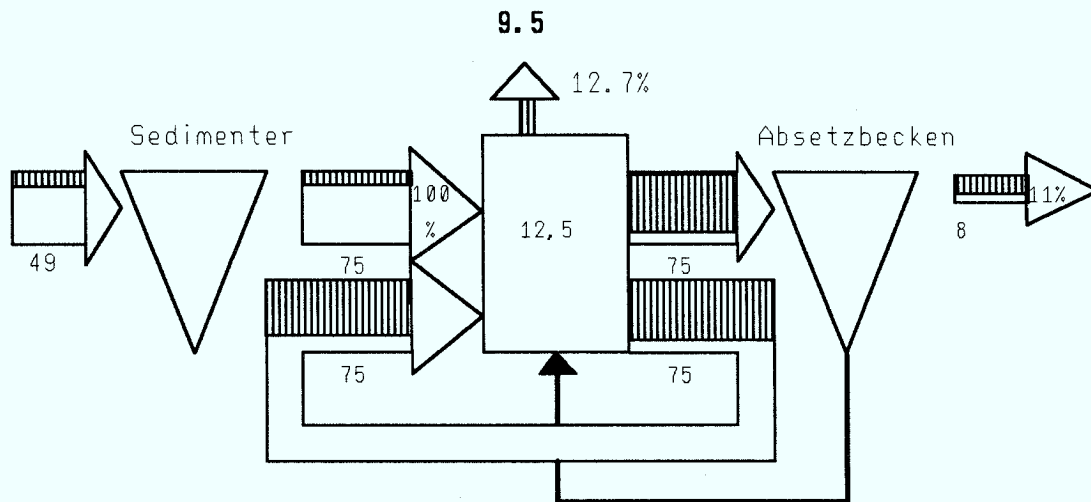
*1 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

*2 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*3 Probe mit Biomasse

*4 Probe nicht repräsentativ (Meß- oder Probenahmefehler):

Schwefelbilanz



S_f-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 75mg/l)

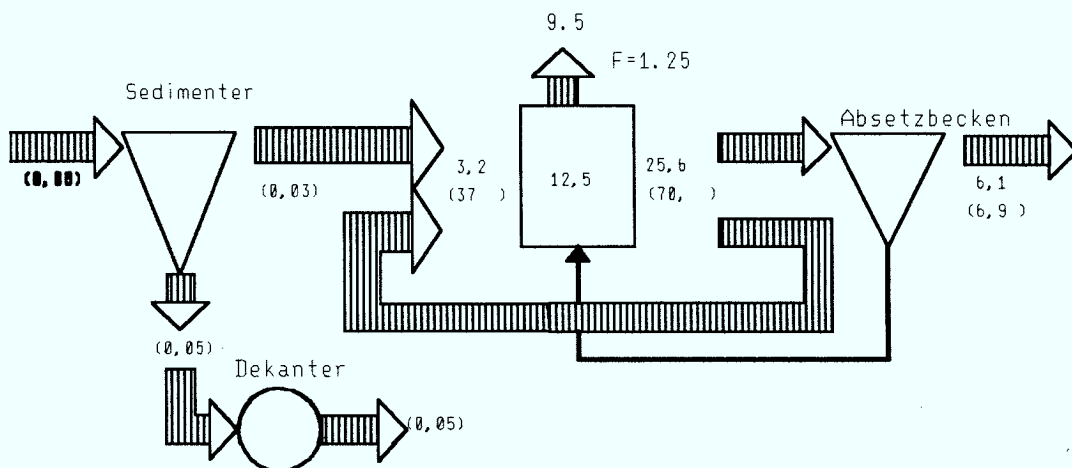


Abb. 16. Anaerobanlage der Pommes Frites-Industrie: Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

3.2.5 Behandlung von Abwässern aus der Kartoffelchipsproduktion

Bei einer zweistufigen Industrieanlage zur anaeroben Behandlung von Abwässern der Kartoffelchipsproduktion war die zweite Stufe so dimensioniert, daß während der Zuckerkampagne in den Herbstmonaten zusätzlich Abwasser einer Zuckerfabrik behandelt werden konnten. Dem Abwasser der Zuckerfabrik wurde Kalk zugesetzt. Da die Untersuchung der Anlage außerhalb der Zuckerkampagne stattfand, wurde nur Abwasser der Kartoffelchipsproduktion behandelt.

Das Fabrikabwasser enthielt neben den Waschwässern Kartoffelfruchtwässer, die beim Schneideprozeß anfielen. Im Fruchtwasser enthaltene Feststoffe wurden in einem Dekanter abgetrennt und als Futtermittel verkauft.

Dem Fabrik-Abwasserstrom ($20 \text{ m}^3/\text{h}$) wurde aus einem Vorratsbehälter $0.8 \text{ m}^3/\text{h}$ eines Reinigungsabwassers zudosiert, welches an Wochenenden anfiel und wegen höherer CSB-Gehalte und Putzmittelrückständen zwischengespeichert wurde. Da Angaben über die Biogasproduktion fehlten, wurden die Biogasmengen aus den TC-Messungen errechnet. In der ersten Stufe wurden 116 kg/d an Kohlenstoff eliminiert. Ein m^3 Biogas entspricht unter der Annahme, daß im Biogas nur CO_2 und CH_4 enthalten sind, einer Menge von 0.54 kg Kohlenstoff. So errechnet sich aus den Differenzwerten der TC-Frachten von Zulauf und Ablauf eine Biogasmenge von $216 \text{ m}^3/\text{d}$ für die erste Stufe. Nach der gleichen Rechenmethode ergibt sich für die zweite Stufe eine tägliche Biogasproduktion von $720 \text{ m}^3/\text{d}$. Bildet man die Quotienten aus den Biogas-Produktionsraten und den CSB-Raumabbauleistungen von beiden Stufen, so erhält man für die erste Stufe ($F=0.22$) und die zweiten Stufe ($F=0.4$) die entsprechenden Biogas/ CSB_{red} -Faktoren.

Das Mischabwasser hatte im Zulauf einen CSB-Gehalt von 5.6 kg/m^3 . Dieser wurde insgesamt um 93% in den Anaerobreaktoren vermindert, ähnlich war die Eliminationsleistung hinsichtlich des Proteinabbaus (92%). Bemerkenswert war die geringe Gesamtstickstoffbelastung des Reinigungswassers und der hohe Ammoniumwert in der Reaktorprobe der zweiten Stufe (Akkumulation?, Meßfehler?, → „Abwasser-Behandlungsanlage der Zuckerindustrie“ auf Seite 134).

Im Reinigungswasser waren flüchtige Sulfide nachweisbar (z.B. $0.15 \text{ g H}_2\text{S/m}^3$), die jedoch an der Gesamtschwefelbelastung nur geringen Anteil hatten. In beiden Behandlungsstufen entwichen prozentual geringe Schwefelmengen als flüchtige Sulfide. Im Ablauf der ersten Stufe wurde nach der Biomasse-Rückhaltevorrückung (Lamellenabscheider) 97% der Zulaufschwefelmenge gemessen, wobei der Anteil der flüchtigen Sulfide 19% betrug. Geringe Mengen von

organischen Sulfiden wurden gemessen, die in der zweiten Stufe in der Konzentration nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Obwohl in der zweiten Behandlungsstufe der Schwefelgehalt um ungefähr die Hälfte vermindert wurde, konnte der Fehlbetrag nicht als Emission im Biogas nachgewiesen werden. Bei der Analyse einer Reaktorprobe wurde eine erhöhte Konzentration von 138 g S/m^3 als säureflüchtige Sulfide gemessen. Die Analyse einer Reaktorprobe auf Schwermetalle ergab gegenüber einer Untersuchung des zufließenden Abwasser eine fünffache Anreicherung von Eisen und Mangan und eine 2.4-fache Konzentration von Kupfer im Reaktor. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß während der Zuckerkampagne dem Abwasser der Zuckerfabrik Kalk zudosiert wurde, das ebenfalls zur Sulfid-Akkumulation beitragen kann. Der Ablauf war nur gering mit flüchtigen Schwefelverbindungen belastet (0.9 mg S/l), der Gesamtschwefelgehalt im Ablauf war relativ hoch (Gesamtschwefel-Abnahme von nur 46%), das Verhältnis $\text{CSB} \div \text{S}$ in der Ablaufprobe betrug 100:19.

Art der Anlage	Industrieanlage	2-stufige Anlage
	1.Stufe	2.Stufe
Reaktortyp	Rührkessel mit Bio-massenrückführung	Rührkessel mit Bio-massenrückführung
Reaktorvolumen R_v	1500m ³	6000m ³
Zufluß	20m ³ /h Produktions- u. 0,8m ³ /h Reinigungsabwasser	
Abwasserart	Mischabwasser: Kartoffelchips-Produktions- u. Reinigungsabwasser	
Gesamt-Trocken-substanz im Zulauf	4,2kg/m ³ (Mischabwasser)	
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	0,42kg/m ³ (Mischabwasser)	
anorg. Anteil im Filtrerrückstand	24,3% (Mischabwasser)	
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	5,6kg CSB/m ³	
pH-Wert/Temp.	6,73/38 ⁰ C	7,25/34 ⁰ C
Aufenthaltszeit	3d	12d
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	1,9	0,3
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	0,15 (berechnet)	0,12 (berechnet)
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	0,22	0,44
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	1,9	1,9
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	0,67	0,27
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	0,4kg CSB/m ³	
Gesamt-eliminationsleistung	93% CSB-Abbau	

Tab. 24. Anaerobanlage einer Kartoffelchipsfabrik: Betriebsparameter:

	Abwasser Produk.	Abwasser Reinig.	Zulauf Mischabw.	Ablauf	1.Stufe Ablauf	2.Stufe Reaktor
CSB in g/m ³	5250	15800	5600	400	3600	--
TC in g/m ³	1340	4320	1450	460	1220	--
Gesamt-N (*1) in g N/m ³	224	35	217	193	193	860(*3)
Protein-N in g N/m ³	--	--	129	10,9	45	--
org.-N in g N/m ³	--	--	175	50	109	--
Ammon-N in g N /m ³	43	8	42	143	155	205
Gesamt-S in g S/m ³	--	--	140	75	(171)	(117)
Protein-S in g S/m ³	--	--	8,9	0,09	0,67	--
Methionin-S in g S/m ³	--	--	2,3	n.n.	0,31	--
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	0,066	26,3	0,69	0,9	30,7	138
sulfidbindende Fe Metalle (*2) in g/m ³ .	-- Cu Mn	-- -- --	14 0,4 1,3	33 0,43 2	17 0,3 1	65 1 5

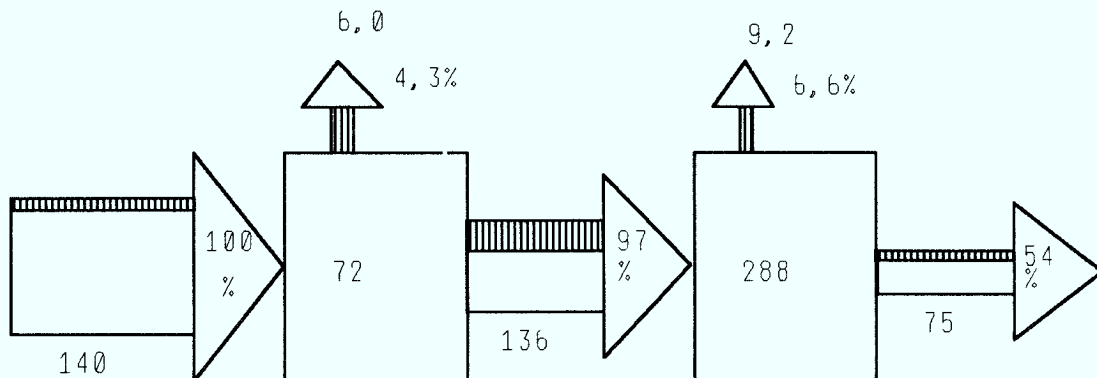
Tab. 25. Anaerobanlage einer Kartoffelchipsfabrik: Chemische Analysen

*1 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

*2 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*3 Der Feststoffanteil (filtriert) der Probe lag bei 5,3kg oTS/m³:

Schwefelbilanz



S_T-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 140mg/l)

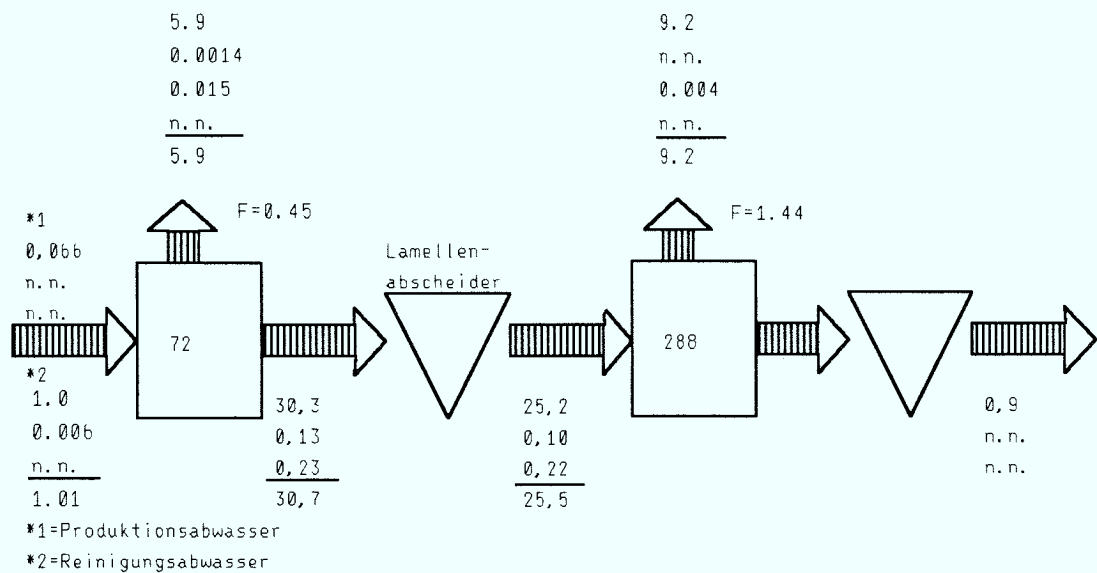


Abb. 17. anaerobe Kartoffelchipsproduktionsabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

3.2.6 Anaerobe Fermentation von Abwasser einer Reis- und Weizenstärkefabrik

Die zweistufige Industrieanlage, bestehend aus einem Umlaufreaktor als erster Stufe und einem UASB-Reaktor als zweiter Stufe wurde mit Mischabwasser (16% Reisstärkeabwasser, 84% Weizenstärkeabwasser) beschickt.

Aus dem Reisstärkeabwasser (57 kg CSB/m³) wurde durch Koagulation nach Salzsäurezugabe Eiweiß abgeschieden. Das Reisstärkeabwasser wies vor der Koagulation eine Gesamt-Stickstoffbelastung (TKN) von 2.3 kg/m³ auf; nach der Koagulation betrug der Wert 0.5 kg/m³. Der Protein-Stickstoffgehalt sank durch diese Behandlung um 81%. Durch Zumischen von Weizenstärkeabwasser verringerte sich der TKN-Gehalt auf 0.3 kg/m³ im Zulauf der Anaerobanlage. Abwässer der Weizenstärkeproduktion enthalten normalerweise sehr wenig Protein, da neben der Stärkegewinnung auch Proteine zu sogenanntem "Kleber" verarbeitet werden (Temper et al 1986).

Zum Zeitpunkt der Probennahmen wurde eine Stoßbelastung im Zulauf der Anlage gemessen. Die Analysenwerte der Zulaufstichprobe waren deutlich höher als die Durchschnittswerte nach Angaben des Betriebsleiters. Die Ablaufwerte des CSB waren dagegen niedriger als die Mittelwerte der Messungen des Betreibers. Wegen dieser Änderungen der Abwasserbelastung errechnet sich zum Beispiel aus den Gesamtstickstoff- Werten eine Elimination von 84%, weil die Ablaufwerte deutlich kleiner waren. Trotz dieser ungleichmäßigen Belastung wurde eine Schwefelbilanz aufgestellt; die Frachten sind aber nur qualitativ zu bewerten. Die Anlage war verfahrenstechnisch interessant, weil durch Zugabe von Natronlauge in der "Versäuerungsstufe" (erste Stufe) ein pH-Wert von 7 eingestellt wurde, um einen Proteinabbau in dieser Stufe zu fördern. (siehe vergleichsweise Anlage mit klassischer Versäuerung in „Abwasserbehandlung von Weizenstärkeabwasser“ auf Seite 124).

Da Volumenströme der Biogase beider Reaktoren nicht gemessen werden konnten, mußte auf eigene Berechnungen und Betreiberangaben zurückgegriffen werden. Der Volumenstrom der ersten Stufe war mit einem Faktor nach Betreiberangaben aus den CSB-Werten errechnet worden. Nach Angaben der Betreiber betrug die durchschnittliche Gasausbeute der zweiten Stufe 720 m³/d. Aus unseren CSB-Messungen errechnete sich unter Zugrundelegung von 720 m³/h Biogas ein Faktor von 1.36 m³ Biogas je kg CSB-Abbau. Im Gegensatz dazu hatte der Betriebsleiter aus Durchschnittswerten einen abwasserspezifischen Faktor für die zweite Anaerobstufe von 0.41 m³/kg CSB_{red} ermittelt. Diese Unterschiede unter-

streichen die Fehlerquote von Bilanzierungen im Falle ungleichmäßiger Belastung der Anlagen.

In der Zulaufprobe konnten keine flüchtigen organischen Sulfide nachgewiesen werden. In der ersten Stufe fand eine Bildung von Sulfidverbindungen statt (mit anteilig 12% org. Sulfiden), die überwiegend im Ablauf nachgewiesen werden konnten, da die Schwefelfrachten im Biogas gering waren. Der körnige Anaerobschlamm der zweiten Stufe (UASB) bildete ebenfalls Sulfide, hauptsächlich H_2S , das im Biogas und im Ablauf gemessen wurde. Der Gehalt organischer Sulfide verringerte sich um 40%.

Als Gesamt-Schwefel-Wert der Ablaufprobe wurde der Summenwert der GC-Analyse gewählt, weil mehr Schwefel flüchtiger Sulfide als Gesamtschwefel gemessen wurde. Die Schwefelbestimmungsmethode war bei kleinen Meßwerten wie in der Ablaufprobe nicht mehr im Vertrauensbereich (Fehler > 100%). Der Anteil der Sulfide am CSB im Ablauf war gering ($\text{CSB} \div \text{S} = 100:0.5$).

Aus der Schwefelbilanz kann auf eine Akkumulation des Schwefels im Anaerobsystem geschlossen werden. Die GC-Analyse einer Reaktorinhaltsprobe ergab eine hohe Konzentration säureflüchtiger Sulfide (422 g S/m^3) gegenüber 7.2 g S/m^3 in einer nicht angesäuerten Probe. Das heißt, S^{2-} lag überwiegend in Form schwerflüchtiger Sulfide vor und sedimentierte im Reaktor. Da der UASB-Reaktor ungefähr einen Monat vor Probennahme mit frischem Faulschlamm einer anderen Fabrik befüllt worden war, könnte dieser ein nichtabgesättigtes Adsorptionspotential(z.B. durch Schwermetalle) haben.

Von den Probenanalysen dieser Anlage waren in erster Linie die Untersuchungen zur Eiweißkoagulation interessant. Die Untersuchungen der stoßbelasteten Anaerobanlage sind weniger aufschlußreich, da das System durch einmalige Entnahme von Stichproben nicht charakterisiert werden konnte.

Art der Anlage	Industrieanlage	2-stufige Anlage
	1.Stufe	2.Stufe
Reaktortyp	Umlauf-Reaktor	UASB-Reaktor
Reaktorvolumen R_v	300m ³	450m ³
Zufluß	20m ³ /h Mischabwasser	
Abwasserart	Mischabwasser: 16% Reisstärke- u. 84% Weizenstärkeindustriabwasser	
Gesamt-Trocken- substanz im Zulauf	3,9kg/m ³	
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	2,4kg/m ³	
Anorg. Anteil im Filterrückstand	2,3%	
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	6.5kg CSB/m ³ (10 kg CSB/m ³)*	
pH-Wert/Temp.	7/30-35 ⁰ C	7/35-37 ⁰ C
Aufenthaltszeit	15h	22h
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	16	2,9
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	2,43 (berechnet)	1,6
Anteil CH ₄	0.1%	69.4%
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	0,4	1,36
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	nicht ermittelt	0,94
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	6,08	1,2
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	1,6kg CSB/m ³	
Gesamt- eliminationsleistung	75% CSB-Abbau	

Tab. 26. Anaerobanlage einer Weizen- und Reisstärkefabrik: Betriebsparameter

* CSB-Wert in der Stichprobe deutlich höher als Durchschnittswert (Angabe des Betreibers: 6.5kg CSB/m³); Berechnungen deshalb nach Betreiberangaben:

	Zulauf Mischab- wasser *3	Ablauf	1.Stufe Ablauf	2.Stufe Reaktor	Reisstärkeabw. vor/nach Koagulation
CSB in g/m ³	6500 (10000)*3	1600	2700	--	57000/9100
TC in g/m ³	(31000)	1800	3400	--	16000/3300
Gesamt-N (*1) in g N/m ³	(281)	72	65	--	2280/550
Protein-N in g N/m ³	(157)	35.5	45.4	--	1840/340
org.-N in g N/m ³	(235)	36	38	--	1980/340
Ammon-N in g N/m ³	(46)	36	27	--	300/90
Gesamt-S in g S/m ³	(32)	(4)*4	(26)*4	(1160)*4	--
Protein-S in g S/m ³	(5,7)	1,35	2,84	--	76/20
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	(0,084)	8,1	7,2	--	1,58/0,0076
sulfidbindende Fe Metalle (*2) Cu in g/m ³ Mn	(0,4) (0,06) (0,33)	1 0,04 0,23	-- -- --	-- -- --	-- -- --

Tab. 27. Anaerobanlage einer Weizen- und Reisstärkefabrik: Chemische Analysen

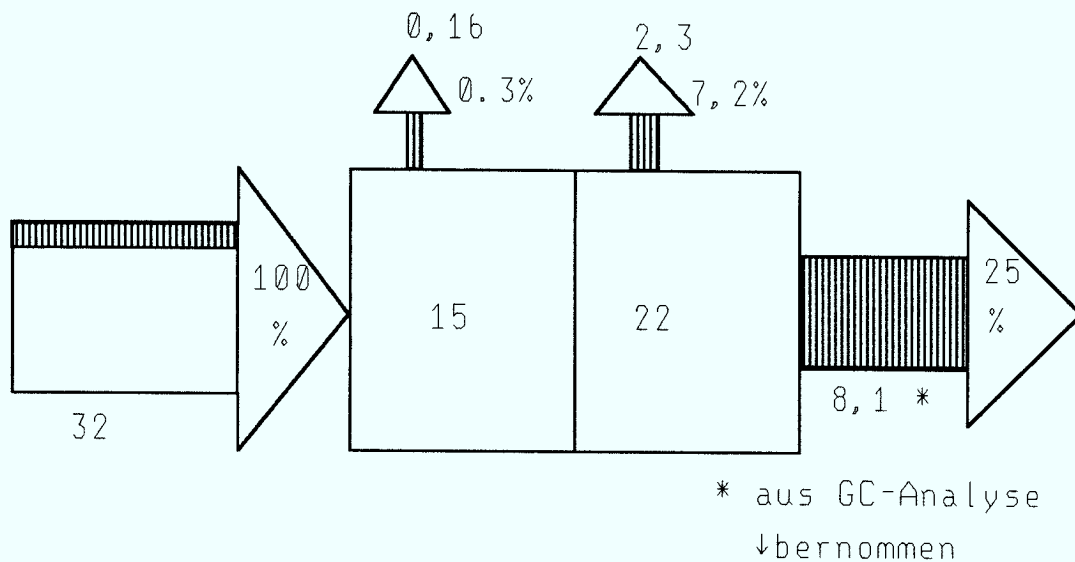
*1 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

*2 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*3 Stichprobe nicht repräsentativ; CSB-Wert in der Stichprobe deutlich höher als Durchschnittswert (Angabe des Betreibers: 6.5kg CSB/m³)

*4 Gesamtschwefelwerte, die nicht in die Schwefelbilanz aufgenommen wurden.:

Schwefelbilanz



S_f-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 32mg/h)

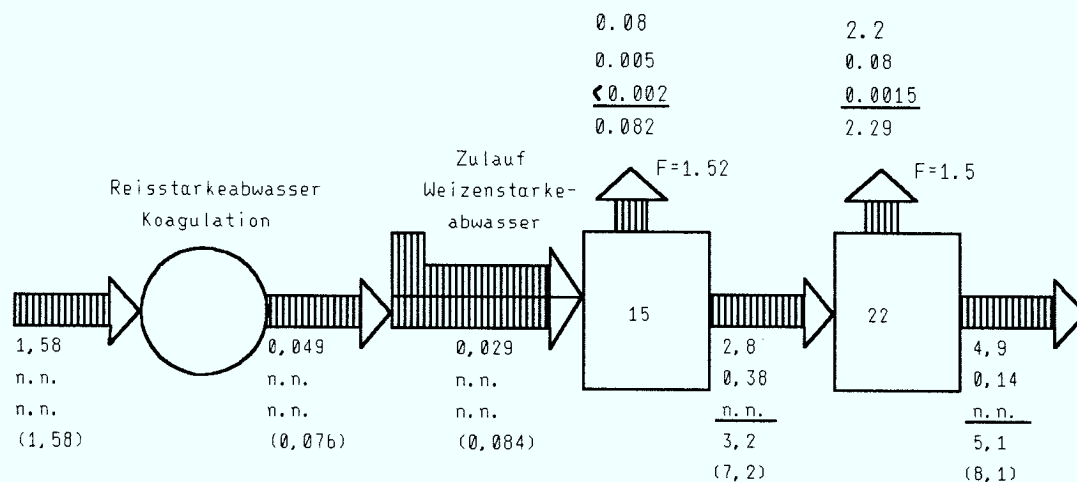


Abb. 18. anaerobe Reis- und Weizenstärkeindustriabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorheben

3.2.7 Abwasserbehandlung von Weizenstärkeabwasser

Das Abwasser einer Weizenstärkefabrik wurde in einer zweistufigen Anlage mit klassischer Versäuerungsstufe behandelt. Das aus der Fabrik kommende Abwasser (35 kg CSB/m^3 laut Betreiberangaben) wurde in einem Becken zwischengespeichert und dann in die erste Behandlungsstufe weitergeleitet. Die erste Stufe war ein nicht gerührter, allein durch aufsteigendes Biogas durchmischter Reaktor, in der das Abwasser bei pH 4 versäuert wurde. Die vorwiegend als Kohlenhydrate vorliegenden organischen Schmutzstoffe wurden in dieser Stufe versäuert, wodurch eine pH-Absenkung bewirkt wird, da die organischen Säuren in dieser Stufe nicht von methanbildenden Bakterien abgebaut werden. Im Biogas der ersten Stufe wurde kein CH_4 detektiert.

Die Biogasproduktion der ersten Stufe mußte aufgrund fehlender Angaben aus dem TC-Abbau berechnet werden. Bildet man aus der errechneten Biogasmenge und dem CSB-Abbau den Quotienten, so beträgt der resultierende Faktor $F = 11.8$. Die CSB-Abnahme deutet auf eine H_2 -Bildung oder auf eine Akkumulation organischer Stoffe im System hin, falls die Stichproben repräsentativ waren.

Im Reaktor der zweiten Stufe waren profilierte Kunststoffplatten als "Festbett" eingebaut, das 40% des Reaktorinhaltes ausfüllte. Der Reaktorablauf floß durch eine Vakuumentgasung und anschließend in ein Absetzbecken. Am Tag der Probennahme wurde außerdem parallel ein Separator zur Biomasserückhaltung getestet. Nach der anaeroben Behandlung folgt eine aerobe Nachbereitung in einem Hochlasttropfkörper.

Der gemessene Gesamtschwefelwert im Zulauf des Anaerobsystems (40 g/m^3) war niedriger als der aus den Bilanzströmen rechnerisch notwendige Wert von 72 g/m^3 . Der Meßwert der Stichprobe wurde deshalb nicht der Bilanz zugrunde gelegt.

In der Versäuerungsstufe wurden organische Substanzen nicht zu Methan reduziert. Die CSB-Abnahme betrug ungefähr 5%. Die Produktion organischer Säuren (2500 mg/l laut Angaben des Betreibers) bewirkte eine pH-Erniedrigung auf pH 4. Ammonium wurde nicht freigesetzt. Der Gehalt der Proteine nahm mit ca. 13% ebenso wie der organische Stickstoff nur geringfügig ab. Es wurden geringe Mengen H_2S gebildet (4% des Gesamtschwefels). Der Protein-S-Gehalt nahm nicht ab.

In der zweiten Stufe wurden bei pH 7.5 die organischen Säuren und die Proteine weitgehend methanisiert (organische Säuren zu 95%, Protein-Stickstoff-Abnahme 83%). Der Ammoniumgehalt erhöhte sich, und 90% des Schwefels wurde in Sulfid

umgewandelt. Der Protein-Schwefelgehalt im Separatorablauf verringerte sich um 90% gegenüber 30 mg/l an Methionin-S im Zulauf der Methanstufe. Vergleichsweise gering waren die Frachten der gebildeten organischen Sulfide. Im Biogas wurden geringe Mengen DMS gemessen (<0.1 mg S/l). Erstaunlich war der Nachweis von MM im Separatorablauf, das im Ablauf des Absetzbeckens nicht nachgewiesen wurde. Der höhere Gesamt-Schwefelwert im Ablauf des Absetzbeckens gegenüber dem des Separatorablaufs wurde durch das geringere Feststoff-Rückhaltevermögen erklärt. Der Separatorablauf wies im Vergleich zum CSB-Gehalt eine niedrigere Gesamtschwefelbelastung auf ($\text{CSB} \div \text{N} \div \text{S} = 100:13.5:0.5$), von der anteilig 75% Sulfide waren. 60% des zufließenden Schwefels wurde im Biogas wiedergefunden, das 0.3 Vol% H_2S enthielt.

Art der Anlage	Industrieanlage	2-stufige Anlage
	1.Stufe	2.Stufe
Reaktortyp	nicht gerührter Reaktor ohne Biomassenrückhaltung	Festbett-Reaktor ohne Umlauf mit Biomassenrückhaltung
Reaktorvolumen R_v	400m ³	2270m ³ , davon 900m ³ Festbett
Zufluß	8,5m ³ /h	
Abwasserart	Weizenstärkeindustriabwasser	
Gesamt-Trocken- substanz im Zulauf	31,1kg/m ³	
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	5,9kg/m ³	
anorg. Anteil im Filterrückstand	8,9%	
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	35kg CSB/m ³ (50kg CSB/m ³)*	
pH-Wert/Temp.	4/30 ⁰ C	7,5/35 ⁰ C
Aufenthaltszeit	1d 23h	6d 17h
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	17,8 *	3,0
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	9,7 *	0,84
Anteil CH ₄	0.1%	50.3%
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	11,8 (berechnet*)	0,4
$\frac{\text{m}^3 \text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	1,9 (berechnet)	1,99
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	0,82	2,1
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	9,5kg CSB/m ³	
Gesamt- eliminationsleistung	73% CSB-Abbau *	

Tab. 28. Anaerobanlage einer Weizenstärkefabrik: Betriebsparameter

* CSB-Wert in der Stichprobe deutlich höher als Durchschnittswert (Angabe des Betreibers: 35kg CSB/m³); Berechnungen deshalb nach Betreiberangaben:

	Zulauf *4	Ablauf Separator	1.Stufe Ablauf	2.Stufe Reaktor
CSB in g/m ³	35000 (50000) *4	5200	33400	9500
TC in g/m ³ (*1)	(100000)	(30000)	(90000)	(50000)
Gesamt-N (*2) in g N/m ³	(1030)	710	900	--
Protein-N in g N/m ³	(810)	139	710	--
org.-N in g N/m ³	(900)	185	780	--
Ammon-N in g N/m ³	(133)	520	120	--
Gesamt-S in g S/m ³	(72)	26	(46)*5	(54)*5
Protein-S in g S/m ³	(31,7)	3,17	33,8	--
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	(0,47)	19,6	0,5	29,69
sulfidbindende Fe Metalle (*3) Cu in g/m ³ Mn	(3) (0,24) (1)	2 0,12 0,4	-- -- --	-- -- --

Tab. 29. Anaerobanlage einer Weizenstärkefabrik: Chemische Analysen

*1 Gesamtkohlenstoff-Werte nicht repräsentativ; (Probennahme- oder Meßfehler)

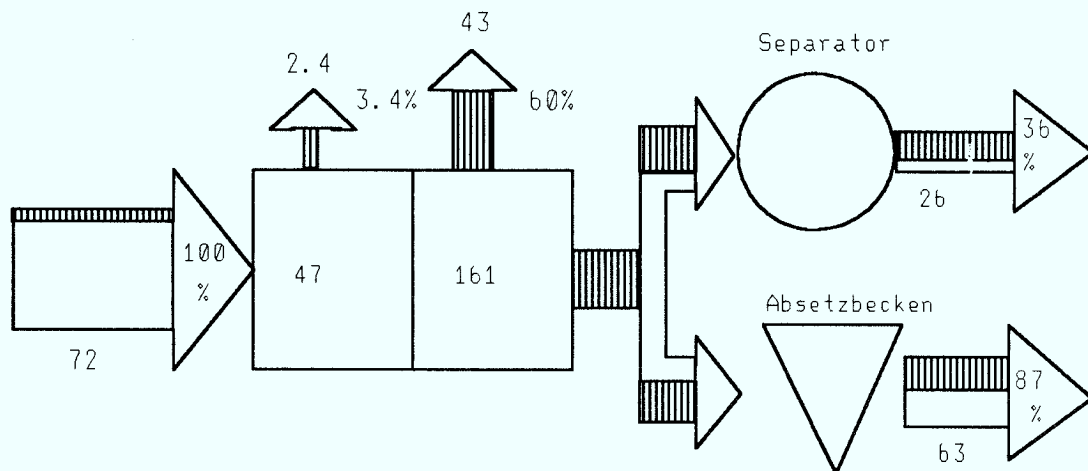
*2 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

*3 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*4 Stichprobe nicht repräsentativ; CSB-Wert in der Stichprobe deutlich höher als Durchschnittswert (Angabe des Betreibers: 35kg CSB/m³)

*5 Gesamtschwefelwerte, die nicht in die Schwefelbilanz aufgenommen wurden.:

Schwefelbilanz



S_T-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 72mg/l)

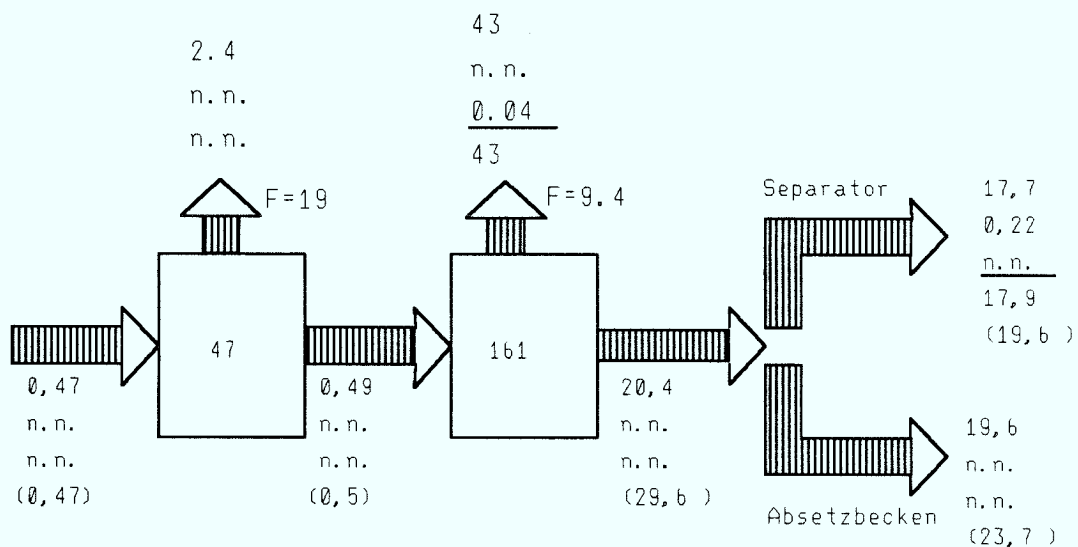


Abb. 19. anaerobe Weizenstärkeindustriewasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

3.2.8 Behandlung von Sauerkrautabwasser in einer dreistufigen Anaerobanlage

Die Laboranlage wurde aus einem gekühlten Vorratsbehälter mit Sauerkrautabwasser versorgt. Die Anlage bestand aus einem Rührkessel mit Sedimenter als erste Behandlungsstufe und zwei Festbett-Reaktoren als zweite und dritte Stufe. Wegen der kleinen Volumina (2.6l und 1.1l) konnten von den Festbett-Reaktoren nur geringe Probenvolumina entnommen werden, die für Gesamtschwefelmessungen nicht ausreichten. Deshalb wurde der Gesamtschwefel-Wert vom Ablauf der zweiten Stufe aus Input-Fracht minus Sulfidfracht im Biogas errechnet. Bei der dritten Stufe konnte weder die Sulfidfracht im Biogas noch der Gesamtschwefel im Ablauf gemessen werden. Der Ablauf wurde für die Gesamtschwefelmessung in einem Gefäß als Sammelmischprobe aufgefangen, für die GC-Analyse wurde aus dem Reaktor eine Stichprobe entnommen.

Mit einer Biogasuhr konnte der Gasstrom der ersten Stufe gemessen werden, die Gasströme der anderen Stufen waren zu gering. Von der zweiten Stufe wurde das Biogas in einem aluminiumbeschichteten Folien-Gassack aufgefangen und ausgelittert. Von der dritten Stufe wurde keine Biogas-Messung durchgeführt.

Interessant war der Nachweis von CS_2 im Biogas und COS im Zulauf und im Biogas der ersten Stufe. Diese Schwefelverbindungen konnten bei sonst keiner der untersuchten Anaerobanlagen nachgewiesen werden. Die Konzentration im Biogas betrug 0.13 mg CS_2 -S/l und 0.024 mg COS-S/l. Diese Stoffe waren im Ablauf der ersten Stufe nicht mehr nachweisbar, waren also leicht flüchtig oder wurden transformiert. Außerdem wurden H_2S und DMS sowie erhebliche Menge an MM (im Ablauf 12 mg S/l) in der ersten Stufe gemessen. Der MM-Gehalt nahm in der zweiten Stufe ab, der H_2S -Gehalt stieg auf 125 mg S/l an. Wegen einer niedrigen Biogas-Produktionsrate emittierten nur geringe Sulfidmengen, der Großteil der Sulfide verblieb im Ablauf der zweiten Stufe.

Die Gesamtschwefel-Fracht wurde zu 92% in Sulfide umgewandelt. Im Ablauf der dritten Stufe wurde nur H_2S nachgewiesen. Die Konzentration leicht flüchtiger Sulfide entsprach ungefähr dem Meßwert der Ablaufprobe der zweiten Stufe, so daß mit dem Biogasstrom aus der 3. Stufe, der nicht gemessen wurde, nur geringe Mengen entwichen sein dürften. Der Sulfidgehalt in der Ablaufstichprobe war deutlich höher als in der Sammelmischprobe vom Ablauf, aus der ein Großteil der flüchtigen Sulfide entwichen war. Der Anteil nichtflüchtiger Anteile vom Gesamtschwefel deutet auf eine Biomasseauswaschung hin, weil in den vorhergehenden Stufen der Schwefel schon weitgehend sulfidiert worden war.

In der ersten Stufe wurde der Protein-Stickstoff um 23%, der organische-Stickstoff-Gehalt um 25%, Protein-Schwefel um 32% vermindert. Insgesamt waren die Meßwerte dieser Parameter im Ablauf der Anlage um 50 - 60% niedriger als im Zulauf.

Pro Liter Abwasser wurden insgesamt 14.4 mg S/l organischer Sulfide (vorwiegend in der ersten Stufe) gemessen und mindestens gebildet. Dem steht eine Methioninabnahme von 1.2 mg S/l in der ersten Stufe gegenüber.

Beim anaeroben Abbau von Sauerkrautabwasser wurde der Gesamtschwefel weitgehend zu Sulfiden umgewandelt. Der Anteil organischer Sulfide betrug 10%. Diese wurden hauptsächlich in der ersten Stufe gebildet, in der zweiten Stufe aber wahrscheinlich zu H_2S umgewandelt. Die Sulfide verblieben weitgehend im Abwasser, so daß der Ablauf relativ hoch mit Sulfiden belastet war ($CSB \div N \div H_2S-S = 100:22.4:10.5$). Da der Großteil der Sulfide im Ablauf leicht flüchtig war, war möglicherweise die Reaktorkonfiguration dieser Kleinstfermenter (geringe Biogasproduktionsrate pro Reaktorgrundfläche) ein Hauptgrund für die geringen Ausgasungsraten.

Art der Anlage	Technikum-Anlage		3-stufige Anlage
	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe
Reaktortyp	Rührkessel mit Bio-massenrückhaltung	Festbett-Umlauf-Reaktor	Festbett-Umlauf-Reaktor
Reaktorvolumen R_v	0,01m ³	2,6 × 10 ⁻³ m ³	1,1 × 10 ⁻³ m ³
Zufluß	4,4 × 10 ⁻⁴ m ³ /h		
Abwasserart	Sauerkrautabwasser		
Gesamt-Trocken-substanz im Zulauf	9,53kg/:f.m ³		
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	kleiner Nachweisgrenze(0,05kg/m ³)		
anorg. Anteil im Filtrerrückstand	Berechnung nicht möglich		
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	7,1kg CSB/m ³		
pH-Wert/Temp.	5,2/42 ⁰ C	6,8/40 ⁰ C	6,8/40 ⁰ C
Aufenthaltszeit	22h	6h	2,5h
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	7,4	19	
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	0,12	0,37	nicht ermittelt
Anteil CH ₄	11.9%	65.8%	(nicht ermittelt)
$\frac{\text{m}^3\text{Biogas}}{\text{kg CSB-Abbau}}$	0,38	nicht ermittelt	nicht ermittelt
$\frac{\text{m}^3\text{Biogas}}{\text{kg TC-Abbau}}$	0,34	nicht ermittelt	nicht ermittelt
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	0,2	15,9	
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	1,1kg CSB/m ³		
Gesamt-eliminationsleistung	85% CSB-Abbau		

Tab. 30. Anaerobanlage mit Sauerkrautproduktionsabwasser: Betriebsparameter:

	Zulauf	Ablauf	1.Stufe Ablauf	2.Stufe (*3) Reaktor	3.Stufe (*3) Reaktor
CSB in g/m ³	7100	1100	6800	--	1100
TC in g/m ³	3480	1850	3150	--	1850
Gesamt-N (*1) in g N/m ³	230	250	240	--	250
Protein-N in g N/m ³	56,0	31,7	43,2	--	31,7
org.-N in g N/m ³	133	68	103	--	68
Ammon-N in g N/m ³	96	178	139	--	178
Gesamt-S in g S/m ³	147	(77)	137	135 (*4)	(77)
Protein-S in g S/m ³	1,89	1,28	0,71	--	1.28
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	1,0	115	15.5	127	115
sulfidbindende Fe Metalle (*2)	28	2	--	--	--
Cu	0.3	0.04	--	--	--
Mn	0,3	0,2	--	--	--
Pb	0,2	n.n.	--	--	--

Tab. 31. Anaerobanlage mit Sauerkrautproduktionsabwasser: Chemische Analysen

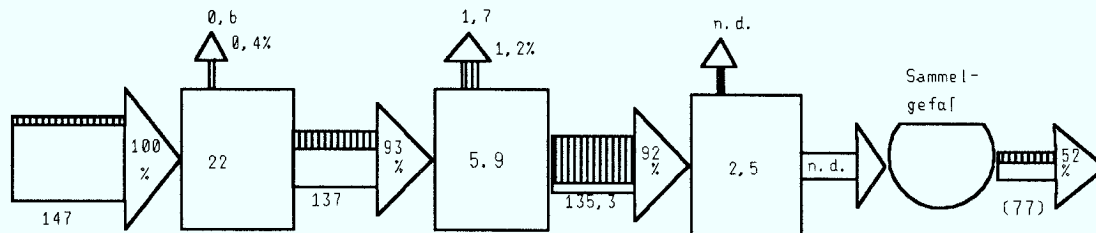
*1 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

*2 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*3 Der Reaktor-Wert eines Festbett-Umlaufreaktors wurde dem Wert des Ablaufes gleichgesetzt. Dabei blieb eine eventuelle Akkumulation im Reaktor unberücksichtigt.

*4 Wert errechnet:

Schwefelbilanz



S_f-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 147mg/l)

0.23	1.7
0.321	0.0046
0.0145	0.00009
<0.00001	n.n.
0.0148	n.n.
0.0027	n.n.
0.59	1.7

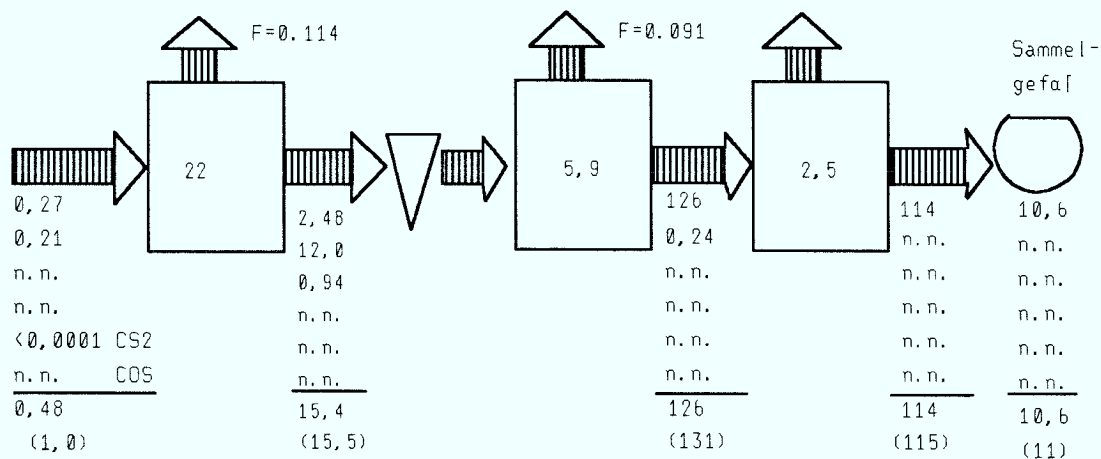


Abb. 20. anaerobe Sauerkrautabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

3.2.9 Abwasser-Behandlungsanlage der Zuckerindustrie

Die anaerobe Abwasserbehandlung von Abwässern der Zuckerindustrie ist in der Bundesrepublik Deutschland Stand der Technik und in Kombination mit aerober Nachbehandlung oftmals großtechnisch erfolgreich erprobt (Temper et al 1986).

Das untersuchte Abwasser besaß eine Schmutzlast von 7 kg CSB/m³. Die vorwiegend organische Belastung wurde zu 96% des CSB anaerob abgebaut. Das CSB÷N÷S-Verhältnis änderte sich von 100:1.2:0.24 im Zulauf zu 100:8:0.66 im Ablauf der Anaerobanlage.

Wegen fehlender Messungen der Biogasproduktion wurde diese aus dem CSB-Abbau (Faktor 0.42 m³/kg) berechnet. Die Probennahmen fanden in zwei Jahren jeweils am Ende der Kampagne (Zeitraum der Zuckerrübenverarbeitung) statt. Der Vergleich der GC-Analysen von Jahr 1 und Jahr 2 zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Im Zulauf wurden geringe Mengen an H₂S sowie organischer Sulfide gemessen. Die Gesamtschwefel-Fracht des Abwassers wurde im Anaerobsystem um ungefähr 90% verringert. 50 - 60% davon entwichen als H₂S mit dem Biogas. Der Rest akkumulierte möglicherweise im System. Aus Tab. 33 auf Seite 136 ist eine Akkumulation von sulfidbindenden Schwermetallen und eine Abnahme der Schwermetallbelastung im Ablauf abzulesen.

Insgesamt sind während des anaeroben Behandlungsprozesses nur geringe Sulfidmengen gebildet worden. Das Biogas war mit 0.25 Vol% S²⁻ belastet. Die Schwefelkonzentration im Ablauf war vergleichsweise gering (CSB÷S = 100:0.66). Auffallend war eine Stickstoffelimination von 60% TKN. Der Proteinstickstoff wurde weitgehend eliminiert. Der Ammoniumgehalt des Ablaufes war geringer als im Zulauf. Die Akkumulation von Stickstoff im System dürfte auf dem Wachstum von Biomasse beruhen. Darüber hinaus wurde in der Reaktorprobe ein höherer NH₄-Wert gemessen als im Ablauf, was auf die Bildung von sedimentierfähigen NH₄-Verbindungen wie z.B. Magnesium-Ammonium-Phosphat hindeuten würde, falls hier nicht ein methodischer Fehler bei der Analyse vorgelegen haben sollte.

Art der Anlage	Industrieanlage	1-stufige Anlage
Reaktortyp	Reaktor mit Biogasumwälzung und Nachklärbecken	
Reaktorvolumen R_v	3000m ³	
Zufluß	95m ³ /h	
Abwasserart	Abwasser aus der Zuckerrübenverarbeitung	
Gesamt-Trocken- substanz im Zulauf	3,92kg/m ³	
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtriert)	0,068kg/m ³	
anorg. Anteil im Filterrückstand	48,5%	
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	7kg CSB/m ³	
pH-Wert/Temp.	6,8-7,1/35-36 ⁰ C	
Aufenthaltszeit	36h	
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	5,32	
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	2,04 (berechnet)	
Anteil CH ₄	72.3%	
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	5,1	
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	0,3kg CSB/m ³	
Gesamt- eliminationsleistung	96%CSB-Abbau	

Tab. 32. Anaerobanlage einer Zuckerfabrik: Betriebsparameter:

(Im Jahr2 ermittelte Werte)

	Zulauf	Ablauf	1.Stufe Reaktor
CSB in g/m ³	7000	300	--
TC in g/m ³ (*1)	--	--	--
Gesamt-N (*2) in g N/m ³	90	37	1800(*4)
Protein-N in g N/m ³	19,5	7,8	--
org.-N in g N/m ³	62	12	--
Ammon-N in g N/m ³	28	25	73
Gesamt-S in g S/m ³	17	2	--
Protein-S in g S/m ³	0,49	0,18	--
flüchtige S-Verb. in g S/m ³	0,201	0,053	--
sulfidbindende Fe Metalle (*3) in g/m ³	16 1,9 3,9 n.n.	0,9 0,1 0,6 n.n.	60 2,0 2,0 0,5

Tab. 33. Anaerobanlage einer Zuckerfabrik: Chemische Analysen

*1 Eine Gesamtkohlenstoffbestimmung wurde nicht durchgeführt

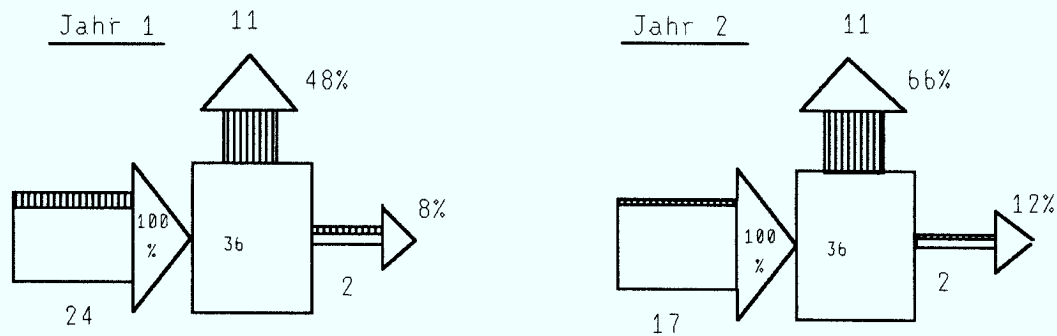
*2 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

*3 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.

*4 Probe mit Biomasse

Im Jahr1 sind außer der GC-Analyse keine weiteren Analysen durchgeführt worden.:

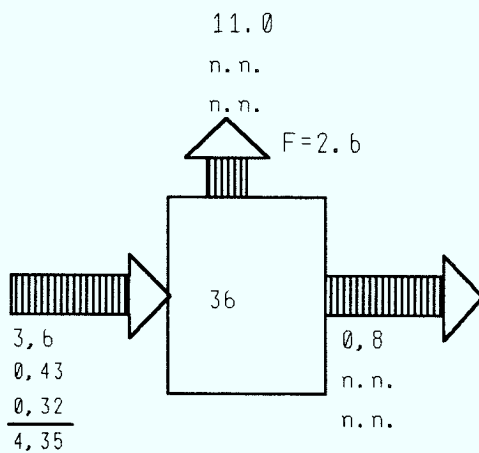
Schwefelbilanz



S_T-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug für Jahr1 24mg/l u. für Jahr2 17mg/l)

Jahr 1:



Jahr 2:

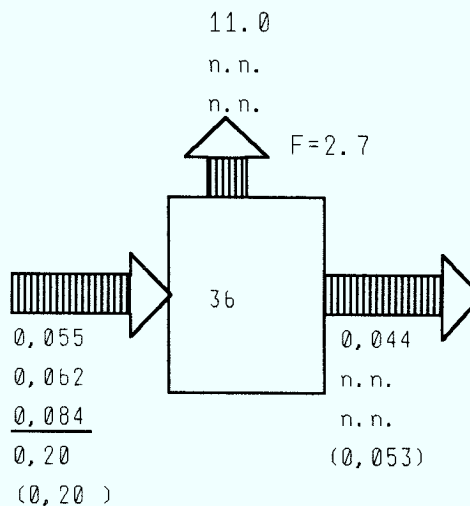


Abb. 21. Anaerobanlage der Zuckerindustrie: Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

3.2.10 Schwefelbilanzen von ein- und zweistufigen Klärschlammfaulanlagen

Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage wurde in zwei Versuchs-Anaerobanlagen stabilisiert. Beide Anlagen wurden aus einem Klärschlamm-Vorratsbehälter beschickt. Der Klärschlamm war dickflüssig, besaß einen Feststoffgehalt von 37 kg TS/m³ mit 40% organischen Anteilen und war hoch schwermetallbelastet. Sein Eisengehalt (> 2kg/m³) war durch die Zugabe von Eisenchlorid als Fällungsmittel in der kommunalen Kläranlage bedingt.

Im einstufigen Prozeß wurde das großtechnisch gebräuchliche Verfahren (ohne Biomassen-Rückhaltung, Aufenthaltszeit ca. 9 Tage) simuliert. Beim Zweistufenprozeß war jedem Rührkessel ein Absetzbecken zwecks Feststoffrückhaltung nachgeschaltet.

Die GC-Analysen wurden im Abstand von einem Jahr wiederholt. Die Gesamtschwefel-Messungen sowie die Ammoniumbestimmung erfolgte nur im ersten Jahr. Weitere Analyseparameter wurden weitestgehend nicht gemessen, weil eine Probenverdünnung problematisch war oder die Schwermetall-Konzentrationen störten (z.B. bei Aminosäureuntersuchungen). Von den Flüssigproben wurden nicht die säureflüchtigen Sulfide gemessen, da infolge der Säureeinwirkung trotz Zugabe eines Entschäumungsmittels eine Schaumbildung einsetzte, die die Ausstrippapparatur und die Gasmäuse mit Schaum zu füllen drohte.

Die Gegenüberstellung der Analysenergebnisse der flüchtigen Schwefelverbindungen aus Jahr 1 und 2 in der S↑-Untersuchung zeigte keine gravierende Änderung. Die Ergebnisse sind gut vergleichbar. Für die Berechnung der Biogasschwefelfrachten in der Schwefelbilanz wurde auf die Ergebnisse der ersten Untersuchungen der S↑-Messungen zurückgegriffen.

Der Zulauf besaß eine hohe Gesamtschwefelbelastung (300 g S/m³); 23% des Gesamt-S lagen bereits als flüchtige Sulfide vor, wovon 2,7% organisch gebunden waren.

Der Anteil flüchtiger Schwefelverbindungen erhöhte sich in der 1.Stufe. Es fand auch ein Proteinabbau statt, der durch die Erhöhung der Ammonium-Stickstoffkonzentration angezeigt wurde. Der Anteil flüchtiger Schwefelverbindungen war überwiegend im Reaktorablauf nachgewiesen worden. Die Schwefelfracht im Biogas war dagegen verhältnismäßig gering. Auffallend war der höhere Anteil organischer- gegenüber dem Anteil anorganischer Schwefelverbin-

dungen (H_2S) im Biogas. Das läßt sich durch die hohe Konzentration an Schwermetallsulfiden im Klärschlamm erklären (s. Tab. 35 auf Seite 142). Dies führte zu einer Bindung von H_2S als Sulfid. H_2S wurde so in der Flüssigkeit annähernd quantitativ zurückgehalten. Eine Konzentration an H_2S von 170 mg S/l konnte durch die gaschromatographische Analyse einer Reaktorinhaltsprobe nachgewiesen werden. Durch die GC-Analyse der Reaktorinhaltsprobe konnte auch eine relativ große Konzentration an MM (5 mg S/l) nachgewiesen werden. Diese ungewöhnliche Aufkonzentrierung von MM im Reaktor war unter allen untersuchten Anlagen einmalig. Als schwache Säuren vermögen Mercaptane mit bestimmten Metallen wie z.B. Kupfer, Quecksilber oder Blei Salze zu bilden (Ullmann 1983). Die bei dieser Anlage außergewöhnlich hohen Konzentrationen an sulfidbindenden Metallen im Reaktor waren vielleicht Voraussetzung für die Akkumulation. Die Metalle im ersten Reaktor der 2-stufigen Anlage besaßen eine hohe Bindungskapazität für Sulfide. Läge die gesamte Eisenkonzentration (2580g/m^3) als Fe^{2+} vor, könnten 1485g/m^3 als S^{2-} gebunden werden. Eine Akkumulation von Schwefelverbindungen in der 1.Stufe war aus der Schwefelbilanz ersichtlich, wenn man zu der Schwefelfracht des Reaktorablaufes die Schwefelfracht des Biogases addiert und mit der Input-Schwefelfracht vergleicht. In der 1.Stufe fand eine MM-Abnahme um 41% statt, parallel dazu nahm die DMS-Konzentration zu.

In der 2.Stufe wurde ebenfalls mit dem Biogas nur geringe Sulfidmengen freigesetzt, und im Biogas waren wie bei der 1. Stufe mehr organische als anorganische Sulfide enthalten. Die GC-Analyse einer Reaktorinhaltsprobe ergab 185 g S/m^3 als H_2S . Dagegen war die Konzentration von MM mit nur $0,5\text{ g S/m}^3$ bestimmt worden. Daß Schwefelverbindungen im Reaktor der 2.Stufe zurückgehalten wurden, läßt sich an Hand der Schwefelbilanz erkennen. Die eingebrachte Gesamtschwefelfracht wurde nicht vollständig als Biogas- und Ablaufschwefelfracht wiedergefunden.

Die Zunahme der Ammonium-Konzentration in der 2.Stufe ist ein Indiz für Proteinabbau. Sie war begleitet von einer Abnahme des Anteils flüchtiger organischer Schwefelverbindungen.

Der Ablauf der letzten Stufe war mit 200 mg/l Schwefel belastet, wovon die flüchtigen Schwefelverbindungen 69% ausmachten, hauptsächlich H_2S .

Die Schwefelbelastung im Zulauf des einstufigen Faulreaktors war mit der der zweistufigen Anlage vergleichbar, da beide aus einem Klärschlamm-Vorratsbehälter beschickt wurden. Durch die anaerobe Stabilisierung wurden

flüchtige Schwefelverbindungen gebildet, die überwiegend als H_2S im Ablauf nachzuweisen waren. Die durch den Biogasstrom ausgetriebene Schwefelmenge war gering. Eine Akkumulation von Schwefelverbindungen im Reaktor wird aus der Schwefelbilanz ersichtlich und durch eine große Fracht an sulfidbindenden Metallen im Zulauf erklärbar (→ Tab. 35 auf Seite 142). Die im Zulauf gemessenen flüchtigen organischen Schwefelverbindungen (MM und DMS) wurden in dem Einstufenprozeß fast quantitativ abgebaut.

Die Belastung des Ablaufes mit Schwefelverbindungen war geringer als bei der 2-stufigen Anlage. Auch der Ausstoß von Schwefelverbindungen mit dem Biogasstrom war geringer. Im Reaktor der 1-stufigen Anlage hatte wohl eine stärkere Akkumulation von Schwefelverbindungen stattgefunden.

Art der Anlage	Technikum-Anlage		1- u. 2-stufige Anlage
	1-stufig	2-stufig	
		1.Stufe	2.Stufe
Reaktortyp	Rührkessel ohne Bio-massenrückhaltung	Rührkessel mit Bio-massenrückhaltung	Rührkessel mit Bio-massenrückhaltung
Reaktorvolumen R_v	2m ³	0,5m ³	1m ³
Zufluß	$8,4 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{h}$	$9,9 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{h}$	$5,7 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{h}$
Abwasserart	Klärschlamm		
Gesamt-Trocken-substanz im Zulauf	nicht ermittelt		
Feststoffanteil im Zulauf (TS-filtrierte)	37kg/m ³		
anorg. Anteil im Filterrückstand	61,4%		
Schmutzstoffkonz. im Zulauf	nicht ermittelt (*1)		
pH-Wert/Temp.	7,2/35°C	7,0/55°C	7,4/35°C
Aufenthaltszeit	9d 22h	2d 2h	7d 7h
Raumbelastung in kg CSB/(m ³ × d)	Berechnung nicht möglich (*1)		
Biogasproduktion/ R_v in m ³ /(m ³ × d)	0,83	2	0,63
Anteil CH ₄	65%	60.3%	70%
Raumabbauleistung kg CSB/(m ³ × d)	Berechnung nicht möglich (*1)		
Schmutzstoffkonz. im Ablauf	nicht ermittelt (*1)		
Gesamt-eliminationsleistung	Berechnung nicht möglich (*1)		

Tab. 34. Anaerobanlagen zur Klärschlammfaulung: Betriebsparameter

*1 keine CSB-Werte ermittelt, da die Klärschlammproben zähflüssig und inhomogen waren. Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit wird bei Klärschlammfaulung in der Regel die Biogasproduktion in Abhängigkeit von der TS-Fracht (TS-filtrierte) gemessen.:

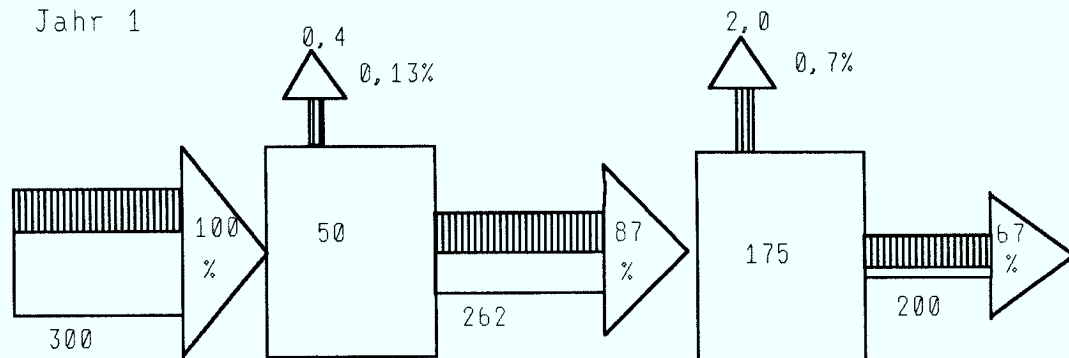
	Zulauf	Ablauf		1-stufige Anlage Reaktor	2-stufige Anlage	
		1-stuf.	2-stuf.		1.Stufe Reaktor	2.Stufe Reaktor
CSB in g/m³	*1					
TC in g/m³	*1					
Gesamt-N in g N/m³	*1					
Ammon-N in g N/m³	81	430	550	430	400	530
Gesamt-S in g S/m³	300	143	200	143	390	350
flüchtige S- Verb. in g S/m³	69	72	139	72	160	184
sulfidbindende Fe	2750	2170	2000	2170	2600	2680
Metalle (*2) Zn	155	113	100	113	133	130
in g/m³ Cu	15	11	10	11	12	12
Mn	20	16	20	16	19	21
Ni	4	5	4	5	4	4
Pb	149	75	75	75	116	78
Ba	54	44	53	44	53	43

Tab. 35. Anaerobanlagen zur Klärschlammfaulung: Chemische Analysen

*1 nicht ermittelt

*2 Es sind nur die Metalle aufgeführt, deren Konzentrationen nicht kleiner der Nachweisgrenze waren.:

Schwefelbilanz



S_f-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 300mg/l)

Jahr 1	Jahr 2
0.032	0.085
0.3	0.88
<u>0.06</u>	<u>0.21</u>
0.392	1.18

Jahr 1	Jahr 2
0.017	0.037
0.069	n.n.
<u>2.02</u>	<u>n.n.</u>
2.11	0.037

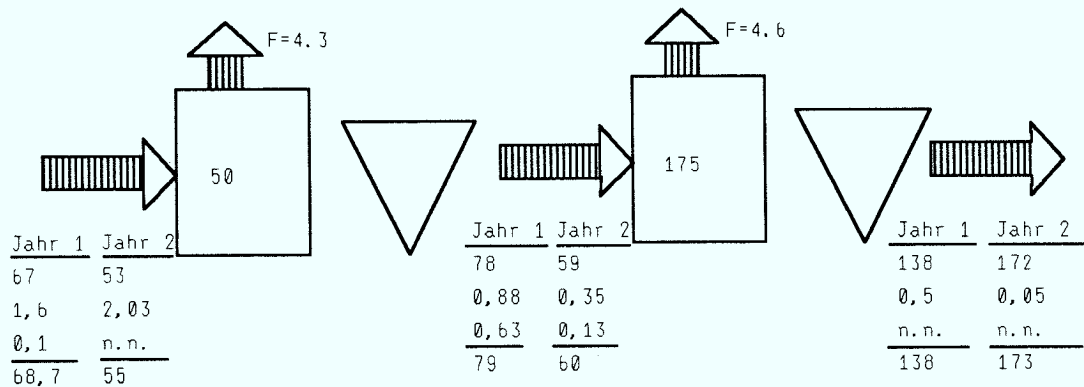
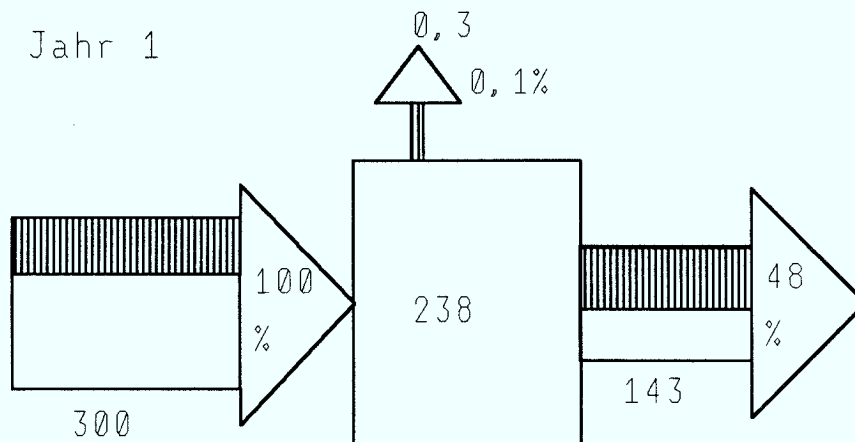


Abb. 22. 2-stufige anaerobe Klärschlamm-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz:

Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

Schwefelbilanz



S_T-Analyse

(Die Input-Gesamtschwefelkonzentration betrug 300mg/l)

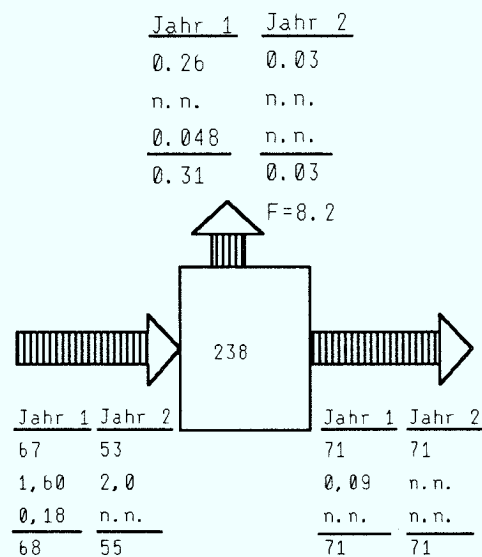


Abb. 23. 1-stufige anaerobe Klärschlamm-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz:
Stoffströme flüchtiger Schwefelverbindungen durch Schraffur hervorgehoben

3.3 Ergebnisse der Langzeituntersuchungen an Modellbelebungsanlagen

In den Modellbelebungsanlagen sollten langfristige Untersuchungen mikrobiologischer Vorgänge bei intermittierender und kontinuierlicher Abwasserdosierung durchgeführt werden. Hintergrund dieser Untersuchungen waren das Problem der Blähschlambildung als Folge einseitiger Abwasserzusammensetzung, ungünstiger $C:N:P$ -Verhältnisse bzw. der Anwesenheit von Sulfiden. Alle 3 Faktoren können bei der aeroben Nachbehandlung von Anaerobabwässern eine Rolle spielen.

Weiterhin bildete der in den Anlagen gezüchtete und adaptierte Schlamm das Reservoir für Untersuchungen in Respirometern über die Wirkung verschiedener Sulfide auf die Schlammaktivität. Deshalb war es erforderlich, langzeitstabile Belebtschlammbiozönosen mit reproduzierbaren Abbau- und Absetzverhalten zu züchten. Dieser Anspruch konnte trotz intensiver Untersuchungen nicht vollständig erfüllt werden, weil unerwartet viel Zeit für die Testung geeigneter Modellabwässer verging, bis ich ein Modell-System mit stabilem Absetzverhalten erhalten hatte. Die ganze Breite dieser Versuche darzustellen, die zum Teil in den von mir betreuten Examensarbeiten von Zanders (1984), Jaixen (1986), Kuttruff (1986) und Tappe (1987) beschrieben sind, würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Ich begnüge mich daher mit einer Zusammenfassung der entscheidenden Versuchsergebnisse.

3.3.1 Versuche mit anaerob vorbehandeltem Brüden-Kondensat

Zu Beginn meiner Arbeit wurden anaerob vorbehandelte Abwässer aus der Papierindustrie (sog. Brüdenkondensat) in Modellbelebungsanlagen aerob nachbehandelt. Das anaerob vorbehandelte Abwasser floß kontinuierlich aus einer 20-l-Modellbiogasanlage in einen Vorratsbehälter, woraus mit einer Schlauchpumpe die MBA mit Abwasser versorgt wurden. Der CSB-Gehalt im Faulwasser (Zulauf der MBA) betrug zwischen 5000 - 10000 mg CSB/l mit einem durchschnittlichen $C:N:P$ -Verhältnis von 100:5:1 und vorwiegend gelösten Sulfiden. Eine Analyse einer Stichprobe ergab 100 mg H_2S/l . Stickstoff und Phosphor wurde neben Spurensalzen dem Abwasser vor der anaeroben Behandlung zugesetzt, da das Kondensat außer Schwefel wenig Nährsalze enthielt. Der CSB-Gehalt im Ablauf der Biogasanlage änderte sich in Abhängigkeit von der

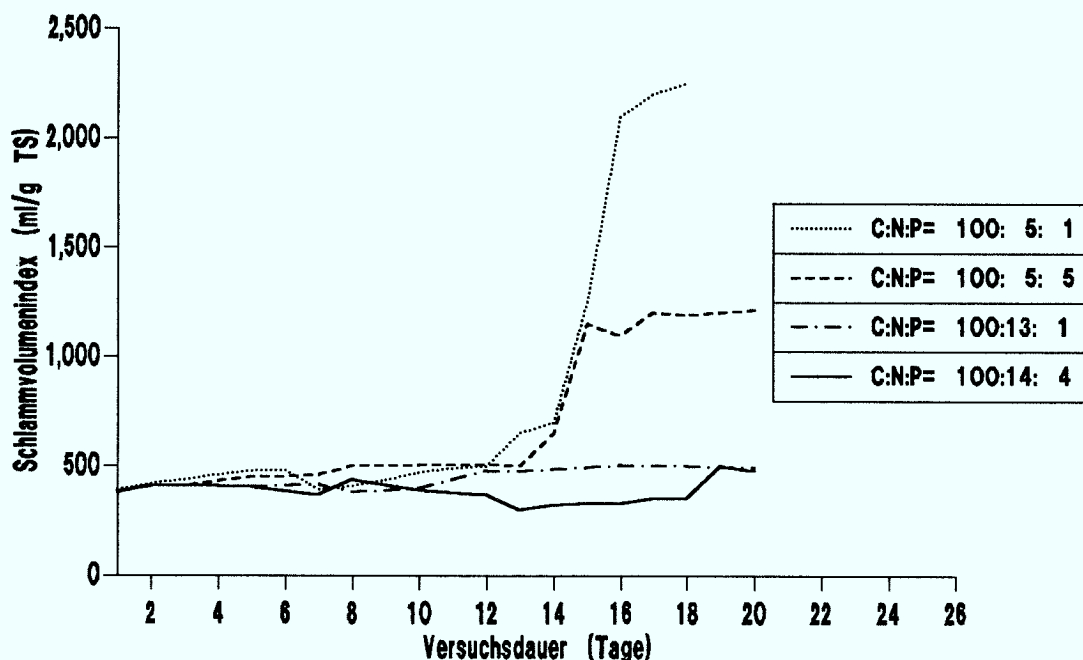


Abb. 24. Einfluß von Nährsalz-Zugaben (N und P) auf den SVI_{30} bei der aeroben Nachbehandlung von Brüdenkondensat-Faulwasser in Modellbelebungsanlagen:

Eliminationsleistung des Biogasfermenters und von der CSB-Konzentration bzw. der Abwasserzusammensetzung des Brüdenkondensates, das chargenweise von einer Zellstofffabrik angeliefert wurde.

Im Brüdenkondensat ist Essigsäure neben Furfurol und Methanol ein Hauptbestandteil der organischen Belastung. Im Hochleistungsbiogasfermenter wurde die Essigsäure nicht vollständig zu CH_4 und CO_2 umgesetzt und stellte somit eine Hauptkomponente im Anaerobablauf dar. Das den Modellkläranlagen zufließende anaerob vorbehandelte Brüdenkondensat enthielt zu ca. 70 % des CSB-Gehaltes Essigsäure.

In 8l-Modellkläranlagen wurden mehrwöchige Versuche bei gleichbleibenden Schlammbelastungen (TS-Gehalt 2-3 g/l) durchgeführt, wobei durch kontinuierliche Dosierung von definierten Verdünnungswassermengen die Aufenthaltszeit des Abwassers auf 24 h im Belebungsbecken eingestellt wurde. Die Verweilzeit im NKB betrug 2 Std.

In kontinuierlich abwasserbeschickten Anlagen betrug die Eliminationsleistung bei einer Schlammbelastung B_R^{CSB} von 0,27 bzw. 0,4 kg CSB/(kg×d) ca. 90 % im Abbau

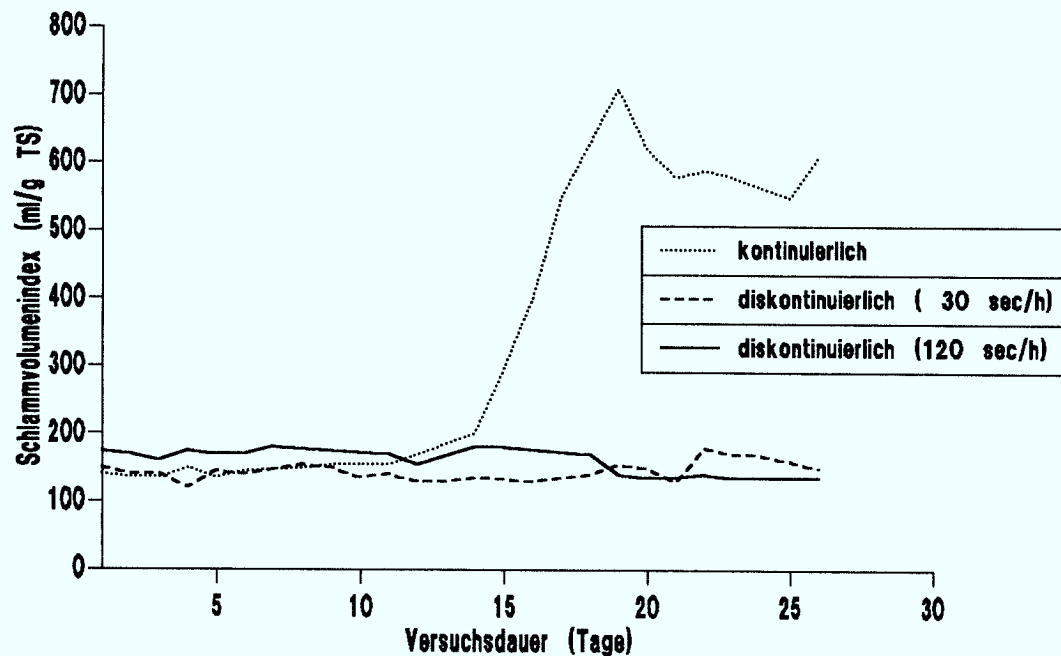


Abb. 25. Schlammvolumenindex ($SVI_{30'}$) in kont. und diskont. Modellkläranlagen bei der Behandlung von Brüdenkondensat-Faulwasser:

des gelösten CSB. Jedoch stieg der SVI nach einer mehrtägigen Lagphase sprunghaft auf $SVI_{30'}$ -Werte > 500 ml/g an (Abb. 24).

Ursache war das übermäßige Vorhandensein fadenförmiger Bakterien, die das Absetzverhalten negativ beeinflussten. Auch nach Zugabe von Spurensalzen (1 ml PAZ/I Abwasser, H.D. Payer und U. Trültzsch 1972) oder von Stickstoff oder Phosphat ($C:N:P = 100:5:5$; $100:13:1$; $100:14:4$) zum Abwasser wurden nach mehrwöchiger Adaptationszeit $SVI_{30'}$ -Werte > 400 ml/g gemessen. In Abb. 24 auf Seite 146 sind diese Versuche graphisch zusammengefaßt. Deutlich war bei Versuchen ohne Nährsalzzusätze zum Anaerobabwasser ein Einfluß zu geringer Nährsalzmengen auf das Absetzverhalten zu beobachten, der $SVI_{30'}$ stieg nach 2 Wochen sprunghaft an.

Erst durch die intermittierende Abwasserdosierung konnten Belebtschlammpopulationen gezüchtet werden, die gute Absetzeigenschaften bei hohen CSB-Eliminationsleistungen besaßen. Bei diesen Versuchen wurde den Belebungsanlagen einmal pro Stunde kurzfristig Abwasser zugegeben. Im Vergleich zu einer kontinuierlich-abwasserbeschickten Anlage wurden bei gleicher Schlammbelastung von $0.4 \text{ kg CSB}/(\text{kg} \times \text{d})$ stabile Absetzeigenschaften des be-

lebten Schlammes gemessen. Der $SVI_{30'}$ blieb während der dreiwöchigen Versuchsdauer konstant bei Werten um 150 ml/g (→Abb. 25) (Zanders 1984).

3.3.2 Versuche mit Modellabwässern

Da die Abwasserzusammensetzung von "Realabwässern" wie dem anaerob vorbehandelten Brüdenkondensat z.T. großen Änderungen unterlag und eine Lagerung größerer Mengen nicht sinnvoll war (mikrobieller Abbau im Vorratsbehälter; Adsorption/Sedimentation kolloidaler Substanzen) wurden in weiteren Experimenten Modellabwässer als Substrate für die Modellkläranlagen eingesetzt. Zunächst wurde als Modellabwasser eine Komposition von Essigsäure und Nährsalzen ausgewählt (Fingerhut 1984).

Essigsäure ist für die meisten Bakterien eine leicht verwertbare C-Verbindung; Essigsäure ist ein mikrobielles Zwischenprodukt beim anaeroben Abbauprozess, das in Abläufen von Anaerobanlagen in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden kann. Außerdem besteht der Verdacht, daß im Abwasser enthaltene Fettsäuren wie Essigsäure das Wachstum von fadenförmigen Bakterien in Belebungsanlagen beeinflusst und die Blähschlambildung fördert (→Einleitung).

Einführende Versuche mit einem Abwasser aus Essigsäure und Nährsalzen (CSB-Schlammbelastung 0,5 kg/(kg×d); C÷N÷P-Verhältnis 100:11:2,1) in Modellanlagen erbrachten Abbauleistungen von über 90 % CSB-Abbau. Jedoch verschlechterte sich das Absetzverhalten, und erst nach mehrwöchiger Einfahrphase stellte sich ein gleichbleibendes Absetzverhalten ein. Auch die schubweise Abwasserdosierung (Taktzeit 1 Std., 1/2 Std.) führte nicht zu den erwünschten $SVI_{30'}$ -Werten < 150 ml/g (Kuttruff, 1986).

Durch pH-statische Betriebsweise einer intermittierend gefütterten Anlage wurde pH 6,4±0.1 eingehalten und die pH-Schwankungen, die während eines Dosierungszyklus auftraten, ausgeglichen. Während dieser Versuchsphase wurden $SVI_{30'}$ -Werte zwischen 150 - 250 ml/g gemessen (Jaixen, 1986).

Darauffolgende Experimente mit einem Äthanol/Saccharose-Gemisch (CSB-Verhältnis von 1:1) wurden hauptsächlich für Abbau-Untersuchungen eines 2 Komponenten-Substrates mit einem leicht verwertbaren Substrat und einem zu hydrolysierenden Substrat gemacht. Bei einer Schlammbelastung von 0,5 kg CSB/(kg×d) (C÷N÷P = 100:7:1,3) mit Eliminationsleistungen von über 90 % CSB-Elimination wurden während einer Steady State Phase $SVI_{30'}$ -Werte von 640 ml/g in einer kontinuierlich gefütterten Anlage und 400 ml/g in einer "Intermittent Feeding" Anlage gemessen. In dieser Versuchsphase wurden übrigens zahl-

reiche Experimente mit dem Sapromaten durchgeführt, die zu den wichtigsten Modifikationen des Respirometers führten, (Tappe 1986, → „Modifikation des Sapromaten für BSV-Messungen - Konstruktion des Oximaten“ auf Seite 176).

Schließlich wurde ein Äthanol/Essigsäure-Gemisch ausgetestet, mit dem nach Variation der Nährsalzzusammensetzung ($CSB \div N \div P = 100:5:0,9$ bzw. $100:10:0,9$) der Hauptteil der hier beschriebenen Untersuchungen durchgeführt wurde. Der Zusatz von $NaHCO_3$ wirkte sich positiv auf eine stabile Betriebsweise aus (Zanders, pers. Mitteilung, 1986).

Meßphase I				
Anlagenbezeichnung		D24	K24	K8N
Substratdosierung		diskont.	kont.	kont.
Belastung TSB (mg/(l×h))	C	31	31	31
	N	6.5	6.5	13.0
Meßphase II				
Anlagenbezeichnung		D24	K24	K8N
Substratdosierung		diskont.	--	kont.
Belastung TSB (mg/(l×h))	C	31	--	31
	N	6.5	--	13.0
Meßphase III				
Anlagenbezeichnung		D24	D24N	K8N
Substratdosierung		diskont.	diskont.	kont.
Belastung TSB (mg/(l×h))	C	31	31	31
	N	6.5	13.0	13.0

Tab. 36. Raumbelastungen und Betriebsweisen von Modellbelebungsanlagen während der Meßphasen der O_2 -Verbrauchsmessungen:

Bei CSB-Raumbelastungen von $0,75 \text{ kg}/(\text{m}^3 \times \text{d})$ wurden 3 Modellanlagen über mehrere Monate betrieben. Unterschiede bestanden in der Art der Abwasserdosierung (kontinuierlich, diskontinuierlich) und in der Belastung mit Ammonium, die Versuchsbedingungen sind in Tab. 36 zusammengefaßt. In der 1. Meßphase wurden 3 Modellanlagen betrieben.

Die Anlage K24 wurde nach der 1. Meßphase auf diskontinuierliche Abwasserdosierung mit verdoppelter Stickstoffbelastung umgestellt (K24→D24N), während Phase II konnte sich der Belebtschlamm dieser Anlage an die neuen

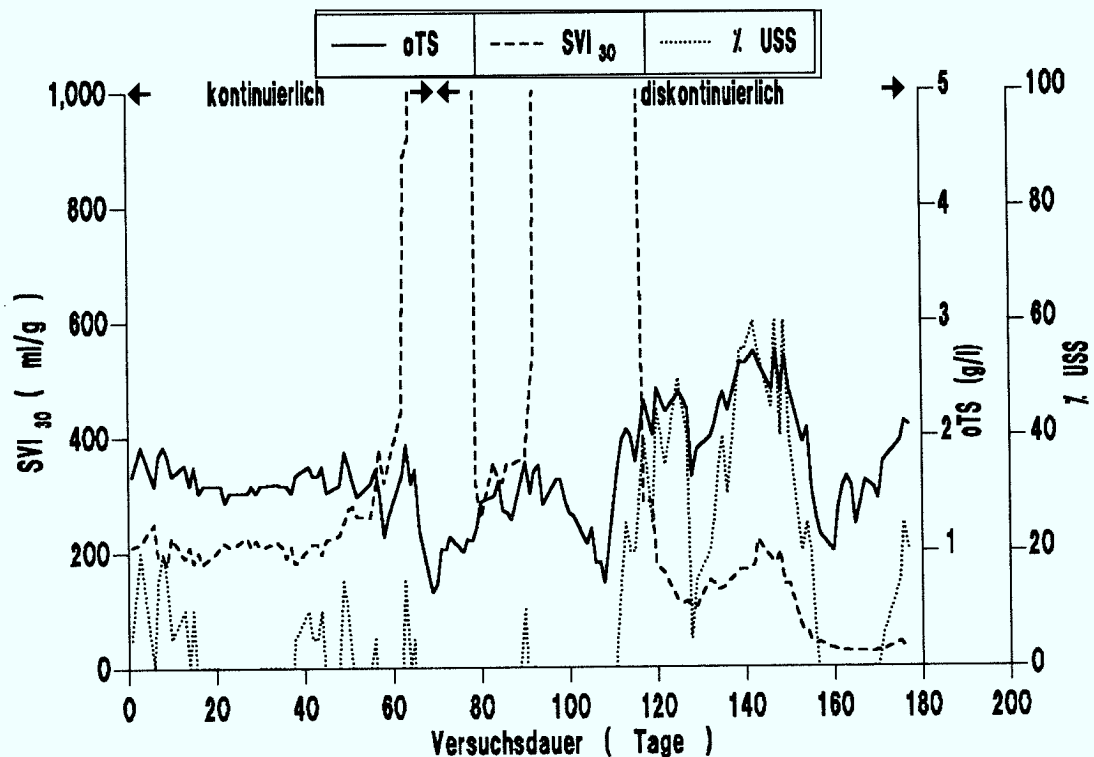


Abb. 26. Langzeituntersuchungen einer Modellbelebungsanlage (K24→D24N)
Einfluß des Wechsels von kontinuierlicher auf diskontinuierlicher
Abwasserbeschickung
 (Ethanol/ Essigsäure/ NH_4^+ , $\text{C:N} = 100:14, 100:28$, $B_R^{\text{CSB}} = 0.75 \text{ kg}$
 $\text{CSB}/(\text{m}^3 \times \text{d})$:

Betriebsbedingungen adaptieren. Die Auswirkungen dieser Umstellung auf das Absetzverhalten und die Biomassekonzentration sind in Abb. 26 auf Seite 150 dargestellt. In der 1. Meßphase war der SVI_{30} konstant bei ca. 200 ml/g, der TS-Gehalt wurde auf 2 g/l eingestellt. Nach der Umstellung auf diskontinuierliche Abwasserzufuhr verschlechterte sich zunächst das Absetzverhalten. Erst nach einer Adaptationsphase von 2 Monaten sank der SVI_{30} auf Werte $< 200 \text{ ml/g}$. Parallel nahm die Biomassekonzentration zu und erforderte die Entnahme von Überschußschlamm, da der TS-Sollwert von 3 g/l (bei 15% Glührückstand entsprechend $\text{oTS} = 2.55 \text{ g/l}$) überschritten wurde. Diese Schlammmentnahme erfolgte an jedem Meßtag nach Ermittlung der Trockensubstanzgehalte. An Wochenenden wurde in der Regel kein Schlamm abgezogen, so daß am darauffolgenden Meßtag überproportional viel Schlamm entnommen werden mußte, wenn die

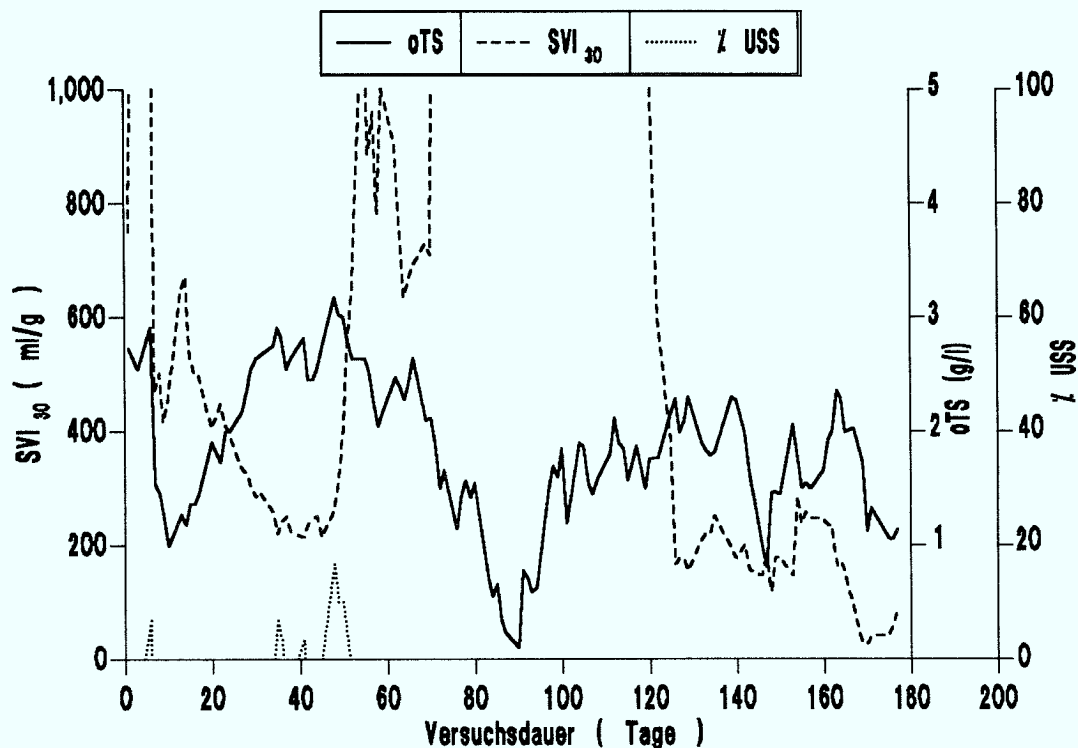


Abb. 27. Langzeituntersuchungen einer kontinuierlich-abwasserbeschickten Modellbelebungsanlage (K8N)
 (Ethanol/ Essigsäure/ NH_4^+ , $\text{C:N} = 100:28$, $B_R^{\text{CSB}} = 0.74 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \times \text{d})$;

Biomassekonzentration stark angewachsen war. Diese Tatsache erklärt die Streuung einiger Meßwerte. In Abb. 26 ist die Überschußschlamm-Entnahmemenge in Prozent zum TS-Sollwert dargestellt (punktierte Linie). Ein Schlammzuwachs von maximal 60 % über dem TS-Sollwert war jedoch nur zeitweilig meßbar. Bis zum Ende des Versuches wurde ein SVI_{30} von $< 50 \text{ ml/g}$ erreicht, jedoch wurden keine gleichbleibenden Biomassekonzentrationen gemessen.

In der Modellbelebungsanlage mit kontinuierlicher Abwasserbeschickung K8N wurde zeitweise ein Absetzverhalten mit SVI_{30} -Werten $> 1000 \text{ ml/g}$ festgestellt. Die Biomassekonzentration sank parallel dazu unter $1,5 \text{ g oTS/l}$ ($\rightarrow$ Abb. 27) Als Gegenmaßnahme wurde die Verdünnungswasserdosierung gestoppt, um die Auswaschung von Biomasse zu vermeiden (Tag 110-130). Diese Maßnahme erwies sich ebenfalls ab Tag 150 als notwendig, da der oTS-Gehalt auf ca. 1 g oTS/l zu sinken drohte.

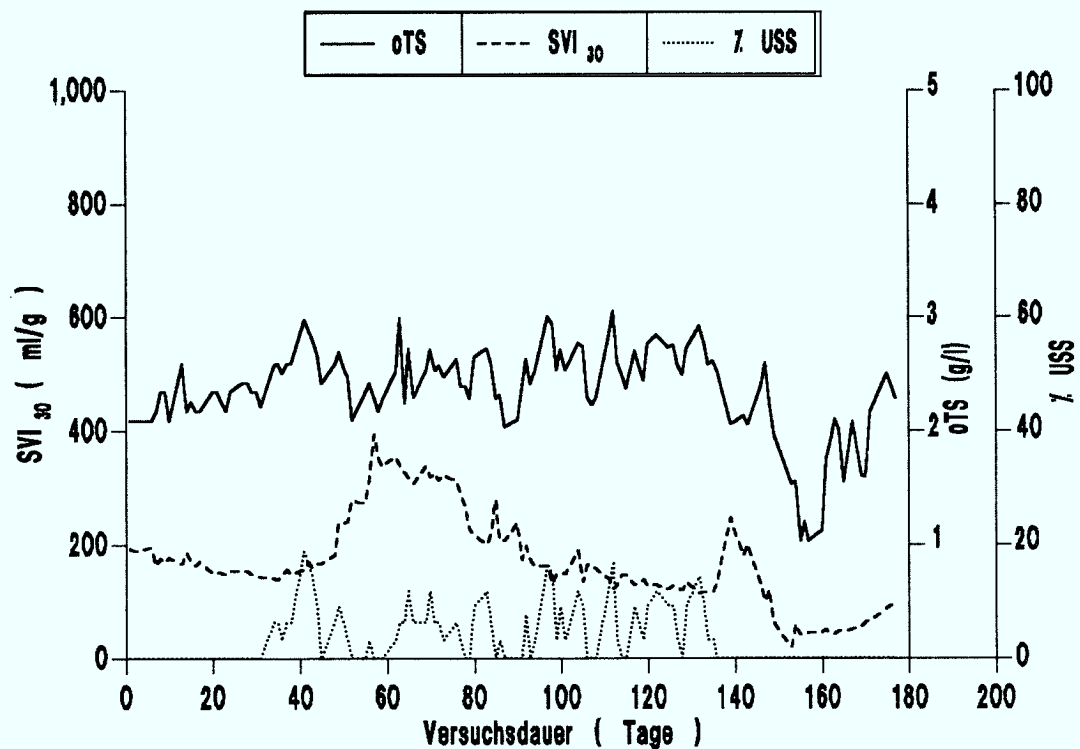


Abb. 28. Langzeituntersuchungen einer diskontinuierlich-abwasserbeschickten Modellbelebungsanlage (D24)
 (Ethanol/ Essigsäure/ NH_4^+ , $\text{C:N} = 100:14$, $B_R^{\text{CSB}} = 0.75 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \times \text{d})$:

Im Gegensatz dazu wurden in der diskontinuierlich-abwasserbelasteten Anlage (D24) während der gesamten Zeit relativ stabile Betriebsergebnisse erzielt (→Abb. 28 auf Seite 152). Jedoch sank ab dem Versuchstag 135 die Biomassekonzentration unter den Sollwert, so daß kein Überschußschlamm abgezogen wurde.

3.4 Messungen zur Autoxidation von Sulfiden mit der Warburgapparatur

Sulfide können mikrobiell oder chemisch-physikalisch oxidiert werden (→Einleitung, „Oxidation von Sulfiden“ auf Seite 9). Zur Untersuchung der Einflüsse von Sulfiden auf die O_2 -Verbrauchsaktivität von Belebtschlämmen war eine Überprüfung der Testsulfide auf eine abiotische Oxidation notwendig. Die Autoxidation ausgesuchter Sulfide wurde im Warburggerät unter gleichen Testbedingungen wie die Hemmversuche an Belebtschlämmen durchgeführt. Die Belebtschlammorganismen wurden vor Versuchsbeginn hitzeinaktiviert und die Autoxidation als Sauerstoffverbrauch gemessen. Getestet wurden K_2S , Na_2S , $Fe(II)S$, SnS , ZnS , MM , DMS und $DMDS$.

In Vorversuchen war eine Methode zur Inaktivierung ausgewählt worden, die eine einstündige Pasteurisierung bei $80^\circ C$ des 4-fach konzentrierten Belebtschlammes vorsah. Vergleichende Messungen der Autoxidation von Sulfiden mit autoklaviertem Belebtschlamm (15 Min $120^\circ C$) ergaben höhere, aber nicht reproduzierbare O_2 -Verbrauchsraten für Na_2S und K_2S als mit pasteurisiertem Schlamm. Als Grund wurde ein Zerfall von Organometallkomplexen angenommen, die nach dem Autoklaviervorgang als Katalysatoren für die Autoxidation der leicht löslichen Sulfide wie Na_2S und K_2S dienen könnten. Deshalb wurde die Inaktivierungsmethode durch Autoklavieren verworfen, weil die „Maskierung“ von Katalysatoren in der Belebtschlammflocke erhalten bleiben sollte. Pasteurisierten Belebtschlämmen aus den Modellbelebungsanlagen wurden Modellabwässer (→Tab. 5 auf Seite 66) mit 13 mg/l Schwefel anorganischer und organischer Sulfide belastet und die Sauerstoffzehrung über 150 min. gemessen.

Die meisten der untersuchten Sulfide waren unter den Versuchsbedingungen nicht oder wenig autoxidabel. Lediglich Na_2S und K_2S zehrten merklich Sauerstoff (→Abb. 29 auf Seite 154). Dennoch wurde sicherheitshalber bei allen in Abschnitt „Hemmversuche durch einmalige Sulfidzugabe im Warburg-Gerät“ auf Seite 167 und Abschnitt „BSV-Messungen nach Adaptation (17h) an Sulfid/Substratgemische mit unterschiedlichen Sulfidkonzentrationen“ auf Seite 172 beschriebenen Warburgtests ein Parallelansatz zur Ermittlung der Autoxidationssauerstoffverbrauches mitgemessen. Diese Werte wurden von den Substratzehrungswerten subtrahiert, um so den mikrobiellen O_2 -Verbrauch zu definieren.

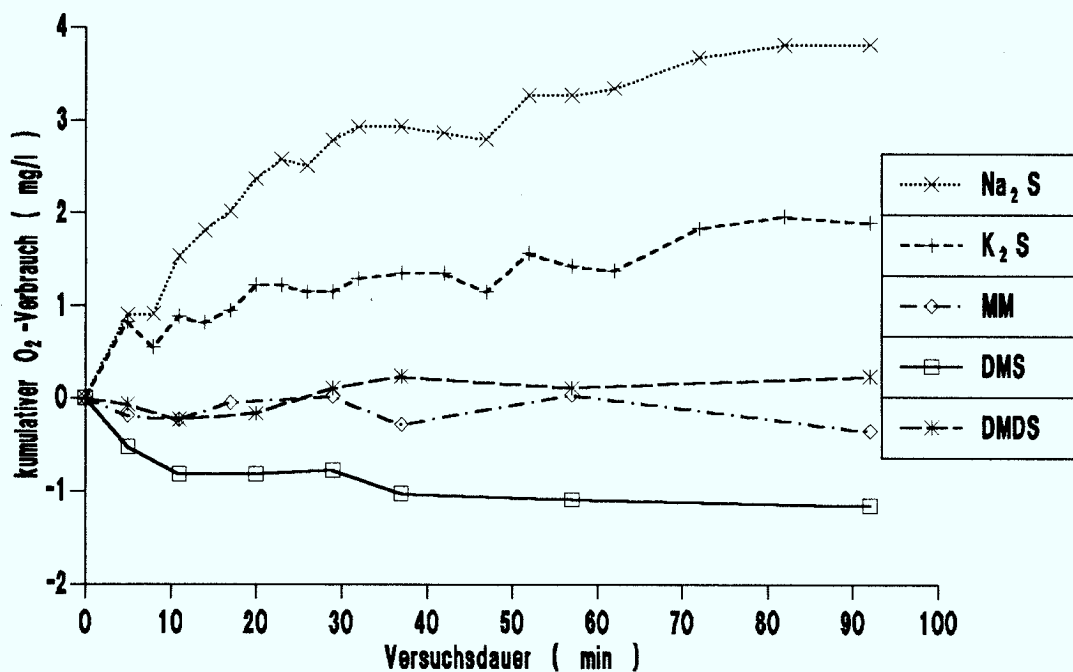


Abb. 29. Autoxidation von Sulfiden im Warburggerät (Belastung 13 mg S/l)
(Erklärungen siehe Text):

Auf jeden Fall kann aufgrund dieser Messungen festgestellt werden, daß Autoxidationsprozesse bei der Eliminierung von Sulfiden in Belebungsanlagen nur dann einen größeren Beitrag leisten, wenn die Sulfide nicht als Schwermetallsulfide vorliegen. Organische Schwefelverbindungen werden anscheinend nicht autoxydiert. Jedoch muß eingeschränkt werden, daß die Warburgmethodik für Untersuchungen leicht-oxidabler Substrate nicht voll geeignet war, da bereits vor Versuchsbeginn (t_0) Oxidationsprozesse während der Angleichphase in der Seitenbirne stattfinden könnten. Daraus resultierende Mindebefunde der Versuchsmessungen beeinflussten bei unseren Messungen jedoch höchstens die Versuche mit Na₂S und K₂S und würden auch für andere gelöste Sulfide unter ähnlichen Bedingungen gelten.

3.5 Sauerstoffverbrauchsmessungen von Belebtschlämmen

Zur Untersuchung der Wirkung von Sulfiden auf Belebtschlammorganismen wurde der Sauerstoffverbrauch von Belebtschlämmen infolge Substratoxidation in Abhängigkeit von dem Einfluß verschiedener Sulfide untersucht. Für diese Untersuchungen wurden Belebtschlammpopulationen in Modellkläranlagen gezüchtet, die kontinuierlich oder diskontinuierlich mit einem Modellabwasser gefüttert wurden. Diese Modellanlagen wurden als Schwachlastanlagen betrieben. Dadurch entwickelten sich in den Anlagen Belebtschlammpopulationen, denen auch nitrifizierende Bakterien angehörten.

Für die BSV-Messungen mit dem Oximaten und der Warburgapparatur standen somit Belebtschlämme bereit, die an definierte Kulturbedingungen adaptiert waren und während der mehrwöchigen Meßphasen Experimente mit annähernd gleichbleibenden biologischen Biozönosen gestatteten. In den BSV-Tests wurden die Substrate benutzt, an die die Biozönosen in den Modellanlagen adaptiert waren.

Die Substratdosis entsprach etwa der Belastung, die pro Stunde der adäquaten Belebtschlamm-Menge in den Modellanlagen zugeführt wurde. Demzufolge wurden zum Beispiel Belebtschlämme aus intermittierend gefütterten Anlagen im BSV-Test mit einer adäquaten Menge Substrat belastet wie in den Modellanlagen, so daß die O_2 -Verbrauchskinetiken in beiden Systemen vergleichbar sein mußten. Hinsichtlich der Hemmstoffkonzentrationen und -belastungen sollten, abgeleitet aus den Untersuchungen der Biogasanlagen (→Tab. 13 auf Seite 90), realistische Bedingungen eingestellt werden. Diese experimentelle Bedingung wurde in den Adaptationsversuchen und Messungen im Sapromaten eingehalten ($C \div S$ -Verhältnis $> 66:1$). Bei den Hemmversuchen im Warburgtest wurde ein $C \div S$ -Verhältnis 2:1 eingestellt, da unter anderem auch die Fähigkeit der Kooxidation der Sulfide zusammen mit der C + N-Oxidation untersucht werden sollte.

Die O_2 -Verbrauchsmessungen wurden zu verschiedenen Zeiten durchgeführt, die in 3 Meßphasen eingeteilt werden können, weil infolge erweiterter Erkenntnisse die Kulturbedingungen der MBA zwischen den Meßphasen variiert wurden. In der Meßphase I wurden die Hemmtests im Warburggerät mit einmaliger Sulfidzugabe durchgeführt. Die Substratbelastungen der MBA sind in Tab. 36 auf Seite 149 zusammengefaßt. Weitere anlagenspezifische Ergebnisse sind in Tab. 3 auf Seite 52 dargestellt. Im Anschluß an diese Meßphase wurde eine Anlage modifiziert, so daß für die Adaptationsversuche in Meßphase II nur 2 Belebtschlämme getestet

wurden. Nach einer einmonatigen Adaptationszeit der modifizierten Anlage wurden in der Meßphase III die Hemmversuche im Oximaten sowie vergleichende Messungen der O₂-Verbrauchsrate intermittierend gefütterter Belebtschlamm in den Modellanlagen durchgeführt.

3.5.1 Oxidationskinetische Untersuchungen an Modellbelebungsanlagen

Bevor die Sulfidwirkungen auf den BSV von Belebtschlammorganismen untersucht wurden, mußte die "Normalaktivität" erfaßt werden, die in diesem Abschnitt beschrieben wird. In zwei diskontinuierlich-abwasserbelasteten Modellbelebungsanlagen wurden grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung der Oxidationskinetik von "Intermittent Feeding" Belebtschlamm durchgeführt. Der O₂/CO₂-Gaswechsel wurde anhand folgender Parameter untersucht:

- [O₂^{liq}] O₂-Konzentration in der Flüssigphase
- [O₂^{gas}] O₂-Konzentration in der Abluft
- [TIC] (Total inorganic Carbon) anorganischer Kohlenstoff in der Flüssigphase
- [CO₂^{gas}] CO₂-Konzentration in der Abluft

Diese Gaswechselmessungen wurden durch chemische und elektrometrische Analysen in der Flüssigphase des Belebungsbeckens ergänzt (NH₄⁺-, NO₃⁻-, NO₂⁻-, DOC-Konz., pH, Leitfähigkeit).

Die untersuchten Modellsysteme unterschieden sich in der Substratzusammensetzung (die D24N-Anlage wurde mit doppelter NH₄-Fracht belastet) und in der Belüftungsrate, die bei der höher belasteten Anlage stärker war. Eine konstante Belüftungsrate gewährleistete eine O₂^{liq}-Mindestkonzentration von 0,1 - 0,5 mg/l, so daß im Belebungsbecken jederzeit gelöster Sauerstoff verfügbar war. Abb. 30 auf Seite 157 zeigt die typischen Kurvenverläufe des Gelöstsauerstoffes und des [O₂] im Abgas neben den Meßkurven für pH und [CO₂^{gas}] während eines einstündigen Dosierungszyklus bei kontinuierlicher Belüftung. Charakteristisch für diese Belebtschlämme war die erhöhte Sauerstoffzehrung kurz nach dem Zeitpunkt der Substratzugabe. In dieser Phase sank die O₂^{liq}-Konzentration innerhalb weniger Minuten auf unter 1 mg/l. Parallel dazu nahm die O₂-Konzentration im Abgas von 19 Vol % auf 15 bzw. 16 Vol % ab. Obwohl von den Meßwerten die Totzeit subtrahiert wurde (→ „Abgasanalytik“ auf Seite 52), bewirkte die Trägheit des Gasmeßsystems und die Verweilzeit der Luft im Belebungsbecken eine zeitliche Verzögerung bis zum Erreichen des Minimums im Vergleich zur O₂^{liq}-Kurve.

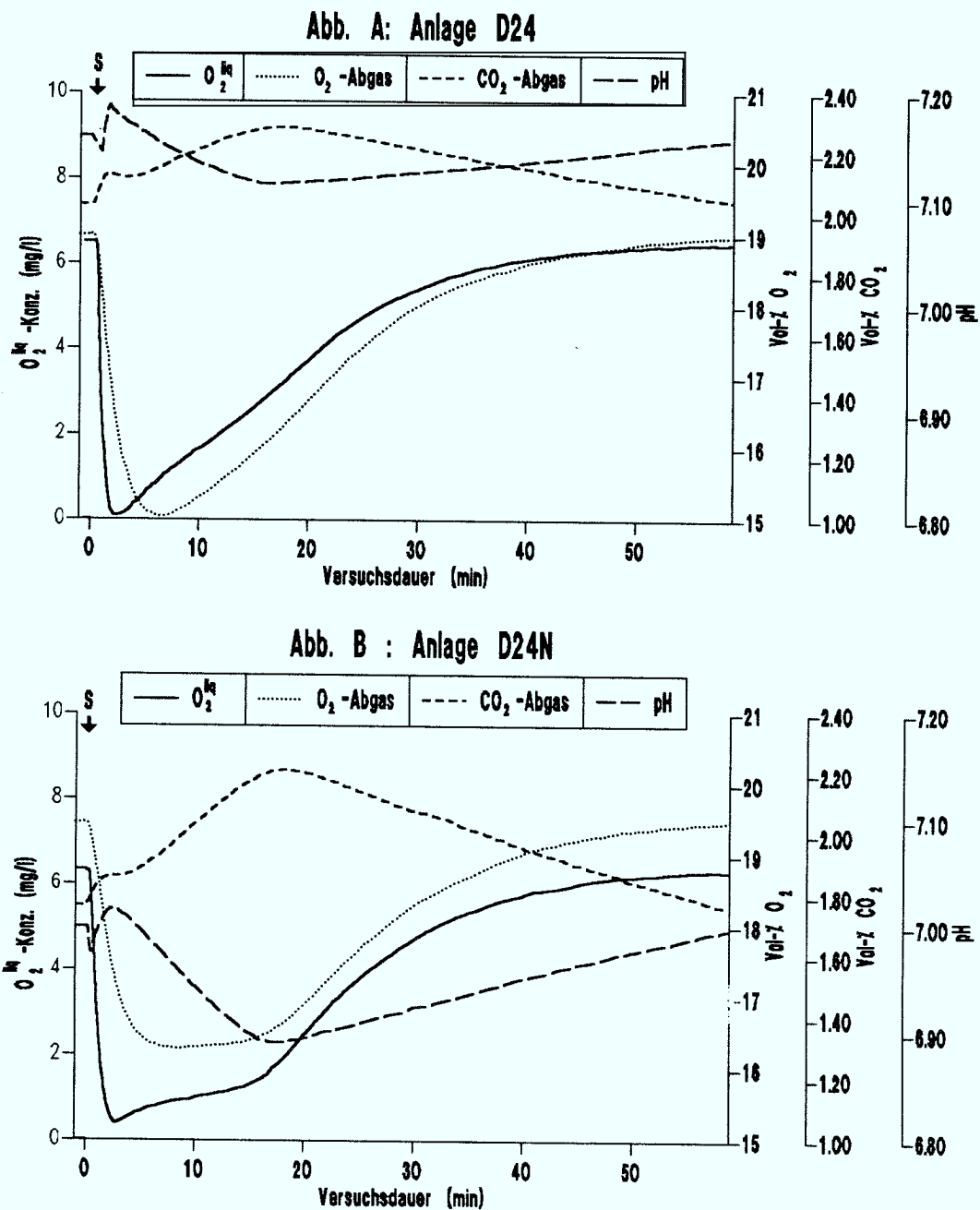


Abb. 30. Änderungen des pH sowie der $O_2^{liq.}$, O_2^{gas} - und CO_2^{gas} -Konzentrationen in zwei diskont. Modellbelebungsanlagen nach Substratzugabe (S) während eines Fütterungszyklus
 (**Abb. A:** D24-Anlage, C÷N= 100÷14, **Abb. B:** D24N-Anlage, C÷N= 100÷28):

Erhöhte Stickstoffbelastung verlängerte die Phase niedriger O_2^{liq} -Spannungen im intermittierend belasteten Belebungsbecken. In der schwächer belasteten D24-Anlage stiegen die O_2 -Werte nach Erreichen des Minimums ab der 3. Minute beständig an, während in dem stärker belasteten System erst ungefähr ab der 15. Minute ein merklicher Anstieg der O_2 -Werte zu beobachten war (Abb. 30 auf Seite 157). Nach der Phase erhöhter Sauerstoffzehrung regenerierte sich der O_2^{liq} -Pool bis zum Ende des Dosierungszyklus und erreichte in beiden Systemen wieder den Ausgangswert, der vor dem Substratzugabezeitpunkt gegeben war.

Die CO_2 -Konzentrationsänderungen im Abgas zeigten keine Abhängigkeit von den Änderungen der O_2 -Konzentrationen. Sie korrelierten vielmehr invers mit den pH-Ganglinien, wie insbesondere die Meßkurven in Abb. 30 auf Seite 157, Abb. B belegen. Im höher stickstoffbelasteten System wurden stärkere Änderungen der pH-Werte und der CO_2^{gas} -Werte gemessen als in der schwach N-belasteten Anlage. Das pH-Minimum und $[CO_2^{gas}]$ -Maximum wurden zeitgleich ca. 20 Minuten nach dem Substratzugabezeitpunkt erreicht. Die pH-Änderungen zu Beginn der Zehrungsphase waren durch die bakterielle Elimination von Essigsäure aus der Lösung bedingt. Die Essigsäureaufnahme führte zu einem Anstieg des pH-Wertes, wie gleichartige Versuchsergebnisse bei Fütterung von Einzelkomponenten des Substrates belegten, auf deren Darstellung aber verzichtet wurde. Die anschließende Abnahme des pH-Wertes bis Erreichen des Minimums war zeitgleich mit der Nitrifikationsphase. Auch hier konnte durch Versuche ohne Zugabe von Essigsäure und Äthanol die Ursache für die pH-Wertänderung gefunden werden, die durch die biogene Ansäuerung als Folge der Nitrifikation bedingt war. Nach dem Erreichen des Minimums stieg der pH-Wert kontinuierlich an, und der CO_2 -Gehalt nahm parallel dazu im Abgas ab.

Die Änderungen von pH und $[CO_2^{gas}]$ waren in der N-Schwachlastanlage weniger ausgeprägt. Bemerkenswert war die Tatsache, daß in dieser Anlage das pH-Niveau um ca. 0,2 Einheiten höher war als in der Vergleichsanlage. Die CO_2^{gas} -Konzentrationen im Abgas waren höher, weil die Druckluftbegasung schwächer war als in der hochbelasteten Anlage D24N.

Die Meßkurven der Leitfähigkeit in den Belebtschlammuspensionen waren für beide Anlagen ähnlich. Bedingt durch den Substratschub stiegen die Werte von 1.15 auf 1.19 mS/cm (Anlage D24) bzw. von 1.06 auf 1.15 mS/cm (D24N) innerhalb einer halben Minute an und fielen dann im Verlauf einer Stunde gleichmäßig bis auf den Ausgangswert ab, so daß anhand dieses Parameters Änderungen der biochemischen Aktivität nicht ablesbar waren.

Mit jedem Substratschub wurden ca. 8,95 mg DOC/l (19 mmol C/V_{BB}, V_{BB} = 25,5l) und 2,6 bzw. 1,3 mg NH₄ –N/l (4.7 bzw. 2.33 mmol N/V_{BB}) dem Belebungsbecken zugeführt. Die Substratschübe waren wegen der rasanten Substrataufnahme der Mikroorganismen anhand der DOC-Messungen nicht nachzuweisen, die Meßwerte blieben zwischen 6 und 10 mg DOC/l (bei einer Meßgenauigkeit von ± 1,5 mg/l). Lediglich in Abb. 31 auf Seite 160, Teil B war der 2-Minutenwert erhöht.

Die Ammoniumschübe waren in beiden Anlagen als Konzentrationsanstiege meßbar und entsprachen den theoretischen Werten. Die Ammoniumkonzentrationen nahmen in den Medien beider Anlagen im weiteren Verlauf der Versuche ab und erreichten nach ca. 15 Min. (D24) bzw. nach 20 Min. (D24N) den Basiswert nahe der Nachweisgrenze von 0.3 mg NH₄ –N/l. Zeitweilig bildete sich Nitrit in beiden Anlagen; ca. 20 % des zugegebenen Stickstoffs wurde temporär als NO₂ –N nachgewiesen. Spätestens nach 25 Min. war Nitrit nur noch in Spuren in der Lösung zu messen (< 0,01 mg N/l). Die Nitratwerte mit durchschnittlich 15 mg N/l bzw. 26 mg N/l blieben während des Dosierungszyklus relativ konstant im Bereich der Meßgenauigkeit. Die Ammonium-N-Belastung betrug pro Stunde nur ca. 10 % der durchschnittlichen NO₃ –N-Konzentration in den Belebtschlammsuspensionen, eine Umsetzung dieser Menge zu Nitrat war an den Nitratwerten nicht abzulesen. Ebenso konnte eine vermutete Denitrifikation in der Phase niedriger O₂^{liq}-Spannungen durch eine Abnahme der Nitratwerte in dieser Zeitspanne nicht nachgewiesen werden.

Ausgehend von den beschriebenen Messungen wurden aus den Konzentrationen und den Volumenströmen die Frachtströme im Zufluß und Abfluß der Anlagen berechnet. Die stündlichen Frachten der Belebungsanlagen sind in Tab. 37 auf Seite 162 zusammengefaßt.

Für kinetische Untersuchungen reichten die Berechnungen der Stundenfrachten jedoch nicht aus. Die O₂-Verbrauchskinetik der Belebtschlämme in ihrer zeitlichen Änderung wurde aus den Meßkurven des gelösten Sauerstoffs und des [O₂] im Abgas errechnet (Jaixen 1986, modifiziert). Durch Integration der Differenzwerte der O₂-Frachten in Zuluft und Abluft und unter Berücksichtigung der O₂-Frachten im Zu- und Ablauf errechnete sich der Sauerstoffeintrag, der als "BSV*(t)"-Kurve in Abb. 32 auf Seite 161 dargestellt ist.

$$R^*_{O_2}(t) = F_{O_2, in}^{gas} + F_{O_2, in}^{liq} - \frac{d}{dt}F_{O_2, out}^{gas} - \frac{d}{dt}F_{O_2, out}^{BB}$$

$$BSV^*(t) = \int_0^t R^*_{O_2}(\tau) d\tau$$

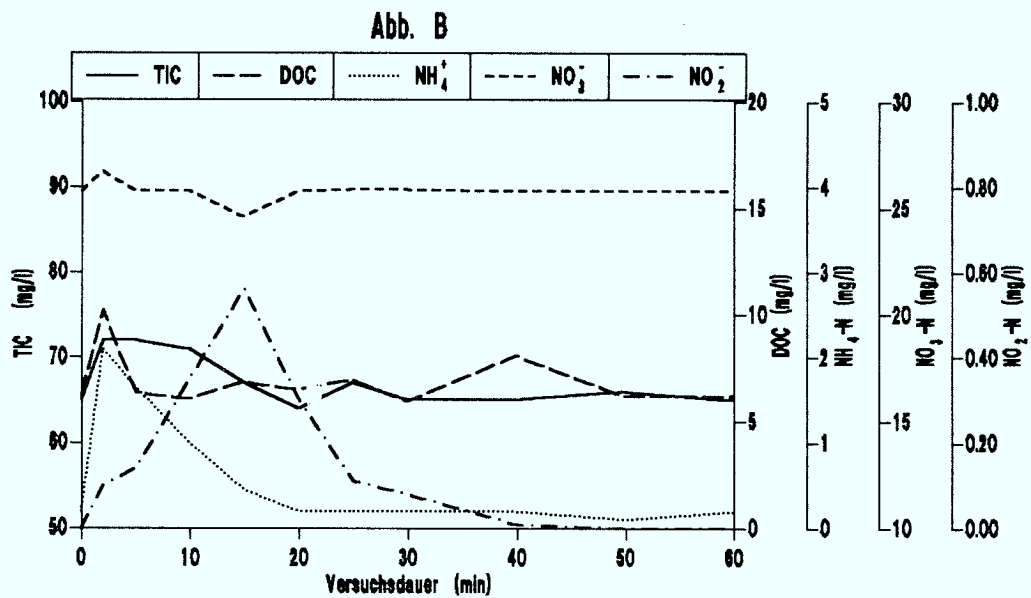
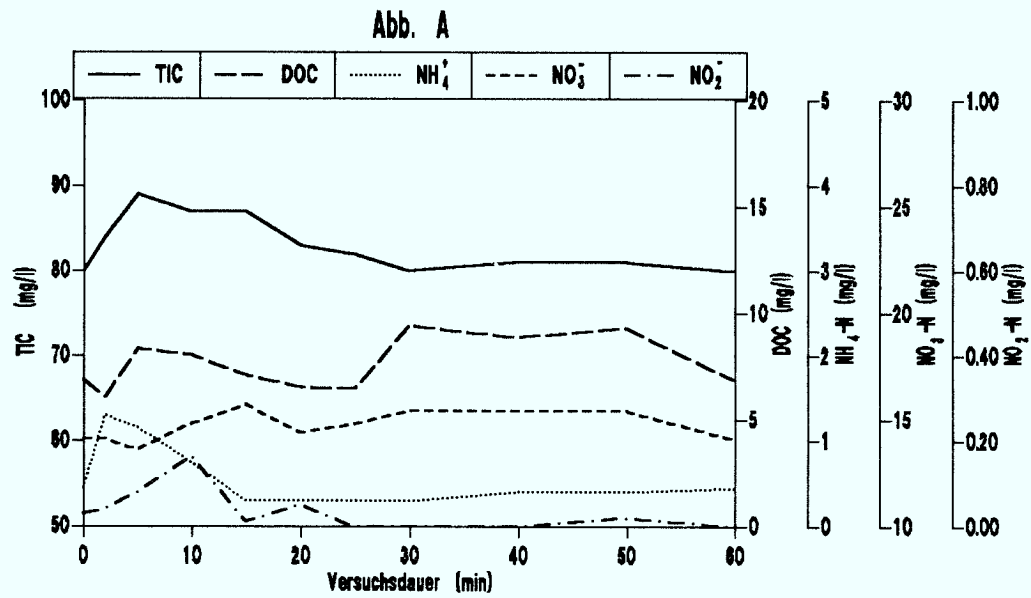


Abb. 31. Kohlenstoff- und Stickstoffganglinien in zwei diskont. abwasserbesickten Anlagen nach Substratzugabe während eines Fütterungszyklus
 (Ethanol/ Essigsäure/ NH_4^+ , $B_R^{\text{CSB}} = 0.72 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \times \text{d})$)
 (**Abb. A:** D24-Anlage, $C \div N = 100 \div 14$, **Abb. B:** D24N-Anlage, $C \div N = 100 \div 28$):

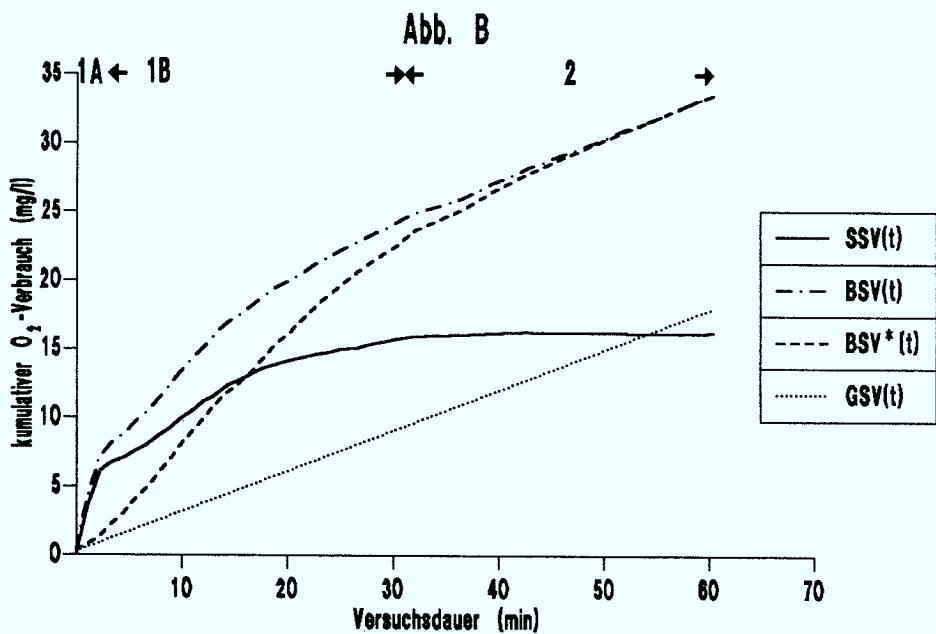
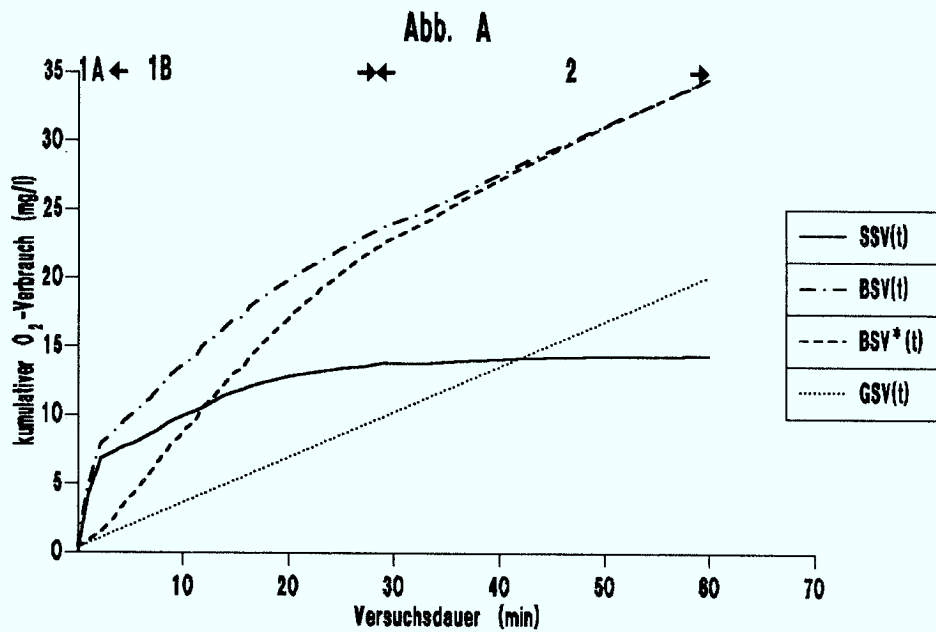


Abb. 32. Substratoxidationskinetik SSV(t) von Belebtschlamm in diskontinuierlich abwasserbeschickten Anlagen nach Substratzugabe während eines Fütterungszyklus

(**Abb. A:** D24-Anlage, $C \div N = 100 \div 14$,

Abb. B: D24N-Anlage, $C \div N = 100 \div 28$):

Der Endwert betrug als BSV^*_{60} in beiden Anlagen ca. 34 mg O₂/l. Der Kurvenverlauf dieses apparenten O₂-Verbrauches entsprach jedoch nicht der wahren bakteriellen Zehrungskinetik, da der zeitweilige O₂-Verbrauch aus dem O₂-Pool unberücksichtigt blieb.

	Symbol	D24N	D24
Zufluß BB			
Abwasser	$q_{in} = q_{dilute} + q_{C+N}$	2.1	2
(Verdünnungswasser)	q_{dilute}	2	1.9
(Substrat C + N)	q_{C+N}	0.087	0.087
	$F_{O_2}^n = C_{O_2}^n \times q_{in}$	0.5	0.5
	$F_{CO_2}^n = C_{CO_2}^n \times q_{in}$	10.2	10
	$F_{NO_3^-}^n = C_{NO_3^-}^n \times q_{in}$	0.9	0.85
	$F_{DOC}^n = C_{DOC}^n \times q_{C+N}$	19	19.2
	$F_{NH_4^+}^n = C_{NH_4^+}^n \times q_{C+N}$	4.7	2.33
Luft	$q_{gas,in}$	20.4	17.3
	$F_{O_2}^{gas,in} = C_{O_2}^{gas,in} \times q_{gas,in}$	190.6	161.7
	$F_{CO_2}^{gas,in} = C_{CO_2}^{gas,in} \times q_{gas,in}$	0.36	0.31
Abfluß			
Abwasser BB	$q_{BB,out} = q_{loop} + q_{in}$	4.1	4
	$F_{O_2}^{BB,out} = C_{O_2}^{BB,out} \times q_{BB,out}$	0.52 *	0.58 *
Abwasser NKB	$q_{out} = q_{in}$	2.1	2
	$F_{O_2}^{out} = C_{O_2}^{out} \times q_{out}$	0.07	0.13
	$F_{CO_2}^{out} = C_{CO_2}^{out} \times q_{out}$	11.3	17.5
	$F_{NO_3^-}^{out} = C_{NO_3^-}^{out} \times q_{out}$	4.2	2.3
	$F_{POC}^{out} = C_{POC}^{out} \times q_{out}$	1.8	3.0
	$F_{DOC}^{out} = C_{DOC}^{out} \times q_{out}$	1.3	1.3
	$F_{TKN}^{out} = C_{TKN}^{out} \times q_{out}$	0.43	0.57
	$F_{NH_4^+}^{out} = C_{NH_4^+}^{out} \times q_{out}$	n.n	n.n
Luft	$q_{gas,out}$	20.2	17.1
	$F_{O_2}^{gas,out} = C_{O_2}^{gas,out} \times q_{gas,out}$	164.3	136.0
	$F_{CO_2}^{gas,out} = C_{CO_2}^{gas,out} \times q_{gas,out}$	17.4	16.8

Tab. 37. Stoffströme in zwei diskontinuierlich abwasserbeschickten Modellkläranlagen:

q : Volumenstrom in l/h

C : Konzentration in mmol/l

F: Frachtstrom in mmol/h V_{BB} : Volumen der Belebungsbecken in Liter

Bemerkungen: * Mittelwerte der O₂^{liq}-Konzentrationen × Volumenströme

Der um den Verbrauch des gelösten Sauerstoffs korrigierte BSV(t) in Abb. 32 auf Seite 161 repräsentiert nun den tatsächlichen biochemischen Sauerstoffverbrauch:

$$R_{O_2}(t) = R^*_{O_2}(t) - V_{BB} \times \frac{d}{dt} C_{O_2}^{B,out}$$

$$BSV(t) = \int_0^t R_{O_2}(\tau) d\tau$$

Nach Abzug von GSV*(t) ergab sich aus den Berechnungen schlußendlich der SSV(t), der dem substratbedingte O₂-Verbrauch entspricht, d.h. dem Anteil von BSV(t), der auf dem zusätzlichen Sauerstoffverbrauch des zum Zeitpunkt t₀ zugesetzten Substrats beruht:

$$GSV(t) = \int_0^t q_{out} \times (C_{O_2}^{gas,in} - C_{O_2,max}^{gas,out})(\tau) d\tau$$

$$SSV(t) = BSV(t) - GSV^*(t)$$

Bemerkungen: C_{O₂,max}^{gas,out}: maximale O₂-Konzentration im Abgas

andere Symbole in Tab. 37 auf Seite 162 erläutert

Für die schwächer-N-belastete Anlage D24 betrug der SSV₆₀ 14,4 mg O₂/l, für die D24N-Anlage 16,2 mg O₂/l.

Der Kurvenverlauf war für beide Anlagen ähnlich. Die SSV(t)-Kurven stiegen in den ersten 3 Minuten auf ca. 7 mg O₂/l linear an, um dann abzufallen und nach ca. 30 Minuten ein Plateau zu erreichen. Die O₂-Verbrauchskinetiken der Belebtschlämme ließen sich demnach in 2 Phasen einteilen. Phase I ("Zehrungsphase") war gekennzeichnet durch eine hohe Aktivität in den ersten Minuten des Fütterungszyklus, wobei die Mikroorganismen hauptsächlich den Sauerstoff aus dem O₂^{liq}-Pool verbrauchten (Phase IA) und einer Phase geringerer Aktivität (Phase IB), die nach ca. 30 Minuten bei beiden Belebtschlämmen abgeschlossen war. In der Phase IB war zeitlich die Nitrifikationsphase enthalten. Außerdem füllte sich der O₂^{liq}-Pool wieder auf, sobald die biochemische Sauerstoffverbrauchsrate kleiner als die Eintragsrate wurde.

Um den Anteil des nitrifikationsbedingten Sauerstoffverbrauches bei diesen Sauerstoffverbrauchsmessungen näher zu charakterisieren, wurde eine Stickstoff-Bilanz aufgestellt. Zur Quantifizierung dieser Umsätze mußten die Änderungen der Biomassekonzentrationen bei den Berechnungen berücksichtigt werden, da die Biomassegehalte in den langzeitadaptierten Belebtschlamm-suspensionen nicht konstant waren. In der Versuchswoche wurde in der D24N-Anlage ein Biomassezuwachs von 46 mg oTS/(l×h) (Mittelwert der Routinemessungen der Trockensubstanzgehalte einer Woche) und in der D24-Anlage eine Abnahme von 25 mg oTS/(l×h) (Messungen von zwei Tagen) in den An-

lagen gemessen. Aufgrund der durchschnittlichen Elementverhältnisse in der Biomasse von $C_5H_7O_2N$ (Rheinheimer et al 1988) kann ausgehend vom Gewicht der organischen Trockensubstanz (oTS) der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt als Rechengröße abgeschätzt werden.

Unter Einbeziehung der Stickstofffrachten im Zulauf und im Ablauf (→Tab. 37 auf Seite 162) und der Änderungen der Biomassekonzentrationen im Belebungsbecken ergaben sich für die beiden Anlagen folgende N-Bilanzen:

Berechnung der Stickstoffbilanzen

(Angaben in mmol N/h pro Anlage)

	Input-N	Biomasse-N	Output-N	Gas-N (berechnet)
D24N	5.6	−0.41	−4.63	= 0.56
D24	3.18	+ 0.26	−2.87	= 0.57

Nach diesen Bilanzrechnungen waren in beiden Systemen die Stickstoffverluste ähnlich groß, obwohl die Stickstoffbelastung deutlich verschieden war. Das bedeutet, daß das zudosierte Ammonium nicht vollständig nitrifiziert und als Nitrat aus dem System ausgetragen wurde, da der Ammoniumstickstoff teilweise in der Biomasse festgelegt wurde, teilweise als gasförmiger Stickstoff entweichen sein mußte. Für die Sauerstoffbilanz bedeutet es, daß nicht die gesamte NH_4 -Fracht für die Nitrifikation bereitstand:

Berechnungen des "realen" Nitrifikationspotentials

(Angaben in mmol N/h pro Anlage)

	Input- NH_3	Biomasse-N	Output-TKN	Gas-N (berechnet)	" $NH_3 \rightarrow HNO_3$ "
D24N	4.7	−0.41	−0.43	−0.56	= 3.3
D24	2.33	+ 0.26	−0.57	−0.57	= 1.45

D24N: $3.3 NH_3 + 6.6 O_2 = 3.3 HNO_3 + 3.3 H_2O$

D24 : $1.45 NH_3 + 2.90 O_2 = 1.45 HNO_3 + 1.45 H_2O$

(Stöchiometrie: $NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O$)

In gleicher Weise wurde auch das "reale" Kohlenstoffpotential berechnet:

Berechnungen des "realen" Kohlenstoffoxoxidationspotentials

(Angaben in mmol C/h pro Anlage)

	Input-DOC	Biomasse-C	Output-OC		"OC→CO ₂ "
			DOC	POC	
D24N	19	-2.0	-1.3	-1.8	= 13.9
D24	19.2	+ 1.3	-1.3	-3.0	= 16.2

D24N: $13.9 \text{ OC} + 17.4 \text{ O}_2 = 13.9 \text{ CO}_2 + 17.4 \text{ H}_2\text{O}$

D24 : $16.2 \text{ OC} + 19.6 \text{ O}_2 = 16.2 \text{ CO}_2 + 19.6 \text{ H}_2\text{O}$

($4 \text{ CH}_3\text{COOH} + 4 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 5 \text{ O}_2 = 16 \text{ CO}_2 + 20 \text{ H}_2\text{O}$)

Um den Anteil des O₂-Verbrauches des organischen Kohlenstoffes am SSV zu ermitteln, wurden anschließend berechneten Sauerstoffverbrauchswerte für die "reale" Nitrifikation und von den SSV_{60'}-Werten subtrahiert.

Berechnung des Kohlenstoff-SSV_{60'} (C-SSV)

(Angaben in mmol O₂/h pro Anlage bzw. in %)

	SSV _{60'}	"reale" Nitrifikation	C-SSV _{60'}	C-TSB	C-SSV _{60'} /C-TSB
D24N	12.9	-6.6	= 6.3	23.8	26%
D24	11.5	-2.9	= 8.6	24	36%

Die prozentualen Anteile des Kohlenstoff-Substrat-O₂-Verbrauches am theoretischen Sauerstoffbedarf der organischen Kohlenstofffracht betrugen 26% bzw. 36%. Diese Werte berücksichtigen nicht die Biomasse-Konzentrationsänderungen. Stöchiometrisch wird für eine vollständige Oxidation von Biomasse mit der Biomasseformel C₅H₇O₂N 7 O₂ benötigt. Wouda und Boleij (1989) haben aufgrund von Elementbestimmungen von Belebtschlämmen den chemischen Sauerstoffbedarf von Biomasse berechnet und eine gute Übereinstimmung mit dem tatsächlichen CSB gefunden, wobei die CSB-Werte um den Stickstoffanteil in der Biomasse korrigiert werden mußten, da die meisten organischen Stickstoffverbindungen wie auch Ammonium bei der CSB-Messung nicht erfaßt werden. Die zugewachsene oder gezehrte Biomasse geht in diese Rechnung nicht als "Produkt"(D24N: 1.63 mmol CSB) oder "Substrat"(D24: 1.0 mmol CSB) des Substrat-O₂-Verbrauches ein, weil sie dem Grund-O₂-Verbrauch zugeordnet wurde.

Berechnung der $SSV_{60'}$ /TSB-Verhältnisse

(Angaben in mmol O_2 /h pro Anlage bzw. in %)

	$SSV_{60'}$	C-TSB + N-TSB	$SSV_{60'}$ /TSB
D24N	12.9	33.2	39%
D24	11.5	28.7	40%

Insgesamt wurde von dem angebotenen Abwassersubstrat in beiden Anlagen 40% des theoretischen Sauerstoffbedarfes durch Substrat- O_2 -Verbrauch umgesetzt. Der Grund- O_2 -Verbrauch betrug 13.7 mmol ($GSV_{60'}$ von D24N) bzw. 14.7 mmol ($GSV_{60'}$ von D24). Rechnet man den Grund- O_2 -Verbrauch hinzu, wurde 80% (D24N) bzw. 96% (D24) des TSB als tatsächlicher Sauerstoffverbrauch festgestellt.

Für eine weitergehende Betrachtung der Stoffströme war es sinnvoll, von den gemessenen Kohlenstoff- und Stickstoff-Frachten im Zu- und Ablauf der Anlagen (Tab. 37 auf Seite 162) den jeweiligen theoretischen Sauerstoffbedarf auszurechnen (zugrundeliegende Zahlenwerte aus den Berechnungen des "realen" Nitrifikationspotentials und Kohlenstoffoxidententials entnommen). Weil bei den Stickstoffbilanzen (s.o.) Verluste errechnet wurden, die auf eine Elimination gasförmiger Stickstoffverbindungen, z.B. als N_2 durch Denitrifikation schließen ließ, wurden diese weitergehenden Berechnungen in der Diskussion graphisch dargestellt und diskutiert.

3.5.2 Hemmversuche durch einmalige Sulfidzugabe im Warburg-Gerät

Die primäre Aufgabe dieser Versuchsreihe war das Erkennen von akuten Hemmwirkungen auf den BSV von Belebtschlammorganismen und die Überprüfung dieser "nicht sulfid-adaptierten" Bakterien auf ihre Fähigkeit zur Ko-Oxidation der Sulfide zusammen mit dem Kohlenstoff- und Stickstoffsubstrat (C + N, →Tab. 5 auf Seite 66). Parallel dazu konnte ein Vergleich zwischen Aktivitäten verschiedener Belebtschlämme gemacht werden, deren Unterschiede in der Populationszusammensetzung ursächlich durch verschiedene Fütterungsweisen (kontinuierlich und intermittierend) oder durch Unterschiede der Substratzusammensetzung bedingt waren:

- D24: 24l-Beleungsanlage mit diskontinuierlicher Fütterung
- K24: 24l-Beleungsanlage mit kontinuierlicher Fütterung
- K8N: 8l-Beleungsanlage mit kontinuierlicher Fütterung (verdoppelte N-Belastung)

Die TSB-Belastung der Belebtschlämme betrug entsprechend der Substratdosis in den intermittierend belasteten Modellkläranlagen 30.8 mg C-TSB/l und 6,5 oder 13 mg N-TSB/l. In Abb. 33 auf Seite 169 sind die Kurven des SSV(t) exemplarisch von einer Kontrollmessung K (Substrat-O₂-Verbrauch nach Zugabe des C + N-Mediums, →Tab. 5 auf Seite 66) und Messungen mit den Zusätzen der organischen Sulfide von den oben genannten Belebtschlammproben dargestellt. Die Kurven der Kontrollen entsprachen in ihrem Verlauf den SSV(t)-Kurven an den Modellbeleungsanlagen (→Abb. 32 auf Seite 161). Die Messungen der Kontrollproben deuteten nach ca. 20 Min das Ende des Substrat-O₂-Verbrauches ("Zehrungsphase") an. In der folgenden "Plateauphase" der Substrat-O₂-Verbrauchskurve entsprach dem Grund-O₂-Verbrauch. Die Sauerstoffzehrung ohne Substratzugabe zur Bestimmung des Grund-O₂-Verbrauches war während der Meßzeit von 90 Minuten konstant. Dies galt für alle Versuche.

Der Zusatz organischer Sulfide im Modellabwasser bewirkte bei einem Belebtschlamm einer kont. Anlage (K8N) eine Änderung der O₂-Verbrauchskinetik (Abb. 33 auf Seite 169, Abb.A). Die anfängliche O₂-Verbrauchsgeschwindigkeit war geringer als in der Kontrollprobe (geringere Steigung). Die DMDS- und DMS-Kurven erreichten nach dieser anfänglichen Zehrung deutlich niedrigere Werte des kumulativen O₂-Verbrauches als die Kontrollkurve. Anscheinend wurde

ein Teil des angebotenen Substrates nicht mehr oxidiert, da ab etwa der 15. Minute die Substrat-O₂-Verbrauchskurven nur noch unwesentlich anstiegen.

Im Gegensatz dazu hatte die "MM-Kurve" einen deutlich anderen Verlauf. Obwohl der Anstieg deutlich langsamer als bei der Kontrolle K erfolgte, erreichte die Kurve nach ca. 50 Min ähnliche Werte wie die Kontrollmeßwerte und schließlich nach 90 Min einen ca. 10%ig höheren Wert als der $t_{90'}$ -Wert in der Kontrollmessung. Demzufolge war möglicherweise der Substrat-O₂-Verbrauch nur zeitlich verlangsamt.

Bei vergleichenden Messungen mit einem kontinuierlich gefütterten Belebtschlamm bei einer niedrigeren Stickstoffbelastung (K24) konnten diese Hemmeinflüsse in der Tendenz reproduziert werden. DMDS und DMS verhinderten einen der Kontrollmessung vergleichbaren Sauerstoffverbrauch. MM verzögerte den O₂-Verbrauch zwischen der 10. und 80. Minute, bewirkte aber letztendlich einen höheren O₂-Verbrauch als bei der Kontrolle. Jedoch waren die hemmenden Einflüsse weniger deutlich ausgebildet (Abb. 33 auf Seite 169, Abb.B).

Im Gegensatz zu den kontinuierlich gefütterten Belebtschlämmen war der diskontinuierlich gefütterte Belebtschlamm (D24) wesentlich **unempfindlicher** in Hemmtesten mit organischen Sulfiden im Warburg-Gerät (Abb. 33 auf Seite 169, Abb.C). Obwohl auch hier ein verzögerter O₂-Verbrauch (z.B. ab der 10. Minute beim Test mit DMDS) für alle 3 Testsubstanzen beobachtet werden konnte, entsprachen die 90 Min.-Werte mindestens 90 % der SSV*(t)-Werte der Kontrollen.

Die 90-Minuten-Endwerte der Zehrungskurven sind für die 3 verschiedenen Belebtschlämme noch einmal in Abb. 34 auf Seite 170 graphisch als Balkendiagramme dargestellt. Der $t_{90'}$ -Wert der Kontrolle K wurde als 100% definiert und von den anderen Meßreihen die vergleichbaren $t_{90'}$ -Werte in Prozent von K dargestellt. Zusätzlich sind hier auch die Werte für die parallel durchgeführten Tests mit anorganischen Sulfiden aufgeführt. Auf die Darstellung der O₂-Verbrauchskurven wurde hier verzichtet, weil sie im wesentlichen der bei Zusatz von DMS erhaltenen ähnelten, d.h. nach anfänglich steilem Anstieg wurde ein Plateau auf einem niedrigerem O₂-Verbrauchslevel erreicht, das sich genauso gut als $t_{90'}$ -Wert im Balkendiagramm darstellen läßt. Wie aus Abb. 34 auf Seite 170 ersichtlich, hatten die anorganischen Sulfide bis auf SnS und ZnS keine erkennbare Hemmwirkung auf den O₂-Verbrauch. Na₂S und K₂S erhöhten sogar den biogenen Sauerstoffverbrauch (nach Abzug der Autoxidations-Zehrungswerte). Von den organischen Sulfiden waren nach dieser Art der Ergebnisauswertung DMS und DMDS deutlich hemmend, wobei der Schlamm der diskontinuierlichen Anlage weniger empfindlich und der Schlamm der

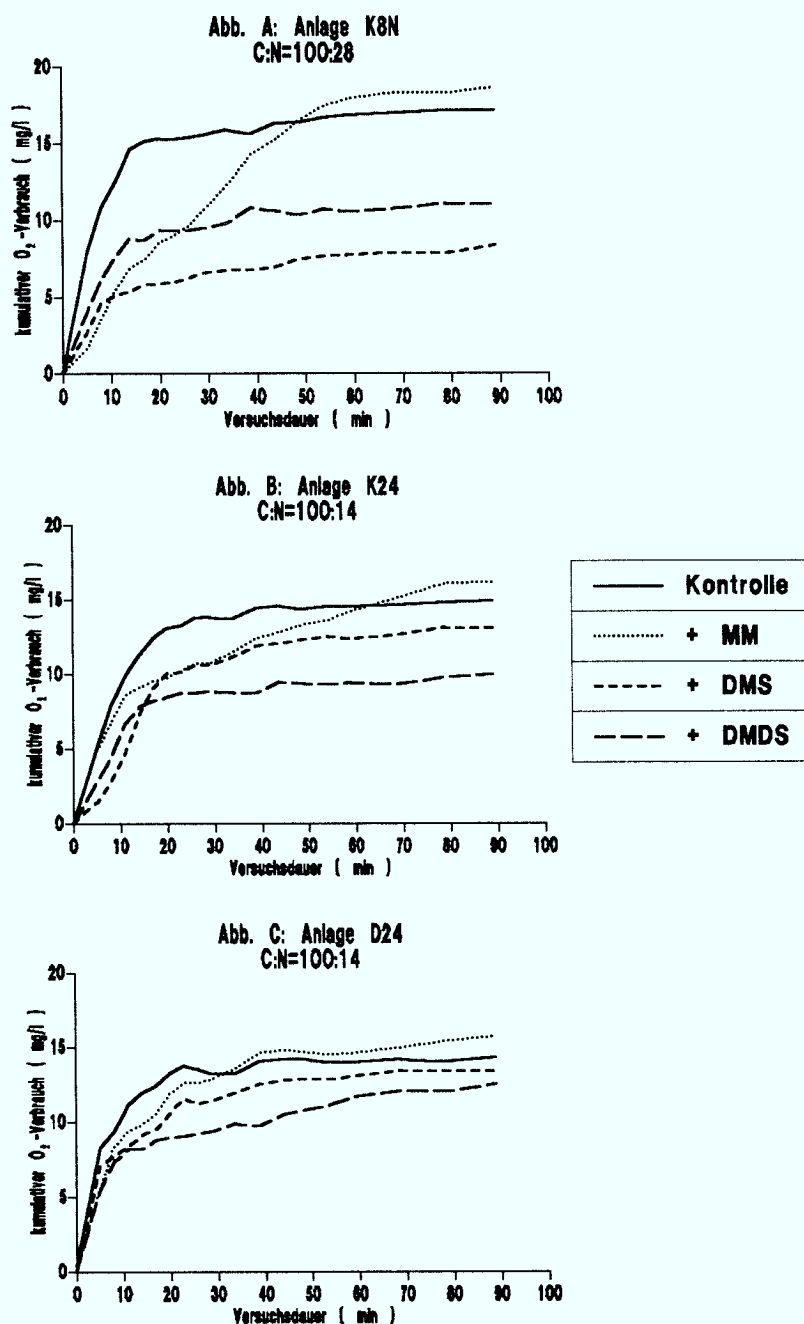


Abb. 33. Akute Wirkung von organischen Sulfiden auf den Substrat-O₂-Verbrauch SSV*(t) von nicht adaptierten Belebtschlämmen aus kont. und dis-kont. belasteten Modellanlagen in Warburg-Kurzzeitversuchen (Be-lastung: 31 mg CSB/l, 13 mg S/l):

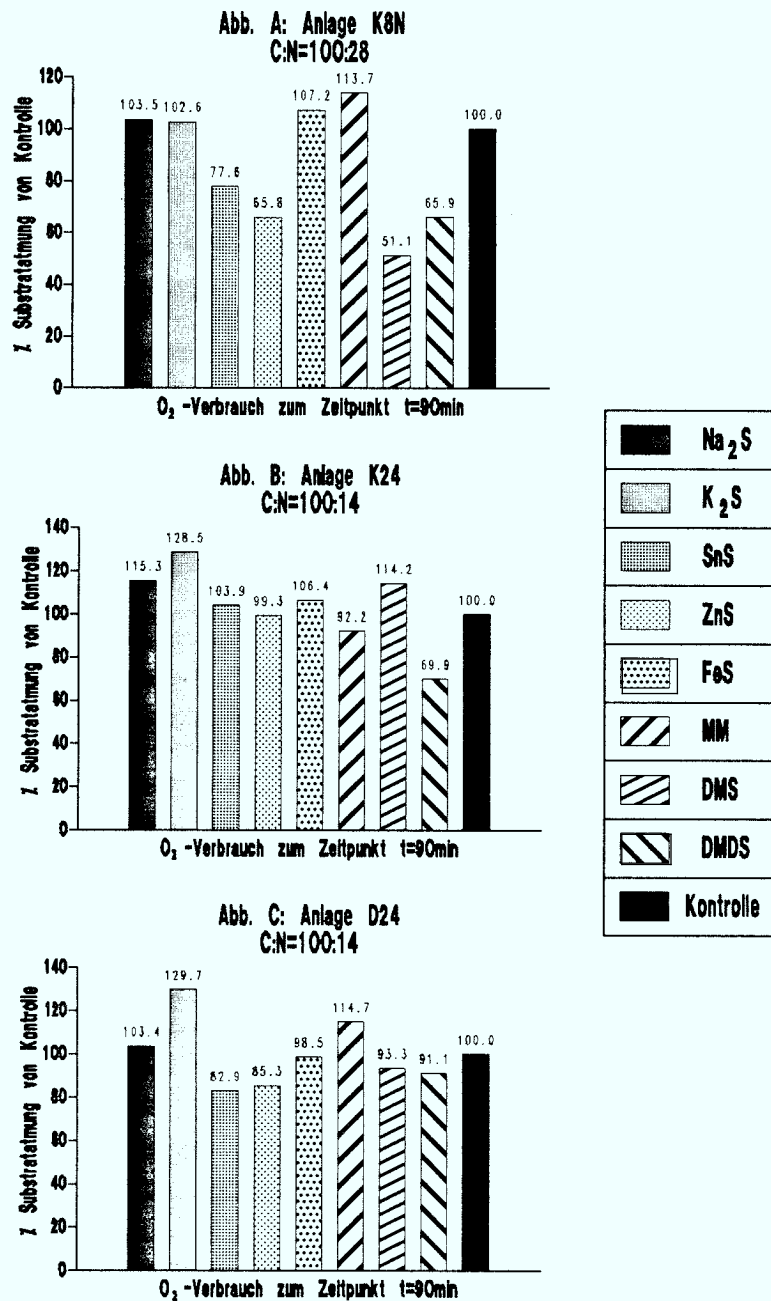


Abb. 34. Akute Wirkung von anorganischen und organischen Sulfiden auf die Substratoxidation $\text{SSV}^*_{90'}$ von nicht adaptierten Belebtschlammern aus kont. und diskont. belasteten Modellanlagen in Warburg-Kurzzeitversuchen (Belastung: 31 mg CSB/l, 13 mg S/l):

kontinuierlichen Anlage mit der relativ hohen Nitrifikationsleistung (K8N) am empfindlichsten war. Methylmercaptan beeinflusste den Endsauerstoffverbrauchswert unwesentlich (90 - 110 % vom Sollwert), hatte aber nach Auswertung der Meßkurven eine auf den O₂-Verbrauch verzögernde Wirkung.

Die unterschiedlichen Hemmwirkungen der Organosulfide (diskontinuierliche-, kontinuierliche Fütterung; Einfluß auf Nitrifikanten: K24 - K8N) veranlaßten mich, speziell die Wirkung der organischen Sulfide eingehender zu untersuchen:

- Wegen der sich abzeichnenden Sulfidempfindlichkeit der Nitrifikation wurde die K24-Anlage auf intermittierende Fütterung mit verdoppelter Stickstoffdosierung umgestellt (K24 → D24N).
- In Adaptationsversuchen (17 Stunden intermittierende Substratdosierung im Stundentakt) wurde Belebtschlamm herangezüchtet, dem außer dem Modellsubstrat MM, DMS oder DMDS in verschiedenen Konzentrationen zudosiert wurde.
- Von diesen sulfidadaptierten Schlämmen wurde in Warburgversuchen die Nitrifikation untersucht wiederholt.
- Die Hemmwirkung organischer Sulfide auf die Kohlenstoff- und Stickstoffoxidation wurde mit dem Oximat-Testverfahren näher charakterisiert.

Zum Vergleich der mit anorganischen Sulfiden erhaltenen Versuchsergebnisse wurden in einer Meßreihe die entsprechenden Sulfate in gleicher molaren Konzentration getestet und der Einfluß auf den Substrat-O₂-Verbrauch des Belebtschlammes aus der D24-Anlage gemessen. Die Sauerstoffverbrauchskurven entsprachen weitgehend in ihrem Verlauf der von der Kontrollmessung. Lediglich SnSO₄ bewirkte eine 20%-Reduzierung des t_{90'}-Wertes gegenüber der Kontrolle. Auf weitere Untersuchungen mit anorganischen Sulfiden wurde verzichtet.

3.5.3 BSV-Messungen nach Adaptation (17h) an Sulfid/Substratgemische mit unterschiedlichen Sulfidkonzentrationen

Im Vordergrund der weiteren Untersuchungen stand die Frage, wie sich wiederholte Gaben organischer Sulfide in verschiedenen Konzentrationen auf die Substratverwertung von Belebtschlämmen auswirkte. Hervorzuheben war in diesem Zusammenhang, daß in den Versuchen bei gleicher C + N-Belastung die Schwefelbelastung um Größenordnungen niedriger waren als in den Warburgversuchen. Im Modellabwasser (CSB 16500 mg/l) waren 100, 50, 10 oder 5 mg S/l der Testsulfide enthalten. Das entsprach bei einem CSB÷S-Verhältnis von 100:1.5 bis 100:0.08 eher den Bedingungen, wie sie in Anaerobabläufen gegeben sein können. Im Ablauf der Anaerobanlage mit Hefefabrik-Abwasser wurden beispielsweise bei einem CSB von 10000 mg/l 3 mg MM/l und 7 mg DMS/l gemessen (→Abb. 12 auf Seite 96).

Nach der 17-stündigen Adaptation wurden BSV-Messungen durchgeführt („Versuchsdurchführung der Warburgversuche“ auf Seite 64), wobei ein anorganisches Stickstoff-Mineralmedium ($N_{\min}$ Medium mit NH_4^+ nach Stanier et al 1972, 375 mg TSB/l, →Tab. 5 auf Seite 66) benutzt wurde, denen im Falle der Inhibitionsversuche ein organisches Sulfid (100 mg S/l) zugesetzt war.

Die Testabfolge sah vor, die Belebtschlämme an unterschiedliche Belastungen verschiedener Sulfide zu adaptieren und anschließend im Warburg-Gerät den Substrat- O_2 -Verbrauch nach Zusatz des $N_{\min}$ -Mediums mit/ohne Hemmstoff zu untersuchen. Vergleichend wurde auch der BSV eines nicht adaptierten Belebtschlammes der jeweiligen Kläranlage untersucht.

Für die Auswertung wurde die maximale Änderung der O_2 -Verbrauchsrate als Parameter für eine Hemmwirkung herangezogen, da die Kurven in der Regel linear anstiegen.

Die O_2 -Verbrauchsrate der unadaptierten und ungehemmten Belebtschlämme betrugen ca. 31 mg O_2 /(l×h) (K8N) und ca. 13 mg O_2 /(l×h) (D24). In den Versuchen mit dem K8N-Belebtschlamm der Substrat- O_2 -Verbrauch nach ca. 45 Min. abgeschlossen. Der SSV-Wert stieg nicht weiter an und erreichte nach 90 Min. einen Wert von ca 23 mg/l. Durch die Stickstoffsubstratzugabe wurde also ein SSV-Verbrauch gemessen, der rechnerisch 90% des angebotenen TSB (25 mg/l) entsprach. Eine Verdopplung der Ammonium-N-Belastung in den Modellanlagen bewirkte also eine annähernd verdoppelte Nitrifikationsgeschwindigkeit. Unterschiede in der Biomassekonzentration der Testschlämme (D24 2.6 mg oTS/l,

K8N 1.7 mg oTS/l) und in der Betriebsweise (kont./diskont. Abwasserzufuhr) waren dabei weniger ausschlaggebend wie die Stickstoffbelastung.

In Abb. 35 auf Seite 174 sind die prozentuale O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Hemmstoff-Konzentration im Adaptationstest dargestellt. Der 100 %-Wert bezieht sich jeweils auf den Kontrollversuch, 13 bzw. 31 mg $O_2/(l \times h)$. Methylmercaptangaben während des Adaptationstests hatten offenbar keine Auswirkung auf die O_2 -Verbrauchsraten: der O_2 -Verbrauch der verschieden adaptierten Belebtschlämme waren gleichwertig. Die MM-Dosis im Warburgtest bewirkte in allen Versuchsansätzen eine ca. 40%-Abnahme der O_2 -Verbrauchsrate (Abb. 35 auf Seite 174, Abb.A)

Durch DMS-Gaben im Adaptationsversuch wurde die O_2 -Verbrauchsraten der im Warburgtest unhemmten Belebtschlämme ebenfalls nur unwesentlich beeinflusst. Die Adaptation beeinflusste jedoch Wirkung der hohen Hemmstoffgabe im Warburgtest. Durch Gewöhnung an höhere Hemmstoffkonzentrationen im Vorversuch nahm die Empfindlichkeit für die Hemmstoffgabe im Warburgtest ab. Während die O_2 -Verbrauchsrate nichtadaptierter Belebtschlämme im Warburgtest um fast 100 % abnahm, stieg die Rate von mit hohen Dosen DMS voradaptierten Belebtschlämmen auf ca. 40 % der normalen O_2 -Verbrauchsrate an. Auch in diesem Fall war die prozentuale Hemmung der O_2 -Verbrauchsraten für beide untersuchten Belebtschlämme gleichartig (Abb. 35 auf Seite 174, Abb.B).

Auf DMDS reagierten die beiden Schlämme verschieden. In der Tendenz führten höhere Konzentrationen DMDS während der Adaptation jeweils zu verringerten O_2 -Verbrauchsraten. Doch war die Hemmwirkung mit zunehmender DMDS-Dosis beim Belebtschlamm aus der Anlage K8N ausgeprägter als beim D24-Schlamm. DMDS war für nichtadaptierte Nitrifikanten toxisch. Die Nitrifikationsrate von nicht und von an niedrigen Schwefelfrachten adaptiertem Belebtschlamm sank im Warburghemmttest auf unter 10 % der normalen O_2 -Verbrauchsrate. Nitrifikanten aus K8N adaptierten sich auch durch höhere Adaptationsbelastungen nur unwesentlich. Diskontinuierlich gefütterter Schlamm, der an hohe DMDS-Dosen gewöhnt war, wurde dagegen im Warburgtest weniger gehemmt als an niedrige DMDS-Konzentrationen adaptierter Belebtschlamm.

Organische Sulfide haben also eindeutig einen Einfluß auf den BSV von Belebtschlämmen. Zu unterscheiden ist dabei die Wirkung einer einmalig hohen Hemmstoffbelastung (im Warburgtest) und der Einfluß der wesentlich niedrigeren Belastungen im Adaptationstest, die wiederholt dosiert wurden. Im Warburgtest verminderten DMS und DMDS unter den Versuchsbedingungen den

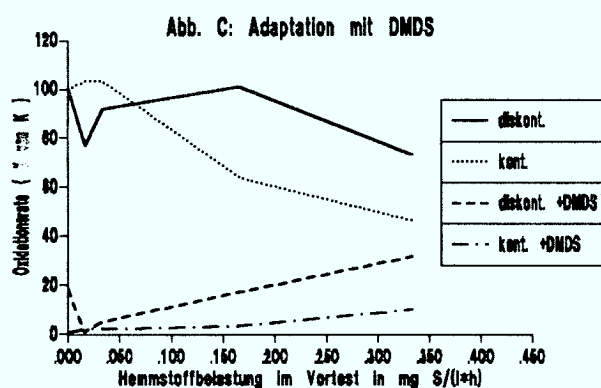
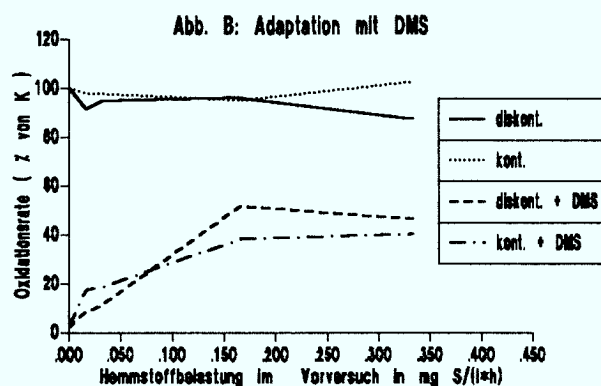
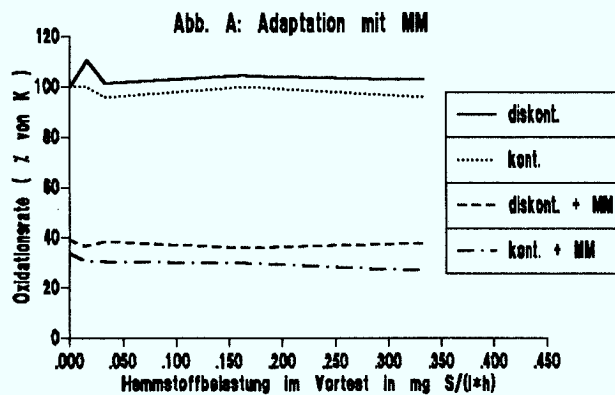


Abb. 35. Akute und subakute Wirkung von organischen Sulfiden auf die O_2 -Verbrauchrate von Nitrifikanten in kont. (K8N) und diskont. (D24) abwasserbelasteten Belebtschlämmen
(Hemmstoffbelastung im Warburgtest 13 mg S/l):

Substrat-O₂-Verbrauch. Eine Erhöhung des Sauerstoffverbrauches, der auf eine mikrobielle Oxidation der Sulfide deuten würde, wurde nicht beobachtet. Die Hemmwirkung erschien darüberhinaus als äußerst komplex, eine Hemmung der Nitrifikation konnte jedoch bewiesen werden.

3.5.4 Modifikation des Sapromaten für BSV-Messungen - Konstruktion des Oximaten

In Anlehnung an die Untersuchungsergebnisse meiner Diplomarbeit wurde für die Modifikation des Sapromaten ein Konzept erarbeitet, das vorsah, bei **konstanten** pH-Werten und einem **definierten, einstellbaren und konstanten** Gelöstsauerstoffpartialdruck O_2 -Verbrauchsmessungen durchzuführen. Dieses Ziel ließ sich experimentell nicht verwirklichen.

Um die aufgetretenen Schwierigkeiten zu illustrieren, seien Messungen des Langzeit-BSV mit einem Glukose/Glutamatgemisch (CSB 420 mg/l) über einen Zeitraum von 70 Std. mitgeteilt. Abb. 36 auf Seite 177 stellt den Verlauf des kumulativen Sauerstoffverbrauches $BSV^*(t)$ bei dem konventionellen Sapromat-Meßverfahren dar, wobei durch zusätzliche Messung des Gelöstsauerstoffs nachgewiesen werden konnte, daß in einer Phase mit hoher mikrobieller Aktivität die Konzentration des Gelöstsauerstoffs um ca. 50 % des Sättigungswertes abnahm. Im elektroden-geregelten Vergleichsgefäß wurde der eingestellte Grenzwert von 8,6 mg O_2 /l während der ganzen Messung nicht unterschritten (Abb. 37 auf Seite 178). Außerdem war eine Phase zu beobachten, bei der 100 % O_2 -Sättigung überschritten wurde. Zur gleichen Zeit erreichte die Sauerstoffverbrauchskurve eine Plateau.

Eine parallel durchgeführte Druckmessung (→Abb. 37 auf Seite 178, punktierte Linie) im Gasraum des Meßgefäßes gab Aufschluß über dieses Phänomen. Zu Beginn der Phase erhöhter Zehrung nahm die Sauerstoffnachlieferungsrate rasch zu. Während im Meßgefäß mit manometrischer Regelung der Sauerstofferzeugung ein Abfall der O_2 -Konzentration in der Lösung erfolgte, setzte in dem elektroden-gesteuerten Reaktionsgefäß eine Sauerstoffproduktion ein, um der Grenzwertunterschreitung entgegenzuwirken. Dabei baute sich ein Überdruck im Reaktionsgefäß auf, der für ausreichenden Sauerstoffeintrag und Einhaltung des Grenzwertes sorgte.

Am Ende der logarithmischen Wachstumsphase nahm die bakterielle O_2^{liq} -Zehrungsrate ab (Abb. 37 auf Seite 178). Im manometergeregelten Reaktionsgefäß stieg die Gelöstsauerstoffkonzentration wieder an und die $BSV^*(t)$ -Kurve verflachte. Im elektroden-gesteuerten System führte der Überdruck in der Gasphase jetzt zu einer Übersättigung des gelösten Sauerstoff und zu einer Überschreitung des Grenzwertes. Es wurde kein Sauerstoff elektrolytisch nachgeliefert, bis der Grenzwert unterschritten und der O_2 -Überdruck abgebaut war.

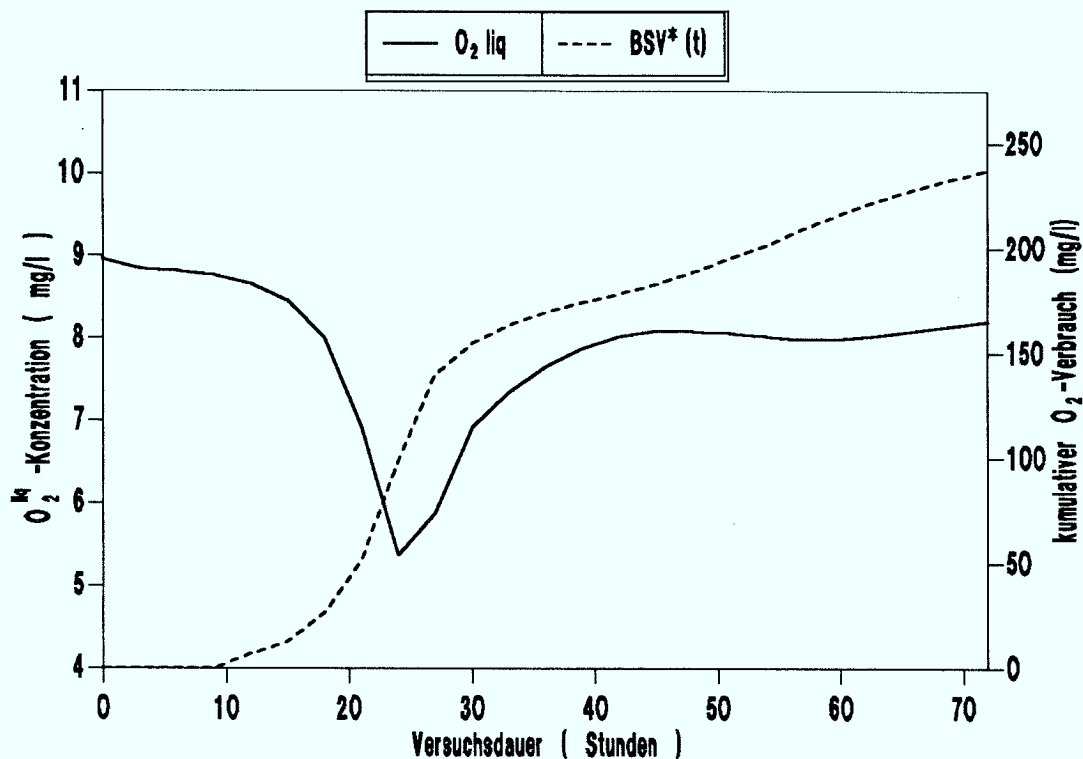


Abb. 36. kumulativer Sauerstoffverbrauch $BSV^*(t)$ und O_2^{liq} -Konzentration während der BSV-Bestimmung im druckgeregelten Sapromaten
(Substrat: Glucose/Glutamat, CSB 420 mg/l):

In beiden Messungen entsprach der Verlauf der aufgezeichneten $BSV^*(t)$ -Kurve nicht dem tatsächlichen Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen.

Im 1. Fall nahm zeitweilig die Gelöstsauerstoffkonzentration ab, weil die Eintragsrate nicht ausreichte. Da die O_2 -Erzeugungsrate von der Eintragsrate abhängt, führt eine Differenz von Eintragsrate und bakterieller Zehrungsrate zu einem fehlerhaften Meßergebnis. Im manometer-geregelten Reaktionsgefäß entsprach die O_2 -Erzeugungsrate nicht der tatsächlichen bakteriellen Zehrungsrate. Genausowenig führte das elektrodengeregelte Meßsystem zu einer exakten Bestimmung der bakteriellen Zehrungsrate, weil ein Teil des nachgelieferten Sauerstoffs nicht verzögerungsfrei eingetragen wurde, sondern zum Aufbau eines Überdrucks beitrug, der eine ausreichende Eintragsrate gewährleistete, um den $[O_2^{liq}]$ -Grenzwert einzuhalten. Obwohl die Eintragsrate in diesem Fall der Zehrungsrate entsprach, war das Meßergebnis wegen des zeitweiligen Überdrucks nicht korrekt.

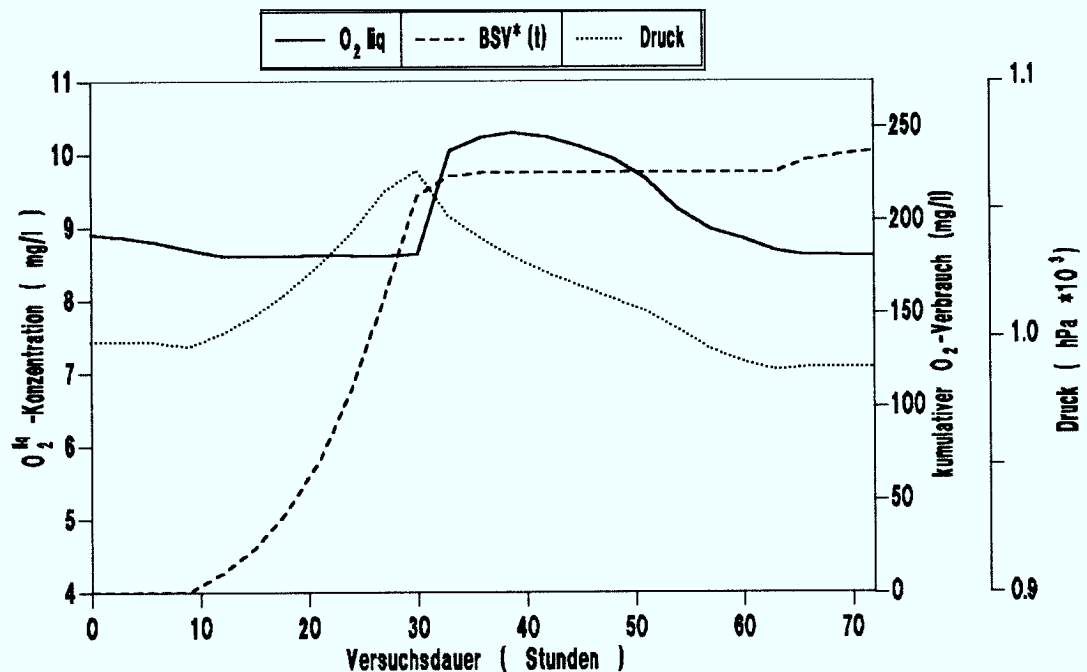


Abb. 37. BSV*(t), O₂^{liq}-Konz. und Gasdruck während der BSV-Bestimmung im elektrodengeregelten Sapromaten
(Substrat: Glucose/Glutamat, CSB 420 mg/l):

Versuche mit dem Ziel, die Eintragsrate durch Variation der Turbulenzentwicklung (Einbau von Schikanen, Testung verschiedener Magnetrührstäbchen) oder durch feinblasige Druckluftbelüftung zu verbessern, schlugen fehl, weil die bakteriellen Zehrungsraten größer waren als die Eintragsraten.

Deshalb wurde aus der Not eine Tugend gemacht, und ich nutzte die bis dahin gemachten Erfahrungen zur Entwicklung eines Kurzzeit-BSV-Meßverfahrens, bei dem Messungen des gelösten Sauerstoffs zur Beurteilung der bakteriellen O₂-Verbrauchskinetik herangezogen werden. Das elektrodengeregelte Meßverfahren wurde verworfen und weitere Versuche nur noch mit dem manometergesteuerten Meßsystem durchgeführt. Ebenso wurde eine pH-statische Betriebsweise, wie sie in Erwägung gezogen worden war, verworfen, weil sich in den Versuchen herausstellte, daß Änderungen im pH-Wert unter gegebenen Meßbedingungen bei dem Kurzzeitmeßverfahren geringfügiger waren, als erwartet (→z.B. Abb. 42 auf Seite 186). Für das Kurzzeitmeßverfahren wurden folgende Bedingungen festgelegt:

- Während der Meßphase darf der Gelöstsauerstoff-Meßwert nicht kleiner als 1 mg/l werden.
- Der Druckabfall darf nicht so groß sein, daß die Elektrolysezelle für mehrere Minuten dauernd O₂ nachliefert.
- Die Konzentration der Biomasse soll bei verschiedenen Ansätzen vergleichbar sein und dem Gehalt in den Kläranlage ungefähr entsprechen.
- Die Substratmenge ist so zu wählen, daß sie den Belastungen intermittierend gefütterter Modellanlagen entspricht.

Die ersten beiden Bedingungen konnten durch die Auswahl geeigneter Magnetrührstäbchen eingehalten werden, die anderen Bedingungen wurden zunächst so festgesetzt:

0.25 l Belebtschlamm mit 2 g TS/l,

Belastung 14 mg CSB/g TS , Substrat 1ml, 8400 mg CSB/l.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden mit Belebtschlämmen aufschlußreiche Experimente durchgeführt, die Unterschiede in der O₂-Verbrauchskinetik von an intermittierend und kontinuierliche Fütterung adaptierte Biozönosen charakterisieren. Die Modellkläranlagen wurden mit einem Saccharose/Ethanol-haltigen Modellabwasser betrieben. In Abb. 38 auf Seite 180 und Abb. 39 auf Seite 181 sind beispielhaft 2 Experimente dargestellt, die einen hohen O₂-Verbrauch der Biomasse aus der diskontinuierlichen Anlage kurz nach Substratzugabe (in den Abbildungen als Pfeil gekennzeichnet) belegte, wobei es zum raschen Abfall des Gelöstsauerstoffkonzentration kam.

Die Biomasse der kontinuierlichen Anlage war nicht in der Lage, unter gleichen Meßbedingungen diese raschen Änderungen zu bewirken. Aus den Aufzeichnungen der kumulativen Sauerstoffverbrauchskurven konnte ebenfalls abgelesen werden, daß die O₂-Verbrauchsrate der Biomasse aus der diskontinuierlichen Anlage zeitweilig größer war als die der Biomasse aus der kontinuierlichen Anlage, weil die Kurve im 1. Fall in der 1. Zehrungsphase schneller anstieg. Im Vergleich zu den unterschiedlichen BSV*(t)-Kurven war der Grund-O₂-Verbrauch GSV*(t) für beide Belebtschlämme ähnlich.

Erwähnungswert für die weitere Methodenentwicklung ist bei den oben dargestellten Meßkurven die Tatsache, daß die minimale Gelöstsauerstoffkonzentration mit 58 % bzw. 53 % der Ausgangskonzentration (ca. 8 mg/l) ähnliche Werte aufwies.

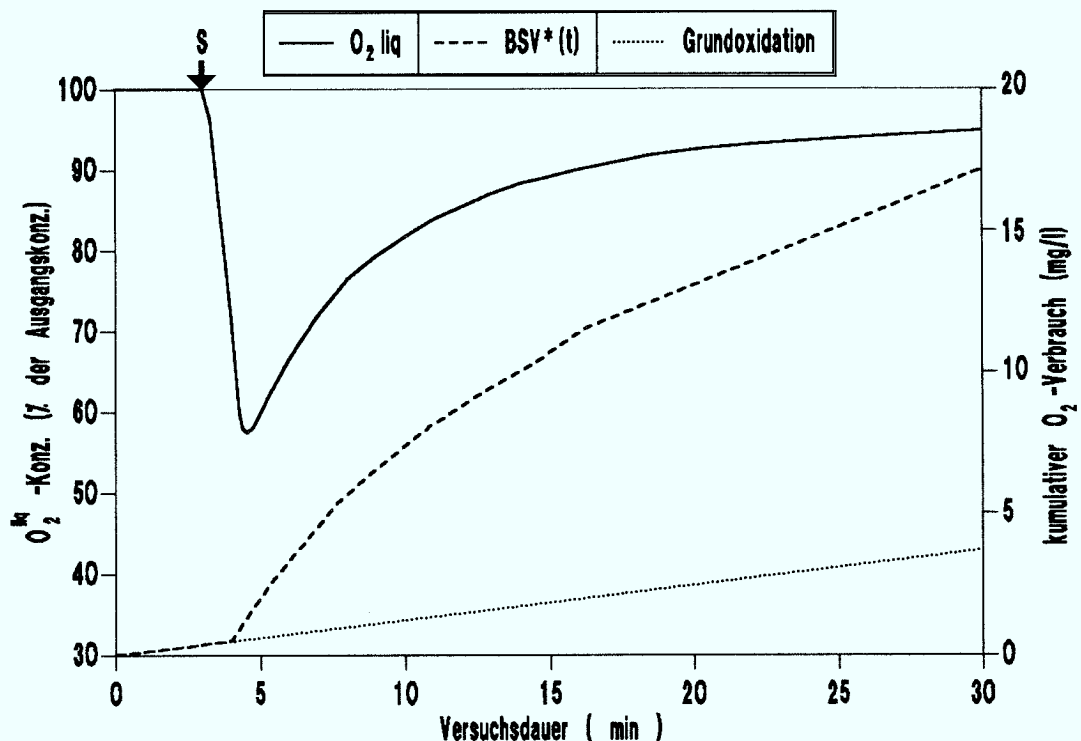


Abb. 38. O₂-Verbrauch von Biomasse aus diskont. gefütterter Anlage im Sapromaten
(Substrat: Saccharose/Ethanol/NH₄⁺, Belastung 34 mg CSB/l):

Dies widersprach den Messungen der elektrolytischen O₂-Produktionsraten, wenn man voraussetzt, daß die Eintragsrate der Nachlieferungsrate entspricht und die Eintragsrate von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs abhängig ist. Unter diesen Voraussetzungen hätten bei vergleichbaren Gelöstsauerstoffkonzentrationen (wie z.B. zum Zeitpunkt der Messungen der Minimalsauerstoffkonzentrationen) vergleichbare Steigungen der Nachlieferungskurven beobachtet werden müssen.

In weitergehenden Versuchen wurde der O₂-Gehalt in der Gasphase oberhalb der Belebtschlammflüssigkeit während der Meßphase aufgezeichnet. Dabei wurde eine fortschreitende O₂-Verarmung in der Gasphase festgestellt, die zu einer Herabsetzung der Eintragsrate führen müßte. Als mögliche Ursachen wurde eine Anreicherung mit bakteriell produzierten Gasen über der Flüssigkeitsoberfläche (z.B. durch unvollständige CO₂- Adsorption) bzw. eine Trägheit der Sauerstoffdiffusion von der Elektrolysezelle bis zum Reaktionsgefäß diskutiert. Deshalb wurde eine Schlauchpumpe mit gasdichtem Schlauch installiert, die den Gasraum von allen Gefäßen umwälzte.

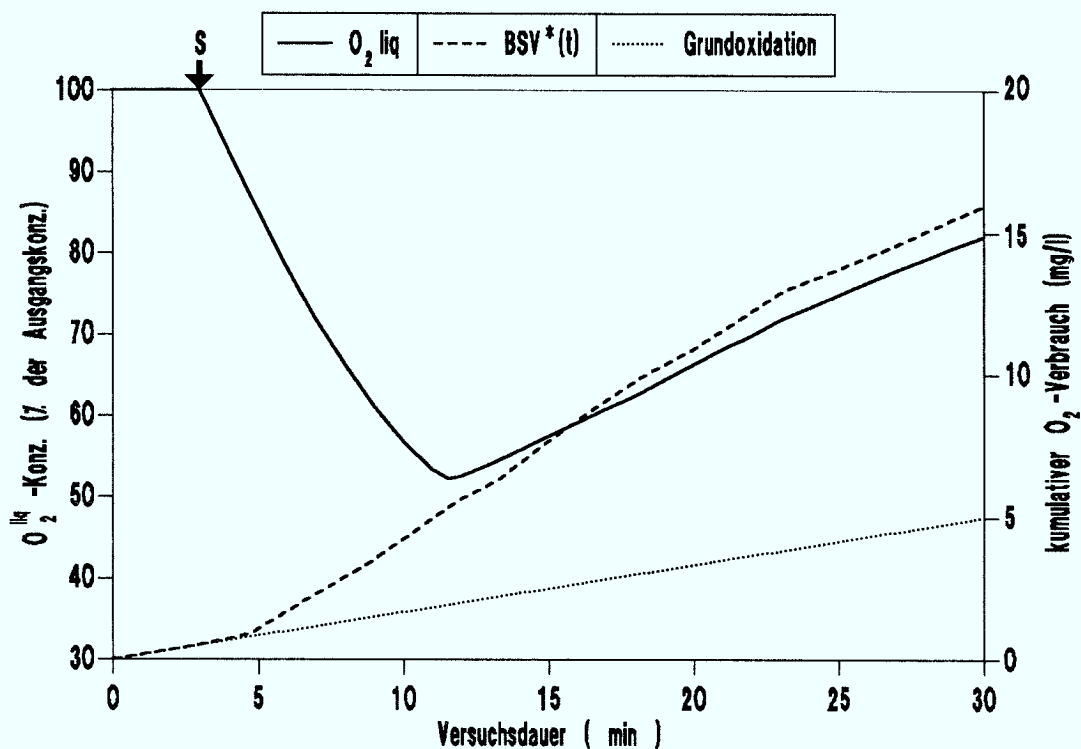


Abb. 39. O_2 -Verbrauch von Biomasse aus kont. gefütterter Anlage im Sapromaten
(Substrat: Saccharose/Ethanol/ NH_4^+ , Belastung 34 mg CSB/l):

Zuerst wurde der Einfluß der trägen Eintragsraten in Parallelversuchen (mit und ohne Gasumwälzung) näher untersucht, wobei das CO_2 mit Natronkalk adsorbiert wurde (wahlweise interne Adsorption im Rührgefäß oder extern in einer Waschflasche). Während der 6-stündigen Meßphase wurde jede Stunde Substrat injiziert und der Verlauf von pH, $[O_2^{liq}]$ und des Elektrolysestroms (als $BSV^*(t)$) kontinuierlich aufgezeichnet.

Im gasumgewälzten Reaktionssystem mit externer CO_2 -Adsorption (→Abb. 40 auf Seite 182) wurden im Vergleich zum Reaktionssystem mit im Rührgefäß befindliche CO_2 -Adsorptionsgefäß (→Abb. 41 auf Seite 183) höhere $BSV^*_{60'}$ -Werte je Stunde gemessen, und die pH-Kurve verlief auf einem höheren Niveau bei externer CO_2 -Adsorption, so daß nachgewiesen war, daß eine CO_2 -Akkumulation im Reaktionsgefäß mit interner CO_2 -Adsorption stattfand, die eine druckabhängige O_2 -Nachlieferung behinderte. In beiden gasumgewälzten Systemen waren die O_2^{liq} -Kurven ähnlich und unterschieden sich von nicht umgewälzten Systemen durch gleichbleibende Plateauwerte am Ende jedes Dosierungszyklus. In der nor-

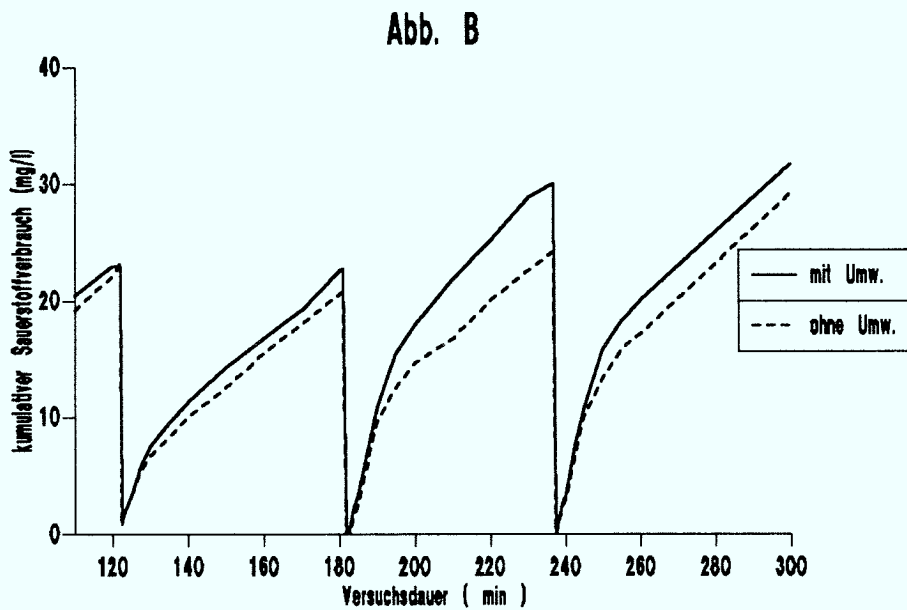
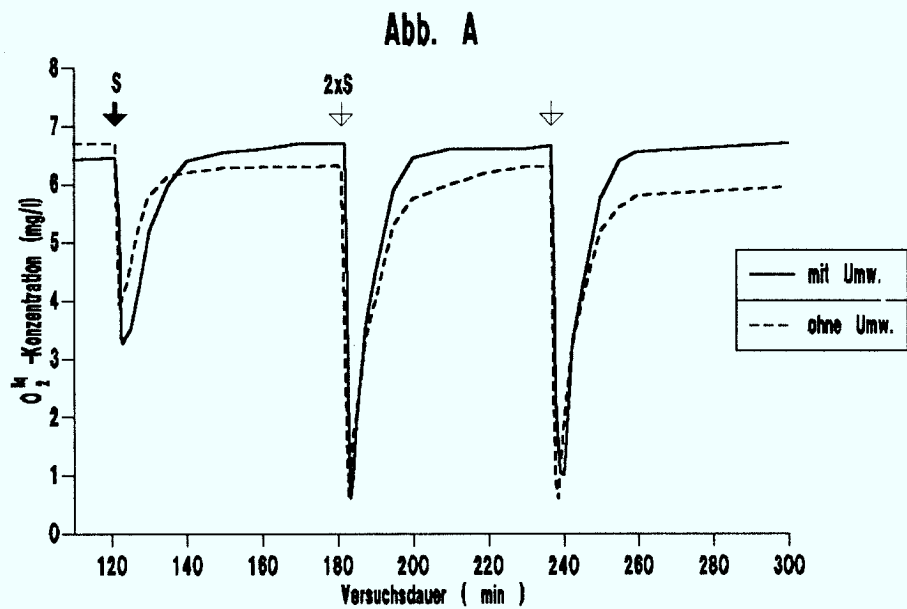


Abb. 40. Einfluß der Gasumwälzung und CO_2 -Adsorption in einer Waschflasche auf die Kurzzeit-BSV-Messung: O_2^{liq} -Konzentration (Abb.A) und kumulativer Sauerstoffverbrauch $BSV^*(t)$ (Abb.B) während eines Kurzzeittests im Oximaten (Substrat: Essigsäure/Ethanol/ NH_4^+):

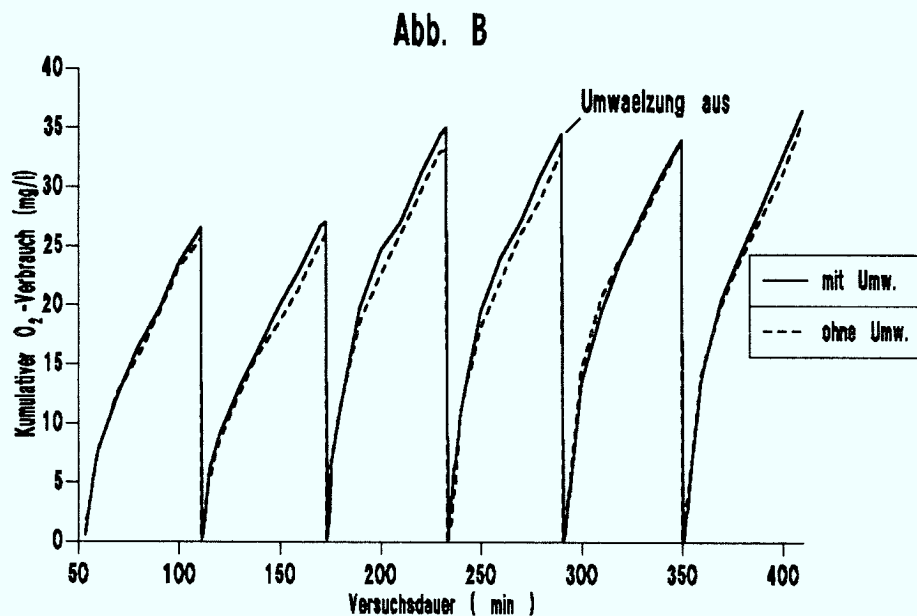
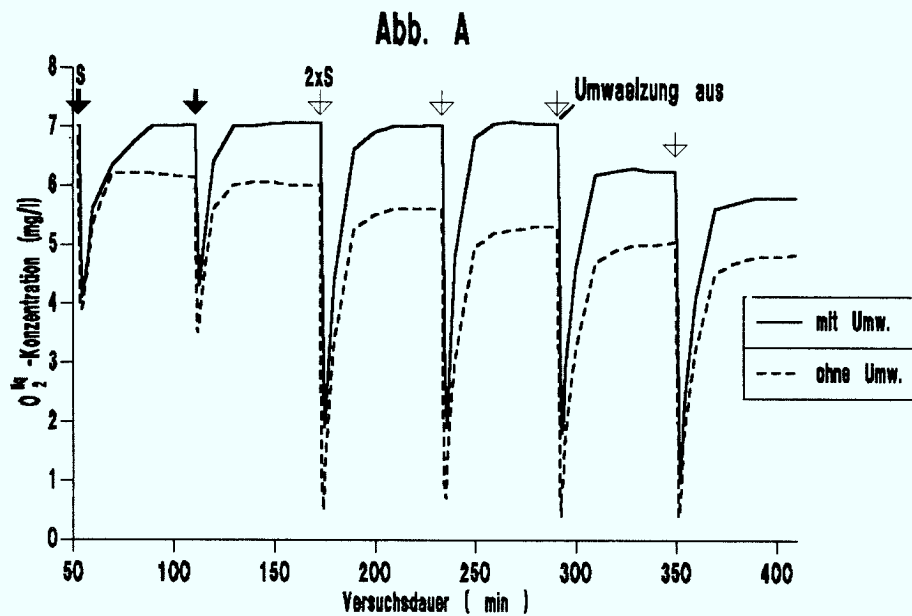


Abb. 41. Einfluß der Gasumwälzung und CO_2 -Adsorption im Probengefaß auf die Kurzzeit-BSV-Messung: O_2^{liq} -Konzentration (Abb.A) und kumulativer Sauerstoffverbrauch $\text{BSV}^*(t)$ (Abb.B) während eines Kurzzeittests im Oximaten
(Substrat: Essigsäure/Ethanol/ NH_4^+):

malen Sapromatversion wurden diese Plateauwerte von $[O_2^{liq}]$ im Verlauf der Meßphase ständig kleiner, woraus auf verringerte Eintragsraten geschlossen wurde. Anscheinend hatte sich ein O_2 -Gradient in der Gasphase vom Elektrolysegefäß bis zur Gasphase oberhalb der Belebtschlammflüssigkeit gebildet, der durch die Gasumwälzung aufgehoben werden konnte. Eine Abschaltung der Umwälzpumpe bedingte in der Tat den Abfall der $[O_2^{liq}]$ -Plateauwerte (Abb. 41 auf Seite 183).

Durch die Modifikationen des Sapromaten (Gasumwälzung, externe CO_2 -Adsorption, spezielles Rührgefäß) wurde die Gasphase homogenisiert und die CO_2 -Adsorption verbessert. Somit war ein Gerät entwickelt worden, das für Messungen der mikrobiellen Oxidationskinetik mit sich ändernden O_2 -Verbrauchsraten voll geeignet ist und diese Raten quantitativ und kontinuierlich messen kann.

3.5.5 Oxidationskinetische Untersuchungen mit dem Oximaten

Im zuvor beschriebenen Oximaten konnte die O_2 -Verbrauchskinetik kontinuierlich anhand der Nachlieferungskurven (BSV(t)) und der Gelöstsauerstoffkurven ($[O_2^{liq}]$) untersucht werden. Weiterhin erlaubten die pH-Messungen wichtige Rückschlüsse auf die Funktion des CO_2 -Gaswechsels wie auch der Nitrifikation (→Abb. 30 auf Seite 157).

Vergleichend wurden Belebtschlämme aus einer kontinuierlich- und einer diskontinuierlich- abwasserbeschickten Anlage (K8N, D24N) über 6 - 7 Stunden im Oximaten untersucht, wobei die Biomassekonzentrationen in den Testgefäßen den Gehalten in den Modellanlagen entsprachen. Wegen der sehr hohen Repirationsaktivität des D24N-Belebtschlammes mußte die Substratbelastung ungefähr halbiert werden, da die elektrolytische Sauerstoffnachlieferungsrate zeitweise nicht den Sauerstoffverbrauch ausgleichen konnte. Zu Beginn der Meßphasen wurden zunächst 2 mal je 1 ml Modellabwasserkonzentrat im Stundenrhythmus injiziert. Danach wurden dem Substrat (CSB 4100 mg/l) die Hemmstoffe MM, DMS oder DMDS zugesetzt (Konzentration im Modellabwasser: 25 mg S/l bzw. 2.5 mg S/l) und dieses Gemisch jede Stunde eingespritzt, so daß die Belebtschlämme mit 0.1 bzw. mit 0.01 mg org.S/(l·h) belastet wurden.

Exemplarisch für diese Messungen sind die Ergebnisse des Hemmversuches mit MM beim kontinuierlich mit Abwasser beschickten Belebtschlamm in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Der Einfluß einer Belastung von 0.1 mg MM-S/(l·h) auf den O_2 -Verbrauch war deutlich durch die Messungen des gelösten Sauerstoffs erkennbar (Abb. 42 auf Seite 186). Durch die Sulfidzugabe wurde der Verlauf der O_2^{liq} -Kurve verändert. Durch jede weitere Hemmstoffzugabe wurde diese Veränderung verstärkt. Am Ende der Meßphase war der Substrat- O_2 -Verbrauch anscheinend noch nicht abgeschlossen, das O_2^{liq} -Plateau von ca. 8,6 mg/l wurde nicht mehr erreicht. Trotzdem war der $BSV_{60'}$ -Wert für jeden Zyklus annähernd gleich hoch (Abb. 42 auf Seite 186, oben). Lediglich die O_2 -Verbrauchsraten variierten in Abhängigkeit von der Anzahl der Hemmstoffzugaben.

Der typische Verlauf einer O_2 -Verbrauchskurve eines Belebtschlammes während eines Fütterungszyklus zeichnete sich als ein hoher Peak kurz nach Substratzugabe mit einer "Schulter", die den O_2 -Verbrauch der Nitrifikation andeutete. Nach ca. 25 Min wurde die Grund- O_2 -Verbrauchsrate erreicht, die bis zum nächsten Substratschub gleichbleibend hoch war. Kleinere Meßwertänderungen wurden durch die ungenaue druckindikative O_2 -Nachlieferung verursacht.

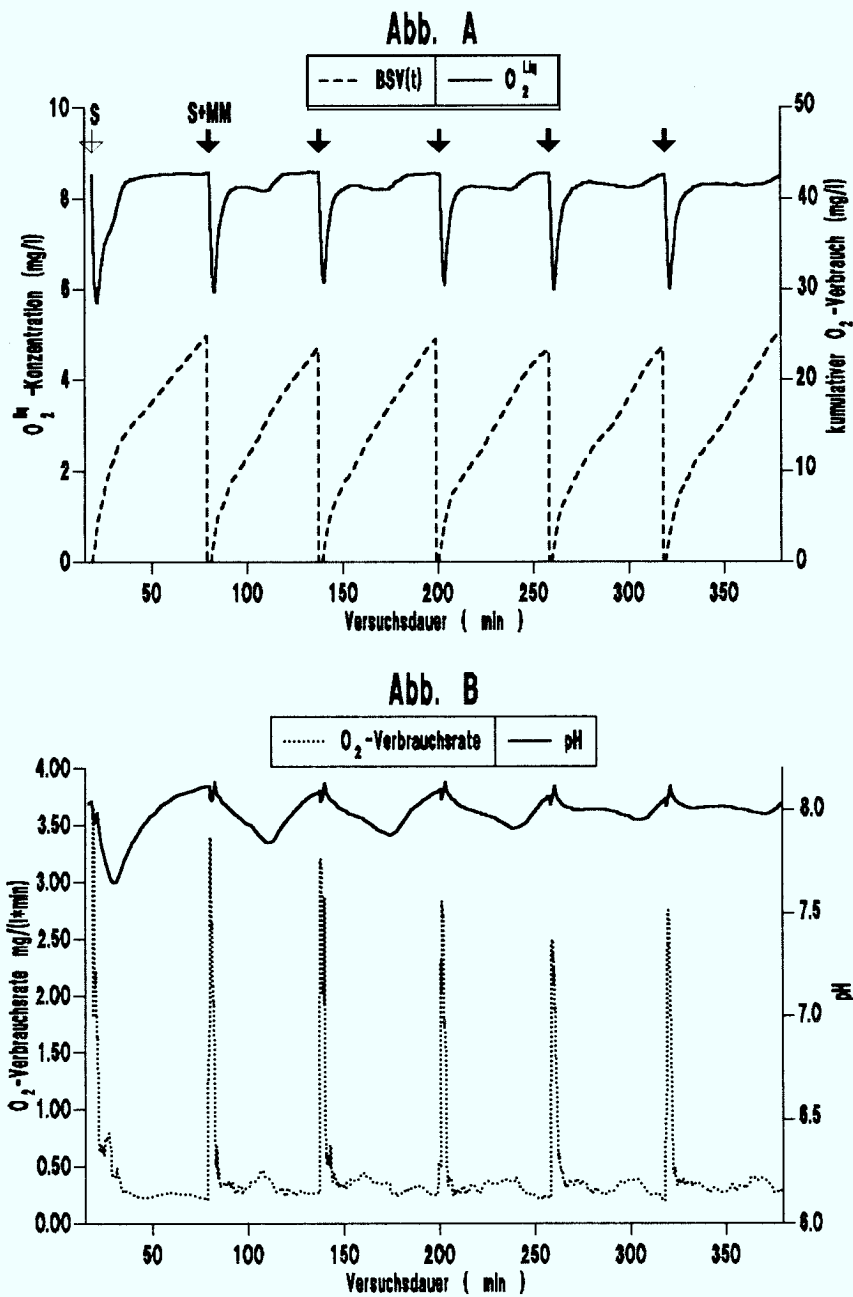


Abb. 42. Einfluß von wiederholten MM-Gaben auf die O_2 -Verbrauchskinetik einer Belebtschlammprobe aus Anlage K8N im Oximattest

Abb. A: $[O_2^{liq}]$ und $BSV(t)$, **Abb. B:** O_2 -Verbrauchsrate und pH

Substrat: Essigsäure/Ethanol/ NH_4^+ ,

Belastung 24 mg TSB/(l×h), 0.1 mg S/(l×h):

Mit jeder Zugabe von MM-haltigem Substrat verschob sich zeitlich der "Nitrifikationspeak" und wurde in seiner Höhe kleiner. Der Hemmeffekt spiegelte sich in dem Kurvenverlauf der biogenen O_2 -Verbrauchsrate, die sich aus den Änderungen von $[O_2^{liq}]$ und O_2 -Nachlieferung errechnete, und in der pH-Meßkurve wider (Abb. 42 auf Seite 186, unten). Die nitrifikationsbedingte Ansäuerung wurde dabei am Ende des Versuches fast vollständig durch die CO_2 -diffusionsbedingte Alkalisierung der Suspension aufgehoben. Dies war als Zeichen verminderter Nitrifikationsraten zu werten. Da jedoch die $BSV_{60'}$ -Werte nicht abgenommen hatten, mußte trotzdem eine weitgehende Nitrifikation stattgefunden haben. Setzte man die Hemmstoffzugabe ab, normalisierte sich der Substrat- O_2 -Verbrauch wieder. Eine einmalige Hemmstoffzugabe beeinflusste bei der nächsten Substratzugabe schon nicht mehr den O_2 -Verbrauch.

Ebenso wirkten sich wiederholte DMDS-Zugaben ($0.1 \text{ mg S/(l \times h)}$ Belastung) hemmend auf die mikrobielle Aktivität von Schlämmen aus einer kontinuierlich-abwasserbeschickten MBA aus. Eine zeitliche Verzögerung des O_2 -Verbrauches, wie sie bei den MM-Versuchen anschaulich anhand der O_2^{liq} -Kurven (Abb. 42 auf Seite 186) ablesbar waren, war hier nicht in dem Maße zu beobachten. Vielmehr wirkte sich bereits die 1. Hemmstoffzugabe derart aus, daß der O_2^{liq} -Plateauwert niedriger als bei ungehemmter Substratzugabe war, was auf einen unvollständigen Substrat- O_2 -Verbrauch hindeuten könnte. Diese Annahme wurde durch die BSV-Messungen bestätigt (Abb. 43 auf Seite 188, Abb.A) Der BSV eines Stundenzyklus sank nach wiederholten Einspritzungen des Hemmstoff/Substratgemisches um fast 20 % des Gesamtsauerstoffverbrauches. Dieser gegenüber MM deutlich verschiedene Hemmeffekt von DMDS wurde ebenfalls durch die Berechnung der biogenen Sauerstoffverbrauchsraten und die pH-Messungen belegt (Abb. 43 auf Seite 188, Abb.B). Die der Nitrifikationsrate entsprechende O_2 -Verbrauchsrate wurde durch die wiederholte Hemmstoffzugabe unterbunden, und das pH-Maximum jedes Dosierungszyklus stieg permanent an.

Dimethylsulfid hemmte im Gegensatz zu den vorangehenden Versuchen den O_2 -Verbrauch von kontinuierlich-abwasserbeschickten Biozönosen unter den Versuchsbedingungen (50 mg S/l) nicht. Ebenso konnte bei vergleichenden Messungen mit geringerer Hemmstoffdosis ($0.01 \text{ mg S/(l \times h)}$ Belastung) durch keines der untersuchten Sulfide ein Hemmeffekt festgestellt werden.

Belebtschlämme aus diskontinuierlich abwasserbelasteten Anlagen erwiesen sich unter gleichen Versuchsbedingungen als "resistent" gegenüber MM, DMS und

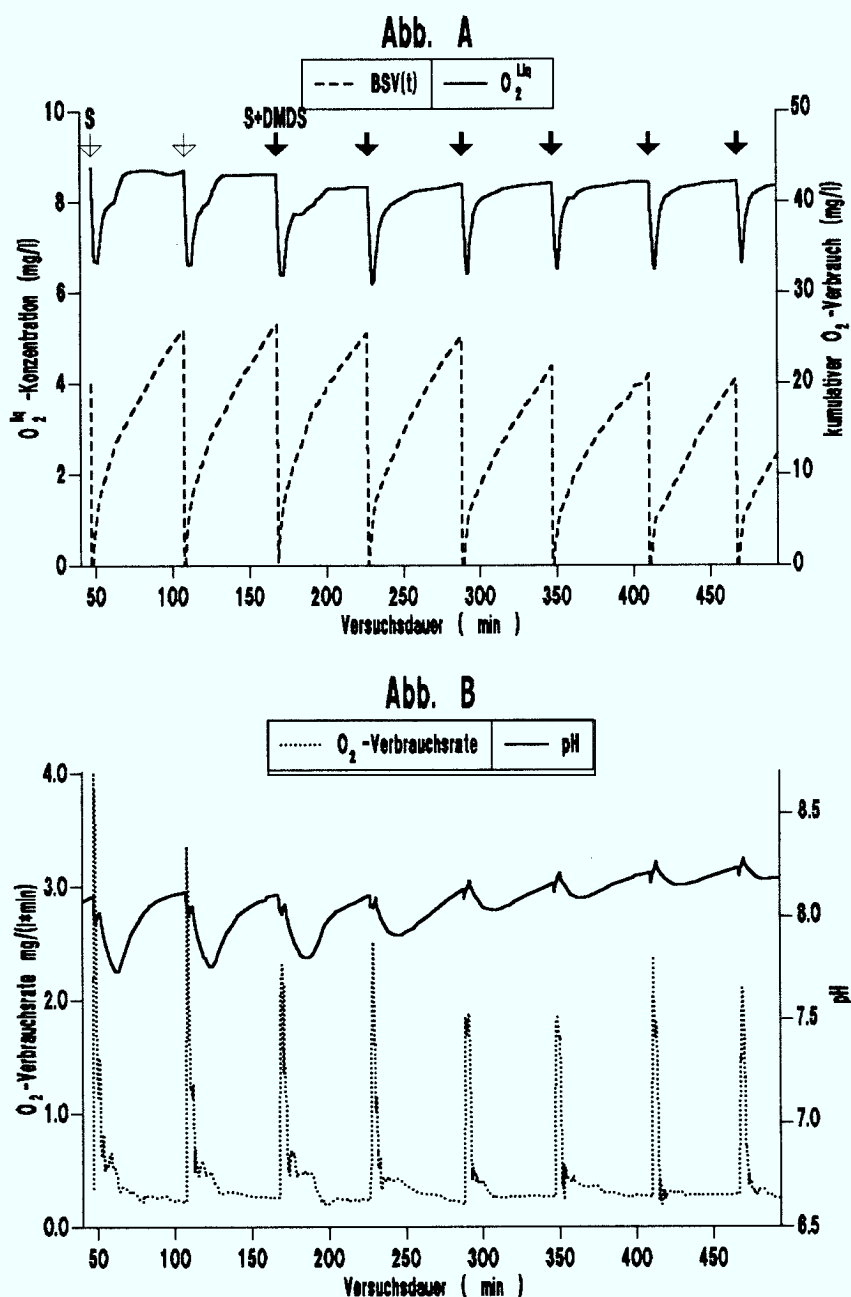


Abb. 43. Einfluß von wiederholten DMDS-Gaben auf die O_2 -Verbrauchskinetik einer Belebtschlammprobe aus Anlage K8N im Oximattest

Abb. A: $[O_2^{liq}]$ und $BSV(t)$, **Abb. B:** O_2 -Verbrauchsrate und pH

Substrat: Essigsäure/Ethanol/ NH_4^+)

Belastung 24 mg TSB/(l×h), 0.1 mg S/(l×h):

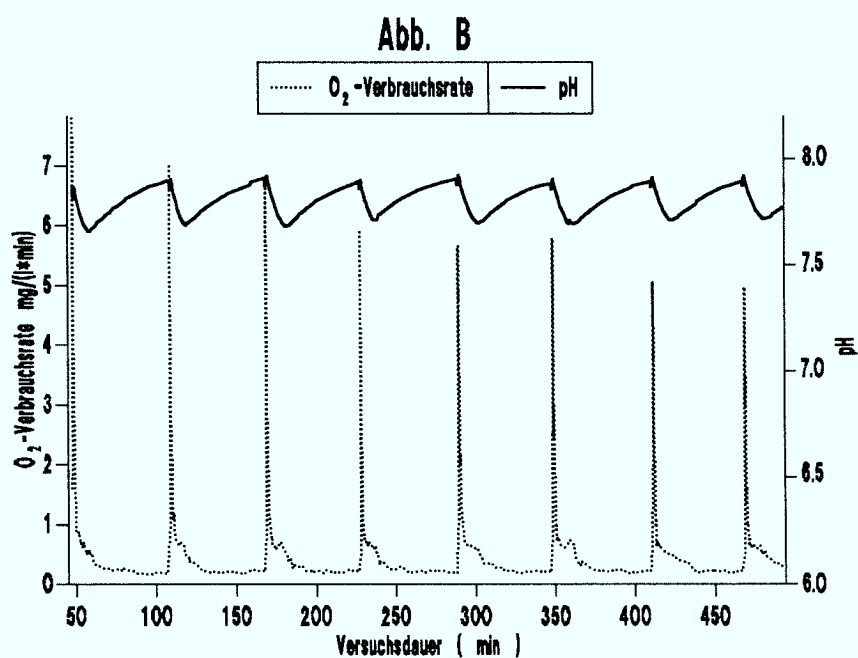
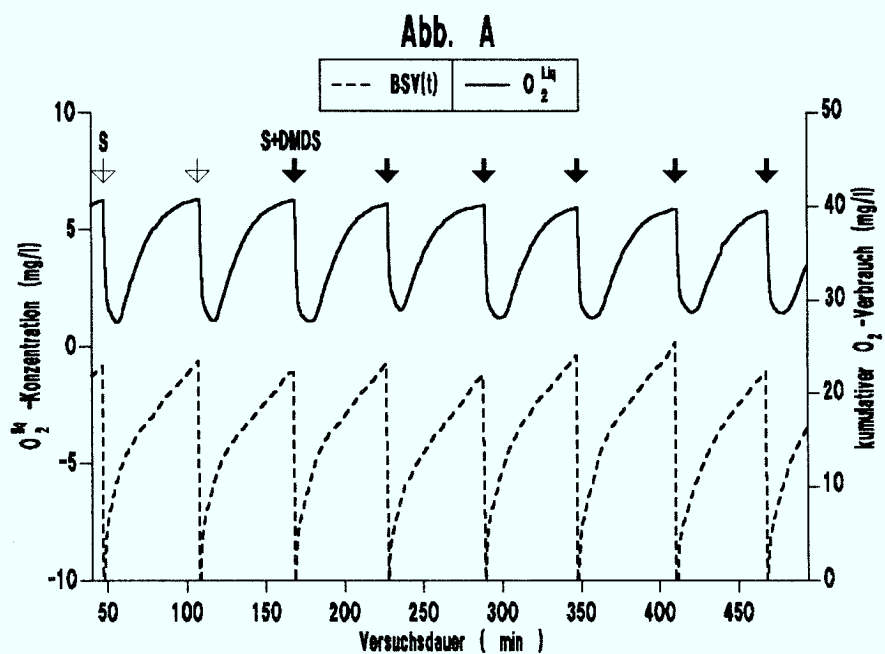


Abb. 44. Einfluß von wiederholten DMDS-Gaben auf die O_2 -Verbrauchskinetik eines Belebtschlammes aus Anlage D24N im Oximattest

Abb. A: $[O_2^{liq}]$ und $BSV(t)$, **Abb. B:** O_2 -Verbrauchsrate und pH

Substrat: Essigsäure/Ethanol/ NH_4^+)

Belastung 24 mg TSB/(l×h), 0.1 mg S/(l×h):

DMDS. Weder 0.1 mg S/(l*h) noch 0.01 mg S/(l*h) Modellabwasser-Hemmstofflösungen vermochten in den 6 - 7 stündigen Meßphasen eine Hemmung der mikrobiologisch-oxidativen Aktivität zu bewirken.

Beispielhaft sind die Meßergebnisse mit 50 mg DMDS/l dargestellt. Da diese Bakterien höhere O₂-Verbrauchsraten als Belebtschlämme aus kontinuierlichen Anlagen hatten, mußten kleinere Magnetrührkerne verwendet werden, da sonst die Elektrolysezelle wegen erhöhter Eintragungsgeschwindigkeiten für einige Minuten im Dauerbetrieb gewesen wäre, was zu einer Verfälschung der Ratenmessungen geführt hätte. Durch die Verwendung kleinerer Magnetrührstäbchen wurde weniger Sauerstoff eingetragen, so daß der Sauerstoff aus der Lösung verstärkt gezehrt wurde. Das Meßsystem wurde so eingestellt, daß eine Minimal-O₂^{liq}-Konzentration von ca. 1 mg O₂/l nicht unterschritten wurde. Diese Maßnahme war erforderlich, da in vorangegangenen Messungen nachgewiesen worden war, daß die Nitrifikation unterhalb von einem O₂^{liq}-Wert von ca. 0,6 mg O₂/l unterblieb, erst nach dem Wiederanstieg auf > 0,8 mg O₂/l wurde eine befriedigende Nitrifikationsleistung erzielt.

Die Gelöstsauerstoffkurve zeigt keinen Einfluß durch die Zugabe des Hemmstoffes an. Die biogene O₂-Verbrauchskinetik wie auch die pH-Meßkurve war durch DMDS nicht beeinflusst (Abb. 44 auf Seite 189). Ebenso war der BSV_{60'} unvermindert.

Besonders bemerkenswert war die Beobachtung, daß nach Versuchsende beim Öffnen der Probegefäße die Proben aus der D24N-Anlage den für Belebtschlämme typischen leicht erdigen Geruch aufwiesen, während in allen Proben aus der K8N-Anlage dieser Duft durch den für das jeweilige Sulfid typischen Geruch überdeckt war. Dieser Befund wurde bestätigt durch eine kurzzeitige Zugabe von MM in die Zuluft der D24 -Anlage. Obwohl 7 mg MM mit einer gasdichten Spritze zugegeben wurden, konnte in der Abluft MM nicht nachgewiesen werden.

4.0 Diskussion

4.1 Untersuchungen an Biogasanlagen: Bewertung der Bildung von Sulfiden bei anaeroben Anlagen

Im Vordergrund meiner Untersuchungen an Biogasanlagen standen chemische Analysen der Zu- und Abläufe und der Biogase von Fermentern, wobei die Bildung flüchtiger Schwefelverbindungen von besonderem Interesse war. Durch Schwefelbilanzierungen verschiedener Anaerobanlagen konnte aufgezeigt werden, welche Eliminationsvorgänge eine Rolle spielten. Da erstmalig Methoden zur quantitativen Charakterisierung der Sulfidkomponenten bei vergleichenden Untersuchungen von Anaerobprozessen verschiedener Industrieabwässer Anwendung fanden, konnte aufgezeigt werden, welchen Anteil z.B. organische Sulfide an der gebildeten Sulfidfracht hatten und wie sich diese Stoffe beim anaeroben Abbau verhielten. Entgegen den meisten Angaben in der Literatur spielte nicht nur Schwefelwasserstoff als Reduktionsprodukt beim Anaerobprozeß eine Rolle (→ Einleitung), vielmehr waren in vielen Analysenproben ein Gemisch von H_2S und organischen Sulfiden, wie z.B. MM, DMS und DMDS enthalten. Erst in jüngster Zeit haben diese Stoffe Beachtung bei der Beschreibung der Stoffströme erhalten (Seyfried 1988), quantitative Bilanzierungen fehlten jedoch bisher dazu.

In den umfangreichen Untersuchungen anaerober Abbauprozesse wurde festgestellt, daß die komplexen Abwässer neben organischen Prozessen teilweise erhebliche Belastungen an Stickstoff- und Schwefelverbindungen aufwiesen (→Tab. 12 auf Seite 89). Durch die anaerobe Abwasserbehandlung nahmen die relativen Anteile des Schwefels und des Stickstoffs an der CSB-Belastung in den Abläufen zu. Die beim anaeroben Abbau entstehenden Sulfide entwichen mit dem Biogas, wurden im Reaktor zurückgehalten oder mit dem Ablauf aus dem Reaktor ausgeschwemmt.

In Klärschlammfaulanlagen mit einer hohen Schwermetallbelastung (ca. 3 g/l Schwermetalle) entgasten jedoch nur geringe Mengen Sulfide. Die gebildeten Sulfide verblieben zu 99 % im Faulschlamm (→Abb. 22 auf Seite 143). Weiterhin akkumulierten Schwermetallsulfide im Reaktor, so daß der Schwermetallgehalt im Ablauf dementsprechend vermindert war.

Durch Schwermetallsulfidbildung können Schwermetalle in Anaerobsystemen ausgefällt werden und toxische Einflüsse der Metalle (Lawrence und Mc Carty 1982) und des undissoziierten H_2S auf anaerobe Bakterien (Kunst, 1985) verringert

werden. Durch die Funktion als Schwermetallfalle erhöhen sich allerdings generell die Probleme bei der Verwertung von Anaerobschlamm. Die unlöslichen Schwermetallsulfide können oxidiert werden (Mil'kina 1982), wobei lösliche Schwermetalle entstehen und umweltbelastend wirken, wenn z.B. diese Klärschlämme als landwirtschaftliche Dünger Verwendung finden. Die Grenzwerte der Klärschlammverordnung (1982) zur Regelung der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft (Kupfer 100 ppm, Cadmium 3 ppm, Blei 100 ppm und Zink 300 ppm) wurden bei den nicht repräsentativen Untersuchungen nur in Proben einer Klärschlammfaulanlage überschritten, wobei betont werden muß, daß das Analyseverfahren über eine relativ grobe Abschätzung der Schwermetallbelastung nicht hinausging.

In den meisten Fällen waren die Schwermetallbelastungen in den zu behandelnden Abwässern unbedeutend, so daß bei der Anaerobbehandlung dieser Abwässer dann größere Anteile der flüchtigen Schwefelverbindungen entgasten. Aus einer Biogasanlage einer Zuckerfabrik emittierte z.B. mit dem Biogas fast 70 % der Input-Schwefelfracht. Dadurch verringerte sich die Schwefelbelastung des Abwassers und wurde auf eine Biogasbelastung verlagert. Im Biogas einer Faulanlage mit Hefefabrikabwasser wurde bei einer hoher Schwefelbelastung mit 6 Vol.% H_2S im Biogas der höchste Wert gemessen (→ Abb. 12 auf Seite 96). Biogase dieser Art mit hohen Gehalten an flüchtigen Sulfiden führen zu Geruchsbelästigungen und Problemen bei der Nutzung als Brenngase (Korrosion), so daß eine Gaswäsche notwendig ist. Verfahren zur Entschwefelung hat R. Braun (1982) übersichtlich dargestellt. Er gibt eine Grenzkonzentration von 0.2 Vol.% H_2S im Biogas an, das ohne Gaswäsche verbrannt werden kann. Neben physikalischen Methoden (z.B. Adsorption an Eisenerz) sind auch biologische Verfahren mit Kompostfiltern (Rands et al. 1981) oder Tropfkörpern (z.B. Biosulfverfahren, Herr et al. 1987) zur Elimination von Schwefelwasserstoff aus Faulgasen entwickelt worden.

Wie ich feststellen konnte, entstehen bei der Vergärung von Hefefabrikabwässern und anderer Abwässer außer Schwefelwasserstoff auch Methylmercaptan (MM), Dimethylsulfid (DMS) und in kleineren Konzentrationen Dimethyldisulfid (DMDS). Bei der Behandlung von Abwässern einer Sauerkrautfabrik wurde außerdem COS und CS_2 gemessen. Die anaerob gebildeten organischen Sulfide emittierten teilweise mit dem Biogas. Ein Teil blieb in der Flüssigphase zurück. Untersuchungen von Reaktorinhaltsproben zeigten nur im Falle einer Klärschlammfaulanlage eine Aufkonzentrierung org. Sulfide in der Reaktorsuspension im Vergleich zur

Ablaufkonzentration an, so daß nur in Ausnahmefällen mit der Bildung von schwerflüchtigen organischen Sulfiden (z.B. Salze von MM mit Kupfer, Quecksilber oder Blei) zu rechnen sein dürfte.

In der Regel war die Ausgasung der Sulfide von der Reaktorkonfiguration und der Biogasbildungsrate abhängig. Emissionen organischer Sulfide sind sehr geruchsintensiv, die Geruchsschwellenwerte liegen für organische Sulfide mit 0.00001ppm (BMFT-Forschungsvorhaben 1983) um mehr als zwei Zehnerpotenzen niedriger als für Schwefelwasserstoff (Bartl et al 1979, Buning 1981). Die Entfernung dieser Stoffe aus Biogasanlagen ist wenig untersucht. Nach Carlson und Gumermann (1966) bzw. Carlson et. al. (1970) werden Mercaptane in Erdfiltern zurückgehalten. Sie würden dabei zu nicht flüchtigen schwefelhaltigen organischen Verbindungen umgebaut. Lediglich Silvelä und Sundman (1971) haben meines Wissens die Verwertung von methylierten Sulfiden durch ein aus einem Biofilter isolierten *Thiobacillus*bacterium nachgewiesen und werden als Referenz häufig zitiert.

Mit den Schwefeluntersuchungen einhergehend wurden auch die proteolytischen Prozesse untersucht. In der zweistufigen Anlage mit einem eiweißverringerten Abwasser der Kartoffelstärkeindustrie wurden in der ersten Stufe MM und DMS gebildet. Die gebildete S-Menge entsprach dem Schwefelgehalt des zugeflossenen Methionins. Diese Messungen belegen Ergebnisse anderer Autoren, die MM und DMS als Abbauprodukte des Methionins feststellten (siehe Einleitung). Diese Übereinstimmung konnte allerdings bei nachfolgenden Untersuchungen anderer Anaerobprozesse nicht erbracht werden. Die Aminosäurebestimmungsmethode (→ „Aminosäurebestimmungen (Protein-S, Protein-N)“ auf Seite 37) war problematisch (s.u.). Wichtiger als methodische Fehler war aber wohl die Tatsache, daß die organischen Sulfide nicht Endprodukt des Anaerobabbaus waren, sondern unter Umständen selbst abgebaut werden konnten. Diesen Abbau konnte ich in Untersuchungen mehrstufiger Systeme mehrfach feststellen, wo in der ersten Stufe beispielsweise organische Sulfide gebildet wurden, mit dem Ablauf in die zweite Stufe gelangten und dort eliminiert wurden. Beispiele sind Fermentationen von Sauerkrautabwasser (→Abb. 20 auf Seite 133) Kartoffelstärkeabwässern (Abb. 14 auf Seite 103) und Kartoffelchipsabwasser (Abb. 17 auf Seite 118). Bei diesen Messungen war bemerkenswert, daß Schwefelwasserstoff hauptsächlich in der zweiten Stufe gebildet wurde.

Die Abbaucharakteristika wiesen für diese drei Anlagen in der ersten Stufe hauptsächlich einen Proteinabbau mit Bildung flüchtiger anorganischer und organischer Sulfide auf, während in der zweiten Stufe vorwiegend H₂S (durch Abbau

von organischen Sulfiden und hauptsächlich durch einsetzende Sulfatreduktion) gebildet wurde. Die sulfatreduzierenden und organische Sulfide abbauenden Bakterien benötigten demnach Milieubedingungen mit z.B. tieferen Redoxpotentialen oder günstigeren pH-Werten als die Bildner organischer Sulfide, so daß diese Prozesse in verschiedenen Reaktorstufen abliefen. Kiene et al. (1986) wiesen in Wattsedimenten die Beteiligung von sulfatreduzierenden und methanbildenden Bakterien am Abbau von MM und DMS nach.

Bei zwei Anaerobprozessen (Hefefabrikabwasser, Kartoffelstärke-Rohabwasser) wurde dagegen die Bildung organischer Sulfide hauptsächlich in der zweiten Abbaustufe detektiert. In den Abläufen dieser Anaerobanlagen wurden bis zu 10 mg S/l an org. Sulfide gemessen. In der ersten Abbaustufe der Hefeabwasserfaulanlage lag der pH bei 5,5 (→Tab. 15 auf Seite 95) Dieser pH-Wert ist für proteolytische anaerobe Prozesse suboptimal (Breure und Andel, 1984) Durch Anhebung des pH-Wertes auf z.B. größer pH 6 könnte ein für proteolytische Bakterien günstigeres Milieu geschaffen werden und unter Umständen einer Verbesserung der Proteolyse in der ersten Stufe erreicht werden, so daß als Folge dessen auch in dieser Stufe die meisten organischen Sulfide gebildet würden.

Bei der Anlage mit Kartoffelstärke-Rohabwasser (→Abb. 13 auf Seite 101) dürfte die Bildung organischer Sulfide in der zweiten Abbaustufe und die großen Mengen gebildeter organischer Sulfide auf einer hohen Proteinbelastung des Abwassers beruhen, die erst in der zweiten Stufe signifikant abgebaut werden konnte. Die entstehenden organ. Sulfide entwichen überwiegend mit dem Biogasstrom. Durch Verringerung der Proteinbelastung (Eiweißabtrennung nach Schwefelsäurezugabe und Hitzekoagulation) in dem Kartoffelstärkeabwasser konnte nach einer Adaptationsphase die anaerobe Abbaubarkeit des Abwassers bei gleichen pH-Werten (pH=6.1) von 30% auf 60 % CSB-Abbau verbessert werden und die Bildung organischer Sulfide (jetzt vorwiegend in der ersten Stufe) vermindert werden (Vergleiche Abb. 13 auf Seite 101 und Abb. 14 auf Seite 103).

Erhöhte Proteinbelastung führten nicht nur zu einer verstärkten Bildung organischer Sulfide, sondern verminderten die Eliminationsleistung ganz allgemein als ein limitierender Schritt beim Anaerobabbau, möglicherweise auch durch Produktion hemmender Abbauprodukte wie z.B. Propionsäure, die in höheren Konzentrationen vorlag (Aivasidis 1986). Ein ausreichender Proteinabbau wäre aber demnach nur bei größeren Aufenthaltszeiten möglich. Diese Ergebnisse unterstützen die Meinungen von Seyfried (1988), der Hochleistungsverfahren bei stark kohlenhydratbelasteten Abwässern, wie z.B. von Zuckerfabriken, für sinnvoll hält, aber vor einer Verallgemeinerung dieser Hochleistungstechnik warnt. Die Ergeb-

nisse der chemischen Analysen zum Proteinabbau signalisieren, diese mikrobiologischen Prozesse eingehender zu untersuchen und verfahrenstechnisch nachdrücklicher zu berücksichtigen.

Nicht nur aus volkswirtschaftlichen Gründen ist jedoch eine Proteinabtrennung vor der anaeroben Behandlung äußerst sinnvoll, da die Produktion hochwertiger Viehfutter, z.B. den Import von Soja mindert, sondern auch die Anaerobanlagen entlastet und die Bildung geruchsintensiver organischer Sulfide verringert, wie Untersuchungen von Abwässern der Reisstärkeproduktion, einer Kartoffelchipsfabrik und einer Pommes-Frites-Fabrik darlegten.

Zur Beurteilung einer Belastung der flüssigen Anaerobanlagenabläufe mit flüchtigen Sulfiden konnten folgende Hauptkriterien aufgestellt werden:

- Durch die anaerobe Behandlung sank die organische Abwasserbelastung. Die Schwefeleliminationsleistung betrug zwischen 45 und 90%, die Stickstoffelimination war dagegen in der Regel unbedeutend (→Tab. 11 auf Seite 88). Das Verhältnis $CSB \div N \div S$ veränderte sich zugunsten höherer N- und S-Anteile (→Tab. 12 auf Seite 89)
- Die S-Elimination erfolgte nach Umwandlung in flüchtige Sulfide hauptsächlich durch Ausgasen mit dem Biogas oder durch Anreicherung von schwerlöslichen Schwermetallsulfiden.
- Durch mikrobielle Prozesse entstanden Schwefelwasserstoff und mit zunehmender Proteinbelastung vermehrt organische Sulfide, vorwiegend Methylmercaptan (MM), Dimethylsulfid (DMS).
- Die flüssigen Abläufe der Biogasanlagen enthielten neben organischen Verbindungen und Stickstoff (vorzugsweise Ammonium) Schwefelbelastungen mit leicht flüchtigen Sulfiden (hauptsächlich H_2S) und unter Umständen schwerlösliche Metallsulfide. An organischen Sulfiden wurden maximal 10 mg S/l (bei einer CSB-Konzentration von 10 g/l), in Abläufen einzelner Teilstufen wurden jedoch höhere Anteile am CSB festgestellt ($CSB \div S$ bis 500:1).
- Die Menge organischer Sulfide wurde durch Verringerung der Proteinbelastung im Abwasser (Vorbehandlung: Eiweißabtrennung) und durch mikrobiellen Abbau der org. Sulfide vermindert.

- Die Sulfatreduktion und der Abbau organischer Sulfide waren von der Freisetzung org. Sulfide (infolge Proteinabbaus) unabhängige mikrobielle Reaktionsschritte und schienen erst bei niedrigeren Redoxpotentialen bevorzugt abzulaufen.
- Organische Sulfide in höheren Konzentrationen in Anaerobabläufen waren Indikatoren, wenn proteinbelastete Abwässer unzureichend ausgefault wurden (pH-abhängiger proteolytischer Abbau, Proteinüberbelastung).

4.2 Methodische Probleme bei den Untersuchungen der Biogasanlagen

Untersuchungen zur Bildung, Umsetzung und Wirkung von reduzierten, flüchtigen Schwefelverbindungen bei der anaerob-aeroben Abwasserbehandlung erforderten a priori ein geeignetes Analysenverfahren für Sulfide, die bei diesem Prozeß auftreten konnten. Das gaschromatographische Meßverfahren mit schwefelselektivem Detektor (Farwell und Barinaga 1986) und dem Trennmaterial BHT100 erwies sich zur Erfassung von Sulfiden wie Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid als empfindliche Nachweismethode (Nachweisgrenze 10^{-9} mgS). Nach intensiver Einarbeitung konnten quantitative Analysen mit einem relativen Fehler von ± 10 % durchgeführt werden. Dieser im Vergleich zu Analysenmethoden anderer Arbeitsgruppen wesentlich geringere Fehlerbereich (M. Aydin 1986, Derikx 1987) beruhte hauptsächlich auf Verbesserungen bei der Herstellung von Eichgasmischungen („Die Gasmischapparatur“ auf Seite 20) und dem sorgfältigen Umgang mit den Analyseproben.

Nicht so erfolgreich verliefen Versuche zur Probenkonservierung von Sulfiden an Adsorptionsröhrchen mit Tenax und Molekularsieb als Adsorbens (nach Steudler und Kijowski, 1984). Die Autoren fanden Wiederfindungsraten von ca. 70 % (H_2S , MM, DMS). Diese Wiederfindungsraten habe ich in der Höhe nicht erreicht und die Reproduzierbarkeit war wesentlich schlechter. Es kann als sicher gelten, daß die Gyrolock-Schraubverbindungsstücke des Desorptionsapparates (aus Edelstahl) einen Teil der Sulfide adsorbierten. Diese Verluste waren aber methodisch exakt erfaßt worden und beeinträchtigten nicht die Reproduzierbarkeit der Analysen. Als mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Meßergebnisse mit Eichgasproben unter definierten Laborbedingungen kann hier lediglich auf Fehler bei dem Füllen der Adsorptionsröhrchen verwiesen werden. Möglicherweise waren unterschied-

lich dicht gepackte Röhrchen Ursache für verschiedene Adsorptions-/Desorptionseigenschaften.

Trotz dieser Fehler bei den quantitativen Analysen möchte ich aber darauf hinweisen, daß die Fähigkeit von Tenax GC zur Adsorption von Sulfiden für DMDS und DMS ausreichend ist. Methylmercaptan könnte bei Adsorptionsversuchen mit hohen Gasdurchsätzen leicht durchbrechen, wie es auch Young 1984 beschrieben hat. H_2S wurde von Tenax GC unter den getesteten Versuchsbedingungen ungenügend adsorbiert. Um Schwefelwasserstoff ausreichend zu adsorbieren, ist also ein zusätzliches Adsorbens wie z.B. Molekularsieb notwendig. Zur Aufbewahrung von sulfidhaltigen Gasen haben sich dagegen die Gasmäuse bewährt, wenn die Glasinnenfläche vorher mit einem Silanisierungsmittel behandelt war. Somit stand für die Untersuchung der Biogasanlagen ein quantitatives Meßverfahren flüchtiger Sulfide zur Verfügung, ohne daß eine Bilanzierung der Schwefel-Stoffströme nicht möglich gewesen wäre.

Im Hinblick auf die Erstellung von Schwefelbilanzen waren neben GC-Analysen Schwefelanalysen in den Flüssigproben notwendig. Die SO_2 -Infrarotmessung nach thermischer Oxidation einer gefriergetrockneten Probe (→ „Gesamtschwefelbestimmung in Flüssigkeiten“ auf Seite 33) war dem Prinzip nach eine geeignete Meßmethode, die repräsentative Probennahme eines Aliquots des gefriergetrockneten Gutes bereitete aber bei einigen Proben Schwierigkeiten, wenn sich während des Gefriertrocknungsvorganges unterschiedliche Schichten von pulverförmigen, flockigen oder sirupartigen Bestandteilen bildeten. Diese Fehlerquelle galt auch für die Proteinanalysen von Gefriertrockengut. Hier waren die Fehler aber noch gravierender, weil nur wenige mg Probenmengen hydrolysiert wurden. Da beide Analysen erst nach Beendigung der meisten Biogasanlagenuntersuchungen durchgeführt wurden, war eine Änderung der Probenkonservierung nicht mehr möglich. Während die Schwefelanalysen weitgehend verwertet werden konnten, (z.T. größere Probenvolumina, Vierfachbestimmungen), konnten die zeitlich aufwendigen Aminosäureanalysen nicht wiederholt werden. Ein weiterer methodischer Fehler konnte beim Proteinaufschluß passieren, wenn diese nicht vollständig hydrolysiert bzw. in andere Stoffe umgewandelt wurden, so daß nicht alle Aminosäuren erfaßt würden. Zu erwähnen ist hier besonders die Maillard-Reaktion, bei der aus Aminosäuren und reduzierenden Zuckern unter Hitzeeinwirkung bräunliche "Röstprodukte" gebildet werden (Angrick und Rawicki 1980, Lück 1985). Diese Bedingungen waren bei einigen

Probenaufschlüssen kohlenhydratbelasteter Abwässer sicherlich gegeben. Die Ergebnisse der Aminosäurenuntersuchungen waren deshalb nicht quantitativ abgesichert.

Bei den Untersuchungen der Biogasanlagen waren die Art der Probennahmen und der Ermittlung der Volumenströme von entscheidender Bedeutung. Die Probennahmen erfolgten ausnahmslos als Stichproben, die z.B. für die Analyse der flüchtigen Sulfide unverzüglich Konservierungsmaßnahmen erforderten. Belastungsschwankungen im Zulauf der Anlage (z.B. produktionsbedingte Änderungen der Abwasserfrachten) konnten unter diesen Umständen nicht ausgeglichen werden und beeinflussten unter Umständen die Ergebnisse der Bilanzierungen. Belastungsschwankungen beeinflussten z.B. die Berechnungen der Biogasproduktionsraten und der Eliminationsleistungen. Bei den großtechnischen Anlagen mußten oft Angaben der Betreiber über Volumenströme herangezogen werden, wenn die Stoffströme nicht vor Ort gemessen werden konnten.

Besonders deutlich werden die Probleme bei der Probennahme durch die Berechnung der Biogasproduktionsraten bezogen auf die Kohlenstoff- oder CSB-Eliminationsleistungen, durch die die Messungen der Stoffströme der Schwefelbilanzen abgesichert werden sollten. Rein rechnerisch ergibt sich aus dem Abbau von 1 kg Kohlenstoff 1,9 m³ Biogas (mit 100% CH₄ und CO₂). Diesem Faktor entspricht ein CH₄/CSB_{red}-Faktor von z.B. 0,28 m³ Methan im Biogas pro kg CSB-Abbau für die anaerobe Abwasserbehandlung von Abwasser einer Zuckerrübenfabrik (Huss 1984). Je nach Methangehalt im Biogas und C÷O-Verhältnis im organischen Substrat entspricht diesem Wert für jede anaerobe Fermentation ein charakteristischer Biogas/CSB_{red}-Faktor von z.B. bei der oben erwähnten Anlage einer Zuckerfabrik 0,4 m³/kg. In Versäuerungsstufen kann dieser Biogas/CSB_{red}-Faktor sehr viel größer sein, wenn das Biogas vorwiegend CO₂ enthält. Die von mir berechneten Faktoren (siehe Tabelle der Betriebsparameter) waren nur in Ausnahmefällen zur Absicherung der Stoffströme der Schwefelbilanzen geeignet. Die Biogas/CSB_{red}-Faktoren lagen zwischen 0,14 und 1,36 m³/kg. Als Ursachen neben Probennahmefehlern können Zuwachs von Biomasse oder Rückhaltung von Schmutzstoffen im Reaktor eine Rolle spielen. Der Biogas/CSB_{red}-Faktor wird außerdem durch den Gehalt von H₂ und von Sulfiden beeinflusst. In vergleichenden Berechnungen waren diese Einflüsse meist wenig bedeutsam und konnten die Fehler nicht erklären.

Trotz dieser Probleme bei den Untersuchungen der Biogasanlagen geben die Ergebnisse einen vielschichtigen Überblick über die charakteristischen Merkmale

von Anaerobabläufen. Vorrangig wurde bei der anaeroben Abwasserbehandlung hochverschmutzter Abwässer die organische Belastung reduziert. Es erhöhten sich die relativen Anteile von Nährsalzen an der Gesamtbelastung in den Anaerobabläufen.

4.3 Oxidationskinetische Untersuchungen an Modellbelebungsanlagen

In grundlegenden Versuchen untersuchte ich den Abbau eines kohlenstoff- und ammoniumhaltigen Modellabwassers, wobei vergleichende Untersuchungen von Belebtschlämmen aus kontinuierlich und diskontinuierlich abwasserbeschickten Modellanlagen im Vordergrund standen.

Das Absetzverhalten des Belebtschlammes in kontinuierlich abwasserbeschickten Anlagen war dabei schlechter und die Biomassekonzentration niedriger als in gleichbelasteten diskontinuierlich beschickten Anlagen, die CSB-Elimination und die Nitrifikation waren unter den Modellbedingungen in beiden Systemen ähnlich (→ „Versuche mit Modellabwässern“ auf Seite 148). Jedoch zeigte der Belebtschlamm der diskontinuierlichen Anlage höhere O_2 -Verbrauchsraten bei der Oxidation des organischen Modellabwassers. Die Nitrifikationsgeschwindigkeit war vergleichbar (→ Abb. 44 auf Seite 189 und Abb. 43 auf Seite 188).

Die Belebungsprozesse in diskontinuierlich abwasserbeschickten Modellkläranlagen wurden dabei anhand von Bestimmungen des mikrobiellen Sauerstoffverbrauches und chemischen Analysen zur Bilanzierung der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffmassenströme in Abhängigkeit der Zeit ausführlich charakterisiert.

Der organische Kohlenstoff wurde innerhalb weniger Minuten aufgenommen; er war im Belebungsbecken nicht als merklicher DOC-Anstieg meßbar. Da der Kohlenstoff nicht direkt vollständig oxidiert wurde, mußte ein Teil zeitweilig gespeichert oder in Form zugewachsener Biomasse festgelegt worden sein. Grau et al. (1982) favorisierten eindeutig die Akkumulation, die sie in einem Akkumulation-Regenerationsmodell als Grundlage für die Bewertung von Substratverwertungsmechanismen von Belebtschlämmen einbezogen haben. Ihre experimentelle Überprüfungen des Modells haben bestätigt, daß eine Blähschlamm Bildung vor allem dadurch vermieden werden kann, daß die Mikroorganismen bei einem Belastungsschub den verfügbaren Kohlenstoff speichern und diesen *hauptsächlich in einer ausreichend langen Regenerationsphase*

veratmen, um den Speicher zu regenerieren. Nach meinen Untersuchungen wurden in der Zehrungsphase Ia zwar hohen O_2 -Verbrauch gemessen, anteilig am zugeführten C-TSB wurde aber nur ca. 1/6 in dieser Phase Ia oxidiert, der Rest des organischen Kohlenstoffs mußte also gespeichert worden sein. Diese Tatsache ist im Zusammenhang mit der Denitrifikation (s.u.) zu berücksichtigen.

Da diese anfängliche Oxidation sehr schnell verlief, wurde der dazu benötigte Sauerstoff weitgehend aus der gelösten Phase gezehrt, ohne daß dieser durch einen Sauerstoffeintrag aus der Druckluft ausgeglichen werden konnte. Erst nach dieser Phase vornehmlicher Kohlenstoffoxidation trat eine nitrifikationsbedingter O_2 -Verbrauch ein. Nach meinen Untersuchungen spiegelte der Verlauf der O_2^{liq} -Kurve diese oxidative Aktivität der Mikroorganismen wider und kann deshalb als Kontroll- und Regelparameter für das Belebungsverfahren mit diskontinuierlicher Abwasserzufuhr angewendet werden, wie es ein Patent von Soeder, Keusen, Zanders und Hofmeister (1986) vorsieht. Steinecke und Wappler haben 1985 den Belebungsprozeß anhand von Abluftanalysen charakterisiert. Die CO_2 -Fracht im Abgas war ihrer Messung nach ein Spiegelbild für das Oxidationsverhalten des Belebtschlammes. Erreichte die Anlagenbelastung (als TOC-Fracht) eine bestimmte Höhe, so ging die CO_2 -Produktion zurück. Nach Meinung der Autoren wurde in diesem Zustand das zufließende Substrat in geringerem Umfang bis zum CO_2 oxidiert und ein wesentlicher Teil zum Aufbau neuer belebter Substanz verwendet oder in Speicherstoffe umgewandelt. In dieser Phase haben die Autoren eine unvollständige Nitrifikation festgestellt und N_2O im Abgas nachgewiesen. Den nitrifikationsbedingten Sauerstoffverbrauch und den Einfluß auf den pH haben die Autoren nicht explizit beschrieben.

Nach meinen Untersuchungen war die CO_2 -Fracht im Abgas weitgehend vom pH abhängig, dessen Änderungen im Zusammenhang mit der Nitrifikation standen, so daß die Schlußfolgerung von Steinecke und Wappler (s.o.) für Belebungsprozesse mit nitrifikationsbedingter Ansäuerung nicht gegeben sein dürfte.

Da eine Denitrifikation auch im mikroaeroben Milieu stattfinden kann (Robinson und Kuenen, 1984), waren in den diskontinuierlich abwasserbelasteten, aber kontinuierlich belüfteten Anlagen kurz nach Substratzugabe potentiell geeignete Bedingungen eingestellt: Anhand der chemischen Analysen konnte eine Denitrifikation jedoch nicht festgestellt werden. Trotz niedriger O_2 -Spannungen nahm der Nitratgehalt nicht signifikant ab. Eine Elimination geringer Stickstoffmengen konnte ich jedoch anhand der Stickstoffbilanzen berechnen. Als flüchtige Komponenten könnten N_2 als Denitrifikationsprodukt oder N_2O , das bei

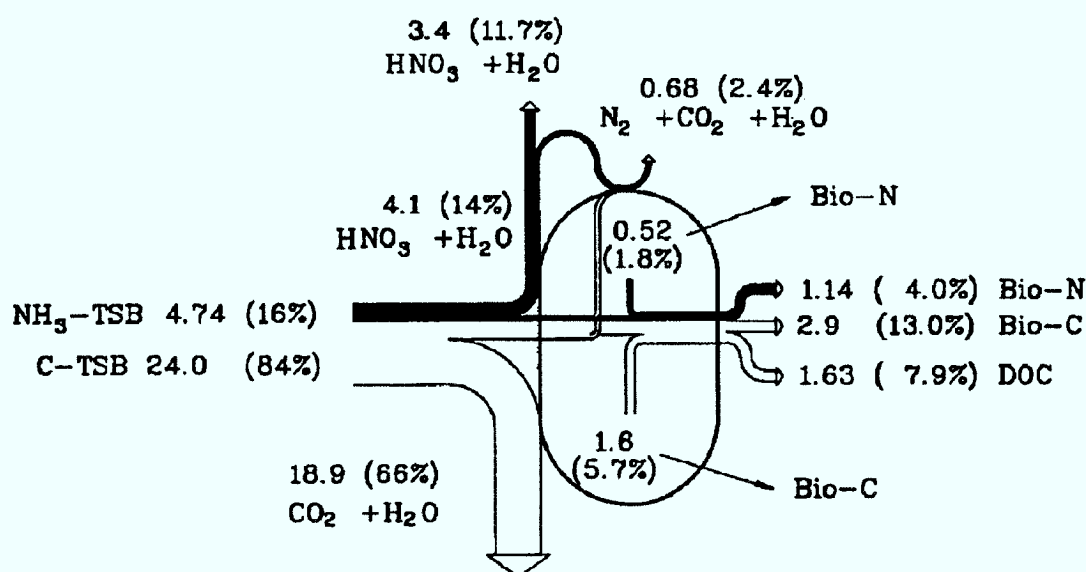


Abb. 45. Schema der Stoffströme in der intermittierend abwasserbelasteten Belebungsanlage D24 während eines Fütterungszykluses

(Berechnungen als TSB siehe „Oxidationskinetische Untersuchungen an Modellbelebungsanlagen“ auf Seite 156, Angaben in mmol TSB/h pro Anlage bzw. in % vom Input-TSB, Erklärungen siehe Text):

der Nitrifikation unter ungenügenden O_2 -Bedingungen gebildet wird (Goreau et al. 1986, Steinecke und Wappler 1986), entstanden sein. Aufgrund der Bildung gleicher Mengen gasförmiger Eliminationsprodukte in den unterschiedlich NH_4^+ -belasteten Anlagen ist eine Denitrifikation wahrscheinlich für die N_2 -Bildung verantwortlich, da gleiche Denitrifikationsbedingungen, aber ungleiche Nitrifikationsbedingungen vorlagen. Am Institut wurde deshalb speziell zur Optimierung der Stickstoffelimination (Nitrifikation/Denitrifikation) ein Verfahren mit diskontinuierlicher Belüftung und diskontinuierlicher Abwasserbeschickung konzipiert (Soeder, Zanders, Raphael, Groeneweg und Keusen 1987) und erfolgreich auf Kläranalgen zur simultanen Stickstoffelimination eingesetzt. Als vorteilhaft erwies sich dabei, die Belüftung vor Substratzugabe zeitig abzustellen, um zum Zeitpunkt der Substratzugabe bereits mikraerobe Milieubedingungen zu haben (Zanders und Soeder 1987).

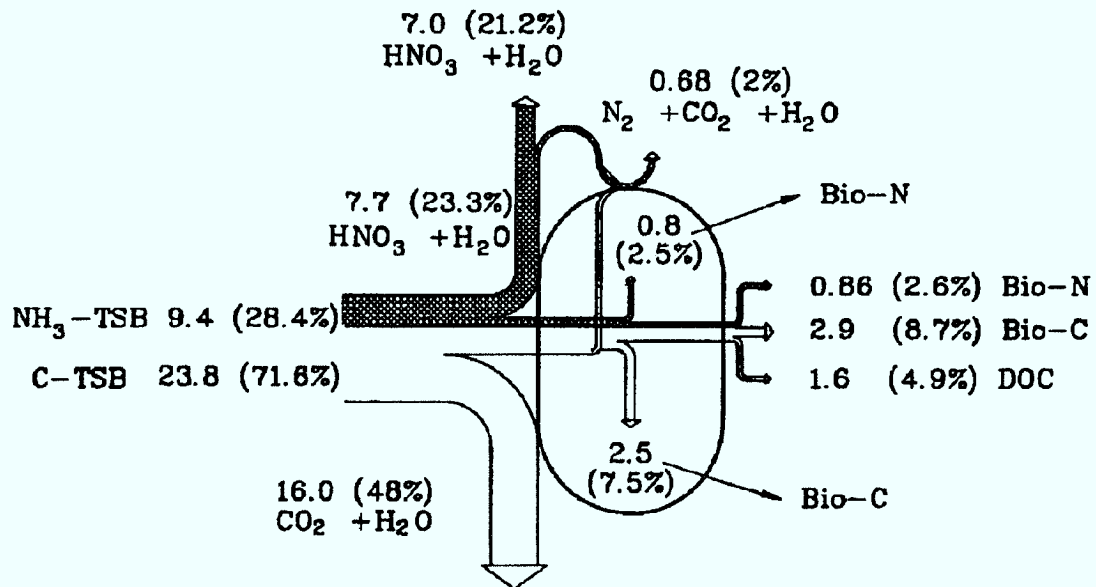


Abb. 46. Schema der Stoffströme in der intermittierend abwasserbelasteten Belebungsanlage D24N mit doppelter Stickstoffbelastung während eines Fütterungszykluses

(Berechnungen als TSB siehe „Oxidationskinetische Untersuchungen an Modellbelebungsanlagen“ auf Seite 156, Angaben in mmol TSB/h pro Anlage bzw. in % vom Input-TSB, weitere Erklärungen siehe Text):

Unter der Voraussetzung, daß die berechneten Stickstoffverluste als Denitrifikationsreaktion gewertet wurden, konnte von den Daten, die den Berechnungen der "realen" Oxidationspotentiale (→ „Oxidationskinetische Untersuchungen an Modellbelebungsanlagen“ auf Seite 156) zugrunde lagen, die TSB-Werte berechnet und in einer TSB-Bilanz kombiniert werden.

Diese Bilanzen verdeutlichen die Stoffströme des organischen Kohlebstoffs und des Ammoniums während des "Intermittend feeding"-Belebungsprozesses. Den für die Oxidation anhand dieser Bilanzen berechneten Sauerstoffverbräuche (D24: 23 mmol/h; D24N: 23.7 mmol/h) entsprachen gemessene $\text{BSV}_{60'}$ -Werte von 27 mmol/h. Die Bilanzen gingen also mit einem Fehler von ca. 15% auf, wobei betont werden muß, daß die BSV-Messung entscheidend durch die Genauigkeit der Analyse der Abluftfrachten beeinflusst wurde, da nur 15% des angebotenen Sauerstoffs im System verbraucht wurde.

Diese Bilanzen zeigen eindrucksvoll die Bedeutung der Nitrifikation am Gesamt-O₂-Verbrauch von nitrifizierenden Belebtschlämmen allgemein. Relativ wurde vom angebotenen organischen Kohlenstoff mehr in Form von Biomasse festgelegt als vom angebotenen Ammonium, das in größerem Maße oxidiert wurde.

4.4 Wirkung von Sulfiden auf den biochemischen Sauerstoffverbrauch

Eine grundlegende Erkenntnis der BSV-Versuche war der größere Einfluß der untersuchten Organosulfide auf die autotrophen Nitrifikanten als auf herterotrophe Belebtschlammorganismen. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beleg für die hinreichend bekannte Sensitivität der Nitrifikanten auf Umweltbedingungen wie pH, Temperatur und anwesenheit toxischer Stoffe (Shammas 1986, Hänel 1986, Pascik 1987). Das in der Untersuchung festgestellte Adaptionsvermögen der Nitrifikanten an bestimmte Giftstoffe ist von Tomlinson (1966) bereits beschrieben worden. Danach vertragen adaptierte Nitrifikanten bis zu 10mal soviel Thioharnstoff als nicht adaptierte. Jedoch war es erstaunlich, daß nichtadaptierte Nitrifikanten aus diskontinuierlichen Anlagen im Oximattest wesentlich unempfindlicher auf Organosulfide reagierten als Nitrifikanten aus kontinuierlichen Anlagen. Da die erstgenannten Belebtschlämme sich durch eine Fähigkeit zur Adsorption der Organosulfide auszeichneten, die kaum erklärbar sein dürfte, könnte hier eine Entgiftungsreaktion stattgefunden haben. Eine oxidative Entgiftung deuteten nur die Versuche mit MM an.

In den Warburgversuchen war nachgewiesen worden, daß die untersuchten Belebtschlämme durch organische Sulfide gehemmt wurden. Durch einmalige Zugabe eines Hemmstoffabwassergemischs mit einem C÷S-Verhältnis von 2:1 wurde der Substrat-O₂-Verbrauch beeinflußt. DMS und DMDS bewirkten eine unvollständige Oxidation im Vergleich zur Kontrolle, während Methylmercaptan die Oxidation verzögerte (→Abb. 33 auf Seite 169). Da der Substrat-Sauerstoffverbrauch nach 90 Min. jedoch bei dem MM-Test höher waren als bei der Kontrolle, kann vermutet werden, daß Methylmercaptan zeitweilig hemmend wirkte, bis es soweit abgebaut war, daß eine Hemmschwellenkonzentration unterschritten war. Der Abbau müßte dabei mikrobiell katalysiert und sauerstoffzehrend sein, denn die organischen Sulfide waren in den Warburgtests nicht autoxidabel. Als Abbauprodukt dürfte dabei nicht DMDS entstanden sein, was auch autoxidativ aus MM entstehen kann (Ullmann 1983), da dieser Stoff in dem Test besonders hemmend wirkte. Der erhöhte Sauerstoffverbrauch im

MM-Test als Folge einer Entkopplungsreaktion wäre ebenfalls theoretisch möglich, jedoch müßte dieser Entkoppler nur zeitweilig auf die ATP-Bildung wirksam sein. Die Reaktion müßte zeitlich begrenzt sein, weil der Substrat-O₂-Verbrauch nach einer bestimmten Zeit abgeschlossen war. Im Gegensatz zu MM deuteten die Tests der anderen organischen Sulfide keine bakterielle Abbaubarkeit an, wenn sie unadaptierten Belebtschlammkulturen zum Substrat zugegeben wurden.

Die Ergebnisse mit dem *Nitrosomonas*-Anreicherungsmedium erbrachten wertvolle Hinweise für eine Bewertung der Hemmwirkung organischer Sulfide auf Nitrifikanten. Unter den Testbedingungen (25 mg NH₄⁺/l im N_{min}-Medium) dürfte die Sauerstoffzehrung als Reaktion 0.ter Ordnung abgelaufen sein, da der K_s-Wert nach Charley et al (1980) bei ca.1.2 mg NH₄⁺/l liegt. Unter der Voraussetzung, daß die Nitrifikation bei den Warburgtests mit C + N- oder C + 2N-Medium (2.5 oder 5 mg NH₄⁺/l) vergleichbar mit den Versuchen mit dem N_{min}-Medium ist, erklären die Untersuchungen mit dem N_{min}-Medium die in den Warburgversuchen mit einmaliger Sulfidzugabe gemessenen Werte. Die zeitweilige Verzögerung der O₂ -Verbrauchsgeschwindigkeit MM-gehemmter Kulturen kann auf eine verringerte Aktivität der Nitrifikanten zurückgeführt werden. DMS und DMDS wirkten in vergleichbaren Untersuchungen zu nahezu 100 % hemmend auf die Nitrifikationsrate, was den verringerten Sauerstoffverbrauch in den Warburgtests (Abb. 33 auf Seite 169) erklären könnte.

Hinsichtlich der Hemmwirkung auf den BSV-Endwert kann aufgrund der Warburgtests mit einmaliger Sulfidzugabe die Reihenfolge mit abnehmender Hemmwirkung DMDS > DMS > MM festgelegt werden (Belastung 13 mgS/l). Jedoch muß berücksichtigt werden, daß neben dem BSV_{90'} -Endwert auch die Kinetik des Sauerstoffverbrauches zur Charakterisierung der Hemmwirkung beitrug. Diese Ordnungsreihe stand im Gegensatz zu einer von Brenner und Bundy (1974) aus Untersuchungen an Bodennitrifikanten entwickelten Reihenfolge, in der der Einfluß der Substanzen auf die Nitrifikation folgendermaßen abgestuft ist: DMDS > MM > DMS.

Die Ergebnisse der Warburgversuche wurden im Oximattest überprüft. Das auf der Basis des Sapromaten neuentwickelte Oximatverfahren hatte gegenüber dem Warburggerät mehrere Vorteile. Der Sauerstoffverbrauch und der pH konnten kontinuierlich gemessen werden. Dadurch war eine Kontrolle der Reaktionen jederzeit möglich. Als besonders wertvoll erwies sich die Messung des gelösten Sauerstoffs. Es konnte durch versuchstechnische Varianten eine

Sauerstoffunterversorgung vermieden werden und die Änderung des gelösten Sauerstoffgehaltes zur Berechnung der mikrobiellen Zehrungsrate einbezogen werden. Diese Berücksichtigung ist für Versuchsanordnungen mit hohen Sauerstoffverbrauchsraten absolut notwendig, da die Eintragsrate in das Medium zum limitierenden Faktor werden kann. Der K_m -Wert der Nitrifikanten liegt bei 0.3 mg O_2/l (Goreau et al 1985). Unterhalb von ca. 1 mg O_2/l ist mit einer Verzögerung des O_2 -Verbrauchs zu rechnen. (Die Nitrifikation in der D24N-Anlage war möglicherweise durch zu geringe Eintragsraten sauerstofflimitiert (→Abb. 30 auf Seite 157).) Auch die pH-Messungen waren zur Charakterisierung der Abbauvorgänge geeignet, da der nitrifikationsbedingte pH-Abfall als Kriterium für eine Aktivität der Nitrifikanten gewertet werden konnte.

Diese Vorteile wurden lediglich durch verfahrenstechnische Probleme bei der elektrolytischen Sauerstoffnachbehandlung bei dieser Version beeinträchtigt. Die Regelung der Druckmeßzelle war zu grob, so daß die Meßkurven des $BSV^*(t)$ Treppenkurven entsprachen. Als nachteilig erwies sich ebenfalls die zu geringe Sauerstoffproduktionsrate der Elektrolysezelle des Sapromaten. Deshalb mußte die Substratbelastung halbiert werden. Die Mängel dieses Prototyps sind aber nur von untergeordneter Bedeutung für die Untersuchungen der Sulfide und können bei der Konstruktion einer fortgeschrittenen Version technisch einfach verbessert werden.

Die O_2 -Verbrauchsuntersuchungen im Oximaten trugen wesentlich zum Verständnis über die Wirkung organischer Sulfide auf Belebtschlammorganismen bei. Bakterien aus diskontinuierlich abwasserbeschickten Anlagen wurden bei diesen Tests auch nach wiederholter Hemmstoffzugabe ($CSB:S = 165:1$) nicht in ihrem O_2 -Verbrauch beeinflusst. Die O_2 -Verbrauchskinetik veränderte sich nicht und die Sulfide wurden weitgehend in der Flüssigphase adsorbiert, die Proben rochen nicht nach Sulfiden.

Belebtschlamm aus der kontinuierlichen Anlage zeigte dagegen Wirkung auf Schwefelzugaben von Methylmercaptan und Dimethyldisulfid. Die typische Verzögerung der O_2 -Verbrauch nach MM-Zugabe, wie sie in den Warburgversuchen beobachtet wurde, konnte als Verzögerung der Nitrifikation und Verringerung der Rate identifiziert werden. Die Hemmung war aber anscheinend reversibel. Setzte man die MM-Zugabe ab, nitrifizierten die Bakterien wieder "normal". DMDS wirkte dagegen mit jedem Hemmstoffstoß abschwächend auf den Ammoniumumsatz, so daß nach fünfmaliger Zugabe kein Nitrifikationssauerstoffverbrauch mehr gemessen wurde. Dies hatte zur Folge, daß der $BSV_{60'}$ -Wert nach jedem Belastungsstoß

abnahm (→Abb. 43 auf Seite 188) DMS wirkte im untersuchten Konzentrationsbereich nicht hemmend.

Die aus den Oximatversuchen gewonnene Reihenfolge in der Hemmwirkung der organischen Sulfide ($\text{DMDS} > \text{MM} > \text{DMS}$) entsprach der auch von Brenner und Bundy (1974) gefundenen. Während DMS im Warburgversuch noch deutlich hemmend wirkte, zeigte sich bei geringerer Belastung im Oximattest keine Hemmwirkung.

Aufgrund der Kurzzeituntersuchungen wirkten organische Sulfide auf Nitrifikanten toxisch, wenn das $\text{CSB} \div \text{org.S}$ -Verhältnis des Modellabwassers ungefähr 10-fach höher war als im Ablauf der Anaerobanlage zur Behandlung von Hefefabrikabwasser. Deshalb gilt es nun, diese Versuchsergebnisse im praxisrelevanten Rahmen durch Versuche mit "Realabwässern" zu überprüfen. Für eine bakterientoxikologische Bewertung blieb die Beantwortung der Frage offen, ob in einem offenen System die Sulfide nicht ausgestrippt würden, bevor sie bakterientoxisch wirksam werden könnten. Ebenso ist durch Versuche die Wirkung der Sulfide bei kontinuierlicher Belastung zu testen. Diese Fragestellung sollte in Langzeitversuchen, z.B. in Modellbelebungsanlagen angegangen werden. Langzeitversuche könnten ebenso Auskunft über die Adaptationsfähigkeit der Mikroorganismen, genauso wie über eine mikrobielle Entgiftung durch Abbau zu nichttoxischen Produkten geben. Diese Probleme konnten aus Zeitgründen nicht mehr bearbeitet werden. Ein Entgiftungs- bzw. Toleranzpotential der nicht adaptierten Belebtschlämme war aufgrund meiner Untersuchungen bei Belebtschlämmen aus diskontinuierlich abwasserbeschickten Anlagen gegeben. Die Ursache dafür blieb unbekannt. Einen solchen Schlamm eine größere Streßresistenz gegenüber Hemmstoffen zuzuschreiben, bleibt ebenso hypothetisch wie die Möglichkeit zum Abbau durch Mikroorganismen, die sich wegen schubweiser Belastung in den Belebungsanlagen etablierten. Weitere Untersuchungen dazu dürften von allgemeinem Interesse sein.

Die in dieser Arbeit über die Inhibition der Substratoxidation durch verschiedene Metallsulfide erzielten Testergebnisse wiesen darauf hin, daß der O_2 -Verbrauch durch keine der angewandten Substanzen bis zu ZnS und SnS negativ beeinflusst, hingegen durch Na_2S und K_2S in ihrer Substratoxidation gefördert wurden. Dieses Ergebnis bestätigt teilweise eine von Donald et al. (1955) veröffentlichte Untersuchung. Durch Zugabe von Fe(II)S und Na_2S in einer ungefähren Konzentration von 0.2 mg/l stellten sie weder einen negativen noch einen positiven Effekt der Sulfide auf die durch den Substratabbau bedingte Gasentwicklung fest. Das sie

keine Stimulation des O_2 -Verbrauches durch die Zugabe von Na_2S fanden, könnte auf die von ihnen eingesetzte, ca. 20-fach geringere Konzentration als im Warburgversuch zurückzuführen sein. Grundsätzlich schien der schwache Effekt der Metallsulfide auf den O_2 -Verbrauch in der hohen Stabilität, bzw. in der geringeren Löslichkeit dieser Verbindungen begründet gewesen zu sein. Dadurch bedingt waren sie für die Organismen nicht verfügbar. Aber auch in den Tests mit den löslichen Metallsulfaten zeigte sich nicht die nach Kenneth (1985) erwartete Hemmwirkung. Da Belebtschlämme Schwermetalle adsorptiv binden und in größeren Mengen aufkonzentrieren können (→ Tab. 35 auf Seite 142), ist es möglich, daß eine einmalige Schwermetallgabe adsorptiv elimiert werden konnte, ohne bakterientoxisch zu wirken.

Die Hemmwirkung schreibt man der Thiolat- oder Chelatbildung mit Thiolverbindungen wie z.B. mit der Thioamino-säure Cystein zu. An der Entgiftung in der Zelle sind ebenfalls Thiole beteiligt (Sanders et al. 1983). In Analogie zur biologischen Wirkung von Schwermetallen inaktivieren Schwefelwasserstoff und ebenso niedere Thiole organische Metallproteide. Dies begründet unter anderem auch die niedrigen MAK-Werte von $15 \text{ mg H}_2\text{S/m}^3$ und 1 mg MM/m^3 , da sie das Hämoglobin in sogenanntes Sulfhämoglobin umwandeln.

Von einzelligen Algen ist bekannt, daß Schwefelwasserstoff die photosynthetische Sauerstoffentwicklung unterbinden kann, die Hemmwirkung jedoch durch Licht-einwirkung und CO_2 -Verfügbarkeit aufgehoben werden kann (Knobloch 1966a). Die photosynthetische Entgiftung durch Sulfidoxidation fand bei Mangan-Mangelkulturen beschleunigt statt, Eisenmangel unterband dagegen die Sulfidoxidation. Nach Knobloch (1966b) deuten die Versuche bei Manganmangel auf eine Anhäufung von (OH)-Radikalen hin, die als mögliche Akzeptoren der S^{2-} -Elektronen fungieren könnten. Eine ähnliche Aufhebung der Hemmung wurde auch bei den Versuchen mit MM festgestellt. Jedoch zeigten die 17-stündigen Adaptationsversuche, daß keine Gewöhnung an eine langfristige Hemmstoffbelastung mit MM stattfand. Ein möglicher Wirkmechanismus der Hemmung durch DMDS konnte nicht aufgezeigt werden. Jedoch sprechen die Versuchsergebnisse für eine tiefergehende Wirkung auf die Nitrifikation, sodaß eine Oxidation von MM zu DMDS, wie sie auch autoxidativ abläuft (Patei 1974), nicht wahrscheinlich sein dürfte.

4.5 Bewertungen zum aeroben Abbau von anaeroben Abwässern

Ausgehend von diesen Analysen wurden Versuche zur aeroben Nachbehandlung von Anaerobabläufen durchgeführt. Am Beispiel der aeroben Abbauprobe mit einem nährsalzarmen Anaerobabwasser der Papierindustrie ("Brüdenkondensat") wurde nachgewiesen, daß eine Blähschlamm-Bildung, wie sie beim Verfahren mit konventioneller, kontinuierlicher Abwasserzufuhr auftrat (Abb. 24 auf Seite 146), durch die schubweise Abwasserdosierung verhindert werden konnte. Auch der Sulfidgehalt von ca. 100 mg S^{2-}/l , hauptsächlich leichtflüchtige Sulfide, beeinflusste das Absetzverhalten nicht negativ. Ähnliche Probleme der Blähschlamm-Bildung könnten auch bei der aeroben Behandlung anderer Abwässer mit ungenügender Nährsalzfracht auftreten und durch das Belebungsverfahren mit diskontinuierlicher Abwasserzufuhr vermieden werden.

Bei der anaerob-aeroben Behandlung eines Abwassers der Reis- und Weizenstärkeindustrie (CSB÷N-Verhältnis des Anaerobablaufes 100:4,5, Tab. 12 auf Seite 89) konnte eine Blähschlamm-Bildung verhindert werden, indem das Abwasser durch schubweise Abwasserzufuhr nach dem Sequencing-Batch-Verfahren aerob nachbehandelt wurde (Keusen 1987). Der Anaerob-Ablauf der Biogasanlage einer Zuckerfabrik wies ein CSB÷N-Verhältnis von 100:8 auf (Tab. 12 auf Seite 89). In einem nachgeschalteten kontinuierlich durchflossenen Belebungsbecken konnte das Abwasser befriedigend behandelt werden. Jedoch wies der Betreiber auf das zeitweilige Auftreten von Blähschlamm hin. Diskontinuierliche Schlammbelastung führte auch hier zu einem verbesserten Absetzverhalten (Keusen 1987).

Im Gegensatz zu den beschriebenen nährsalzarmen Anaerobabläufen besaßen die meisten der untersuchten Abwässer nach der anaeroben Behandlung anteilig an der CSB-Konzentration wesentlich höhere Stickstoffbelastungen, so daß eine ausgewogene Versorgung der aeroben Bakterien mit Nährsalzen wahrscheinlich sein dürfte. Die Stickstoffbelastung rührte hauptsächlich von einer höheren Proteinbelastung der Abwässer her, die beim Anaerobabbau zur Bildung von Ammonium sowie Sulfiden führte. Die aerobe Nachbehandlung von Anaerobabwässern dieser Art erfordert demnach ein Verfahren, das neben der Elimination der organischen Restbelastung eine weitgehende Oxidation von Ammonium und reduzierten flüchtigen Schwefelverbindungen gewährleistet.

Das "Intermittent Feeding" Verfahren bietet sich nach meinen Versuchsergebnissen als aerobe Behandlungsstufe von Anaerobabwässern an, weil Belebtschlämme in diskontinuierlich abwasserbeschickten Anlagen weniger zu Blähschlamm-Bildung neigten und kurzzeitige Stoßbelastungen mit organischen

Sulfiden besser vertragen als Belebtschlämme in kont. Anlagen. Das System dürfte weniger störanfällig sein, wenn mit zeitweilig auftretenden Störungen des Proteinabbaus in der Anaerobstufe zu rechnen ist (z.B. bei Belastungsschwankungen). Insbesondere die Nitrifikation wäre weniger beeinträchtigt. Da Nitrifikanten sehr niedrige Wachstumsraten haben und empfindlich gegenüber vielen Hemmstoffen sind (M. Richardson 1985), ist eine Schädigung der Nitrifikantenpopulation zu minimieren.

Insbesondere wenn eine weitestgehende Stickstoffelimination erfolgen sollte, ist die gute Nitrifikation Voraussetzung für eine Denitrifikation. Daneben ist für die Denitrifikation die Bereitstellung eines ausreichenden Reduktionspotentials in Form verwertbarer Kohlenstoffverbindungen zu gewährleisten. Unter Denitrifikationsbedingungen werden pro Mol NO_3^- mindestens 4 Mole organischen Kohlenstoff-CSB benötigt (Rheinheimer et al 1988).

Zur Stickstoffelimination bietet sich das "Intermittent Feeding" Verfahren mit diskontinuierlicher Belüftung an, da das Kohlenstoffpotential des Abwassers weitgehend zur Denitrifikation genutzt werden kann. Jedoch muß vermieden werden, daß durch die anaerobe Vorbehandlung das C÷N-Verhältnis im Abwasser nicht mehr zur Denitrifikation ausreicht. In vielen der untersuchten Anaerobabläufe war das Abwasser stark ausgefault und eine ausreichende Kohlenstoffversorgung für die Denitrifikation nicht gegeben (→Tab. 12 auf Seite 89). Hier ist also unter Umständen eine Aufstockung des Kohlenstoffanteils durch Zuleitung von nicht anaerob behandeltem Abwasser notwendig. Ebenso ist zu untersuchen, inwieweit Denitrifikanten durch organische und anorganische Sulfide beeinflusst werden.

5.0 Zusammenfassung

Es ist zur Einhaltung der zulässigen Grenzwerte nach dem Abwasserabgabengesetz erforderlich, Abläufe aus Anlagen zur anaeroben Behandlung organisch hochbelasteter Abwässer in Kläranlagen *aerob* nachzureinigen. Unklar war, ob diese Nachreinigung durch Sulfide behindert wird, die zu den typischen Inhaltsstoffen der Anaerobabläufe gehören.

Um diese Frage zu beantworten, wurden zunächst neue Methoden zur quantitativen Bestimmung organischer Sulfide neben H_2S bzw. $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ entwickelt.

Vergleichende Untersuchungen der Abläufe der anaeroben Fermentation von 10 verschiedenen Industrieabwässern (u.a. Kartoffelindustrie, Stärkeherstellung und Hefeproduktion) führten zum Nachweis von H_2S , Methylmercaptan (MM) und Dimethylsulfid (DMS), ausnahmsweise auch von Dimethyldisulfid (DMDS), Schwefelkohlenstoff (CS_2) und Kohlenoxidsulfid (COS).

H_2S wurde vorwiegend aus Sulfat gebildet und war in den Anaerobabläufen in Konzentrationen von 1 - 580 mg S/l enthalten. Bei mehrstufigen Prozeßführungen (9 von 10 Biogasanlagen bestanden aus zwei oder drei Teilstufen) entstanden infolge Proteinabbaus primär MM und DMS in den Vorstufen; die Abläufe der Endstufen enthielten in der Regel keine organische Sulfide mehr. Ausnahmen waren zwei Anaerobprozesse mit hohen Proteinbelastungen., Das anaerob behandelte Abwasser einer Hefefabrik war zum Beispiel mit 10 g CSB/l, 4.5 mg MM/l und 14 mg DMS/l belastet.

Die Analysenergebnisse wurden in Schwefelbilanzen zusammengefaßt, die erstmalig die Stoffströme der verschiedenen Sulfide beim Anaerobabbau unterschiedlicher Abwässer quantitativ aufzeigen. Danach werden organische Sulfide teilweise zu H_2S abgebaut, zum Teil entweichen sie neben H_2S mit dem Biogas. Bei höheren Proteinbelastungen ist mit signifikanten Sulfidmengen in den Anaerobabläufen zu rechnen.

Ausgehend von den Sulfidanalysen ließ sich untersuchen, inwieweit Sulfide die Belebtschlammaktivität bei der aeroben Nachbehandlung beeinflussen.

In vergleichenden Untersuchungen zur aeroben Behandlung eines anaerob vorbehandelten Abwassers der Papierindustrie (Brüdenkondensat) bot das Belebungsverfahren mit diskontinuierlicher Abwasserzufuhr ("Intermittend Feeding") Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Verfahren, da eine "Blähschlamm"-

Bildung (Belebtschlamm mit ungenügendem Absetzverhalten im Nachklärbecken) verhindert werden konnte .

Für Untersuchungen mit flüchtigen Substanzen wurde ein neuartiges Biotestverfahren entwickelt, das auf der Grundlage von oxidationskinetischen Untersuchungen des Belebungsprozesses durch wiederholte diskontinuierliche Substratzugaben eine simultane Bewertung des Sauerstoffverbrauches infolge Substratatmung und Nitrifikation ermöglichte. Mit diesem Verfahren wurde nachgewiesen, daß organische Sulfide wie MM und DMDS besonders auf Nitrifikanten toxisch wirkten. Eine einmalige Belastung mit einem Sulfid/Modellabwasser- Gemisch (Konzentration CSB: 4100 mg/l,

organ.S: 12.5 mg/l) genügte bereits, eine Hemmung des Sauerstoffverbrauches der Nitrifikanten in Belebtschlämmen aus kontinuierlich abwasserbeschickten Belebungsanlagen zu bewirken, während Belebtschlämme aus diskontinuierlich abwasserbeschickten Vergleichsanlagen auch nach mehrmaligen Hemmstoffgaben nicht in ihrer Substratoxidationskinetik beeinflusst wurden. Die Nitrifikanten zeigten eine höhere Gifftoleranz und der Belebtschlamm eine Fähigkeit zur Adsorption der Sulfide, die bei Belebtschlämmen aus kontinuierlich abwasserbeschickten Vergleichsanlagen nicht in diesem Maße vorhanden war.

Charakteristisch war, daß die Hemmung durch MM unter den Versuchsbedingungen nur eine zeitweilige Verzögerung der Nitrifikationsaktivität bewirkte, während DMDS die Nitrifikation nahezu vollständig hemmte. Es wurde für MM eine Entgiftungsmechanismus angenommen, wobei DMDS, das autoxidativ aus MM entsteht, nicht gebildet worden sein dürfte.

DMS wie auch Na_2S und K_2S waren dagegen weniger oder gar nicht toxisch. Demnach kann eine Reihe mit abnehmender Hemmwirkung auf Nitrifikanten in Belebtschlämmen aufgestellt werden $\text{DMDS} > \text{MM} > \text{DMS} > \text{Na}_2\text{S}$.

Für die anaerob-aerobe Behandlung hoch eiweißbelasteter Abwässer ist eine Proteinabtrennung vor der anaeroben Fermentation bzw. eine für proteolytische Bakterien optimierte Prozeßführung ($\text{pH} > 6$) zu empfehlen, um eine weitgehende Metabolisierung der organischen Sulfide zu H_2S zu gewährleisten.

Gegenüber dem herkömmlichen Verfahren bietet als aerobe Behandlungsstufe das Belebungsverfahren mit diskontinuierlicher Abwasserzufuhr Vorteile, da sich dieses System unter Modellbedingungen als weniger störanfällig gegenüber Blähschlamm- und Stoßbelastungen mit organischen Sulfiden erwies.

6.0 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1. Schema einer Gasmischapparatur zur Herstellung von Eichgasmischungen und -verdünnungen	22
Abb. 2. Schema der Vorrichtung zur thermischen Desorption flüchtiger Sulfide	28
Abb. 3. Schematischer Aufbau einer Wickbold-Oxidationsapparatur	32
Abb. 4. Schematischer Aufbau einer Modellbelebungsanlage ($V_{BB} = 8 \text{ l}$) ...	47
Abb. 5. Schematischer Aufbau einer Modellbelebungsanlage ($V_{BB} = 24 \text{ l}$) ...	49
Abb. 6. Schematischer Aufbau eines Warburggefäßes	63
Abb. 7. Schema des Versuchsaufbaus für Adaptationsversuche mit Belebtschlämmen	68
Abb. 8. Schematischer Aufbau eines Sapromatrespirometers	73
Abb. 9. Chromatogramm von drei Messungen flüchtiger Schwefelverbindungen	78
Abb. 10. Eichkurven von gaschromatographischen Analysen flüchtiger Schwefelverbindungen	81
Abb. 11. Schema der thermischen Desorption flüchtiger Sulfide	85
Abb. 12. Anaerobe Hefefabrikabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz	96
Abb. 13. 2-stufige Kartoffelstärkeindustriabwasser-Anaerobanlage (Rohabwasser): Schwefelbilanz	101
Abb. 14. 2-stufige Kartoffelstärkeindustriabwasser-Anaerobanlage (nach Eiweißabtrennung): Schwefelbilanz	103
Abb. 15. 3-stufige Kartoffelstärkeindustriabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz	108
Abb. 16. Anaerobanlage der Pommes Frites-Industrie: Schwefelbilanz	113
Abb. 17. anaerobe Kartoffelchipsproduktionsabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz	118
Abb. 18. anaerobe Reis- und Weizenstärkeindustriabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz	123
Abb. 19. anaerobe Weizenstärkeindustriabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz	128
Abb. 20. anaerobe Sauerkrautabwasser-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz	133
Abb. 21. Anaerobanlage der Zuckerindustrie: Schwefelbilanz	137
Abb. 22. 2-stufige anaerobe Klärschlamm-Behandlungsanlage: Schwefelbilanz	143
Abb. 23. 1-stufige anaerobe Klärschlamm-Behandlungsanlage: Schwefelbi-	

lanz	144
Abb. 24. Einfluß von Nährsalz-Zugaben (N und P) auf den $SVI_{30'}$ bei der aeroben Nachbehandlung von Brüdenkondensat-Faulwasser	146
Abb. 25. Schlammvolumenindex ($SVI_{30'}$) in kont. und diskont. Modellklär- anlagen bei der Behandlung von Brüdenkondensat-Faulwasser	147
Abb. 26. Langzeituntersuchungen einer Modellbelebungsanlage (K24→D24N)	150
Abb. 27. Langzeituntersuchungen einer kontinuierlich-abwasserbeschickten Modellbelebungsanlage (K8N)	151
Abb. 28. Langzeituntersuchungen einer diskontinuierlich- abwasserbeschickten Modellbelebungsanlage (D24)	152
Abb. 29. Autoxidation von Sulfiden im Warburggerät (Belastung 13 mg S/l)	154
Abb. 30. Änderungen des pH sowie der O_2^{liq-} , O_2^{gas-} und CO_2^{gas-} -Konzentrationen in zwei diskont. Modellbelebungsanlagen	157
Abb. 31. Kohlenstoff- und Stickstoffganglinien in zwei diskont. abwasserbe- schickten Anlagen	160
Abb. 32. Substratoxidationskinetik $SSV(t)$ von Belebtschlämmen in diskonti- nuierlich abwasserbeschickten Anlagen	161
Abb. 33. Akute Wirkung von organischen Sulfiden auf den Substrat- O_2 -Ver- brauch	169
Abb. 34. Akute Wirkung von anorganischen und organischen Sulfiden	170
Abb. 35. Akute und subakute Wirkung von organischen Sulfiden auf die O_2 -Verbrauchsrate von Nitrifikanten	174
Abb. 36. kumulativer Sauerstoffverbrauch $BSV^*(t)$ und O_2^{liq-} -Konzentration während der BSV -Bestimmung im druckgeregelten Sapromaten	177
Abb. 37. $BSV^*(t)$, O_2^{liq-} -Konz. und Gasdruck während der BSV -Bestimmung im elektrodengeregelten Sapromaten	178
Abb. 38. O_2 -Verbrauch von Biomasse aus diskont. gefütterter Anlage im Sa- promaten	180
Abb. 39. O_2 -Verbrauch von Biomasse aus kont. gefütterter Anlage im Sapro- maten	181
Abb. 40. Einfluß der Gasumwälzung und CO_2 -Adsorption in einer Waschfla- sche auf die Kurzzeit- BSV -Messung:	182
Abb. 41. Einfluß der Gasumwälzung und CO_2 -Adsorption im Probengefäß auf die Kurzzeit- BSV -Messung:	183
Abb. 42. Einfluß von wiederholten MM-Gaben auf die O_2 -Verbrauchskinetik einer Belebtschlammprobe aus Anlage K8N	186
Abb. 43. Einfluß von wiederholten DMDS-Gaben auf die O_2 -Verbrauchskinetik	

einer Belebtschlammprobe aus Anlage K8N	188
Abb. 44. Einfluß von wiederholten DMDS-Gaben auf die O ₂ -Verbrauchskinetik eines Belebtschlammes aus Anlage D24N	189
Abb. 45. Schema der Stoffströme in der intermitierend abwasserbelasteten Belebungsanlage D24 während eines Fütterungszykluses	201
Abb. 46. Schema der Stoffströme in der intermitierend abwasserbelasteten Belebungsanlage D24N mit doppelter Stickstoffbelastung	202

7.0 Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1. Eichsubstanzen für den Gaschromatographen mit schwefelselektivem Detektor (GC-SSD)	23
Tab. 2. Modellsubstrate der Modellbelebungsanlagen	50
Tab. 3. Betriebsparameter der Modellbelebungsanlagen	52
Tab. 4. Pipettierschema für Versuche mit dem Warburg-gerät	66
Tab. 5. Zusammensetzung der Modellabwässer für Warburg-Versuche	66
Tab. 6. Testsubstanzen organischer Sulfide für Adaptationsversuche	70
Tab. 7. Retentionszeiten von Eichsubstanzen im GC-SSD	77
Tab. 8. Reproduzierbarkeit gaschromatographischer Analysen von verschiedenen Ansätzen der Eichgasmischungen	79
Tab. 9. Eichfunktionen von gaschromatographischen Analysen sulfidhaltiger Gase	80
Tab. 10. Wiederfindungsraten von Eichgasen nach Adsorption und thermischer Desorption	85
Tab. 11. Prozentuale Eliminationsleistungen von Anaerobanlagen verschiedener Abwässer der Lebensmittelindustrie	88
Tab. 12. CSB-Konzentrationen und CSB÷N÷S-Verhältnisse verschiedener Abwässer der Lebensmittelindustrie	89
Tab. 13. Gesamt-S, Protein-S, flüchtige Sulfide und flüchtige organische Sulfide im Zu- und Ablauf von Anaerobanlagen	90
Tab. 14. Anaerobanlage mit Hefefabrikabwasser: Chemische Analysen	94
Tab. 15. Anaerobanlage mit Hefefabrikabwasser: Betriebsparameter	95
Tab. 16. Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriewasser (Rohabwasser): Chemische Analysen	99
Tab. 17. Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriewasser (nach Proteinabtrennung): Chemische Analysen	99
Tab. 18. Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriewasser (Rohabwasser): Betriebsparameter	100
Tab. 19. Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriewasser (nach Eiweißabtrennung): Betriebsparameter	102
Tab. 20. 3-stufige Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriewasser: Betriebsparameter	106
Tab. 21. 3-stufige Anaerobanlage mit Kartoffelstärkeindustriewasser: Chemische Analysen	107
Tab. 22. Anaerobanlage einer Pommes Frites-Fabrik: Betriebsparameter ...	111

Tab. 23. Anaerobanlage einer Pommes Frites-Fabrik: Chemische Analysen	112
Tab. 24. Anaerobanlage einer Kartoffelchipsfabrik: Betriebsparameter	116
Tab. 25. Anaerobanlage einer Kartoffelchipsfabrik: Chemische Analysen	117
Tab. 26. Anaerobanlage einer Weizen- und Reisstärkefabrik: Betriebsparameter	121
Tab. 27. Anaerobanlage einer Weizen- und Reisstärkefabrik: Chemische Analysen	122
Tab. 28. Anaerobanlage einer Weizenstärkefabrik: Betriebsparameter	126
Tab. 29. Anaerobanlage einer Weizenstärkefabrik: Chemische Analysen	127
Tab. 30. Anaerobanlage mit Sauerkrautproduktionsabwasser: Betriebsparameter	131
Tab. 31. Anaerobanlage mit Sauerkrautproduktionsabwasser: Chemische Analysen	132
Tab. 32. Anaerobanlage einer Zuckerfabrik: Betriebsparameter	135
Tab. 33. Anaerobanlage einer Zuckerfabrik: Chemische Analysen	136
Tab. 34. Anaerobanlagen zur Klärschlammfäulung: Betriebsparameter	141
Tab. 35. Anaerobanlagen zur Klärschlammfäulung: Chemische Analysen	142
Tab. 36. Raumbelastungen und Betriebsweisen von Modellbelebungsanlagen während der Meßphasen der O ₂ -Verbrauchsmessungen	149
Tab. 37. Stoffströme in zwei diskontinuierlich abwasserbeschickten Modellkläranlagen	162

8.0 Abkürzungsverzeichnis

A	(Index, z.B. $[O_2]_A$) Autoxidation
Abb.	Abbildung
ASV	Absetzvolumen des Belebtschlammes
B_R^{CSB}	CSB-Raumbelastung
BB	Belebungsbecken
BS	Belebtschlamm
BSB	Kumulativer biochemischer Sauerstoffbedarf (nach DEV 1988)
BSV	Kumulativer biochemischer Sauerstoffverbrauch
BSV*	aus dem Sauerstoffeintrag in das Medium errechneter BSV
BSV(t)	BSV zum Zeitpunkt t
BSV*(t)	BSV* zum Zeitpunkt t
$BSV_{60'}$	BSV zum Zeitpunkt t = 60 Minuten
$BSV_{90'}$	BSV zum Zeitpunkt t = 90 Minuten
$BSV^*_{60'}$	BSV* zum Zeitpunkt t = 60 Minuten
bzw.	beziehungsweise
C	Konzentration (z.B. C_{POC}^{kg} , in z.B. kg/m ³)
C	Kohlenstoff (z.B. C÷N)
°C	Grad Celsius

$C \div N$	Verhältnis Kohlenstoff:Stickstoff
$C \div N \div S$	Verhältnis Kohlenstoff:Stickstoff:Schwefel
$C + N$	Kohlenstoff/Stickstoff-Medium
$C + 2 \times N$	Kohlenstoff/Stickstoff-Medium mit verdoppelter Stickstoffkonzentration
$CSB \div N$	Verhältnis CSB:Stickstoff
$CSB \div N \div S$	Verhältnis CSB:Stickstoff:Schwefel
COS	Kohlenoxydsulfid
$C \div S$	Verhältnis Kohlenstoff:Schwefel
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
CSB_{red}	Abnahme des CSB im Ablauf im Vergleich zum CSB im Zulauf
d	Tag
D24	diskontinuierlich abwasserbeschickte Modellbelebtschlammanlage (Volumen $V_{BB} = 24$ l)
D24N	diskontinuierlich abwasserbeschickte Modellbelebtschlammanlage mit doppelter Stickstoffbelastung (Volumen $V_{BB} = 24$ l)
dilute	(Index, z.B. q_{dilute}) Verdünnungswasser
diskont.	diskontinuierlich abwasserbeschickt
DMDS	Dimethyldisulfid
DMS	Dimethylsulfid
DOC	dissolved organic carbon, gelöster organischer Kohlenstoff
F	Fracht (z.B. $F_{P\%C}$, in z.B. kg/h)

FID	Flammenimmissionsdetektor
g	Gramm
gas	(Index, z.B. O_2^{gas}) Bestandteile im Gas
GC	Gaschromatograph
ggf.	gegebenenfalls
GRS	Glührückstand
GSV	Grund- O_2 -Verbrauch
GSV(t)	GSV zum Zeitpunkt t
GSV _{60'}	GSV zum Zeitpunkt t = 60 Minuten
h	Stunde
hPa	Hektopascal
HZ	Herz (sec^{-1})
TIC	total inorganic carbon, hier: anorganischer Kohlenstoff in Suspensionen
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma
ID	Innendurchmesser
in	(Index, z.B. q_{in}) Input
IR	Infrarot
K	Kontrolle
K8N	kontinuierlich abwasserbeschickte Modellbelebtschlammanlage mit doppelter Stickstoffbelastung (Volumen $V_{BB} = 8\text{ l}$)

K24	kontinuierlich abwasserbeschickte Modellbelebtschlammanlage (Volumen $V_{BB} = 24 \text{ l}$)
K_m	Michaelis-Konstante, entspricht der Substratkonzentration, bei der die halbmaximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird
kg	Kilogramm
k_{O_2}	Gefäßkonstante für O_2 eines Warburg-Respirationsgefäß
K_s	Sättigungskonstante, entspricht der Substratkonzentration, bei der die halbmaximale Wachstumsrate erreicht wird.
kont.	kontinuierlich abwasserbeschickt
l	Liter
liq	(Index, z.B. O_2^{liq}); liquid, Bestandteile in Flüssigkeiten
loop	(Index, z.B. q_{loop}) Umlauf
M	Molekularsieb 5A
$Index_M$	Index (z.B. GSV_M) Mittelwert
μ	Wachstumsrate
μ_{max}	maximale Wachstumsrate
m^3	Kubikmeter
mA	Milliampere
MBA	Modellbelebungsanlage
mg	Milligramm
Min	Minute
min	(Index, N_{min}) Mineral-Medium
mm	Millimeter

MM	Methylmercaptan
mmol	Millimol
ml	Milliliter
mS	Millisiemens
MT	Molekularsieb/Tenax
MW	molekular weight
n	Anzahl
nm	Nanometer
N _{min}	Stickstoffmineralmedium
NKB	Nachklärbecken
Nm ³	Kubikmeter Gas unter Normbedingungen (0°C, 1013 hPa)
O ₂ ^{gas}	gasförmiger Sauerstoff
O ₂ ^{liq}	gelöster Sauerstoff
org.	organisch (z.B. org.N)
out	output
POC	partikulärer organischer Kohlenstoff
PP	Polypropylenschlauch
ppm	parts per million
PTFE	Kunststoffmaterial ("Teflon")
PVC	Kunststoffmaterial (Polyvinylchlorid)
q	Volumenstrom (z.B. q _{in} , z.B. l/h)

R	(Index, z.B. B_R^{CSB}) Reaktor
R_v	Verhältnis des Volumenstroms des Rücklaufschlammes aus dem Nachklärbecken zur zufließenden Abwassermenge in %
$R_{O_2}(t)$	biologische O_2 -Verbrauchsrate (aus $R_{O_2}^*(t)$ und den systeminternen Änderungen berechnet)
$R_{O_2}^*$	biologische O_2 -Verbrauchsrate (aus der O_2 -Eintragsrate und gegebenenfalls den Zulauf- und Abauffrachten berechnet)
red	(Index, z.B. CSB_{red}) Abnahme
S	Substrat
Sek.	Sekunde
sog.	sogenannt
SSV	Substrat- O_2 -Verbrauch
SSV(t)	SSV zum Zeitpunkt t
$SSV_{60'}$	SSV zum Zeitpunkt t = 60 Minuten
$SSV_{90'}$	SSV zum Zeitpunkt t = 90 Minuten
SSD	schwefelselektiver Detektor
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
SVI	Schlammvolumenindex
$SVI_{30'}$	SVI nach 30-minütiger Absetzzeit
$SVI_{120'}$	SVI nach 120-minütiger Absetzzeit
t	Zeit
T	Tenax GC

t_{90}	Zeitspanne bis zum Erreichen von 90 % des Maximalwertes
t_{99}	Zeitspanne bis zum Erreichen von 99 % des Maximalwertes
t_0	Meßwert zum Zeitpunkt des Reaktionstestes
$t_{90'}$	Meßwert nach 90 Minuten Reaktionszeit
TOC	total organic carbon, gesamter organischer Kohlenstoff
TKN	Stickstoff nach Kjeldahl
TC	total carbon, gesamter Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
TSB	Theoretischer Sauerstoffbedarf
UASB	(Upflow anaerobic sludge blanket) Anaerobreaktor mit innenliegender Entgasungs- und Biomasserückhaltevorrichtung
Upm	Umdrehungen pro Minute
USS	Überschußschlammproduktion
u.U.	unter Umständen
V	Volt
V_{index}	Volumen (z.B. V_{BB})
VA	Edelstrahllegierung
vgl.	Vergleiche
Vol%	Prozentanteil am Volumen
x^*	Variable
y^*	Variable
z.B.	zum Beispiel

9.0 Literaturverzeichnis.

Abwasserabgabegesetz: Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabegesetz - AbwAG) vom 13. September 1976 (BGBl. I S. 2721, ber. S.3007), geändert durch Gesetz vom 14. Dezember 1984 (BGBl. I S. 1515)

Aivasidis, A., Institut für Biotechnologie, Kernforschungsanlage Jülich: persönliche Mitteilung, 1986.

Aivasidis, A. und Wandrey, C.: Anaerobe Behandlung von Brüdenkondensaten der Zellstoffindustrie mit immobilisierten Bakterien in einem Festbett-Umlaufreaktor. Wissenschaft und Umwelt, 48 - 57, 1985.

Aivasidis, A. und Wandrey, C.: Biogas-Hochleistungsverfahren zur Reinigung stark belasteter Abwässer. Korrespondenz Abwasser, 35, 216-230, 1988.

Allgemeine Verwaltungsvorschriften über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (VwV), z.B. 3. VwV bis 15. VwV in: Gemeinsames Ministerblatt (Hrsg. Bundesminister des Inneren) 32, 9, 25.3.1981. in: Korrespondenz Abwasser, 35, 216-230, 1988.

Anderson, G.K., Donnelly, T. and McKeown, K.J.: Identification and control of inhibition in anaerobic treatment of industrial wastewaters. Process Biochemistry, July 28 - 41, 1982.

Angrick, M. und Rawicki, D.: Die Maillard-Reaktion. Chemie in unserer Zeit 14, 149 - 157, 1980.

Aydin, M., Universität Hamburg: persönliche Mitteilung 1986.

Bartl, P., Schaaff, A. und Zeman, A.: Geruchsmessungen in kommunalen Kläranlagen - Einführung in die Problematik und Methodik. gwf-wasser/abwasser 120, 269 - 174, 1979.

Bhatia, S.P.: Organosulfur emissions from industrial sources. In: J.O. Niagru (Hrsg.), Sulfur in the environment, Wiley Interscience, New York, 51 - 84, 1978.

Bhatnagar, L., Jain, M.K., Aubert, J.-P. und Zeikus, J.G.: Comparison of assimilatory organic nitrogen, sulfur, and carbon sources for growth of *Methanobacterium* species. Appl. and Envir. Micro. 48, 785 - 790, 1984.

BMFT: Biogene Schwefelsäure-Korrosion in teilgefüllten Abwasserkanälen aus zementgebundenen Baustoffen. Korrespondenz Abwasser 30, 537 - 545, 1983.

Bode, H.: Aerobe Nachreinigung anaerob vorbehandelter Abwässer. 2. Bochumer Workshop Siedlungswasserwirtschaft, Ruhr-Universität Bochum, Bochum 1983.

Bode, H., Ruhrverband Essen: persönliche Mitteilung, 1984.

Braun, R.: Biogas Methangärung organischer Abfälle. Springer Verlag, Wien, New York, 1982.

Bremner, J.M. und Bundy, L.G.: Inhibition of nitrification in soils by volatile sulfur compounds. Soil. Biol. Biochem. 6, 161 - 165, 1974.

Breure, A.M. und von Andel, J.G.: Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein, gelatin, in a anaerobic continuous culture. Appl. Microbiol. Biotechnol. 20, 40 - 45, 1984.

Britton, M.G.: Glas- eine ständige Herausforderung an die Chemie. Angew. Chemie 88, 365 - 373, 1976.

Bruner, F., Ciccio, P. und Dinardo, F.: Use of graphitized carbon-black in environmental analysis. J. Chromatogr. 99, 661, 1974.

Bruner, F., Liberti, A., Possanzi, M. und Allegrin: Improved gaschromatographic method for determination of sulfur-compounds at ppb level in air. J. Analyt. Chem. 44, 2070, 1972.

Buning W.G.: Odour and aerosols. H₂O 14, 257 - 268, 1981.

Carlson, D.A. und Gumerman, R.C.: Hydrogen sulfide and methylmercaptan removals with soil columns. 21th Industrial waste Conf., Purdue Univ., Lafayette, Ind., 1966.

Carlson, D.A., Leiser, C.P. und Gumerman, R.C.: The soil filter: a treatment process for removal of odorous gases. Water Poll. Ass. Rep. WP 00883 - 03, 1970.

Chambers, B. und Tomlinson, E.J. (Hrsg.): Bulking of activated sludge, preventative and remedial methods. Ellis Harwood, Chichester, G.B., 1982.

Charley, R.C., Hooper, D.G. und Mc Lee, A.G.: Nitrifikation kinetics in activated sludge at various temperatures and dissolved oxygen concentrations. Water Research 14, 1387 - 1396, 1980.

Chen, K.Y. und Morris, J.C.: Oxidation of aqueous sulfide by O₂: 1. General characteristics and catalytic influence. In: J. Jenkins (Hrsg.), Advance in water pollution research, 5th, Oxford Pergamon, Vol. II, Part III, 32/1 - 32/17, San Francisco, 1970.

Chiesa, S.C. und Irvine, R.L.: Growth and control of filamentous microbes in activated sludge: an integrated hypothesis. Water Res. 19, 471 - 479, 1985.

Chudoba, J., Cech, J.S., Farkac, J. und Grau, P.: Control of activated sludge filamentous bulking. Water Res. 19, 191 - 196, 1985.

Chudoba, J., Grau, P. und Ottova, V.: Control of activated sludge filamentous bulking - II. Selection of microorganisms by means of a selector. Water Res. 7, 1389 - 1406, 1973.

Daniels, L., Belay, N. und Rajagopal, B.S.: Assimilatory reduction of sulfate and sulfite by methanogenic bacteria. Appl. Envir. Microbiol. 51, 703 - 709, 1986.

Dankert, H.-J. und Pascik, J.: Anaerob-aerobe Behandlung von Abwässern aus der Zuckerherstellung - Ein neues Verfahren der Lehrter Zucker AG. Zuckerindustrie 108, 847, 1983.

Deriks, P., Universität Nimwegen, N.L.: persönliche Mitteilung 1987.

DEV 1988: Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim, 1988.

- D 7 Bestimmung des Sulfidschwefels (Schwefel der Oxidationsstufe - 2)
- H 1 Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrattrockenrückstandes und des Glühverlustes.

- *H 2* Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes.
- *H11* Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs.
- *H12* Bestimmung des Gesamtstickstoffs.
- *H51* Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs in *n* Tagen nach dem Verdünnungsprinzip (Verdünnung-BSB_n) (DIN 38409 Teil 51.)
- *H52* Bestimmung der Sauerstoffzehrung in *n* Tagen.
- *L 2* Bestimmung der Toxizität und biochemischen Abbaubarkeit von Abwässern und Abwasserinhaltsstoffen nach der Warburg-Methodik.
- *S 6* Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsrate.
- *S10* Bestimmung des Schlammvolumenanteils und des Schlammindex.

Diesel, E.W. und Lühr, H.-P.: Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1989.

DIN 51409. Bestimmung des Schwefelgehaltes von Mineralölerzeugnissen durch Verbrennung nach Wickbold. Beuth Verlag, Berlin, 1976.

Donald, B., Aulenbach, B. und Heukelekian, H.: Transformation and effects of reduced sulfur compounds in sludge digestion. Paper of the Journal Series, New Jersey Agricultural Experiment Station 27, 1147 - 1159, 1955.

Ehrenberger, F.: Die Wickbold-Apparatur. G-J-T Fachzeitschrift für das Labor 21, Sept. II, 1977.

Eickelboom, D.H. und van Buijsen, H.J.J.: Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung. F. Hirthammer Verlag, München, 1983.

Farquhar, G.J. und Boyle, W.C.: Control of *Thiotrix* in activated sludge. Journal WPCF 44, 14 - 24, 1972.

Farwell, S.O. und Barinaga, C.J.: Sulfur-Selektive Detection with the FPD: Current Enigmas, Practical Usage and Future Directions. Journal of Chromatographie Science, 24, 483 - 494, 1986.

Feher, F. und Bertold, H.J.: Beiträge zur Chemie des Schwefels. Z. analyt. Chem. 138, 245 - 248, 1953.

Fingerhut, U.: Wachstum und Zusammenwirken von *Scenedesmus falcatus* und *Pseudomonas aeruginosa* bei chemostatischer Kultur in acetathaltigem Modellabwasser. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1985.

Frey, W.P.: Biologische Reinigung schwefelwasserstoffhaltiger Abluft mit dem Belebungsverfahren. Diplomarbeit Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe. Wassergüte und Landschaftswasserbau, Wien, Österreich, 1984.

Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) vom 27.Juli 1957 (BGBl.I S.1100, berichtigt S.1386) in der Fassung der Bekanntmachung vom 23.9.1986 (BGBl.I S.1529, berichtigt am 8.10.1986, BGBl.I S.1654), 1986

Goreau, T.J., Kaplan, W.A., Wofsy, S.C., Mc Elroy, M.B., Valoir, F.W. und Watson, S.W.: Production of NO_2^- and N_2O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. Appl. Envir. Microbiol. 40, 526 - 532, 1980.

Graedel, T.E.: The homogenous chemistry of atmospheric sulfur. Rev. Geoph. Space. Phys. 15, 421 - 428, 1977.

Grau, P., Chudoba, J. und Dohanyos, M.: Theory and practice of accumulation regeneration approach to the control of activated sludge filamentous bulking. In: Bulking of activated sludge (Hrsg. Chambers, B. und E.J. Tomlinson), Ellis Horwood, Chichester, G.B., 111 - 121, 1982.

Grünwald, A., Koller, J. und Krnacova, L.: Einfluß der Sulfide und Thiosulfate auf die Belebung. Vodini hospodárstvi, Serie B, 33, 231 - 235, 1983.

Hänel, K.: Biologische Abwasserreinigung mit Belebtschlamm. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1986.

Hamilton, W.A.: Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. Ann. Rev. Microbiol. 39, 195 - 217, 1985.

Herr, K., Katzmaier, H., Schelchshorn, J. und Kleis, G.: Betriebserfahrungen mit einem neuen biologischen Verfahren zur Faulgasentschwefelung. Korrespondenz Abwasser 34, 236 - 237, 1987.

Hitchcock, D.R.: Microbial contributions to the atmospheric load of particulate sulfate. In: Environmental Biochemistry (Hrsg. J.O. Niagru), 1. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 351 - 367, 1976.

Hommel, G: Handbuch der gefährlichen Güter. Springer Verlag, Berlin, 1987.

Houtemeyers, J., van den Eynde, E., Poffé, R. und Verachtert, H.: Relations between substrate feeding pattern and development of filamentous bacteria in activated sludge processes. Part I: Influence of process parameters. Europ. J. Appl. Microbiol. Biotechn. 9, 63 - 77, 1980.

Huber, G., Peters, K. und Frevert, T.: Zusammenhang zwischen der Sauerstoffzehrungskinetik, Schwefelwasserstoff und dem Auftreten von Blähschlamm in einer Kläranlage. gwf-wasser/abwasser 125, 417 - 423, 1984.

Huss, L.: Das Anamet Verfahren. Zuckerind. 109, 133 - 136, 1984.

Institut für Siedlungswasserversiertschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover: Symposium Abwasservermeidung und -behandlung in der Stärkeindustrie. Hannover 1987.

Jaixen, N.: Gaswechsellmessungen zur Erstellung einer Sauerstoff- und Kohlenstoffbilanz an intermittierend gefütterten Belebtschlammanlagen. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1986.

Janzen, H.H. und Bettany, J.R.: Influence of thiosulfate on nitrification of ammonium in soil. Soil. Sci. Am. J. 50, 803 - 806, 1986.

Jebsen, C., Institut für Biotechnologie, Kernforschungsanlage Jülich, persönliche Mitteilung, 1985.

Jensen, H.L. und Sörensen, H.: The influence of some organic sulfur compounds and enzyme inhibitors on *Nitrosomonas europaea*. Acta. Agric. Scand. 2, 295 - 304, 1952.

Kadota, H. und Ishida, K.: Production of volatile sulfur compounds by microorganisms. Rev. Microbiol. 26, 127 - 138, 1972.

Kenneth, E.H., Zanc, A.T. und Bhagat, K.S.: The effect of selected metals and water hardness on the uptake of activated sludge. Journal WPCF 57, 942 - 947, 1985.

Keusen, H.: Untersuchungen zur bakteriellen Oxidierbarkeit gelöster Laststoffe in Rückständen der anaeroben Fermentation. Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1984.

Keusen H.: Untersuchungen zum Einfluß der schubweisen Abwasserdosierung sulfidhaltiger Industrieabwässer auf das Absetzverhalten des Belebtschlammes, interner Bericht, Jülich, 1987.

Kiene, R.P., Oremland, R.S., Catena, A., Miller, L.G. und Capone, D.G.: Metabolism of reduced methylated sulfur compounds in anaerobic sediments and by a pure culture of an estuarine methanogen. Appl. and Environ. Microbiol. 52, 1037 - 1045, 1986.

Kienzle, K.H.: Beeinflussung des BSB₅-Abbaus durch die Nitrifikation in schwach-belasteten Belebungsanlagen. gwf-wasser/abwasser 113, 261, 1972.

Klawitter, G.: Charakterisierung der Atmungsaktivität von Belebtschlämmen aus Modellbelebtschlammanlagen unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung organischer und anorganischer Sulfide. Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt für die Sekundarstufe II, Ruhr-Universität Bochum, 1988.

Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 25.6.1982 (BGBl.21, S.734 - 739), 1982

Kleinzeller, A.: Manometrische Methoden und ihre Anwendung in der Biologie und Biochemie. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1965.

Klose, N.: Arbeitsplatz-, Klär-, Geruchs- und Korrosionsprobleme. Abwassertechnik 6, 3 - 8, 1983.

König, W.A., Ludwig, K., Sievers, S., Rinken, M., Stölting, K.H. und Günther, W.: Identification of volatile organic sulphur compounds in municipal sewage systems by GC/MS. Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications 3, 415 - 416, 1980.

Koppe, P. und Stozek, A.: Kommunales Abwasser. Vulkan Verlag, Essen, 1986.

- Kornmann, A.: Massenbilanzierung flüchtiger Schwefelverbindungen bei der anaeroben Abwasserbehandlung von Industrieabwässern. Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen - Abteilung Jülich, 1988.
- Kroiß, H.: Anaerobe Abwasserreinigung. Österreichische Wasserwirtschaft 33, 56 - 64, 1981.
- Kuenen, J.G.: Colourless sulfur bacteria and their role in the sulfur cycle. Plant and Soil 43, 49 - 76, 1975.
- Kunst, S.: Zum Einfluß von Sulfat und Sulfid auf den anaeroben Abbau. Korrespondenz Abwasser 8, 686 - 692, 1985.
- Kuttruff, C.: Untersuchungen zur biologischen Aktivität von Belebtschlämmen bei intermittierender Abwasserdosierung. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1986.
- Larkin, J.M.: Isolation of *Thiotrix* in pure culture and observation of filamentous epiphyte on *Thiotrix*. Cur. Microbiol. 4, 155 - 158, 1980.
- Lawrence, A.W. und Mc Carty, P.: The role of sulfide in preventing heavy metals toxicity in anaerobic treatment. Journal WPCF, 37, 392 - 406, 1965.
- Lees, H.: The biochemistry of nitrifying organisms - I. The ammonia oxidizing systems of *Nitrosomonas*. Biochem. J. 52, 134 - 139, 1952.
- Lück, E.: Chemie im Kochtopf. Chemie in unserer Zeit 19, 156 - 159, 1985.
- Mazumder, T.K., Nishio, N., Fukuzaki, S. und Nagai, S.: Effect of sulfur-containing compounds on growth of *Methanosarcina barkerii* in defined medium. Appl. and Envir. Microbiol. 52, 617 - 622, 1986.
- Meissner, B.: Zum biologischen Abbau von organischen Substanzen. WWT 8, 484, 1958.
- Milkina, R.I.: Use of *Leptothrix* bacteria for the treatment of petroleum refinery wastewaters. Khim. Tekhnol. Vody 3, 555 - 557, 1981.
- Millano, E.F.: Sodium thiosulfate wastewater treatment in activated sludge systems. Dissertation University of Texas, Austin, USA, 1983.

Millano, E.F. und Sorber, C.A.: Treatment of thiosulfate wastewater in activated sludge systems. Journal WPCF, 58, 917 - 923, 1986.

Moore, S., Spackmann, D.H. und Stein, W.H.: Chromatography of amino acids on sulfonated polystyrene resins. Anal. Chem. 30, 297, 1958.

Möbius, C.H.: Die photometrische CSB-Bestimmung mit Küvettentestsystemen im Vergleich zur Schiedsmethode. Wochenbl. f. Papierfabrikation 108, 481 - 488, 1980.

Mudrack, K., Seyfried, C.F. und Kunst, S.: Untersuchungen über den Einfluß der Sulfatreduktion bei der anaeroben Behandlung von konzentrierten Abwässern der niedersächsischen Nahrungsmittelindustrie. Forschungsbericht 1984, Universität Hannover, 1984.

Nicholson, G., Universität Tübingen: persönliche Mitteilung, 1984.

Nielsen, P.H.: Oxidation of sulfide and thiosulfate and storage of sulfur granules in *Thiotrix* from activated sludge. Water Science and Technology 17, 167 - 183, 1985.

Pagga, U.: Der Kurzzeitatmungstest - eine einfache Methode zur Bestimmung der Atmungsaktivität von Belebtschlamm. Vom Wasser 57, 236 - 275, 1981.

Patai, S. (Hrsg.): The chemistry of the thiol group. John Wiley, London, 1974.

Payer, H.D. und Trültzsch, U.: Ein Beitrag zur Versorgung dichter Kulturen mit Mangan, Vanadium und anderen Spurenelementen. Arch. Microbiol. 84, 43 - 53, 1972.

Pohl, M.: Untersuchung über die mikrobielle Bildung von Schwefelwasserstoff und organischen Sulfiden. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1983. Pohl, M., Bock, E., Rinken, M., Aydin, M. und König, W.A.: Volatile sulfur compounds produced by methionine degrading bacteria and the relationship to concrete corrosion. Z. Naturforsch. 39c, 240 - 243, 1984.

Quastel, J.H. und Scholefield, P.G.: Influence of organic nitrogen compounds on nitrification in soil. Nature, Lond. 164, 1068 - 1072, 1949.

Rajagopal, S. und Daniels, L.: Investigations of mercaptans, organic sulfides, and inorganic sulfur compounds as sulfur sources for the growth of methanogenic bacteria. *Current Microb.* 14, 137 - 144, 1986.

Rands, M.B., Cooper, D.E., Woo, C.-P.; Fletcher, G.C. and Rolfe, K.A.: Compostfilters for H₂S removal from anaerobic digestion and rendering exhausts. *Journal WPCF*, 53, 185 - 189, 1981.

Rayner, H.B., Murray, F.E. und Williams, J.H.: Studies on the gaschromatographic analysis of Kraftmill sulfphides. Part II - The determination of microgramm quantities of methylmercaptan, methyl sulfphide and methyl disulfide in aqueous solution. *Pulp and Paper Magazine of Canada* 68, 301 - 304, 1967.

Reinnarth, G. und Rüffer, H.: Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsraten von Belebtschlamm. *Vom Wasser* 60, 223 - 235, 1983.

Rheinheimer, G., Hegemann, W., Raff, J. und Sekoulov, I.: Stickstoffkreislauf im Wasser. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1988.

Richardsen, M.: Nitrification inhibition in the treatment of sewage. Whitstable Lihto Ltd. Witstable, Kent (G.B.), 1985.

Rinken, M., Aydin, M., Sievers, S. und König, W.A.: Quantification of volatile sulfur compounds related to the corrosion of concrete sewage. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 318, 27 - 29, 1984.

Robertson, L. A. und Kuenen, J.G.: Aerobic denitrification - old wine in new bottles. *Antonie van Leeuwenhock* 50, 525 - 544, 1984

Romano, A.H.: Trichome-forming bacteria. In: *CRC Handbook of Microbiologie*. Vol. I, Bacteria, 2nd Ed. (Hrsg. Laskin A.J. und H.A. Lechevalier). CRC Press, Ceveland (USA), 1977.

Rüffer, H.: Korrosion von Abwasserleitungen durch Schwefelwasserstoff/Schwefelsäure und deren Verhinderung. *Vom Wasser* 51, 139, 1979

Sahm, H., Schoberth, S. und Brune, G.: Biogasbildung und anaerobe Abwasserreinigung. *Umweltforschung der Kernforschungsanlage Jülich*, Jülich, 1983.

Sahm, H.: Anaerobic waste water treatment. In: (Hrsg. A. Fichter), Advance in biochemical Engineering/Biotechnology 29, 83 - 115, Verlag Springer, Berlin, 1984.

Sanders, B.M., Jenkins, K.J., Sund, W.G. und Costlow, J.D.: Free cupric ion activity in seawater: Effects on Metallothionein and Growth in crab Larvae. Science 222, 53 - 55, 1983.

Shammas, N.K.: Interactions of temperature, pH and biomass on the nitrification process. Journal WPCF 58, 52 - 59, 1986.

Schlegel, H.G.: Allgemeine Mikrobiologie. 6. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1985.

Schneider, W. und Böhnke, B.: Abwassertechnologie: Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer. Hrsg. im Auftrag der gtz - Deutsche Gesellschaft für technische Zusammenarbeit GmbH von Inst. Fresenius GmbH und Forschungsinst. für Wassertechnologie an der RWTH Aachen - FiW. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 1984.

Schräwer, R.: Das Betriebsverhalten halbtechnischer Anlagen zur Reinigung von Kartoffelstärkeabwässern. Symposium Abwasservermeidung und -behandlung in der Stärkeindustrie. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Hannover 1987.

Schuurman, E.: Untersuchungen zum Einsatz von Baumrinde zur Denitrifikation von Trinkwasser. Diplomarbeit Fachhochschule Krefeld, 1987.

Seppovaara, O. und Hynninen, P.: On the toxicity of sulfate-mill condensates. paperi ja puu 1-papper och tra, 11 - 23, 1970.

Seyfried, C.F., Bode, H. und Saake, M.: Anaerobic treatment of pectin wastewater-experiences with a full scale and a semitechnical Plant. Water. Sci. Techn. 16, 343 - 356, 1984.

Seyfried, C.F.: Verfahrenstechnik der anaeroben Abwassertechnik - Theorie und Praxis. Preprints der Tagung "Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserreinigung, Baden Baden 1988" (Hrsg. GVC-VDI), Düsseldorf, 99 - 136, 1988.

Shimizu, G.P.: The growth and nutrient uptake kinetics of Type 021N, a novel *Thiotrix* - like bacterium responsible for activated sludge bulking. Dissertation University of California, Berkely, 1985.

Sixt, H., Wernecke, S. und Mudrack, K.: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der anaeroben Abwasserbehandlung. Korrespondenz Abwasser 27, 22, 1988.

Sivelä, S. und Sundman, V.: Demonstration of *Thiobacillus*-type bacteria, which utilize methyl sulphides. Arch. Microbiol. 103, 303 - 304, 1975.

Soeder, C.J.: Abwasserbehandlung als aktuelle Aufgabe für die Biotechnologie. Schriften der Gesellschaft für Verantwortung in der Wissenschaft Nr. 5, Schweitzerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1987.

Soeder, C.J., Keusen, H. und Zanders, E.: Aerobe Behandlung von flüssigen Rückständen aus Biogasanlagen. Umweltforschung der KFA-Jülich, 1985.

Soeder, C.J., Keusen, H., Zanders, E. und Hofmeister, F: Verfahren und Vorrichtung zur Abwasserreinigung nach dem Belebtschlammverfahren. Patentanmeldung EPA: 86.102914.8 (05.03.1986), 1986.

Soeder, C.J., Zanders, E., Raphael, T., Groeneweg J. und Keusen, H.: Abwasserreinigungsverfahren mit schubweiser Abwasserzufuhr zum Belebungsbecken. Patentanmeldung DE: p 37 10 325.3-25 (28.03.1987), 1987.

Starkey, R.L.: Transformations of sulfur by microorganisms. Industrial and Engineering Chemistry 48, 1429 - 1437, 1956.

Starnier R.Y., Doudoroff M. und Adelberg E.: General Microbiology, Third Edition, MacMillan, 1972.

Starr, M.P., Stolp, H., Trüper, H.G., Balows, A. und Schlegel, H.G. (Hrsg.): The Prokaryotes. Springer Verlag, Berlin, 1981.

Steinecke, H.: Die direkte Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB). gwf-wasser/abwasser 117, 454 - 461, 1976.

Steinecke, H. und Wappler, D.: Erfassung des Belebungsprozesses durch Abluftanalyse. Korrespondenz Abwasser 32, 94 - 98, 1985.

Steudler, P.A. und Kijowski, W.: Determination of reduced sulfur gases in air by solid adsorbent preconcentration and gaschromatography. Anal. Chem. 56, 1432 - 1436, 1984.

Steven, W.: The treatment of beamhouse and fell mongering waste waters. J. of the Soc. of Leather Technol. and Chem. 67, 127 - 131, 1983.

Strom, P.F. und Jenkins, D.: Identification and significance of filamentous microorganisms in activated sludge. Journal WPCF 56, 440 - 459, 1984.

Suzuki, Y.: Studies on the prevention of public nuisance by the exhaust gases from the Kraft pulp mill. Tohoku J. Exp. Med. 11, 120 - 126, 1964.

Tappe, W.: Untersuchungen zur Methodik respirometrischer Aktivitätsmessungen an Belebtschlämmen und zur Charakterisierung von Schlämmen aus kontinuierlich oder diskontinuierlich mit Substrat versorgten Modellkläranlagen anhand der Atmungskinetik. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1987.

Temper, U., Pfeiffer, W. und Bischofsberger, W. Stand und Entwicklungspotentiale der anaeroben Abwasserreinigung. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen Nr. 67, Technische Universität München, 1986

Ten Have, P.J.W.: Aerobe zuivering van varkens drijfmest na anaerobe behandeling. H₂O , 16, 120 - 124, 1983.

Tomlinson, E.J. und Bruce, A.M.: Problems of septicity in biological treatment. Effluent and water treatment J. 19, 627 - 639, 1979.

Tomlinson, E.J., Boon, A.G. und Trotman, C.N.A.: Inhibition of nitrification in the activated sludge process of sewage disposal. J. Appl. Bact. 29, 266 - 291, 1966.

Ueki, A., Matsuda, K. und Ohtsuki, C.: Sulfate-Reduction in the anaerobic digestion of animal waste. Gen. Appl. Microbiol. 32, 111 - 123, 1986.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (Hrsg. Bartholome, E. Biechert, E., Hellmann, H., Ley, H. und Weigert, W.M.),
4. Auflage, Verlag Chemie Band 23, Weinheim, 1983.

Umbreit, W.W., Burris, R.H. and Stauffer, J.F.: Manometric techniques. Burgess Publishing Company, Minneapolis, Minnesota, 1964.

Van den Eynde, E., Houtemeyers, J. und Verachtert, H.: Relation between substrate feeding pattern and development of filamentous bacteria in activated sludge. In: Bulking of activated sludge (Hrsg. Chambers, B. und E.J. Tomlinson). Ellis Horwood, Chichester G.B, 128 - 142, 1982.

Verschueren, K.: Handbook of environmental data of organic chemicals. 2. Ed., van Nostrand Reinhold, New York, 1983. Washington, B., Lue-Hing, C., Zeus, D.R, Rao, K.C. und Obayashi, A.W.: Exertion of 5-day nitrogenous oxygen demand in nitrifying wastewaters. Journal WPCF 55, 1196 - 1200, 1983.

Weiß, J.. Handbuch der Ionenchromatographie. Dionex GmbH, Weiterstadt, 1985.

Werner, A.E.: Sulfur compounds in Kraft pulp mill effluents. Canadian pulp and paper industry, 13, Nr. 3, 35 - 43, 1969.

Winogradsky, S.: Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Bakterien. Heft 1, Zur Morphologie und Physiologie der Schwefelbakterien. Verlag Arthur Felix, Leipzig, 1888.

Wouda, T.W.M. und Boleij, F.M.: Het CZW als maat for de stookwarde von zuiveringsslib. H₂O 22, 54 - 58, 1989.

Young, P.J.: Odours from effluent and waste treatment. Effluent and water treatment Journal 24, 189 - 195, 1984.

Zanders, E.: Modellversuche zur Behandlung von Abläufen aus Biogasanlagen mit Hilfe des Belebtschlammverfahrens. Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der ersten Staatsexamensprüfung für das Lehramt für die Sekundarstufe II, Ruhr-Universität Bochum, 1984.

Zanders, E., Institut für Biotechnologie, Kernforschungsanlage Jülich: persönliche Mitteilung 1985.

Zanders, E. und Soeder, C.J.: Neue Methoden zur Blähschlammbekämpfung. Bericht ATV 37, 885 - 890, 1987.

Zinder, S.H. und Brock, T.D.: Microbial transformations of sulfur in the environment. In: Sulfur in the Environment (Hrsg. J.O. Nriagu), Wiley-Interscience, New York, 445 - 467, 1978a.

Zinder, S.H. und Brock, T.D.: Production of methane and carbon dioxide from methane thiol and dimethyl sulfide by anaerobic lake sediments. *Nature* 273, 226 - 228, 1978b.

Schlußwort

Herrn Professor Dr. F. Kreuzaler danke ich freundlichst für die Übernahme des Themas und die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Herrn Professor Dr. Carl Johannes Soeder gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung von Thema, Arbeitsplatz und Sachmittel sowie für seine wissenschaftlichen Diskussionen, insbesondere sage ich ihm Dank für die Großzügigkeit, meine Themenbearbeitung frei gestalten zu können, auch wenn ich mich an einem Thema "festgebissen" hatte.

Mein Dank gilt der Oswald-Schulze-Stiftung, Gladbeck, für das Stipendium und die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln im Rahmen des Forschungsauftrages "Chemische und bakterienphysiologische Charakterisierung reduzierender Schwefelverbindungen in flüssigen Rückständen der anaeroben Abwasserbehandlung".

Bedanken möchte ich mich bei den Betreibern der untersuchten Abwasserbehandlungsanlagen für die Unterstützung meiner Untersuchungen.

Danken möchte ich Herrn Professor Dr. Helmut Kneifel für seine sachkundigen Ratschläge und Hilfestellungen, mein analytisches Denken zu schärfen, Herrn Dr. Joost Groeneweg als "Fundquelle" wichtiger Literaturarbeiten und als geduldigen Gesprächspartner.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei Frau Heidemarie Groß und Herrn Heribert Jäckel für die unermütlche Hilfe beim Betrieb der Modellanlagen bedanken, vor allem aber für das gute persönliche Auskommen, sodaß mir die Arbeit mit ihnen Spaß gemacht hat und ich mich auf sie verlassen konnte.

Frau Dipl.Ing. Cornelia Jebesen danke ich für ihre Hilfe, mich in das Gebiet der Gaschromatographie einzuführen und für ihr Durchhaltevermögen bei der gemeinsamen Lösung der methodischen Probleme bei den Sulfidanalysen.

