

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

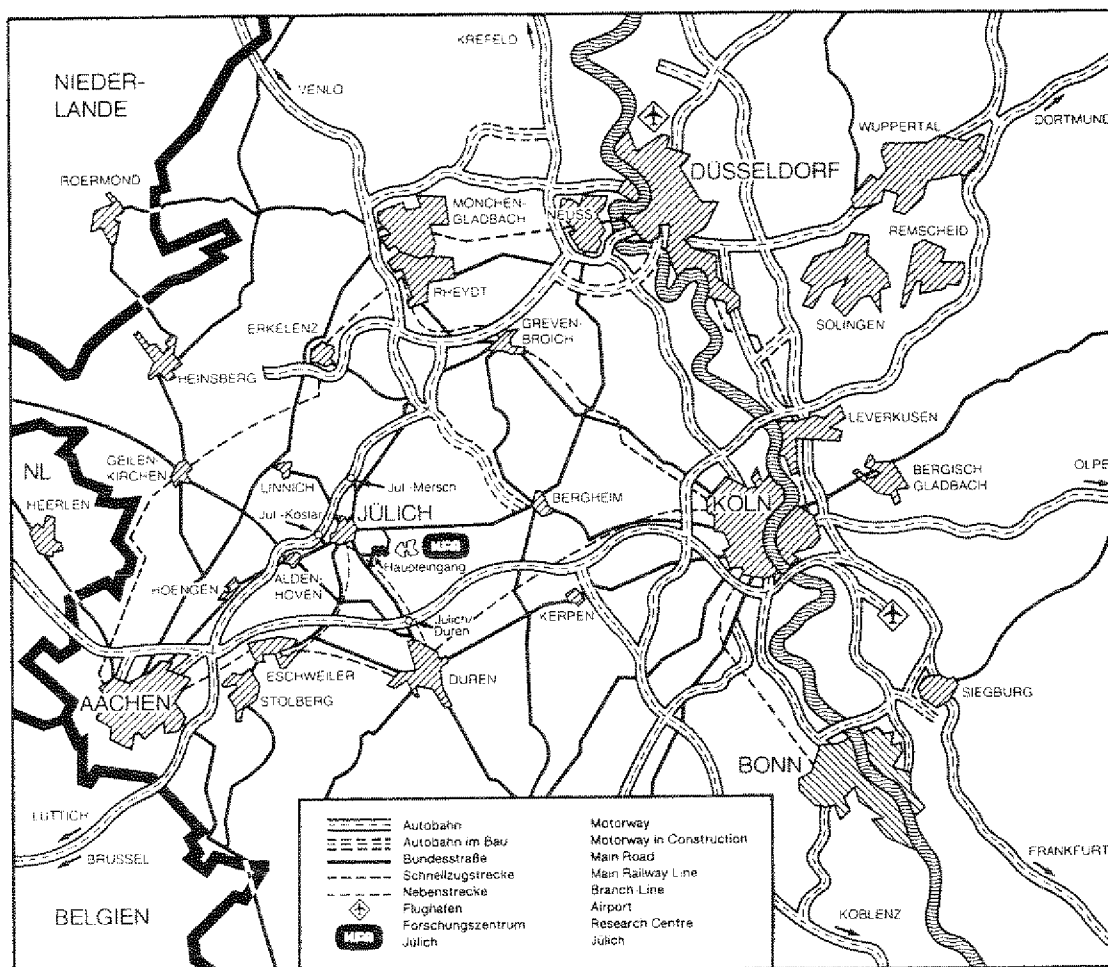
Institut für Biotechnologie

**Nitrifikation, Denitrifikation
und Blähschlammverhinderung
bei Kläranlagen durch schubweise
Abwasserzugabe**

von

Erich Zanders

Jül-2327
Dezember 1989
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2327

Institut für Biotechnologie Jül-2327

D 294 (Diss. Uni. Bochum)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK Forschungszentrum Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/61-0 · Telex: 833556-70 kf d

**Nitrifikation, Denitrifikation
und Blähschlammverhinderung
bei Kläranlagen durch schubweise
Abwasserzugabe**

von

Erich Zanders

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Stand der Forschung und Technik	5
1.1.1 Das Blähschlammproblem	5
1.1.1.1 Blähschlamm verursachende Mikroorganismen	5
1.1.1.2 Mögliche Ursachen der Blähschlammbildung	7
1.1.1.3 Möglichkeiten der Blähschlammverhinderung und -bekämpfung	8
1.1.1.4 Ökologische Aspekte der Blähschlammverursachung	10
1.1.1.5 Umsetzung der unter 1.1.1.4 genannten Hypothesen	12
1.1.2 Notwendigkeit der weitergehenden Abwasser- reinigung	13
1.1.3 Stickstoffelimination aus Abwasser	16
1.1.3.1 Nitrifikation	17
1.1.3.1.1 Mikrobiologie der Nitrifikanten	17
1.1.3.1.2 Nitrifikation in Kläranlagen	20
1.1.3.2 Denitrifikation	20
1.1.3.2.2 Mikrobiologie der Denitrifikanten	20
1.1.3.2.2 Denitrifikation in Kläranlagen	24
1.1.4 Phosphat-Elimination	25
1.1.5 Ziel der Arbeit	27
2 Material und Methoden	28
2.1 Chemische Analysen	28
2.1.1 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)	28
2.1.1.2 Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB)	29
2.1.2 Kohlenstoffbestimmung (DOC, IC, TC)	29
2.1.2.1 Kohlenstoffbestimmung im Carbon Analyser der Firma Beckmann	29
2.1.2.2 Kohlenstoffbestimmung im Carbon Analyser der Firma Kertex	30

2.1.3	Bestimmung der anorganischen Stickstoff- stoffkomponenten	31
2.1.3.1	Stickstoffmessungen im Autoanalyser	31
2.1.3.2	Bestimmung der anorganischen Stickstoff- verbindungen mit Küvettentests	32
2.1.3.3	Bestimmung des Kjeldahlstickstoffs	33
2.1.3.5	N-Analyse im Gaschromatographen (GC)	34
2.1.3.6	Probennahme für gaschromatographische Messungen	35
2.1.3.7	Acetylen - Blockadetechnik	37
2.1.4	Acetatbestimmung	38
2.1.5	Phosphatbestimmung	39
2.2	Gravimetrische Messungen	39
2.2.1	Trockensubstanz und Glühverlust	39
2.2.2	Schlammvolumenindex (SVI)	40
2.2.3	Absetzbare Stoffe	40
2.3	Elektrometrische Messungen	41
2.3.1	Sauerstoffgehalt, Temperatur, pH-Wert	41
2.4	Laborversuchsanlagen	41
2.4.1	Kulturröhren	41
2.4.2	8 Liter Laborkläranlagen	42
2.4.2	24 Liter Laborkläranlagen	43
2.4.1.1	Betriebsdaten der Laborkläranlagen	46
2.5	Halbtechnische Versuchsanlagen	46
2.6	Medien für die biologischen Abbauversuche	48
2.6.1	Synthetisches Verdünnungswasser	48
2.6.2	PAZ-Spurenelemente	50
2.7	Medien zur Isolierung von Bakterien aus dem Belebtschlamm einer Laborkläranlage	50
2.7.1	1/4 Ringerlösung	50
2.7.2	Agar zur Isolierung fadenförmiger Bakterien	51
2.7.3	Flüssigmedium (zur Isolierung fädiger Bakterien)	51

2.7.4	Testmedien für das isolierte fadenförmige Bakterium	52
2.7.4.1	Nachweis der Kohlenhydrate	54
2.7.4.2	Nachweis der Aminosäuren	54
3	Ergebnisse	56
3.1	Versuche zum aeroben Abbau von fermentiertem Brüdenkondensat	56
3.1.1	Chemische Analysen des fermentierten Brüdenkondensats	56
3.1.2	Versuche in Kulturröhren	57
3.1.3	Versuche im Sapromaten	61
3.2	Versuche mit Laborkläranlagen	66
3.2.1	Kontinuierliche Substratzuführung bei verschiedenen Schlammbelastungen und Zugabe von Spurenelementen	66
3.2.2	Kontinuierliche Substratzuführung bei verschiedenen C:N:P-Verhältnissen	70
3.2.3	Versuche mit "intermittent feeding" in Laborkläranlagen	78
3.3	Isolierung und Charakterisierung eines fadenförmig wachsenden Bakteriums aus Belebtschlamm	82
3.4	Versuche mit halbtechnischen Belebtschlamm-schlammanlagen	85
3.5	Einsatz der diskontinuierlichen Abwasserdosierung bei kommunalem Abwasser mit hohem Industrieanteil mit dem Ziel der Blähschlamm-bekämpfung	85
3.5.1	Beschreibung der Zentralkläranlage Düren (ZKD)	85
3.5.2	Versuchsbeschreibung	87
3.5.3	Versuchsdurchführung	88
3.5.4	Ergebnisse	89
3.6	Versuche zur sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation	96
3.6.1	Versuche zur sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation mit verschiedenen Abwässern bei verschiedenen C:N-Verhältnissen	96

3.7	Stickstoffbilanz bei einer kontinuierlich betriebenen nitrifizierenden Kläranlage und einer Kläranlage mit sukzedaner Nitrifikation und Denitrifikation	128
4	Diskussion	139
4.1	Blähschlamm	139
4.2	Diskontinuierliche Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung zur sukzedanen Nitrifikation und Denitrifikation	144
4.3	Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Abwasserzugabe und gesteuerter Belüftung	149
4.4	Stickstoffbilanzen unterschiedlich betriebener Laborkläranlagen	151
4.5	Sukzedane Nitrifikation/Denitrifikation als technisches Verfahren	154
5	Zusammenfassung	158
6	Verzeichnis der Abbildungen	160
7	Verzeichnis der Tabellen	165
8	Literatur	166
9	Schlußwort	179

ABKÜRZUNGEN

Abb.	Abbildung
AOX	Adsorbable organic halogen
ATP	Adenosintriphosphat
ATV	Abwassertechnischer Verein
BB	Belebungsbecken
BRD	Bundesrepublik Deutschland
Brkond.	Brüdenkondensat
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf, gemessen nach 5 Tagen
B _{TS}	Schlammbelastung
C	Kohlenstoff
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DAD	Diskontinuierliche Abwasser-Dosierung
DEV	Deutsches Einheitsverfahren
DOC	Dissolved organic carbon = gelöster organischer Kohlenstoff
EGW	Einwohnergleichwert
Fa.	Firma
g	Gramm
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
IC	Inorganic carbon = anorganischer Kohlenstoff
KFA	Kernforschungsanlage in Jülich
l	Liter
µm	Mikrometer
µ _{max}	Maximale Wachstumsrate
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
Min	Minute
m ³	Kubikmeter
N	Stickstoff
NAD(H)	Nicotinamid-Adenin-Dinucleotidphosphat
NK	Nachklärung
NKB	Nachklärbecken
nm	Nanometer
o.g.	oben genannt
P	Phosphor
PAZ	Spurenelementlösung
pH	Negativer Logarithmus der Wasserstoffionen-konzentration
RGT	van't Hoff'sche Regel
s.	siehe
SBR	Sequencing Batch Reactor
sec	Sekunde(n)
spec.	Species
Std.	Stunde(n)
SVI	Schlammvolumenindex
t	Zeit
TC	Total carbon = Gesamt-Kohlenstoff
TKN	Total Kjeldahl nitrogen = Gesamt-Kjeldahl-Stickstoff
TS	Trockensubstanz
oTS	organische Trockensubstanz
Verd.	Verdünnung
ZKD	Zentralkläranlage in Düren

1. EINLEITUNG

Das klassische Ziel der Abwasserreinigung besteht darin, die im Abwasser enthaltenen pathogenen Keime und die organischen Verunreinigungen möglichst weitgehend zu eliminieren und damit von Gewässern fernzuhalten. Diese Aufgabe erfüllen mechanisch-biologische Kläranlagen, wobei durch eine erschöpfende Mineralisation der abbaubaren organischen Substanzen und eine Abtrennung der Schlammstoffe die Belastung der Gewässer reduziert werden kann.

Darüber hinaus werden in den letzten Jahren bei der Abwasserreinigung vor allem die gewässereutrophierenden Pflanzennährstoffe berücksichtigt. Für die Bundesrepublik Deutschland wurden 1988 erstmals im 10-Punkte-Katalog des Umweltministers Grenzwerte für die Stickstoff- und Phosphor-Konzentrationen im Ablauf von Kläranlagen festgelegt. So dürfen z.B. Kläranlagen mit einer Kapazität von > 100.000 Einwohnergleichwerten nicht mehr als 1 mg Gesamt-P/l in den jeweiligen Vorfluter abgeben; die Stickstoffkonzentration im Ablauf sollte durch den Einsatz geeigneter technischer Maßnahmen den Wert von 10 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ nicht übersteigen.

Zur Behandlung des Abwassers wird weltweit bevorzugt das Belebtschlammverfahren eingesetzt. Bei diesem Verfahren nutzt man die Fähigkeit der frei im Wasser suspendierten Mikroorganismen zur Flockenbildung aus. Die in einem künstlich belüfteten Reaktionsbecken (Belebungsbecken) wachsenden Flocken (Belebtschlamm) werden in einem nachgeschalteten Sedimentationsbecken (Nachklärbecken) von dem gereinigten Wasser durch Sedimentation abgetrennt und überwiegend in das Belebungsbecken zurückgeführt. Durch die Belebtschlammrückführung lassen sich eine hohe Biomassekonzentration im Belebungsbecken einstellen und dementsprechend je Volumeneinheit hohe Stoffumsatzraten erzielen. Durch die Entnahme von Schlamm (Überschußschlamm-entnahme) läßt sich die Biomassekonzentration im Belebungsbecken kontrollieren und den jeweiligen Erfordernissen anpassen.

Die Problembereiche des Belebtschlammverfahrens liegen vor allem in dem Erhalt einer sedimentationsfähigen Biomasse, die zur Aufrechterhaltung hoher Biomassekonzentrationen im Belebungsbecken und zur Gewährung eines suspensafreien Ablaufs notwendig ist.

Die Sedimentationsfähigkeit des Belebtschlammes wird hauptsächlich beeinflusst, wenn statt kompakter Bakterienflocken voluminöse Flocken entstehen (ATV 1988) oder wenn fadenförmig wachsende Mikroorganismen in der Belebtschlamm-Biozönose überhandnehmen (Tomlinson und Bruce 1979).

Ein weiteres Problem bei dem Belebtschlammverfahren besteht in der Einbeziehung der neuerdings geforderten Stickstoffelimination. Meist wird nur ein relativ geringer Teil des Stickstoffs von der wachsenden Biomasse assimiliert und mit dem Überschussschlamm aus dem zu behandelnden Abwasser entfernt. Der verbleibende Stickstoff, der überwiegend als Ammonium-Stickstoff im Belebungsbecken vorliegt, kann unter geeigneten Bedingungen mikrobiell zu Nitrat oxidiert werden (Nitrifikation), wie dies im 10-Punkte-Katalog des Bundesumweltministers und den daraus abgeleiteten Gesetzen und Verordnungen vorgesehen ist.

Ohne eine weitergehende Behandlung des Wassers gelangt der Stickstoff als Nitrat in den Vorfluter.

Herrschen im Nachklärbecken reduzierende Bedingungen vor, so kommt es zu einer partiellen Denitrifikation, also einer Reduzierung des Nitrats zu N_2 oder N_2O , wobei der abgesetzte Schlamm mit den entstehenden Gasbläschen auftreibt und abschwimmt (Schwimmschlamm).

Deshalb muß Nitrat nicht nur wegen der eutrophierenden Wirkung auf den Vorfluter, sondern auch zur Stabilisierung und Aufrechterhaltung eines ordnungsgemäßen Kläranlagenbetriebs eliminiert werden (Krauth 1989).

Eine solche Nitratelimination kann in der Kläranlage durch die gezielte Denitrifikation erfolgen. Dabei ist vor allem eine ausreichende Konzentration an Elektronendonatoren notwendig.

Es kann aber nur eine Denitrifikation erfolgen, wenn vorab nitrifiziert wurde. Nach der Nitrifikation stehen jedoch im Abwasser die zur Denitrifikation notwendigen Elektronendonatoren nicht mehr zur Verfügung, da sie bei Anwesenheit von Sauerstoff mikrobiell oxidiert werden.

Diese Problematik hat dazu geführt, daß für die Stickstoffelimination eine Reihe von verfahrenstechnischen Lösungsansätzen entwickelt wurden (von der Emde 1987). Diese Verfahren fordern entweder eine totale Neukonzeption bestehender Anlagen, einen hohen Energieeinsatz oder die Verwendung externer Elektronendonatoren für die Denitrifikation.

Der Forderung nach P-Ablaufwerten von $< 1 \text{ mg/l}$ kann man mit einer chemisch physikalischen Fällung durch Metalloxidhydrate nach Zugabe von Aluminium- oder Eisensulfat und anschließender Flockungsfiltration nachkommen (Hegemann 1989). Diese Methode der Phosphat-Fällung führt allerdings zu einem erhöhten Schlammanfall, mit den entsprechenden Entsorgungsproblemen und zu einer Aufsalzung des Kläranlagenablaufs mit Sulfat. Alternativ zur chemisch-physikalischen P-Elimination läßt sich eine biologische Phosphat-Entfernung durchführen. Dabei besteht prinzipiell sogar die Möglichkeit, Phosphat selektiv zu entfernen und als Rohstoff wiederzugewinnen (Donnert 1988).

Bei einer gleichzeitigen N- und P-Elimination ist jedoch eine vollständige Denitrifikation notwendig, da Nitrat die biologische P-Elimination behindert (Bischofsberger 1988).

Grundgedanke der vorliegenden Arbeit war es, Beiträge zur Lösung folgender Fragen zu leisten:

- Läßt sich die Zusammensetzung der Belebtschlamm-Biozönose durch eine geänderte Nährstoff- und Substratversorgung positiv (Verhinderung der Blähschlamm-Bildung) beeinflussen?
- Können in einem einzigen Reaktionsbecken die notwendigen Milieubedingungen zur effizienten Stickstoffelimination mittels Nitrifikation und Denitrifikation geschaffen werden?
- Lassen sich die Ergebnisse der vorgenannten Optimierungsversuche auf den Betrieb von Belebtschlammanlagen übertragen?
- Wie wirkt sich die Abwasserzusammensetzung und insbesondere das Verhältnis von organischem Kohlenstoff zu Stickstoff auf die Stickstoffeliminationsleistung aus?
- Welche Stoffumsatzraten können mit den optimierten Kläranlagen-Betriebsweisen erreicht werden?

Zur Einführung in die angesprochenen Fragen wird in den folgenden Abschnitten zunächst ein Überblick über den Stand der Forschung und Technik gegeben.

1.1 STAND DER FORSCHUNG UND TECHNIK

1.1.1 DAS BLÄHSCHLAMMPROBLEM

Nehmen in der Biozönose des belebten Schlammes einer Kläranlage Organismen überhand, die durch voluminöse Flockenbildung die verfahrenstechnisch wichtigen Schritte der Abtrennung und Rückführung der Biomasse stören bzw. verhindern, so spricht man von Blähschlamm.

Nach der Definition der ATV Arbeitsgruppe 2.6.1 (1988) liegt Blähschlamm vor, wenn (bedingt durch die Entwicklung von fadenförmig wachsenden Organismen) der Schlammvolumenindex (siehe Material und Methoden) mehr als 150 ml/g TS beträgt. Dies bedeutet eine signifikante Verschlechterung der Absetzeigenschaften des Belebtschlammes.

Bei über 50 % aller Kläranlagen, die nach dem Belebtschlammverfahren betrieben werden, kommt es mehr oder weniger verstärkt zur Blähschlammbildung. Dies hat zur Folge, daß Biomasse (Belebtschlamm) abschwimmt und die Reinigungsleistung, die im übrigen auch mit fädigen Organismen gut ist, auf die Dauer nicht aufrechterhalten werden kann (Hünerberg et al. 1970; Eikelboom 1975; Matché 1977; Wagner 1982; Pujol und Boutin 1989).

Der Definition entsprechend wird von Blähschlamm gesprochen, wenn das schlechte Absetzverhalten durch fadenförmige Mikroorganismen ausgelöst wird. Hohe Schlammvolumenindizes von über 150 ml/g TS können aber auch durch die massenhafte Entwicklung von *Zoogloea ramigera* bedingt sein, was jedoch nur relativ selten beobachtet wird (ATV 2.6.1 1988).

1.1.1.1 BLÄHSCHLAMM VERURSACHENDE MIKROORGANISMEN

In der komplexen Biozönose des Belebtschlammes sind die verschiedensten Organismen vertreten (Ritter 1988). Fadenförmig wachsende Mikroorganismen tragen zum Teil zur Ausbildung einer kompakten Flockenstruktur bei (ATV 2.1.6 1988). Nur bei einer übermäßigen Entwicklung dieser Organismen verhindert

die Vernetzung der einzelnen Belebtschlammflocken eine Sedimentation des Belebtschlammes im Nachklärbecken.

Bei den fadenförmigen Organismen handelt es sich meist um Bakterien; Pilze spielen bei der Blähschlamm-Bildung nur eine untergeordnete Rolle (Eikelboom und van Buijsen 1983). Viele der aus Belebtschlamm-Anlagen isolierten fadenförmigen Bakterien, die als blähschlammverursachende Organismen angesehen werden, sind von Eikelboom und Buijsen (1983) charakterisiert worden. Der von diesen Autoren für fadenförmige Bakterien aufgestellte Bestimmungsschlüssel wird allgemein zur Bestimmung bzw. Typologisierung von Blähschlamm verursachenden Mikroorganismen angewandt. Er ermöglicht allerdings in den meisten Fällen nur eine grobe Typisierung der Bakterien. Darüber hinaus wurden noch eine Reihe anderer Mikroorganismen als Blähschlammverursacher identifiziert und untersucht. Dazu zählen *Thiotrix spec.*, *Beggiatoa spec.* und eine Reihe anderer sulfuroxidierender Bakterien (Farquhar und Boyle 1972; Larking 1980; Nielsen 1985; Haber et al. 1984). Von 356 untersuchten deutschen Kläranlagen wurde der Schlamm, der laut Definition als Blähschlamm zu bezeichnen war, mikroskopisch untersucht und die auftretenden fadenförmigen Mikroorganismen in Form einer Häufigkeitstabelle dargestellt (Tab. 1).

Tab. 1: Häufigkeit der wichtigsten in Blähschlamm gefundenen Fadenbildner (ATV 2.1.6 1988).

Fadentyp	Anteil (%)
Typ 021N	23,3
<i>Microthrix parvicella</i>	15,2
Typ 0041	14,6
<i>Sphaerotilus natans</i>	9,0
Actinomyceten (z.B. <i>Norcardia sp.</i>)	7,3
<i>Haliscomenobacter hydrossis</i>	4,8
<i>Nostocoida limicola</i>	4,2
Typ 1701	3,4
Typ 0961	2,8
Typ 0803	2,5

In verschiedenen Ansätzen (Eikelboom 1977 und Jashim et al. 1984) wurde versucht, von der Anwesenheit bestimmter Fadenorganismen in der Belebtschlamm-Biozönose auf die Ursache des

Blähschlamms in der jeweiligen Kläranlage zu schließen. Die diskutierten Zusammenhänge sind jedoch umstritten und bedürfen weiterer Untersuchungen.

1.1.1.2 MÖGLICHE URSACHEN DER BLÄSCHLAMMBILDUNG

Eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung fadenförmiger Bakterien in Kläranlagen wird der Abwasserzusammensetzung zugeschrieben (Wagner 1982). Vor allem Abwässer mit einem hohen Gehalt an niedermolekularen Zuckern und organischen Säuren führen zur Blähschlamm Bildung, wobei das oft unausgewogene Nährstoffverhältnis ausschlaggebend sein könnte (Wagner 1982). So berichtet Matsché (1973), daß bei der Behandlung von Abwasser aus der Zuckerindustrie mit einer Zusammensetzung von $BSB_5:N:P = 100:1,2:0,02$ durch Aufstocken von N und P auf $100:2,5:0,5$ gut absetzbarer Schlamm erhalten wurde. Weiterhin konnte bei Versuchen mit Abwasser aus der Altpapierverwertung erst bei einem $BSB:N:P$ von $100:14:4$ ein absetzbarer Schlamm im Belebungsbecken erreicht werden (Kapp 1980). Wood und Tchobanoglous (1975) stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß neben der Nährstoffkonzentration auch die Unterversorgung mit Spurenelementen von entsprechender Bedeutung für die Blähschlamm Bildung sein kann.

Die Zusammensetzung des Abwassers wird auch durch die Verweilzeit im Kanalisationssystem beeinflusst. Tomlinson und Bruce (1979) stellten fest, daß die flüchtigen Fettsäuren oder Sulfide, die unter anaeroben Bedingungen im Abwasser entstehen, Blähschlamm verursachen können oder das Wachstum fadenförmiger Schwefeloxidierer ermöglichen.

Neben der Abwasserzusammensetzung spielen bei der Blähschlamm Entwicklung eine Reihe verfahrenstechnisch bedingter Ursachen wie die Schlammbelastung oder die Gelöstsauerstoffkonzentration im Belebungsbecken eine Rolle (Chiesa und Irvine 1985). Storm und Jenkins (1984) stellten fest, daß es vor allem bei Gelöstsauerstoffkonzentrationen von $< 2 \text{ mg/l}$ zu Blähschlamm Bildung kommt.

1.1.1.3 MÖGLICHKEITEN DER BLÄHSCHLAMMVERHINDERUNG UND -BEKÄMPFUNG

Da die vermeintlichen Ursachen, die zur Entstehung von Blähschlamm führen, genauso zahlreich sind wie die untersuchten Abwassertypen und die Blähschlamm verursachenden Mikroorganismen, werden auch die unterschiedlichsten Methoden angewandt, Blähschlamm zu bekämpfen, zu unterdrücken, zu vermeiden oder trotz Blähschlamm den Betrieb der Kläranlage aufrecht zu erhalten.

Die Erhöhung des spezifischen Gewichts der Blähschlammflocken mittels Eisen-, Aluminium- oder Kalziumsalzen führt zur Verbesserung des Absetzverhaltens von Belebtschlamm. Im praktischen Betrieb hat sich die Zugabe von Eisensulfat als besonders günstig erwiesen, da neben dem besseren Absetzverhalten auch eine günstigere Konditionierbarkeit des Belebtschlammes erreicht wird. Donnert (1984) stellte jedoch fest, daß trotz einer Eisensulfatdosierung von 16 g Fe/m^3 zeitweise Blähschlamm auftrat.

Eine Möglichkeit der Blähschlammbekämpfung ist durch die Zugabe von Chemikalien gegeben, welche die fadenförmigen Organismen bevorzugt schädigen. Jenkins et al. (1982) berichtet über positive Ergebnisse mit der Zugabe von freiem Chlor, das dem Rückführschlamm in einer Konzentration von $10 \text{ kg Chlor/t TS} \cdot \text{d}$ zugegeben wurde. Alternativ zum Chloreinsatz wurde von Schwarzer et al. (1980) die Schädigung der fadenförmigen Bakterien mit H_2O_2 untersucht. Nachteile des Chemiekalieneinsatzes ergeben sich daraus, daß sowohl der Einsatz von Chlor als auch von Wasserstoffperoxid vor allem die Nitrifikanten und Protozoen schädigt, so daß es zu einer ernsthaften Beeinträchtigung der Belebtschlamm-Biozönose kommt. Bei der Chlorung besteht außerdem, wie aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt ist (Rook 1978) die Gefahr der Bildung chlororganischer Verbindungen (AOX), die in den Vorfluter gelangen.

Als weitere Möglichkeit der Blähschlammbekämpfung, aber vor allem der Blähschlammverhinderung bietet sich eine gezielte

Änderung der Abwasserzusammensetzung durch Zugabe von Nährsalzen oder eine, durch technische Maßnahmen bedingte Verhinderung des Entstehens von mikrobiellen Abbauprodukten an, die dazu beitragen, daß Blähschlamm entsteht. Schon im Vorfeld der Kläranlage kann man durch eine regelmäßige Schlammräumung im Kanal anaerobe Abbauvorgänge reduzieren und somit die Entstehung der blähschlammfördernden niedermolekularen organischen Säuren und reduzierten Schwefelverbindungen weitgehend unterbinden.

Aus dem gleichen Grund sollten lange Verweilzeiten der Bakterienbiomasse im Nachklärbecken vermieden werden (Schlegel 1986).

Insbesondere, wenn Abwässer aus der lebensmittelverarbeitenden, Papier- und der chemischen Industrie zu einem überwiegenden Teil in kommunalen Kläranlagen mitbehandelt oder in betriebseigenen Kläranlagen behandelt werden, kann es notwendig sein, dem Abwasser Stickstoffverbindungen und Phosphat zuzugeben, um die Entwicklung von Blähschlamm zu verhindern. Dabei ist eine ständige Kontrolle der N- und P-Konzentrationen notwendig, um einerseits eine Limitierung der Nährstoffe auszuschließen und andererseits die Ablaufwerte möglichst gering zu halten, mit dem Ziel sowohl die Chemikalienkosten für den Betreiber, als auch die überflüssigerweise anfallenden Abwasserabgabekosten für erhöhte Nährsalzkonzentrationen im Ablauf nicht entstehen zu lassen.

Eine weitere und besonders interessante Möglichkeit der Blähschlammverhinderung ist schließlich die Modifikation der Betriebsweise von Kläranlagen in der Form, daß sich in der Belebtschlammbiozönose bevorzugt flockenbildende gut absetzbare Bakterien entwickeln. Die durchzuführenden Modifikationen beruhen im Grunde auf Arbeiten und Arbeitshypothesen von Chudoba (1973 a,b, 1974) und van den Eynde et al. (1982), die im nächsten Abschnitt kurz erläutert werden.

1.1.1.4 ÖKOLOGISCHE ASPEKTE DER BLÄHSCHLAMMVERURSACHUNG

Chudoba (1973 a, b, 1974) zeigte, daß in voll durchmischten Belebungsbecken Blähschlamm auftrat, während sich in unterteilten, hintereinander geschalteten Becken (Pfropfenströmung), die ansonsten unter gleichen Bedingungen betrieben wurden, keine fadenförmigen Bakterien entwickelten. Der einzige Unterschied zwischen beiden Anlagen war, daß sich in der unterteilten Anlage ein Stoffgradient einstellte. Das heißt, die Abwasserkonzentration im vorderen Teil der Anlage war hoch und nahm zum Ablauf der Anlage ab. Der Rückführschlamm wurde bei dieser Betriebsweise in das erste Becken geleitet und mit dem zufließenden Abwasser vermischt.

Nach Cech und Mitarbeiter (1985) wurde bei dieser als Selektorverfahren bezeichneten Betriebsweise eine andere Biozönose ausgebildet als bei der Abwasserreinigung in volldurchmischten Becken. Durch den Konzentrationsgradienten längs der Reihe von Belebungsbecken wurden die Bakterien dauernd unterschiedlichen Substratkonzentrationen unterworfen, was zu einer Selektion flockenbildender Mikroorganismen führte. Bei dem Vergleich einer volldurchmischten mit einer nach dem Selektorprinzip arbeitenden Anlage wurde in der volldurchmischten Anlage immer ein großer Teil fadenförmiger Organismen in der Biozönose beobachtet. In der Selektoranlage bestand die Bakterienbiomasse dagegen hauptsächlich aus flockenbildenden Bakterien. Bei einem Vergleich von V_{max} - und K_s -Wert des Blähschlammes mit den kompakten Flocken hatten die fadenförmigen Bakterien bei Einsatz verschiedener Substrate stets einen niedrigeren K_s -Wert als die flockenbildenden Bakterien.

Die fadenförmig wachsenden Bakterien haben demnach nur einen Wachstumsvorteil, wenn bestimmte Substratkomponenten in geringen, das heißt wachstumslimitierenden Konzentrationen im Belebungsbecken vorliegen.

Entsprechende Ergebnisse ergaben die Versuche von van den Eynde et al. (1982) mit Reinkulturen von *Arthrobacter globiformis*, einem flockenbildenden Organismus und *Sphaerotilus natans*, einem fadenförmig wachsenden Organismus arbeiteten.

Die Ergebnisse von van den Eynde werden durch Untersuchungen gestützt, bei denen durch schubweise Abwasserdosierung die Blähschlamm Bildung unterdrückt wurde (van den Eynde et al. 1984; Houtmeyers et al. 1980; Verachtert et al. 1980).

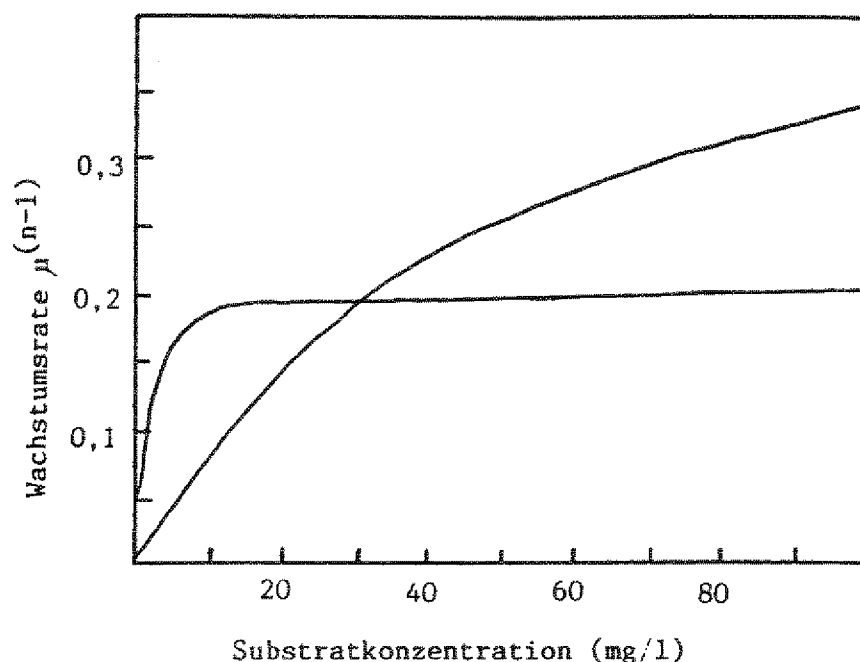


Abb. 1: Substrataufnahmerate als Funktion der Substratkonzentration für zwei hypothetische Organismen (nach van den Eynde et al. 1982).

- A: z.B. *Sphaerotilus natans* ($V_M = 4$ mg Glucose/g TS·Min;
 $K_M = 5$ mg/l)
 B: z.B. *Arthrobacter sp.* ($V_M = 8$ mg Glucose/g TS·Min;
 $K_M = 20$ mg/l)

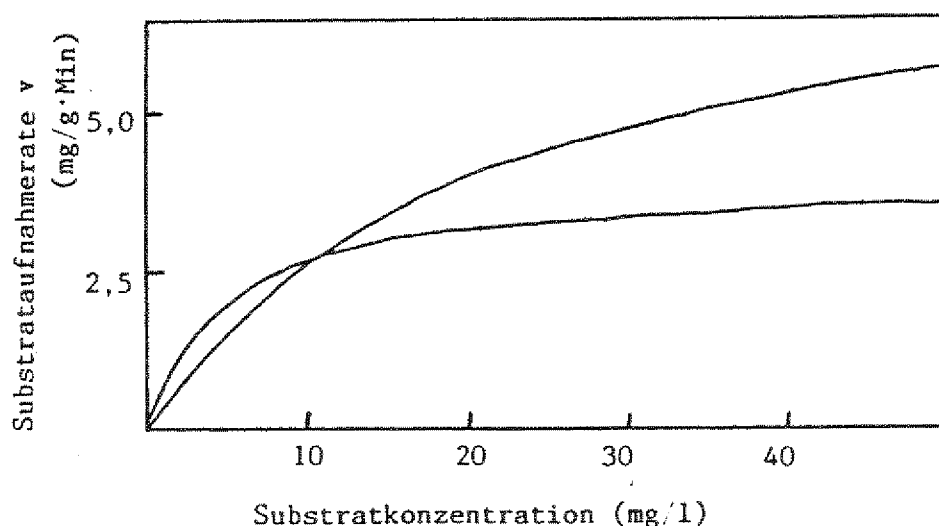


Abb. 2: Verhältnis von Wachstum und Substratkonzentration zweier hypothetischer Organismen (nach Chudoba et al. 1973).

A: z.B. *Sphaerotilus natans*

B: z.B. *Arthrobacter sp.*

Das zeitweilig erhöhte Substratangebot kurz nach Abwasserzugabe bot anscheinend den flockenbildenden Bakterien einen Wachstumsvorteil, weil sie schneller wuchsen (höherer μ_{max}) oder zumindest, durch die Fähigkeit der höheren Substrataufnahmekapazität (höherer V_{max}) den größeren Teil des Substrats für sich beanspruchten (Abb. 1 und 2). Diskutiert wurde auch, ob die Flockenbildner zu einer höheren Substratspeicherung befähigt sind als die Fadenbildner und somit ein zeitweiliges Substratüberangebot besser verwerten können (Grau et al. 1982).

1.1.1.5 UMSETZUNG DER UNTER 1.1.1.4 GENANNTEN HYPOTHESEN IN DIE PRAXIS

Als eine Möglichkeit der technischen Realisierung, der zur Unterdrückung von fadenförmigen Mikroorganismen notwendigen Einstellung des Substratgradienten, wird das obengenannte Selektorprinzip eingesetzt. Das Selektorprinzip läßt sich am einfachsten durch die Installation eines Kontaktbeckens (Volumen 10-20 % des Belebungsbeckens) verwirklichen, welches dem Belebungsbecken vorgeschaltet ist und in dem der Rückfuhrschlamm mit dem Abwasser zusammengeführt und vermischt wird.

Eine weitere Möglichkeit bietet die punktuelle Abwasserzugabe bei längsdurchströmten Rechteckbecken. Besonders elegant läßt sich dieses Prinzip bei der "Kaskadenbiologie" verwirklichen, bei der das Belebungsbecken in mehrere Becken unterteilt ist, und das Abwasser wie bei einer Kaskade von einem in das nächste Becken fließt. Das gesamte Abwasser wird in die erste Kaskade des Belebungsbeckens gegeben, wodurch über das gesamte Belebungsbecken ein Konzentrationsgradient der Abwasserinhaltsstoffe entsteht.

Die schubweise Abwasserzugabe in ein volldurchmischtes Becken bewirkt einen Konzentrationsgradienten der Abwasserinhaltsstoffe über die Zeit. Beim Sequencing Batch Reaktor (SBR), einer Technik, die bereits bei der Entwicklung des Belebungsverfahrens versuchsweise zum Einsatz kam (Arden und Lockett 1923), wird der gesamte Reinigungsprozeß und die Sedimentation des belebten Schlammes in einem einzigen Reaktionsraum durchgeführt, wobei die Abwasserreinigung in den Schritten Füllen, Belüften, Absetzen und Klarwasserabzug abläuft. Durch diesen diskontinuierlichen Betrieb werden flockenbildende Bakterien bevorteilt und Blähschlamm verhindert (Wilderer 1988).

Ebenfalls mit einer diskontinuierlichen Abwasserzugabe arbeitet das auf Arbeiten von van den Eynde (1982) aufbauende sogenannte "intermittent feeding", bei dem das Abwasser aufgestaut und z.B. einmal pro Stunde in 1-15 Minuten ins Belebungsbecken dosiert wird (Zanders und Soeder 1986). Bei diesem Verfahren, über dessen Entwicklung und Eigenschaften die vorliegende Arbeit berichtet, wird durch die heterogene Stoffverteilung über die Zeit bei kontinuierlichem Ablauf aus dem Belebungsbecken eine Selektion zugunsten der flockenbildenden Bakterien erreicht und somit Blähschlamm verhindert.

1.1.2 NOTWENDIGKEIT DER WEITERGEHENDEN ABWASSERREINIGUNG (STICKSTOFF UND PHOSPHOR-ELIMINATION)

Mit der Erprobung und Entwicklung von Verfahren, die das Problem der Blähschlammentwicklung bei der Abwasserreinigung wirksam beseitigen, ist ein wichtiger Schritt zum Schutz der

Gewässer vollzogen. Durch die ständig voranschreitende Industrialisierung und die stetig anwachsenden zivilisatorischen Einflüsse auf die Zusammensetzung unserer Gewässer wurde in den letzten Jahrzehnten die Stabilität der limnischen und marinen Ökosysteme stark geschwächt. Somit kann ein wirksamer Gewässerschutz nicht alleine durch die Herabsetzung der Kohlenstoff- und Suspensafracht in Kläranlagenabläufen erreicht werden. Von ebenso großer Wichtigkeit und bei der vorliegenden Gewässergüte von absoluter Dringlichkeit, ist die Herabsetzung der Nährsalzfracht im Ablauf von Kläranlagen (Neumann 1987). Die Einleitung von Stickstoff und Phosphat in die Vorfluter bewirkt eine Überdüngung und damit eine Eutrophierung dieser Gewässer.

Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß in den limnischen Systemen die Eutrophierung durch die Zugabe von Phosphaten erreicht wird, da im Süßwasser P meist der limitierende Faktor ist (Schwoerbel 1984). Darüber hinaus wurde in den letzten Jahren nicht berücksichtigt, daß vor allem die marinen Systeme durch die Zugabe großer Stickstoffmengen gefährdet werden. Dort ist nicht, wie im Süßwasser, P der limitierende Faktor, sondern N. Die Auswirkungen dieser Nachlässigkeit sind jährliche Algenblüten in Nord- und Ostsee sowie die katastrophalen Ereignisse im Sommer 1988, wo sich eine, die Fischbestände durch ihre Toxizität gefährdende, Algenspezies massenhaft vermehrte.

Die Ursache solcher Eutrophierungs-Phänomene liegt darin, daß speziell die Primärproduzenten wie Algen, Blaualgen und verschiedene Bakterienarten in ihrer Entwicklung wesentlich von der Verfügbarkeit von Lichtenergie, CO_2 und mineralischen Nährstoffen abhängt. Um eine übermäßige Entwicklung dieser Organismen zu unterbinden, muß man dem 1862 von Liebig formulierten Gesetz vom Minimum folgen und einen der Faktoren soweit limitieren, daß eine weitere Entwicklung der Organismen ausbleibt.

Erstes Gebot für einen wirksamen Gewässerschutz ist daher eine wirksame Verminderung der Nährstoffeinträge. Im wesent-

lichen sind dabei die Stickstoff- und Phosphorverbindungen zu berücksichtigen. Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die verschiedenen Quellen der Gewässerbelastung mit Stickstoff und Phosphor.

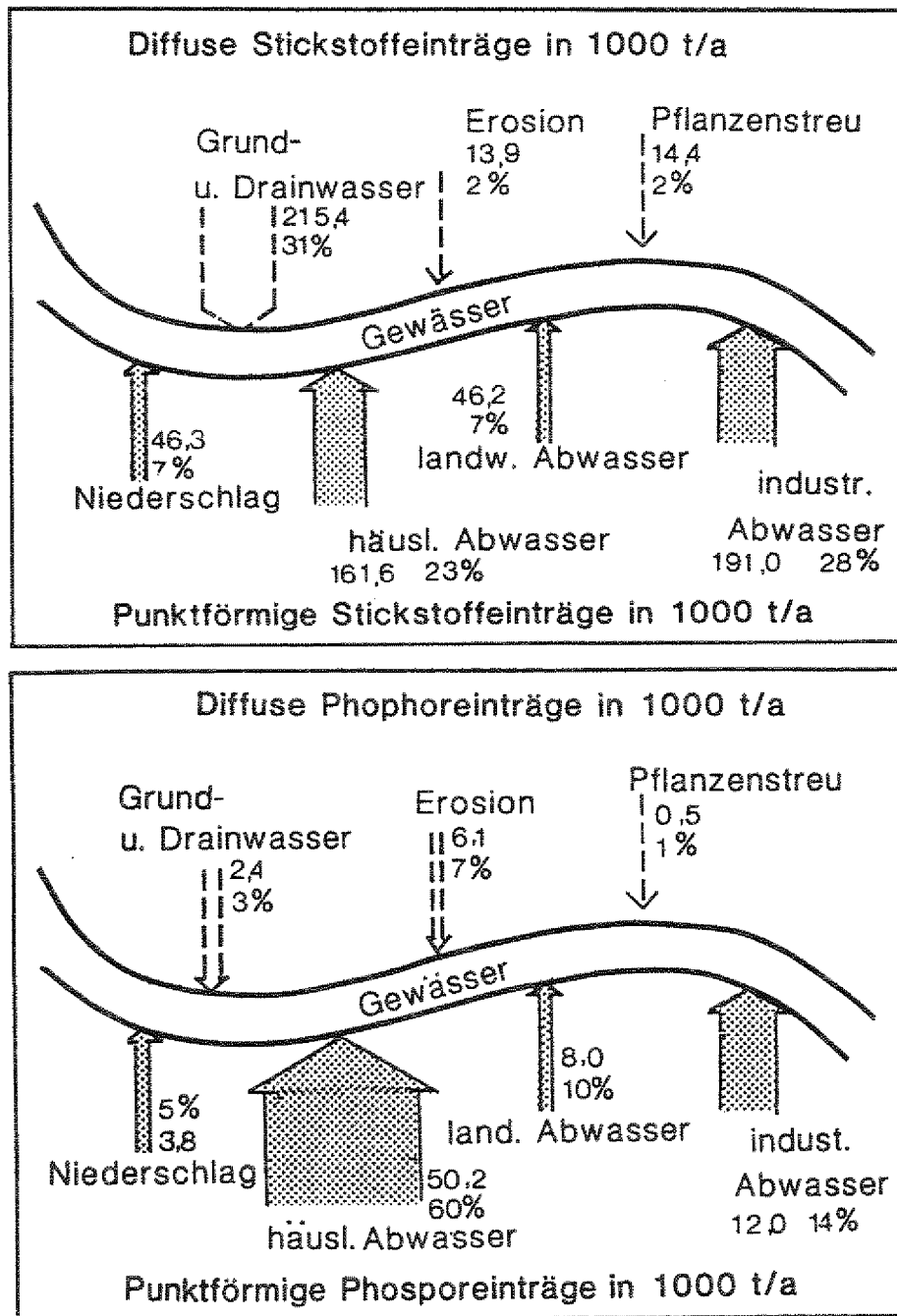


Abb. 3 und 4: Größenordnung der Stickstoff- und Phosphoreinträge in die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland (nach Firk und Gegenmantel 1986).

Der Abb. 3 ist deutlich zu entnehmen, daß etwa 60 % der Stickstofffracht, die unsere Gewässer belastet, aus Abwässern stammt. Beim Phosphor sind es sogar über 80 % der Gesamt-

fracht; allein 60 % entstammen dem häuslichen Abwasser. Eine Reduzierung der P-Fracht aus häuslichem Abwasser ist schon eingetreten, da zunehmend phosphatfreie Waschmittel eingesetzt werden (Mertsch 1989). Eine P-Elimination in Abwasserreinigungsanlagen wird jedoch auch in Zukunft zur Verhinderung der Gewässereutrophierung notwendig sein. Stickstoff spielt in den Vorflutern nicht nur als eutrophierende Komponente, sondern je nach Oxidationsstufe auch als sauerstoffzehrende und/oder pH-senkende Verbindung eine Rolle.

Wird in der Kläranlage nur eine Elimination des organischen Kohlenstoffs angestrebt, so gelangt der im Abwasser enthaltene, zum überwiegenden Teil als Ammonium vorliegende Stickstoff in den Vorfluter. Bei einer dann einsetzenden Nitrifikation des NH_4^+ werden pro mg NH_4^+ 4,6 mg O_2 gezehrt. Außerdem werden pro mg N 8,71 mg HCO_3^- verbraucht, da ein Kation NH_4^+ in ein Anion NO_3^- umgewandelt wird, was auch die Pufferkapazität des Wassers herabsetzt.

Steigt durch biogene (CO_2 -Fixierung der Algen) oder externe Einflüsse bedingt der pH-Wert in den alkalischen Bereich, dissoziiert Ammonium in freies Ammoniak, welches schon in geringen Konzentrationen $< 1 \text{ mg/l}$ für ammoniotelische Organismen stark toxisch ist (Penzlin 1980, Schlüter und Groeneweg 1986).

Auch nach seiner Überführung in Nitrat, das heißt trotz der Nitrifikation, behielte der nach wie vor bioreaktive Stickstoff (Höhlein et al. 1989) seine eutrophierende Wirkung. Für einen wirklich effektiven Gewässerschutz ist es daher notwendig, den Stickstoff in den Kläranlagen mittels Nitrifikation plus Denitrifikation vollends zu entsorgen.

1.1.3 STICKSTOFFELIMINATION AUS ABWASSER

Durch die reduzierenden Bedingungen im Kanalnetz und nach Entfernung von partikulärem Stickstoff im Vorklärbecken gelangt überwiegend Ammoniumstickstoff in das Belebungsbecken. Zur Elimination des Ammoniums aus Wasser stehen verschiedene

Verfahren zu Verfügung. Neben dem Ammoniak-Stripping und der Knickpunkt-Chlorung, ist die Fällung des Ammonium mit Magnesiumsalzen und Phosphorsäure, das sogenannte MAP-Verfahren, bekannt.

Bevorzugt angewandt wird allerdings die biologische Oxidation des Ammoniums (Nitrifikation) mit einer anschließenden Reduktion des Nitrats zu gasförmigen Stickstoffverbindungen (Denitrifikation).

1.1.3.1 NITRIFIKATION

Als Nitrifikation wird die mikrobielle Oxidation von Ammonium über Nitrit zum Nitrat bezeichnet. Die an diesem Stoffwechselvorgang beteiligten Organismen kommen in der Natur überall dort vor, wo unter aeroben Bedingungen organisches Material umgesetzt und Ammonium frei wird (Schlegel 1986).

1.1.3.1.1 MIKROBIOLOGIE DER NITRIFIKANTEN

Bei der Nitrifikation wird grundsätzlich zwischen einer lithotrophen und einer heterotrophen Nitrifikation unterschieden.

Die lithotrophe Nitrifikation wird von streng spezialisierten, phylogenetisch nicht näher miteinander verwandten Gram-negativen Bakterien durchgeführt (Bock 1980).

Die Ammoniumoxidanten oxidieren Ammonium zu Nitrit, die Nitritoxidanten Nitrit zu Nitrat. Die bei der Oxidation freigesetzte Energie wird für den Stoffwechsel genutzt (Lithotrophie). Als Kohlenstoffquelle dient hauptsächlich CO_2 (Autotrophie). Nur einige Vertreter der Nitritoxidanten aus der Gattung *Nitrobacter* sind fakultativ zu heterotrophem Wachstum befähigt (Bock 1988).

Zu den heterotrophen Nitrifikanten zählen Bakterien verschiedener taxonomischer Gruppierungen und einige Pilze (Focht und Verstraete 1977). Diese Organismen oxidieren neben Ammonium und Nitrit verschiedene organische Stickstoffverbindungen zu Nitrit oder Nitrat. Sie gewinnen aus dieser Oxidation jedoch

keine Energie, so daß man bei diesem Vorgang von einer Kooxidation spricht (Bock 1988). Nach der geltenden Lehrbuchmeinung hat die heterotrophe im Vergleich zur lithotropen Nitrifikation quantitativ nur eine geringe Bedeutung (Bock 1988).

Bis vor einiger Zeit galt die Meinung, daß eine obligate Kopplung zwischen Litotrophie und Autotrophie bei den Nitrifikanten besteht. Bock (1988) hat nachgewiesen, daß alle bis jetzt isolierten lithotropen Nitrifikanten auch organische C-Quellen, wenn auch oft nur sehr spezielle, assimilieren können. Über die heterotrophe Nitrifikation ist biochemisch nur wenig bekannt, man kann jedoch davon ausgehen, daß sich beide Stoffwechselwege unterscheiden (Focht und Verstraete 1977).

Die lithotrophe Ammoniakoxidation läuft vermutlich in drei Schritten ab (Bock 1988). Im ersten wird Ammoniak durch eine Mono- oder Dioxygenase zu Hydroxylamin oxidiert. In zwei weiteren Schritten wird dann Hydroxylamin über Nitroxyl zu Nitrit oxidiert. Die Oxidation von Hydroxylamin wird dabei von der Hydroxylaminoxidoreduktase katalysiert. Dabei werden 2 Elektronen freigesetzt, die über eine terminale Oxidase auf Sauerstoff übertragen werden. Wie die Oxidation des Nitroxyls zu Nitrit erfolgt, ist noch nicht abschließend geklärt. Entweder erfolgt eine 2 e⁻ Dehydrogenierung mit Übertragung der Elektronen auf Sauerstoff durch eine terminale Oxidase, oder es findet eine spontane Reaktion des Nitroxyls mit Sauerstoff statt, wobei keine Energie gewonnen wird (Hooper et al. 1978; Terry und Hooper 1981; Lipscomp und Hooper 1982; Prince et al. 1983; Hooper et al. 1984).

Als Hauptkohlenstoffquelle wird von den Nitrifikanten CO₂ assimiliert. Dabei werden die zur CO₂-Assimilation benötigten Reduktionsäquivalente höchstwahrscheinlich durch einen rückläufigen Elektronentransport vom Substrat zum NAD⁺, also einer Umkehrung der Atmungskette, die mit einem ATP-Verbrauch verbunden ist, bereitgestellt (Bock 1988).

Das Endprodukt der Ammoniakoxidation Nitrit bildet bei der Nitritoxidation das energieliefernde Substrat. Nitrit wird durch die Nitritoxidoreduktase zu Nitrat oxidiert. Dabei werden bei der Oxidation von 1 Mol Nitrit zu Nitrat 2 Elektronen freigesetzt, die beim Transport über Enzyme der Atmungskette zum Energieaufbau in Form von ATP und NADH verwendet werden (Kumar und Nicholas 1983).

Für die autotrophe CO_2 -Fixierung benötigtes NADH wird dabei wieder über den rückläufigen Elektronentransport synthetisiert. Dieser energieaufwendige rückläufige Elektronentransport bedingt sowohl bei den Ammoniumoxidanten, als auch bei den Nitritoxidanten ein relativ langsames Wachstum (Bock 1988).

Die Nitrifikation ist als biochemischer Prozeß naturgemäß temperaturabhängig. Als Temperaturoptimum für die Nitrifikanten werden Werte angegeben, die von 15 °C - 40 °C reichen (Raff 1988). Bei Temperaturen < 5 °C werden nur noch sehr geringe Nitrifikationsraten erreicht (Focht und Verstraete 1977).

Als pH-Optimum für Wachstum und Stoffumsatz der Nitrifikanten wurde lange Zeit ein leicht alkalisches Milieu von pH 7,5 - 8 angenommen. Hang und McCarty (1972) wie auch Kowalski und Lewandowski (1983) konnten jedoch zeigen, daß sich die Nitrifikanten an niedrige pH-Werte adaptieren können (pH 6 bzw. 4,5) und dann die gleichen Nitrifikationsraten wie im leicht alkalischen Milieu erreichen.

Von großer Bedeutung für die Nitrifikation ist die Sauerstoffversorgung. Für die Oxidation des Ammoniums zu Nitrit werden 3,21 mg O_2 /mg NH_4 -N und für die Nitritoxidation 1,11 mg O_2 /mg NO_2 -N verbraucht. Pro Mol NH_4^+ werden dabei 2 Mol H^+ freigesetzt, so daß die Säurekapazität des Mediums, in dem die Nitrifikanten Ammonium oxidieren, abnimmt.

1.1.3.1.2 NITRIFIKATION IN KLÄRANLAGEN

Um eine Nitrifikation in Belebungsanlagen zu erreichen, muß die Verweilzeit bzw. die Erneuerungsrate des Belebtschlammes in Abwasserreinigungssystemen so gewählt werden, daß die im Vergleich zu heterotroph wachsenden Bakterien extrem langsam wachsenden Nitrifikanten mit Generationszeiten, die unter optimalen Bedingungen zwischen 7-15 Stunden liegen, sich im System halten können. Ein ausreichendes Schlammalter zum Erhalt der Nitrifikanten wird erfahrungsgemäß (Handbuch der Abwassertechnik) bei einer Schlammbelastung von 0,15 kg BSB/kgTS·d erreicht. Für eine vollständige, ganzjährige Oxidation des Ammoniums zu Nitrat werden Schlammbelastungen empfohlen, die unter 0,08 kg BSB/kgTS·d liegen (Böhnke 1988). Eine niedrige Schlammbelastung erfordert größere Reaktionsräume, die im allgemeinen bei vielen bestehenden Kläranlagen nicht vorhanden sind. Aus diesem Grund wird versucht, die Biomasse im Reaktionsraum entweder durch Installation von Aufwuchsflächen oder Einbringen von Aufwuchskörpern zu erhöhen. Über einen erstaunlich positiven Einfluß auf die Nitrifikation durch Zugabe von geringen Mengen Braunkohlekoks berichtete Firk (1989).

1.1.3.2 DENITRIFIKATION

Als Denitrifikation bezeichnet man die mikrobielle Reduktion von Nitrat zu gasförmigen Stickstoffverbindungen (Payne 1981). Die Denitrifikanten sind fakultativ aerobe Bakterien, die ubiquitär vertreten sind. Sie können unter Bedingungen, bei denen nicht genügend molekularer Sauerstoff zur Verfügung steht, die Atmungskettenphosphorylierung mit Nitrat betreiben, also Nitrat statt molekularem Sauerstoff veratmen.

1.1.3.2.2 MIKROBIOLOGIE DER DENITRIFIKANTEN

Bei der Denitrifikation wird zwischen einer chemolithotrophen und einer organoheterotrophen Denitrifikation unterschieden (Schlegel 1986). Bei der chemolithotrophen Denitrifikation nutzen Bakterien anorganische Elektronendonatoren, wie Schwe-

fel, Sulfid, Pyrit oder H_2 . Diese Verbindungen werden von den Bakterien oxidiert, wobei Nitrat als terminaler Elektronenakzeptor dient, also reduziert wird.

Bei der Denitrifikation im Abwasserbereich ist jedoch vor allem die organoheterotrophe Denitrifikation von Bedeutung. Bei diesem Stoffwechselvorgang dienen als Elektronendonatoren und als Kohlenstoffquelle organische Verbindungen, die zur Energiegewinnung oxidiert werden, wobei die Elektronen auf Nitrat als terminalen Elektronenakzeptor übertragen werden (Wilderer 1988).

Bei der vollständigen Denitrifikation werden die Oxidationsstufen NO_3^- , NO_2^- , NO, N_2O bis zum N_2 durchlaufen. Nach heutiger Vorstellung ist der zentrale Stoffwechselschritt die Reduktion des Nitrats zu Nitrit, der durch die Nitratreduktase katalysiert wird (Delwiche 1981). Dabei wird ein Elektron vom Elektronendonator auf Nitrat übertragen. Den nächsten Schritt, die Reduktion des Nitrits zu Stickstoffmonoxid, katalysiert die Nitritreduktase. Die NO-Reduktase reduziert das NO weiter zu N_2O , welches von der N_2O -Reduktase zum Endprodukt der Denitrifikation, dem N_2 reduziert wird (Schlegel 1986).

Da nicht alle Denitrifikanten die genannten Enzyme synthetisieren können oder aber diese Enzyme nicht immer induziert sind, besteht die Möglichkeit, daß die oben genannten Produkte als Endprodukte freigesetzt werden (Schlegel 1986).

Moore und Schroeder (1970) stellten fest, daß Nitrat schneller reduziert wird als Nitrit, wodurch Nitrit akkumulieren kann. Nitrit wiederum kann die Denitrifikation (Shimizu et al. 1978) hemmen, was Williams et al. (1978) bei Reinkulturen von *Pseudomonas aeruginosa* und *Paracoccus denitrificans* nachweisen konnte.

Eindeutig ist, daß N_2O als Zwischenprodukt bei der Denitrifikation auftritt (Payne und Balderstone 1978); ob dies auch für NO zutrifft, ist noch nicht eindeutig geklärt und Gegenstand laufender Forschungsarbeiten.

Die denitrifizierenden Bakterien bilden eine uneinheitliche Gruppe aus fast allen Gattungen der aeroben Bakterien (Ritter 1988). Die Wachstumsraten mit Nitrat als terminalem Elektronenakzeptor sind je nach Organismus unterschiedlich und mit denen unter aeroben Bedingungen zu vergleichen. Der Energiegewinn ist bei der Elektronenübertragung auf Nitrat etwa um 30 % geringer als bei der auf molekularen Sauerstoff.

Die Denitrifikationsrate wird im wesentlichen von der Temperatur, dem pH-Wert, der Sauerstoffkonzentration und der Konzentration und Verfügbarkeit des Elektronendonators beeinflusst (Raff 1988).

Als Temperaturoptimum für die Denitrifikation werden Werte zwischen 35 und 40 °C angegeben. Als unterste Grenze wird 0 °C angegeben. Bei Temperaturen unter 5 °C werden nur noch geringe Denitrifikationsraten erreicht.

Als pH-Optimum kann man für die Gesamtheit der Denitrifikanten kaum einen verbindlichen Wert angeben. Je nach Bakterienart liegt das Optimum zwischen pH 6,5 und 8, wobei man im Bereich zwischen pH 5,8-9,2 eine Denitrifikation nachweisen konnte (Painter 1970).

Einen besonderen Einfluß hat der pH-Wert bei der Denitrifikation auf das jeweilige Endprodukt. Delwiche (1956) stellte fest, daß bei einem pH-Wert von über 7,3 vorwiegend N_2 gebildet wird und bei pH-Werten unter 7,3 meist nur N_2O als Endprodukt der Denitrifikation nachzuweisen ist.

Über den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Denitrifikation werden sehr unterschiedliche Angaben gemacht.

Von Christensen und Harremoes (1977) wurde beobachtet, daß bei Biofilmen eine Gelöstsauerstoffkonzentration von $> 2 \text{ mg/l}$ die Denitrifikation hemmt. Bei frei suspendierten Bakterien trat die hemmende Wirkung schon bei Konzentrationen $> 0,5 \text{ mg O}_2/\text{l}$ auf. Misra und Mitarbeiter (1974) stellten fest, daß die Denitrifikationsrate durch Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen stärker gehemmt wird als bei hohen Temperaturen. Es scheint, als sei der Einfluß des Sauerstoffs auf die Denitri-

fikation ganz wesentlich von den übrigen Milieubedingungen abhängig.

Einen großen Einfluß auf die Denitrifikationsrate hat die Konzentration und Verfügbarkeit des Elektronendonators. Für die Denitrifikation bei der Abwasserreinigung ist vor allem der Unterschied zwischen einer Denitrifikation mit endogenen und externen Elektronendonatoren von Interesse. Bei 20 °C und einer Denitrifikation mit endogener Energiequelle wurden Umsatzraten von 0,4-1,3 g NO₃-N/kg oTS•h gemessen (Henze und Harremoes 1978; Wuhrmann 1964; Schlegel und Te Heesen 1978; Ermel 1983; Christensen und Harremoes 1977).

Christensen und Mitarbeiter (1978) ermittelten beim Einsatz verschiedener Elektronendonatoren folgende Denitrifikationsraten:

bei endogenem Elektronendonator und 20 °C
- 0,4 mg NO₃-N/g TS•h

bei Rohabwasser als Elektronendonator und 20 °C
- 3,0 mg NO₃-N/g TS•h

bei Methanol als Elektronendonator und 20 °C
- 10 mg NO₃-N/g TS•h

Zur Beschreibung der Stoffumsatzgeschwindigkeit von Denitrifikanten, bezogen auf die Nitratkonzentration, ist man bei niedrigen Konzentrationen lange von einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen und nahm für höhere NO₃-Konzentrationen eine Reaktion nullter Ordnung an.

Es konnte jedoch gezeigt werden, daß sich die Denitrifikationsrate in Abhängigkeit von der NO₃-Konzentration am besten mit der Michaelis-Menten Kinetik beschreiben läßt, wobei der K_s-Wert mit < 0,5 mg NO₃-N/l sehr niedrig ist (Bousman et al. 1974; Button 1985).

1.1.3.2.2 DENITRIFIKATION IN KLÄRANLAGEN

Wie oben bereits erwähnt, ist die Denitrifikation in Kläranlagen weitgehend von der Konzentration und Verfügbarkeit der Elektronendonatoren abhängig. Der Stickstoff gelangt allerdings als Ammonium in die Kläranlage, muß also zuerst nitrifiziert, also oxidiert werden, bevor das Nitrat oder Nitrit denitrifiziert werden kann. Bei der aeroben Nitrifikation werden jedoch von den heterotrophen Mikroorganismen die Elektronendonatoren, die man zur Denitrifikation benötigen würde, mikrobiell oxidiert. Bei nachfolgender Denitrifikation würde also ein Reduktionsmitteldefizit vorliegen.

Man hat in den letzten Jahren die verschiedensten Verfahrensvarianten entwickelt und erprobt, um durch hydraulische Maßnahmen oder Zugabe von Reduktionsmitteln dennoch eine Denitrifikation in Kläranlagen zu ermöglichen. Von der Emde (1987) hat diese verschiedenen Verfahren vorgestellt und diskutiert.

Zu den Verfahren, die zur Zeit am häufigsten eingesetzt werden, zählen: die simultane, die nachgeschaltete und die vorgeschaltete Nitrifikation/Denitrifikation.

Bei der simultanen Nitrifikation/Denitrifikation werden in einem Reaktionsraum aerobe (Nitrifikations-) und anaerobe (Denitrifikations-) Zonen eingerichtet. Der Belebungsbeckeninhalt wird durchmischt und gelangt somit in die unterschiedlichen Zonen. Bei diesem Verfahren ist mit einer Denitrifikationsleistung von $0,4 \text{ g NO}_3\text{-N/kg oTS}\cdot\text{h}$ zu rechnen (Henze und Harremoes 1978). Von der Emde (1987) weist aber darauf hin, daß bei diesem Verfahren oft Blähschlamm entstehen kann.

Bei der nachgeschalteten Denitrifikation wird dem Belebungsbecken ein unbelüftetes Becken nachgeschaltet, in dem die Denitrifikation mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt wie bei der simultanen Nitrifikation/Denitrifikation. Durch den Einsatz von externem Reduktionspotential läßt sich die Leistung dieses Verfahrens steigern, was aber einen großen Betriebskostenaufwand bedeutet.

Die vorgeschaltete Denitrifikation nutzt als Reduktionspotential die oxidierbaren Abwasserinhaltsstoffe des Rohabwas-

sers. Bei diesem Verfahren wird ein Teil des nitrifizierten Wasser-Belebtschlammgemisches in ein, dem Belebungsbecken vorgeschaltetes durchmischtes Denitrifikationsbecken geleitet, in dem Nitrat reduziert wird. Bei diesem Verfahren hängt die Denitrifikationsleistung von der Rückführtrate ab. Es können Denitrifikationsleistungen von 70 % erreicht werden (von der Emde 1987).

Auf einem Fortbildungsseminar in Braunschweig forderte Kayser (1987), man müsse ein Verfahren entwickeln, bei dem durch die Zugabe des Abwassers während der Denitrifikationsphase das gesamte Reduktionspotential des Rohabwassers zur Denitrifikation genutzt wird und eine vollständige Denitrifikation möglich ist. Zu diesem Zeitpunkt lag dem deutschen Patentamt bereits die Anmeldung des Verfahrens vor, das dieser Forderung nachkommt. Die Entwicklung dieses Verfahrens und die Beschreibung seiner Leistungsfähigkeit war Gegenstand dieser Arbeit.

1.1.4 PHOSPHAT-ELIMINATION

Wie in der Einleitung erwähnt, gehört die Fällung von Phosphat mit Kalk, Eisen- oder Aluminiumsalzen zum Stand der Technik (Handbuch der Abwassertechnik).

Eine vielversprechende Alternative ist die biologische Phosphatelimination, die vor allem durch grundlegende Arbeiten aus Südafrika und den USA bekannt ist (Heymann 1989; Winter 1989; Bordacs und Chiesa 1989)

Bei den biologischen Verfahren wird die Fähigkeit einiger Bakterien ausgenutzt, überdurchschnittlich viel Phosphat aufzunehmen und unter anderen Milieubedingungen wieder abzugeben. Unter oxischen Bedingungen wird von diesen Bakterien ortho-Phosphat aufgenommen und als Polyphosphat in der Zelle gespeichert. Unter anaeroben Bedingungen nutzen diese Bakterien die durch eine Abgabe von ortho-Phosphat freiwerdende Energie, um im Abwasser vorliegende Substrate (vorwiegend niedermolekulare organische Säuren) aufzunehmen und in Speicherstoffe, besonders in Poly- β -hydroxybuttersäure umzuwandeln. Bei einem ständigen Wechsel von Phosphataufnahme und

-abgabe nehmen die Bakterien mehr Phosphat auf, als sie eigentlich benötigen luxury uptake).

Erst bei einem ständigen Milieuwechsel des Belebtschlammes von aerob nach anaerob, wobei unter anaeroben Bedingungen niedermolekulare Fettsäuren vorhanden sein müssen, kommt es zu einer Anreicherung von Mikroorganismen im Belebtschlamm, die Phosphat über ihren physiologischen Bedarf hinaus speichern können. Bei der technischen Realisierung der biologischen P-Elimination unterscheidet man zwischen dem Haupt- und dem Nebenstromverfahren (Bischofsberger 1988).

Im wesentlichen findet beim Hauptstromverfahren die Entnahme des Phosphats aus dem System über die Überschußschlammentnahme statt.

Verschiedene Verfahrensvarianten der biologischen P-Elimination nach dem Hauptstromverfahren wurden von Bischofsberger (1988) dargestellt.

Um nennenswerte Mengen von gespeichertem Phosphat mit dem Überschußschlamm entnehmen zu können, muß viel Überschußschlamm produziert werden. Dies ist nur möglich, wenn man eine hohe Schlammbelastung einhält. Eine hohe Belastung steht aber im Konflikt mit der Forderung nach einer vollständigen Nitrifikation, die nur bei geringer Schlammbelastung erzielt werden kann.

Levin (1979) entwickelte ein Verfahren, bei dem die Phosphatentnahme von der Überschußschlammentnahme entkoppelt wird. Bei dieser als Nebenstromverfahren bezeichneten Technik wird ein Teil des Rückführschlammes in ein gerührtes anaerobes P-Rücklösebecken geleitet, in dem durch die Zugabe von Rohabwasser die für eine P-Rücklösung notwendigen organischen Säuren bereitgestellt werden. Der Rückführschlamm muß durch eine vollständige Denitrifikation in der Belebungszone nitratfrei sein, da Nitrat die Phosphat-Rücklösung behindert (Rensink et al. 1989).

Nachdem die Bakterien das Phosphat als ortho-Phosphat in das Medium abgegeben haben, sedimentiert der phosphatarme Schlamm und wird so von dem phosphatreichen Überstand getrennt. Das Phosphat kann dann durch Fällung mit Kalk oder Calcit

(Donnert 1988) aus dem Überstand entfernt werden, wobei wiederverwertbares Kalziumphosphat anfällt. Der phosphatarmer Schlamm mit seiner Fähigkeit der Phosphataufnahme wird erneut in das belüftete Belebungsbecken zurückgeführt.

1.1.5 ZIEL DER ARBEIT

- Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war zunächst die Möglichkeiten der diskontinuierlichen Abwasserzugabe (intermittent feeding) zur Verhinderung von Blähschlamm zu untersuchen und die Betriebsergebnisse mit denen von kontinuierlich betriebenen Laborkläranlagen zu vergleichen.
- Die Ergebnisse, die mit Modellbelebtschlammanlagen bei diskontinuierlicher Abwasserzugabe gemessen wurden, sollten unter praxisnahen Bedingungen überprüft werden.
- Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Optimierung der Stickstoffelimination bei der intermittierenden Abwasserzugabe.
- Bei verschiedenen Abwasserzusammensetzungen sollten die Stickstoff-Umsatzraten ermittelt und die eventuell auftretenden Zwischenprodukte qualitativ und quantitativ analysiert werden.

2 MATERIAL UND METHODEN

Wenn nicht anders erwähnt, wurde nach den Methoden des Deutschen Einheitsverfahrens (DEV) 1989 gearbeitet. Die Genauigkeit der Analysen wurde an Standards überprüft.

2.1 CHEMISCHE ANALYSEN

2.1.1 BESTIMMUNG DES CHEMISCHEN SAUERSTOFFBEDARFS (CSB)

Die auf Kläranlagen zur Bestimmung der Wasserqualität angewandte Methode der CSB-Messung wird meist mit dem Überstand von 2 Stunden Absetzproben angesetzt (DIN 38409, Teil 9, 1980). Damit erfaßt man die je Volumeneinheit vorliegenden oxidierbaren Stoffe. Durch Filtration mit einem Membranfilter der Porenweite 0,45 µm kann man die Absetzzeit umgehen. Da bei dieser Filtration sowohl feinstpartikuläre unbelebte Stoffe, als auch Bakterien das Filter passieren, wurden Membranfilter der Porenweite 0,2 µm eingesetzt. Für die Messung des CSB wurde ein Küvettentest der Firma Macherey und Nagel verwendet. Der Test wird für zwei Meßbereiche angeboten (15-150 mg/l und 150-1000 mg/l).

Anwendung:

2 ml Probenvolumen wurden in eine Testküvette pipettiert, die mit Chromschwefelsäure, Quecksilbersulfat und Silbersulfat befüllt war. Die Probe wurde in dieser Lösung 2 Stunden bei 148 °C inkubiert. Dabei wurden die in der Probe enthaltenen Verbindungen oxidiert. Die Chromatkonzentrationsabnahme, die dem Sauerstoffverbrauch äquivalent ist, wurde photometrisch gemessen.

Zur Überprüfung der Methode wurde gelegentlich die CSB-Bestimmungsmethode nach DIN 38409 H41, 1980 eingesetzt. Die beiden Meßmethoden stimmten mit einer Abweichung von ± 5 % überein.

Nach der neueren DIN-Vorschrift von 1989 ist die CSB-Konzentration im Ablauf von Kläranlagen von unfiltrierten Proben zu ermitteln. Dies wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

2.1.1.2 BESTIMMUNG DES BIOCHEMISCHEN SAUERSTOFFBEDARFS (BSB)

Zur Bestimmung des BSB wurde ein Sapromat der Firma Voith verwendet. Der Sapromat besteht aus einem durchmischten Reaktionsgefäß, einem Elektrolysegefäß und einer Druckmeßzelle, die in einem temperierbaren Wasserbad ($20 \pm 0,1$ °C) stehen. Bei der Bestimmung des BSB wird eine definierte Menge Abwasser (250 ml) mit 0,2 ml Belebtschlamm als Inokulum angeimpft und in das Reaktionsgefäß gegeben, welches luftdicht verschlossen und mit dem Elektrolysegefäß und der Druckmeßzelle über PVC-Schläuche verbunden ist. Im Reaktionsgefäß befindet sich ein mit Natronkalk gefülltes CO₂-Adsorbergefäß. Wird nun durch mikrobielle Oxidation Sauerstoff verbraucht und CO₂ produziert, so bindet der Natronkalk das CO₂ aus der Gasphase, wodurch im gesamten Gasraum ein Unterdruck entsteht. Der Unterdruck schaltet über die Druckmeßzelle die Elektrolyseeinheit ein. Der durch die Elektrolyse in schwefelsaurer CuSO₄-Lösung an einer Platinelektrode freigesetzte Sauerstoff kompensiert den Unterdruck und steht den Mikroorganismen zur weiteren Veratmung des Substrats zur Verfügung. Die Zeit der Elektrolyse, die äquivalent der Sauerstoffproduktion ist, wird auf einem Schreiber registriert.

2.1.2 KOHLENSTOFFBESTIMMUNG (DOC, IC, TC)

Zur Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoffkomponenten wurde sowohl ein "Carbon Analyser" der Firma Beckman eingesetzt, der mit thermischem Aufschluß arbeitet, als auch mit einem "Dohrmann Carbon Analyser" der Firma Xertex, der neben einem thermischen Aufschluß auch die Möglichkeit einer Kohlenstoffoxidation im wässrigen Milieu durch intensive UV-Bestrahlung bietet.

2.1.2.1 KOHLENSTOFFBESTIMMUNG IM CARBON ANALYSER DER FIRMA BECKMANN

Die durch ein Cellulosenitrat-Filter der Porenweite 0,2 µm filtrierte Probe wurde in definierter Menge (50 µl) in eine 150 °C heiße, mit Phosphorsäure beladene Röhre gespritzt, die

mit CO₂ freier Luft durchströmt wurde. Durch das Ansäuern der Probe auf pH 2 wurden Hydrogencarbonat und Carbonat in CO₂ überführt und gemeinsam mit dem gelösten CO₂ freigesetzt. Der Gasstrom wurde durch ein Infrarotphotometer geleitet und detektiert. Der resultierende Wert war dem gelösten anorganischen Kohlenstoff (IC) direkt proportional. Von der gleichen Probe wurden ebenfalls 50 µl in eine 900 °C heiße Röhre injiziert. Bei dieser Temperatur wurden außer den anorganischen auch die organischen Kohlenstoffverbindungen oxidiert und konnten als CO₂ gemessen werden (TC). Subtrahiert man von diesem Wert den gelösten anorganischen Kohlenstoff der ersten Probe, so erhält man den DOC-Gehalt der untersuchten Flüssigkeit.

2.1.2.2 KOHLENSTOFFBESTIMMUNG IM CARBON ANALYSER DER FIRMA XERTEX

Für die Bestimmung des DOC war es erforderlich die 0,2 µm filtrierte Probe mit konzentrierter Phosphorsäure auf pH 2 anzusäuern, um den anorganischen Kohlenstoff mit CO₂-freier Luft auszustrippen. Der organische Kohlenstoff in den filtrierten Proben wurde durch UV-Oxidation aufgeschlossen. Das gebildete CO₂ wurde mit CO₂-freier Luft ausgetrieben und IR-spektroskopisch gemessen. Mittels Integrator wurde die Extinktion bei den jeweiligen Proben auf den durch eine Einpunkteichung mit einer Kaliumhydrogenphthalatlösung ermittelten Bezugswert berechnet und als mg C/l ausgedruckt. Erfahrungswerte zeigten jedoch, daß es unabdingbar war auch bei diesem Gerät eine Eichkurve als Grundlage zur Auswertung der Messergebnisse zu erstellen, da die Beziehung zwischen Extinktion und Kohlenstoffkonzentration nicht über den gesamten Meßbereich linear war.

Der thermische Aufschluß erfolgte bei 900 °C und wurde in CO₂-freier Luft als Trägergas durchgeführt.

2.1.3 BESTIMMUNG DER ANORGANISCHEN STICKSTOFF-KOMPONENTEN

2.1.3.1 STICKSTOFFMESSUNGEN IM AUTOANALYSER

Zur Bestimmung der Ammonium-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen der Proben wurde ein Autoanalyzersystem der Firma Cenco verwendet.

a. Ammoniumbestimmung:

Im Autoanalyser werden im wässrigen Milieu durch Substitutionsreaktionen unter Einwirkung von Hypochloridionen aus Ammoniak Chloramine gebildet. Aus diesen werden in Anwesenheit von Natriumnitroprussid, das als Katalysator dient, im basischen Milieu mit Phenol tiefblau gefärbte Indophenole gebildet und bei 620 nm photometrisch detektiert (nach DIN 38406 E5).

Der Detektionsbereich des Autoanalysers ließ sich variieren. Für die von mir durchgeführten Versuche war ein Bereich von 0-10 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ geeignet.

b. Nitritbestimmung

Im Autoanalyser wird Nitrit durch eine Diazoverbindung mit Sulfanilamid im sauren Milieu, die mit N-1 Naphtylendiamindihydrochlorid eine rotviolette Farbe ergibt, bestimmt. Diese Färbung wird bei 540 nm photometrisch detektiert. Die Auswertung erfolgt anhand einer Eichkurve. Bei meinen Versuchen konnte in einem Bereich zwischen 0-0,5 mg $\text{NO}_2\text{-N}$ gemessen werden. Wesentliche Beachtung bei der Bestimmung der Nitritkonzentration erforderte die Probennahme und deren Aufbereitung.

c. Nitratbestimmung

Bei der Nitratbestimmung im Autoanalyser wird Nitrat im alkalischen Milieu mit Hydrazinsulfat zu Nitrit reduziert. Das Nitrit wird dann wie unter b. beschrieben analysiert. Für die Messungen wurde der Autoanalyser so eingestellt, daß $\text{NO}_3\text{-N}$ Konzentrationen zwischen 0 und 10 mg/l gemessen werden konnten.

2.1.3.2 BESTIMMUNG DER ANORGANISCHEN STICKSTOFF- VERBINDUNGEN MIT KÜVETTENTESTS

Bei der Bestimmung von NH_4^+ , NO_2^- und NO_3^- wurde in einigen Fällen eine Schnellmethode der Firma Macherey und Nagel verwendet. Diese Methode wurde gewählt, wenn durch die Probenahme auf Kläranlagen eine Probenkonservierung nicht möglich war. Ein Vergleich der Meßergebnisse mit den Analysewerten, die im Autoanalyser gemessen wurden, zeigte eine Abweichung von $\pm 5 \%$.

a. Ammoniumbestimmung

Die Ammoniumkonzentration wird beim Rundküvettentest der Firma Macherey und Nagel photometrisch über Indophenol bestimmt. Die Methode entspricht der Vorschrift der Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, DIN 38406 E5, (1989).

b. Nitritbestimmung

Die Wasserprobe wird mit Sulfonilamid und N-(1-Naphtyl)-ethylendiamin vermischt, was einen spezifischen Farbkomplex mit Nitrit bildet. Dieser Farbkomplex wird photometrisch detektiert. Diese Methode wird in den Deutschen Einheitsverfahren für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen beschrieben, DIN 38405 D10, 1989.

c. Nitratbestimmung

Bei der Nitratbestimmung wird die Wasserprobe mit 2,6-Dimethylphenol in ein Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch gegeben. Dabei bildet sich ein spezifischer Farbkomplex, dessen Extinktion photometrisch gemessen werden kann. Da Nitrit diese Bestimmungsmethode stört, gibt man Amidoschwefelsäure in die nitrithaltige Probe und wartet eine Reaktionszeit von 10 Minuten ab. Danach behandelt man die Probe wie oben beschrieben. Eine Beschreibung der Methode findet sich in den Deutschen Einheitsverfahren für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen, DIN 38405 D9, 1989.

2.1.3.3 BESTIMMUNG DES KJELDAHLSTICKSTOFFS

Der Kjeldahlstickstoff in den Abwasserproben wurde in einem Büchi-Stickstoffbestimmungssystem nach Wieninger gemäß DEV (1989) bestimmt.

Der Probenaufschluß wurde mit 95-97 % stickstofffreier Schwefelsäure (Merck 731) unter Zugabe eines Katalysatorgemisches aus Selen (Kjeldahltablette, Merck 10958) durchgeführt.

Die Probe wurde in der Schwefelsäure unter Zugabe der Kjeldahltablette gekocht, wobei annähernd alle in der Probe enthaltenen organischen Stickstoffverbindungen zur niedrigsten Oxidationsstufe, dem NH_4^+ reduziert werden. Problematisch bei dieser Reduktion ist, daß die Oxidationsstufen +1 und 0 durchlaufen werden, wobei es zur Bildung von gasförmigem N_2 und NO und somit zu Stickstoffverlusten kommen kann. Diese Verluste sind jedoch vernachlässigbar klein. Nitrit kann durch die Bestimmung nach Kjeldahl nicht nachgewiesen werden, da es bei pH 2 in salpetrige Säure übergeht, die zum einen sehr instabil ist, und zum anderen mit Aminogruppen der α -Aminosäuren und mit sauer amidartig gebundenen Aminogruppen reagiert, wobei elementarer Stickstoff entsteht (Wagner 1968). Nitrat liegt bei dem niedrigen pH-Wert im Aufschlußgerät weitgehend als flüchtige Salpetersäure vor, die über die Abluft entweicht und bei der Messung nicht erfaßt wird.

Nach dem Aufschluß wurde eine Ammonium-Destillation mit 32 % stickstofffreier Natronlauge (Merck 5580) durchgeführt. Das im Aqua tridest. (Säurevorlage) aufgefangene Ammonium wurde titrimetrisch bestimmt.

Die gesamte Apparatur bestand aus:

- einem Aufschlußgerät (Fa. Büchi) 430
- einer Destillationseinheit (Fa. Büchi) 325
- einem Dosimaten (Fa. Metrom Herisau) E 565
- einem Titrator (Fa. Metrom Herisau) E 535
- einer pH Elektrode (Fa. Orion research) Mod. 81-04

Zur Bestimmung des organischen Stickstoffs wurde vom Kjeldahlstickstoff der unfiltrierten Probe der Ammoniumgehalt der filtrierten Probe, die mit Hilfe des Autoanalyzers ermittelt wurde, subtrahiert. Der gelöste organische Stickstoff ergibt sich aus der Menge an Kjeldahlstickstoff der filtrierten Probe abzüglich des Ammoniumstickstoffs. Die Differenz

zwischen organischem Stickstoff und gelöstem organischem Stickstoff ergibt die Menge an partikulärem organischem Stickstoff (DEV 1989).

2.1.3.5 N-ANALYSE IM GASCHROMATOGRAPHEN (GC)

Die analytische Bestimmung von N_2O erfolgte mittels Gaschromatographie nach Bergersen (1980).

Um die im Wasser gelösten Gase gaschromatographisch bestimmen zu können, wurde dem GC eine Entgasungsapparatur nach Barrenstein et al. (1983) vorgeschaltet. Nach dem Ausstrippen der Gase wurden diese in einer Vorsäule mit Flüssigstickstoff ausgefroren. Durch eine Erwärmung der Vorsäule wird eine pfropfenförmige Aufgabe auf die Säule erreicht. Die Meßdauer zur Analyse einer Probe beträgt ca. 10 Minuten.

Die Entgasungsanlage war wie folgt aufgebaut:

Material: V_4A -Edelstahl
 Volumen der Entgasungszelle: 8 ml
 Temperatur der Aufwärmzelle: 40 °C
 (Temperaturreglung über ein Kontaktthermometer)
 Probenvolumen: 5 ml
 Trockenrohr: Glas Länge: 12 cm
 Trockenmittel: Magnesiumperchlorat

Die Vorsäule zum Ausfrieren des Gases, die als U-Schleife ausgebildet war, hatte folgenden Aufbau:

Material: V_4A -Edelstahl
 Länge: 20 cm
 Durchmesser: 1/8 inch
 Füllung: Glasperlen 45-60 mesh
 Einfrieren mit Flüssigstickstoff (-196 °C): 4 Minuten
 Autauen mit heißem Wasser (80 °C): 1 Minute

Zur Bestimmung von N_2O und N_2 wurde ein Gaschromatograph (Modell 5750 G der Firma Hewlett Packard) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) eingesetzt. Zur Aufzeichnung wurde ein Integrator der Firma Hitachi, Modell D-2000 eingesetzt. Die Detektion erfolgte über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der sämtliche Gase erfaßt, die eine andere Wärmeleitfähigkeit als das Trägergas (Helium 5.6, Fa. Linde) haben. Durch die Trennung von CO_2 , N_2O und NO (Ausfrieren in der

Vorsäule) konnte man in der Hauptsäule N_2O und NO messen.

Die Hauptsäule hatte folgenden Aufbau:

1 Meßsäule, 1 Bezugssäule

Material : V₄A-Edelstahl
Säulenmaterial: Porapak Q 100-120 mesh (Fa. Milipore
Waters Chromatography Division)

Länge: 2,5 m
Durchmesser: 1/8 inch
Trägergasströmung: 14 ml/Min

Filamentstrom: 150 mA

Bei der Messung von N_2 ist eine Auftrennung zwischen N_2 und NO notwendig. Dazu wurde eine Molekularsieb der Firma Linde verwendet.

Die Trennsäule hatte folgenden Aufbau:

Material: V₄A-Edelstahl
Säulenmaterial: Molekularsieb 5A Fa. Linde

Länge: 1,8 m
Durchmesser: 1/4 inch
Temperatur: 135 °C
Trägergasstrom: 14 ml/Min
Filamentstrom: 150 mA

Neben den Flüssigkeitsproben ($V = 5$ ml) wurden auch Gasproben ($V = 0,5$ ml) mit gasdichten Spritzen direkt in den Gasport des GC's injiziert. Die Detektion erfolgte wie oben für die Flüssigproben beschrieben.

Die Nachweisgrenzen für die einzelnen Substanzen waren:

- für N_2O : 0,06 mg N_2O -N/l
- für NO: 0,015 mg NO-N/l
- für N_2 : 0,25 mg N_2 /l

2.1.3.6 PROBENNahme FÜR GASCHROMATOGRAPHISCHE MESSUNGEN

Proben aus der Flüssigphase von Belebtschlammanlagen wurden in Kulturröhrchen ($V = 20$ ml), die mit einem Septum verschlossen werden konnten, gefüllt. Die Röhrchen wurden vorher mit CO_2 gespült, um eine Kontamination mit Luft zu vermeiden. Vor und nach der Probennahme wurden die Röhrchen in einem Eisbad gekühlt. Unmittelbar nach der Probennahme wurden die Feststoffe von der Flüssigkeit durch Zentrifugation (Zentrifuge Fa. Ecco, Typ E II 11) abgetrennt. Aus dem Überstand

wurde eine Probe von ca. 12 ml mit einer Glasspritze gezogen. Die Glasspritze war zuvor mit Helium gespült worden. Ebenso wurde das aus dem Röhrchen entnommene Volumen durch Helium ersetzt, um eine Kontamination der Probe mit anderen Gasen zu vermeiden. Die Spitze der Glasspritze wurde mit einem Septum verschlossen und bis zur Analyse gekühlt (4 °C) aufbewahrt. Die Probennahme von Gasproben wurden mit verschiedenen Probengefäßen durchgeführt. Zum einen wurde ein Gassammelbehälter (Aluminiumsack mit 5 l Volumen, Fa. Chrompack), der mit einer Einfüllöffnung und einem Septum versehen war, zur Probennahme von Sammelmischproben eingesetzt, zum anderen wurden verschiedene Gassammelgefäße aus Glas (Gasmäuse) mit 50, 150 und 300 ml Volumen zur Probennahme von Stichproben verwendet. Vor der Beprobung der Laborkläranlagen (Abb. 6) wurde das in der Flüssigphase gelöste N_2 durch zwei- bzw. vierstündiges Begasen mit Helium ausgetrieben.

Die Probennahme zur Erstellung der Stickstoffbilanz einer Laborkläranlage (s. 2.4.2) erfolgte während zwei aufeinanderfolgender Dosier-Zyklen von je 60 Min Dauer.

In der ersten Stunde wurde mittels eines, vorher auf Dichtigkeit überprüften Aluminiumsackes eine Gasstundenmischprobe der Abluft gewonnen.

Der mit einem Dreiweghahn versehene Aluminiumsack wurde hinter einem Eisbad an das Abluftsystem der Anlage angeschlossen. Die Probennahme aus dem Aluminiumsack zur Injektion in den GC erfolgte über ein vor dem Dreiweghahn gelegenes Septum. Durch eine kontrollierte Befüllung des Aluminiumsackes mittels einer Schlauchpumpe wurde die Entnahme einer repräsentativen Mischprobe sichergestellt.

Im darauffolgenden Zyklus wurden die Autoanalyser-, Kjeldahl- und Trockensubstanzproben gezogen.

Zur Bestimmung der N_2 -Frachtganglinien wurden die Gasproben direkt aus der Abluftleitung hinter dem Eisbad gezogen (s. Abb. 6 und 7). Dazu wurden Gassammelgefäße aus Glas (Gasmäuse) verwendet. Diese Gasmäuse wurden vor Gebrauch mit Helium mehrfach gespült und gefüllt.

Die Eichung des GC erfolgte mit N_2O für medizinische Zwecke, Fa. Linde und mit N_2 , 4.8 Fa. Linde. Eichungen wurden sowohl bei der Porapak Q-Säule, als auch bei der Molekularsiebsäule einmal täglich durchgeführt. Da die Eichgeraden im erwarteten

Konzentrationsbereich linear waren, wurden Einpunkteichungen durchgeführt.

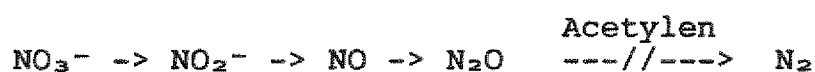
2.1.3.7 ACETYLEN - BLOCKADETECHNIK

Einen direkten Nachweis der Denitrifikation kann man durch die Blockierung der vollständigen Nitratreduktion mit Acetylen erbringen (Yoshinari und Knowles 1976). Acetylen hemmt spezifisch den letzten Reduktionsschritt vom N_2O zum N_2 aller bisher untersuchten Denitrifikanten ohne die Denitrifikationsrate signifikant zu beeinflussen (Payne 1981). Das entstandene Lachgas (N_2O) ist gaschromatographisch gut erfaßbar. In vitro erfolgt die Umwandlung von Nitrat zu Lachgas bei 1 % (v/v) Acetylen stöchiometrisch (Yoshinari et al. 1977).

Von Payne (1981) wurde nachgewiesen, daß die Hemmung der N_2O -Reduktion durch Acetylen reversibel ist, die Ammoniumoxidation bei der Nitrifikation wird jedoch durch die Zugabe irreversibel gehemmt (Haynes 1978).

Diese toxische Wirkung von Acetylen war für die im Ergebnis teil beschriebenen Versuche von großem Nachteil.

Bei der Acetylen-Blockadetechnik wird Acetylen in den Denitrifikationsreaktor dosiert. Da nun eine Blockade der N_2O -Reduktase erfolgt und folglich N_2O statt N_2 als terminales Reduktionsprodukt entsteht, läßt sich nun durch gaschromatographische Untersuchung die Denitrifikationsrate bestimmen. Besonders günstig bei dieser Methode ist der Umstand, daß N_2O eine wesentlich höhere Löslichkeit (1,2 g/l bei 20 °C) als N_2 (0,019 g/l bei 20 °C) hat. So läßt sich die N_2O -Produktion aus Flüssigproben ermitteln, was zu einer wesentlichen Erleichterung der Arbeit führt.



2.1.4 ACETATBESTIMMUNG

Acetat wurde quantitativ mit Hilfe der Isotachophorese (Fa. LKB, Tachophor) analysiert.

Prinzip: Bei der Isotachophorese findet der Ionentrennprozeß, im Unterschied zur Elektrophorese, in einem diskontinuierlichen Elektrolytsystem mit zwei verschiedenen Elektrolyten statt. Der eine Elektrolyt (Leitelektrolyt) enthält ein Ion mit höherer Mobilität als die zu trennenden Ionen der Probe, der andere (Endelektrolyt) ein Ion mit niedrigerer Mobilität. Das Probengemisch wird in die Grenzfläche zwischen den Elektrolyten injiziert. Nach Anlegen einer Spannung ordnen sich die Ionen entsprechend ihrer Mobilität. In kurzer Zeit ist das Probengemisch völlig aufgetrennt in verschiedene Zonen, die jeweils nur Ionen gleicher Mobilität enthalten. Die einzelnen Zonen halten direkten Kontakt zu ihren Nachbarzonen und wandern in einem "Ionenzug" mit gleicher Geschwindigkeit. Die Längen der einzelnen Zonen sind ein Maß für die eingespritzten Mengen der einzelnen Ionen.

Die beiden Elektrolyte für die Acetatbestimmung setzen sich zusammen aus:

Leitelektrolyt (250 ml): 257,6 mg Glycyl-Glycin (Fluka
puriss. CHR)
500 mg Triton (Merck, für Gas-
chromatographie)
75 ml 1 %ige wässrige Lösung von
Hydroxypropylmethylcellu-
lose (HPMC)
1,75 ml 1 N HCL

Das Glycyl-Glycin-Gemisch gab dem Elektrolyten die benötigten Puffereigenschaften (pH 2,9), Triton sollte als Detergenz Bakterienwachstum verhindern. HPMC verhinderte die Elektroendoosmose zwischen Nachbarzonen. Cl⁻ war in diesem System das Ion mit der größten Mobilität.

Endelektrolyt (250 ml): 0,175 ml 100 %iger n-Hexansäure
(Merck, für biochemische Zwecke)

Das Hexansäureion stellte das Ion mit der geringsten Mobilität dar. Die eingesetzte Kapillare hatte eine Länge von 23 cm, die Stromstärke zum Zeitpunkt der Detektion betrug 50 µA.

Acetat konnte mit einem Leitfähigkeitsdetektor qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Die Eichung des Meßsystems erfolgte mit verschiedenen Acetatkonzentrationen (0-10 mmol/l). Das Detektionslimit betrug 0,1 mmol/l, der Meßfehler $\pm 5 \%$.

2.1.5 PHOSPHATBESTIMMUNG

Zur Charakterisierung des C:N:P-Verhältnisses im Abwasser wurden ortho-Phosphat-Bestimmungen mit einem Dr. Lange-Küvettestest durchgeführt. Dabei bilden Phosphationen mit einem Vanadium-Molybdat-Reagenz eine Gelbfärbung, die man photometrisch messen kann. Die Fehlergrenze im Meßbereich von 5-100 mg PO_4^{3-} liegt bei ca. 3 %.

2.2 GRAVIMETRISCHE MESSUNGEN

2.2.1 TROCKENSUBSTANZ UND GLÜHVERLUST

Um den Trockensubstanzgehalt in den Belebungsbecken konstant zu halten, wurden täglich Proben (50 ml) durch ein aschefreies Rundfilterpapier (der Firma Schleicher & Schüll, Sorte 589/3) filtriert. Das Verfahren nach DEV (1989), das zur Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe nach der Filtration eine zweistündige Trockenzeit bei 104 °C vorsieht, war bei stark schleimigen Belebtschlämmen (Blähschlamm) nicht durchführbar. Aus diesem Grunde wurden in Anlehnung an Versuche von Bode (1984) die Filter 60 Min in einem Mikrowellenherd (Fa. Phillips, Modell 5100, Leistung 600 Watt) bei 120 Sekunden Heiz- und Abkühl-Intervallen getrocknet. Das Trockengewicht des Belebtschlammes ergibt sich aus der Gewichts Differenz des Filters mit und ohne Belebtschlamm.

Zur Bestimmung des Glührückstands wurde nun der getrocknete Belebtschlamm mit dem aschefreien Filter bei 550 °C im Muffelofen für 2 Stunden verascht (nach DEV 1989). Aus der Gewichts Differenz zwischen dem Trocken- und Aschegewicht des Belebtschlammes ergibt sich der organische Trockensubstanzgehalt des Belebtschlammes.

2.2.2 SCHLAMMVOLUMENINDEX (SVI)

Der SVI ist ein wichtiger Parameter zur Eigenschaftsbeschreibung des Klärschlammes. Er zeigt an, welches Volumen die Gramm Trockensubstanz entsprechende Biomasse-Menge im Nachklärbecken nach 30 Minuten Absetzzeit einnimmt. Mit zunehmendem SVI korreliert in der Regel ein verstärktes Wachstum fadenförmiger Organismen im Belebtschlamm (Storm 1984) und damit ein schlechtes Biomasserückhaltevermögen. Aus diesem Grund gehört die Bestimmung des SVI zum Routineprogramm sämtlicher technischer Kläranlagen. Der SVI_{30} errechnet sich aus dem Quotienten des abgesetzten Schlammvolumens nach 30 Minuten Absetzzeit und der Trockensubstanz pro Liter der Belebtschlammprobe (nach DEV 1989).

$$SVI \text{ (ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{TS)} = \frac{SV_{30} \text{ (ml} \cdot \text{l}^{-1})}{TS \text{ (g} \cdot \text{l}^{-1})}$$

SV_{30} = das Volumen der abgesetzten Stoffe nach 30 Minuten.

TS = Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken.

Zur Bestimmung wurden 11-Standzylinder mit Belebtschlamm gefüllt und nach 30 Minuten das Volumen des abgesetzten Schlammes abgelesen. Überschritt das Absetzvolumen 250 ml, so mußte die Probe soweit verdünnt werden, daß der abgesetzte Schlamm nach 30 Minuten einen Wert zwischen 125-250 ml ergab. Die Verdünnung erfolgte jeweils mit Kläranlagenablauf.

2.2.3 ABSETZBARE STOFFE

Die Konzentration der absetzbaren Stoffe im Ablauf einer Kläranlage ist der übliche Parameter zur Bestimmung des Gehalts abschwimmender Biomasse aus dem Nachklärbecken. Neuerdings werden diese partikulären Substanzen im CSB mitbestimmt (DEV 1989). Diese Regelung ist als vorteilhaft anzusehen, da lediglich die sauerstoffzehrenden und die eutrophierenden Eigenschaften dieser Partikel für den Vorfluter von Bedeutung sind. Für die von mir durchgeführten Experimente erwies es sich jedoch in einigen Fällen als notwendig den Gehalt an absetzbaren Stoffen im Ablauf gesondert zu bestimmen, um einen Vergleich der vorher gemessenen Versuchsergebnisse zu gewährleisten und um die reale Biomasseproduktion (Schlammproduk-

tion im Sinne der Abwassertechnik) zu bestimmen.

Zur Ermittlung der absetzbaren Stoffe wird ein Liter Überstand der Nachklärung in einen Imhofftrichter gegeben und nach zwei Stunden das Volumen der abgesetzten Substanzen in der Trichterspitze abgelesen. Die Menge der absetzbaren Stoffe wird in ml/l angegeben.

2.3 ELEKTROMETRISCHE MESSUNGEN

2.3.1 SAUERSTOFFGEHALT, TEMPERATUR, PH-WERT

Der gelöste Sauerstoff und die Temperatur wurden mit einem Gerät der Firma Syland Scientific gemessen. Dabei wurden sowohl Blei/Silber als auch Gold/Silber Elektroden verwendet. Die Syland Geräte können an der Luft geeicht werden und kompensieren bei jeder Messung den Druck und die Temperatur, was einer einfachen Handhabung dient. Mit den Sauerstoffmeßgeräten konnte gleichzeitig die Temperatur gemessen werden. Die pH-Messungen erfolgten mit verschiedenen Meßgeräten, die mit Einstabmeßketten der Fa. Ingold ausgestattet waren. Eine Reinigung und Kalibrierung der Elektroden aus den Belebungsanlagen erfolgte einmal wöchentlich.

2.4 LABORVERSUCHSANLAGEN

2.4.1 KULTURRÖHREN

Als volldurchmischte Reaktionsgefäße zur Ermittlung der biologischen Abbaubarkeit von hochbelastetem Abwasser wurden 300 ml Kulturröhren (Groeneweg und Soeder 1978) eingesetzt. Die Begasungsrate wurde so einreguliert, daß neben dem Sauerstoffeintrag auch eine vollständige, intensive Durchmischung des Röhreninhaltes gewährleistet war. Zur Temperierung tauchten die Kulturröhren in ein Wasserbad ($20 \pm 0,5$ °C).

Als Abwasser wurde anaerob vorbehandeltes Brüdenkondensat, ein Abwasser aus der Papierindustrie, verwendet.

2.4.2 8 LITER LABORKLÄRANLAGEN

Dem Grundprinzip des Belebtschlammverfahrens entsprechend, bestanden die in den Versuchen verwendeten Laborkläranlagen jeweils aus einem Belebungsbecken (BB) und einem Nachklärbecken (NKB). Die Behälter (BB und NKB) waren aus Plexiglas gefertigt. Die 8l-Laborkläranlagen besaßen einen möglichst einfachen Aufbau, entsprechend dem in vielen Abwasserlaboren üblichen und wurden für einfachere Versuche eingesetzt. Für anspruchsvollere Untersuchungen entwickelten wir die 24l-Laborkläranlagen (s. 2.4.3), bei denen es sich im Prinzip um Fermenter mit Rückführung der abgesetzten Biomasse handelte.

Für die Versuche mit Laborkläranlagen wurden zwei verschiedene Systeme verwendet. Ein System beinhaltete ein Belebungsbecken mit $V_{BB}=8$ Liter. Das Nachklärbecken in Form eines Dortmundbrunnens mit einer 60° Trichterspitze faßte ein Volumen von $V_{NKB}=5$ Liter. Das Belebungsbecken ist wie auf Abb.5 zu erkennen mit diversen Anschlußstutzen ausgestattet, um die notwendigen Ab- und Zuleitungen zu installieren.

Die Sauerstoffversorgung wurde über komprimierte Außenluft, die feinblasig mittels eines hydrophoben Schlauches am Boden des Belebungsbeckens verteilt wurde, gewährleistet. Zur Durchmischung des Belebtschlamm-Wassergemisches wurde ein Rührwerk mit vertikaler Rührachse eingesetzt. Die Absetzbecken (Nachklärbecken), die gleich den Belebungsbecken aus Plexiglas gefertigt wurden, bestanden aus einem Zylinder, der im unteren Drittel trichterförmig zusammenlief. Den Ablauf aus dem Nachklärbecken bildet eine Überfallkante, die hinter einer den Schwimmschlamm zurückhaltenden Tauchwand angebracht war. Zur Förderung des Substrats, des Rückführschlammes, als auch des Verdünnungswassers dienten Schlauchpumpen. Für die Versuche zur sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation wurden verschiedene Steuerungseinheiten in das System eingebaut, die einen konstanten Gelöstsauerstoffgehalt im Belebungsbecken, definierte anoxische und oxische Phasen und eine diskontinuierliche Abwasserzugabe ermöglichten.

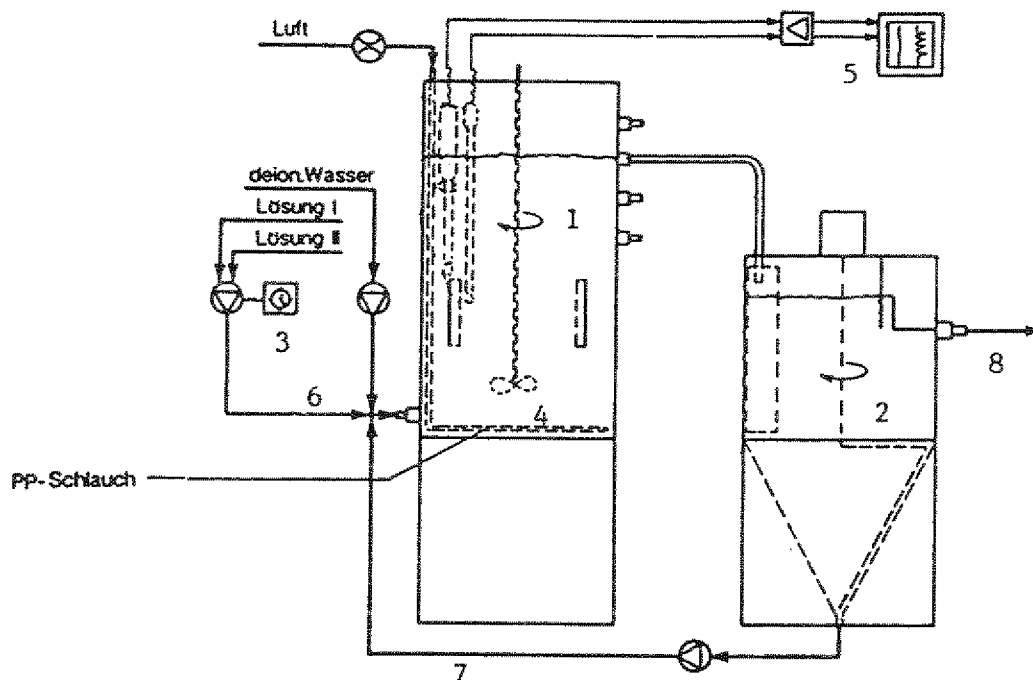


Abb. 5: Skizze einer 8 l Modellbelebtschlammanlage.

- | | |
|----------------------|---|
| 1 Belebungsbecken | 5 O ₂ und pH Meß- und Regelgerät |
| 2 Nachklärbecken | 6 Zulauf |
| 3 Zeitschaltuhren | 7 Schlammrückführung |
| 4 Belüftungsschlauch | 8 Ablauf |

2.4.2 24 LITER LABORKLÄRANLAGEN

Weiterhin wurden Versuche in größeren Laborkläranlagen mit 24 l V_{BB} durchgeführt. Die Belebungsbecken der Anlage zur kontinuierlichen (Abb. 6) und diskontinuierlichen (Abb. 7) Abwasserzugabe waren aus Plexiglas gefertigt und durch Abdichtung sämtlicher Öffnungen zum gasdichten Betrieb ausgerichtet. Die Durchmischung war durch eine zentral angebrachte Rührwelle gewährleistet. Als Antriebsaggregat diente ein Rührwerk mit 250 U/Min (Fa. Jahnke & Kunkel). Das Nachklärbecken war zylinderförmig und im unteren Bereich zu einem Trichter ausgebildet. Zur Schlammräumung wurde ein gebogener V₂A Draht, der mit einem Motor (Fa. Compact) angetrieben wurde, verwendet. Als Pumpen wurden bei der Modellbelebtschlammanlage Schlauchpumpen (Fa. Watson & Marlow) eingesetzt. Die Förderung des Verdünnungswassers wurde mit einer Membranpumpe (Fa. Seybert & Rahier) betrieben. Zur Belüftung wurde komprimierte Mischluft verwendet, die mittels eines Po-

lypropylenschlauches am Boden des Belebungsbeckens feinblasig verteilt wurde.

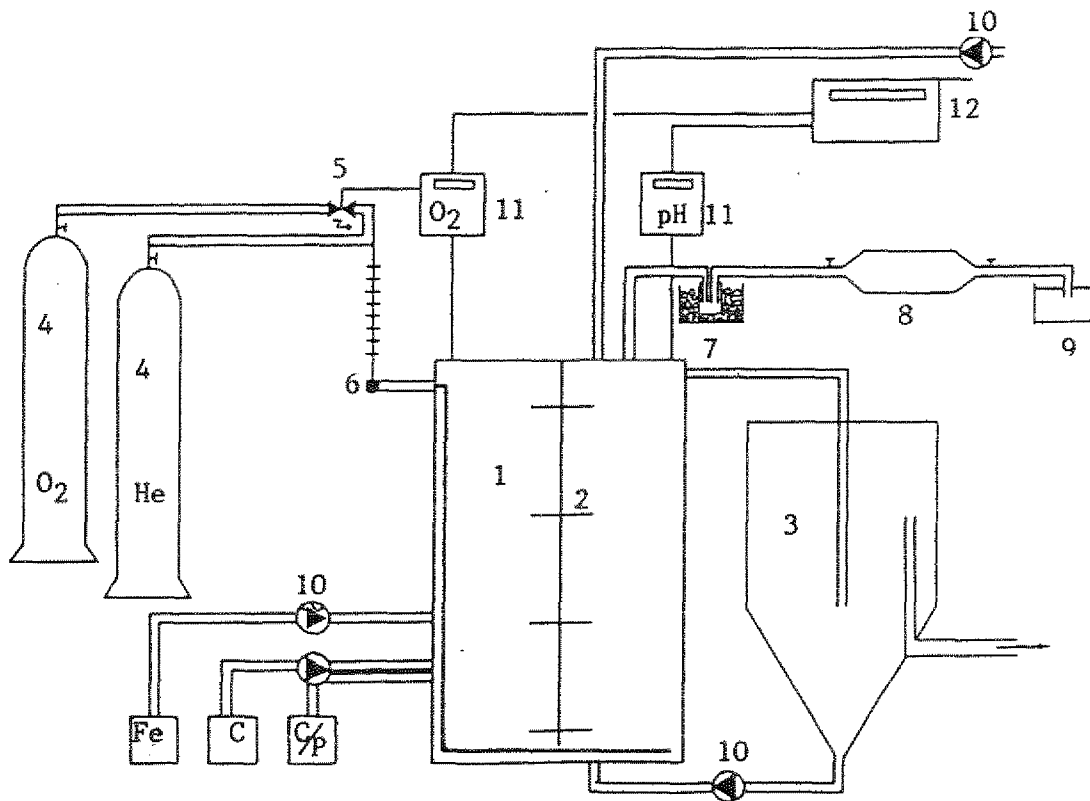


Abb. 6: Schematische Darstellung der kontinuierlich betriebenen Anlage zur N-Bilanzierung.

- | | |
|--------------------------------|-------------------|
| 1 Belebungsbecken | 7 Eisbad |
| 2 Rührstab | 8 Gassammelrohr |
| 3 Nachklärbecken | 9 Wassersäule |
| 4 Gasflasche | 10 Pumpe |
| 5 Magnetventil | 11 Meßverstärker |
| 6 Durchflußmeß- und Regelgerät | 12 Hybridrekorder |

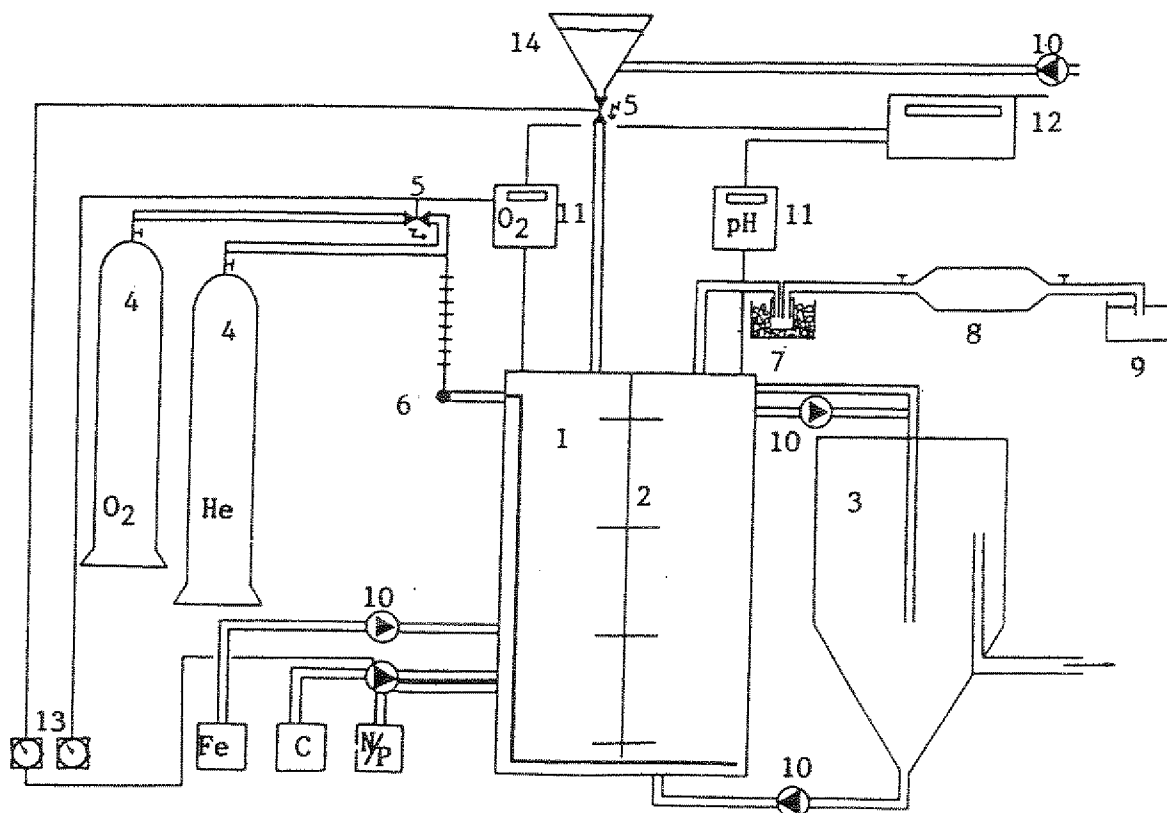


Abb. 7: Schematische Darstellung der diskontinuierlich betriebenen Anlage zur N-Bilanzierung.

- 1-12 siehe Abb.7
 13 Zeitschaltuhr
 14 Vorlagebehälter

Während der Messungen wurden die Anlagen mit einem Helium-Sauerstoffgemisch, oder in der anoxischen Phase nur mit Helium begast. Die Einstellung der Volumenströme erfolgte über Druckminderer in Verbindung mit Durchflußmeß- und Regelgeräten (Fa. Fischer & Porter). Zur Überprüfung der Dichtigkeit der Belebungsbecken wurde ein Steigrohr angebracht, das eine ständige Kontrolle des leichten Überdrucks im Belebungsbecken erlaubte. Da die Durchflußmessgeräte nur für einen bestimmten Druck geeicht sind, wurden die Anzeigeskalen auf die vorherrschenden Betriebsbedingungen geeicht. Die Messung und Regelung der Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken wurde mit einem Sauerstoff-Meß- und Regelgerät (Fa. Syland) und Magnetventilen betrieben.

2.4.1.1 BETRIEBSDATEN DER LABORKLÄRANLAGEN

Die Betriebsdaten der 8-Liter-Laborkläranlagen waren bei den jeweiligen Versuchen unterschiedlich, und werden im Ergebnisteil gesondert angegeben.

Die Betriebsdaten der 24-Liter-Laborkläranlagen sind im Folgenden aufgeführt.

	diskont.	kont.
Volumen des Belebungsbeckens (V_{BB})	24 l	24 l
Volumen des Nachklärbeckens (V_{NKB})	15 l	15 l
zugeführte Abwassermenge (Q_{zu})	53 l/d	48 l/d
Belüftungszeit pro Stunde	45 Min	60 Min
Rücklaufverhältnis (Q_{RS})	150 %	150 %
Sauerstoffkonzentration im BB	0-3 mg/l	3 mg/l
pH im BB	7,5	7,3
Temperatur im BB	21 °C	21 °C
C:N-Verhältnis im Zulauf	100:30	100:30
Raumbelastung (B_R)	1,8 kg/m ³ ·d	0,8 kg/m ³ ·d
Trockensubstanz (TS) im BB	3,5 g/l	3,0 g/l
organ. Trockensubstanz (oTS) im BB	3,25 g/l	2,79 g/l
Schlammbelastung $B_{TS}(CSB)$	0,6 kg/kgTS·d	0,3 kg/kgTS·d
CSB im Zulauf	0,81 g/l	0,42 g/l
Stickstoffgehalt im Zulauf	0,075 g/l	0,039 g/l

2.5 HALBTECHNISCHE VERSUCHSANLAGEN

Für die halbtechnischen Versuchsanlagen (Abb. 8) wurden Behälter aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) verwendet. Die Belebungsbecken waren längs durchströmte Rechteckbecken mit $V_{BB}=1000$ l. Jedes Belebungsbecken war mit zwei Anschlußstutzen NW50 mit Losflanschen ausgestattet. Als Nachklärbecken dienten vertikal durchströmte Absetztrichter mit $V_{NKB}=750$ l. Die Nachklärbecken hatten eine nutzbare Oberfläche von 0,75 m². Die Gesamtform der Nachklärbecken ist mit der des Dortmundbrunnens vergleichbar. Als Entgasungszone zwischen Belebungsbecken und Nachklärbecken diente ein zentral in das Nachklärbecken eingehängtes Rohr, welches etwa bis 60 cm unter die Wasseroberfläche eintauchte. In dieses Rohr mündete der Ablauf des Belebungsbeckens. Als Ablaufvorrichtung für den Überstand des Nachklärbeckens wurde eine Zackennrinne, deren Schwellen einen gleichmäßigen Flüssigkeitsübergang aus dem Becken gewährleisteten, eingesetzt.

Da die Belebungsbecken teilweise mit Aufstau betrieben wur-

den, war ein Aufstauvolumen von 280 l pro Belebungsbecken vorgesehen.

Die Schlammrückführung erfolgte mittels Exzentrerschneckenpumpen (Fa. Netzch), die eine schonende Schlammförderung ermöglichen. Als Substratpumpen wurden sowohl Membranpumpen (Fa. Seybert & Rahier), als auch Exzentrerschneckenpumpen (Fa. Netzch) eingesetzt. Der Einsatz von Membranpumpen war bei nicht partikelfreien Medien problematisch, da sich durch Einlagerung von Grobstoffen in die Kugelventile der Membranpumpen erhebliche Beeinflussungen der Fördermengen ergaben. Abhilfe konnte in solchen Fällen der Einsatz von vorgeschalteten, sich selbst freispülenden Filtern schaffen. Die Belüftung erfolgte über Dombelüfter (Eigenbau der KFA Jülich), die auf der Sohle der Belüftungsbecken angebracht waren. Als Belüftungsaggregate dienten je nach Versuchsort entweder Drehkolbengebläse (Fa. Aerzen) oder Kompressoren (Fa. Boge).

1. BSB-Verdünnungswasser

Lösung 1:

KH_2PO_4	8,5 g/l
K_2HPO_4	21,75 g/l
$\text{NaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	33,4 g/l
NaCl	1,7 g/l
pH	7,2

Lösung 2:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	22,5 g/l
--	----------

Lösung 3:

CaCl_2	27,5 g/l
-----------------	----------

Lösung 4

$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,25 g/l
--	----------

Pro Liter BSB Verdünnungswasser wurde von jeder der 4 Stammlösungen 1 ml zugesetzt.

2. N 8-Medium

Zusammensetzung:

KNO_3		1.000 mg/l
CaCl_2	* 7 H_2O	10 mg/l
NaHPO_4	* 12 H_2O	260 mg/l
KHPO_4		740 mg/l
MgSO_4	* 7 H_2O	50 mg/l
Fe-EDTA		1 ml/l
PAZ		1 ml/l

2.6.2 PAZ-SPURENELEMENTE

Zur Klärung der Frage, ob in Laborkläranlagen mit fermentiertem Brüdenkondensat als Abwasser Nährstoffmangel ein Grund für die Blähschlamm Bildung war, wurde in einigen Versuchen die PAZ-Spurenelementlösung zugegeben und das Abbauverhalten und die Veränderung des Schlammvolumenindex gemessen (3.1.1).

Zusammensetzung:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	* 18 H_2O	6,66	mg/l
MnCl_2	* 4 H_2O	98,9	mg/l
CuSO_4	* 5 H_2O	5,0	mg/l
CoSO_4	* 7 H_2O	2,8	mg/l
ZnSO_4	* 7 H_2O	6,32	mg/l
H_3BO_3		31,0	mg/l
$(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}$	* 4 H_2O	1,765	mg/l
NiSO_4	* 6 H_2O	2,81	mg/l
KJ		294,0	mg/l
KBr		238,0	mg/l
LiCl		8,48	mg/l
NH_4NO_3		2,92	mg/l

2.7 MEDIEN ZUR ISOLIERUNG VON BAKTERIEN AUS DEM BELEBTESCHLAMM EINER LABORKLÄRANLAGE

2.7.1 1/4 RINGERLÖSUNG

1 Tablette 1/4 Ringer (Merck) wird in 500 ml H_2O gelöst. Die sterile Ringerlösung wurde zur Isolierung fadenförmiger Bakterien aus einer Mischkolonie genutzt. Unter anderem wurden 100 ml sterile Ringerlösung mit 1 ml n-amyl-Alkohol versetzt und die zugegebene Bakterienkolonie 2 Stunden bei 25 °C inkubiert.

biert. 3 ml dieser Suspension wurden auf Minimalnähragar-Platten (2.6.5) ausgestrichen und inkubiert.

2.7.2 AGAR ZUR ISOLIERUNG FADENFÖRMIGER BAKTERIEN

Zur Kultivierung der Bakterienausstriche und Gewinnung einer Reinkultur wurde folgendes Medium von Webb (1984) mit geringen Nährstoffkonzentrationen verwendet.

Lösung 1:

Hefeextrakt	0,05	g
Tryptican soy broth	0,2	g
NaHCO ₃ -Lösung (1%)	2	ml
Vitaminlösung	0,2	ml
Aqua dest.	100	ml

Lösung 2:

Agar	2	g
Aqua dest.	100	ml

Vitaminlösung

Thiamin	0,4	g/l
B ₁₂	0,01	g/l

Die Lösung 1 wurde sterilfiltriert. Die Lösung 2 wurde autoklaviert. Beide sterile Lösungen wurden unter der Clean-Bench zusammengegeben, umgeschüttelt und zu sterilen Platten gegossen. Bakterienausstriche wurden bei 25 °C 24 Stunden bebrütet.

2.7.3 FLÜSSIGMEDIUM (zur Isolierung fädiger Bakterien)

Hefeextrakt	0,25	g/l
Trypticane soy broth	1,0	g/l
NaHCO ₃ -Lösung (1%)	10,0	ml/l
Vitaminlösung	1,0	ml/l

in 1/4 Ringer

Diese Lösung wurde nach Filtersterilisation in 10 ml-Schraubdeckelgläschen abgefüllt.

2.7.4 TESTMEDIEN FÜR DAS ISOLIERTE FADENFÖRMIGE BAKTERIUM (nach Webb 1984)

Um das von mir isolierte fadenförmige Bakterium zu charakterisieren, wurden 57 verschiedene Kohlenhydrate und 22 Aminosäuren dem Bakterium angeboten. Nach einer Inkubationszeit von 48 Stunden bei 20 °C wurde mit Hilfe einer dünnschicht-chromatographischen Methode (s.u.) kontrolliert, ob das Medium von den Bakterien abgebaut wurde. Als Grundmedium bei den Abbauversuchen diente ein Mineralmedium folgender Zusammensetzung:

KH ₂ PO ₄	0,01 %	
MgSO ₄	0,01 %	pH 7,0
KCL	0,02 %	

Die Ansätze mit Kohlenhydraten enthielten zusätzlich Proteose-Pepton (0,2 %).

Dieses Verfahren zur Charakterisierung von Bakterien wurde von Webb (1984) entwickelt und mir freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

Es wurden folgende Kohlenhydrate bzw. Glycoside in den angegebenen Konzentrationen getestet:

1. Adenosin	0,03 %
2. Aesculin	0,05 %
3. D-Altrose	0,05 %
4. 6-Amino-6-desoxy-D-Glucose	0,04 %
5. D(+) Arabinose	0,03 %
6. L(+) Arabinose	0,03 %
7. Arbutin	0,05 %
8. Cellobionsäure-Lacton	0,05 %
9. Cellobiose	0,03 %
10. 2-Desoxy-D-Galactose	0,03 %
11. 2-Desoxy-D-Glucose	0,03 %
12. 6-Desoxy-D-Glucose	0,03 %
13. 2-Desoxy-D-Ribose	0,03 %
14. 5-Desoxy-D-Xylofuranose	0,03 %
15. D(+) Digitoxose	0,03 %
16. D-Erythrose	0,03 %
17. D-Fructose	0,03 %
18. D-Fucose	0,05 %
19. L-Fucose	0,05 %
20. D(+) Galaktose	0,03 %
21. α-D-Galacturonsäure	0,05 %
22. Gentobiose	0,03 %
23. D-Glucoheptose	0,03 %
24. D(+) Glucose	0,03 %
25. L-Glucose	0,05 %
26. D-Glucuronsäure Na-Salz	0,05 %

27. Inosin	0,03 %
28. Laktose	0,03 %
29. D-Lyxose	0,03 %
30. L-Lyxose	0,03 %
31. Maltose	0,05 %
32. D-Mannoheptulose	0,05 %
33. D(+) Mannose	0,03 %
34. L-Mannose	0,05 %
35. D(+) Melizitose	0,03 %
36. Melibiose	0,05 %
37. 1-O-Methyl- α -D-glucopyranosid	0,03 %
38. Methyl- α -D-glucopyranosid	0,03 %
39. α -Methyl-D-mannosid	0,03 %
40. Palatinose	0,03 %
41. Raffinose	0,05 %
42. L(+) Rhamnose	0,03 %
43. D(-) Ribose	0,03 %
44. D-Ribulose	0,03 %
45. Saccharose	0,03 %
46. Salicin	0,03 %
47. D-Sedoheptuloseanhydrid	0,05 %
48. α -Sophorose	0,03 %
49. L-Sorbose	0,03 %
50. Stachyose	0,03 %
51. D-Tagatose	0,03 %
52. α -D-Talose	0,03 %
53. D(+) Talose	0,03 %
54. Trehalose	0,1 %
55. D(+) Turanose	0,03 %
56. D(+) Xylose	0,03 %
57. L-Xylose	0,03 %

Außer diesen 57 Kohlenhydraten wurden den Bakterien noch 22 verschiedene Aminosäuren angeboten.

1. L-Cystein
2. L-Glutamin
3. L-Serin
4. L-Glutaminsäure
5. L-Methionin
6. L-Tyrosin
7. L-Histidin
8. L-Alanin
9. L-Isoleucin
10. L-Asparaginsäure
11. Hydroxy-L-Prolin
12. L-Arginin
13. L-Valin
14. L-Phenylalanin
15. L-Glycin
16. L-Threonin
17. L-Lysin
18. L-Aspargin
19. L-Tryptophan
20. L-Prolin
21. L-Leucin
22. L-Cystein

2.7.4.1 NACHWEIS DER KOHLENHYDRATE

Zum Nachweis der Kohlenhydrate wurde ein Tropfen des Mediums auf eine Dünnschicht-Chromatographie-Kieselgel-Platte ohne Fluoreszenzindikator (Merck, Art. 5626) gegeben. Nach vollständiger Trocknung der aufgetragenen Proben wurde die Dünnschicht-Chromatographie-Platte mit Orcein-Eisen(III)-chlorid-Schwefelsäure-Sprühlösung besprüht und die Platte 10-15 Min auf 100 °C erhitzt, um die Farbreaktion hervorzurufen. Die Reaktion der Lösung mit den Kohlehydraten war optisch gut auswertbar.

Zusammensetzung der Sprühlösung:

Lösung A: 1 g Eisen(III)-chlorid wird in
100 ml Schwefelsäure (10 %) gelöst.

Lösung B: Orceinlösung (6 %) in Ethanol.

Die beiden Lösungen wurden vor Gebrauch im Verhältnis 10 ml Lösung A und 1 ml Lösung B gemischt.

2.7.4.2 NACHWEIS DER AMINOSÄUREN

Zum Nachweis der Aminosäuren wurde ebenfalls ein Tropfen des Mediums auf eine Dünnschicht-Chromatographie-Platte gegeben und trocknen gelassen. Daraufhin wurde die Platte mit Ninhydrin-Kupfernitratsäure besprüht und 15 Minuten auf 100 °C erhitzt. Die Reaktion des Reagenz mit den Aminosäuren war optisch gut auszuwerten.

Zusammensetzung der Lösung:

Lösung A: 0,1 g Ninhydrin wird in 50 ml Ethanol (abs.) gelöst und 10 ml Eisessig und 2 ml Collidin zugesetzt.

Lösung B: 0,5 g Kupfer(II)-nitrat werden in 50 ml
Ethanol (abs.) gelöst.

Die beiden Lösungen werden im Verhältnis A:B = 50:3 gemischt.

Um die Abbaubarkeit des Brüdenkondensats durch adaptierte und nicht adaptierte Bakterien in verschiedenen Konzentrationen zu testen, wurden 10 Kulturröhrchen (300 ml) mit Brüdenkondensat unterschiedlicher Verdünnung gefüllt (1:10, 1:4, 1:2, 1:0,33). Alle 10 Röhrchen wurden mit 2 ml Belebtschlamm suspension gleichen Trockensubstanzgehalts angeimpft. Dabei diente bei 5 Röhrchen Belebtschlamm aus der KFA-Kläranlage als Inokulum, wogegen die anderen 5 Röhrchen mit Belebtschlamm aus Modellkläranlagen, die seit 14 Tagen mit Brüdenkondensat als Substrat in Betrieb waren, angeimpft wurden. Eine 11. Röhre wurde mit 3 mg/l Rifampicin und einer Tablette Micropur MT1 (Fa. Katadyn, München) zur Entkeimung des Wassers versetzt, um unter Ausschluß bakterieller Aktivität die DOC-Reduktion durch Stripping erfassen zu können (Pagga 1984).

3. ERGEBNISSE

3.1 VERSUCHE ZUM AEROBEN ABBAU VON FERMENTIERTEM BRÜDENKONDENSAT

Am Beginn meiner Arbeit standen Versuche zur aeroben Nachbehandlung von Abläufen aus Biogasanlagen, da Veröffentlichungen dazu fehlten. Konkret sollte untersucht werden, ob ein anaerob vorbehandeltes Abwasser aus der Papierindustrie (sogenanntes Brüdenkondensat) aerob abgebaut werden kann und welches Verfahren sich dazu eignet.

Das Brüdenkondensat fällt als Abfallprodukt mit einem pH von 2 an, und enthält 0,2-0,6 Mol Essigsäure/l, 0,005-0,03 Mol Furfurol/l und 0,02-0,10 Mol Methanol/l (Aivasidis 1984). Zum anaeroben Abbau in einem Umlauffestbettreaktor wurde das Brüdenkondensat mit NaOH auf pH 6,4 eingestellt. Die Essigsäure wurde nicht vollständig zu CH_4 und CO_2 verstoffwechselt, so daß sie als Hauptkomponente der organischen Fracht im Ablauf vorlag.

3.1.1 CHEMISCHE ANALYSEN DES FERMENTIERTEN BRÜDENKONDENSATS

Je nach Betriebsweise und Versuchsstadium hatte der Ablauf des Anaerobfermenters eine unterschiedliche Zusammensetzung. Mit Ausnahme einer kurzen Zeitspanne, in der jedoch kein Versuch mit den Laborkläranlagen lief, war die Zusammensetzung des Fermenterablaufs weitgehend konstant. Zu einem Zeitpunkt, als das anaerob fermentierte Brüdenkondensat einen CSB von ca. 10.000 mg/l hatte, wurde es chemisch analysiert.

Tab. 2: Chemische Analyse des fermentierten Brüdenkondensats.

CSB	10.000	mg O ₂ /l (± 5 %)
Acetat	108	mmol/l
CSB des Acetats (berechnet)	6.900	mg O ₂ /l
Ca	85	mg/l
Na	3.200	mg/l
Fe	10	mg/l
K	55	mg/l
Ni	0,02	mg/l
C als DOC	3500	mg/l
N NH ₄ -N	160	mg/l
P PO ₄ -P	40	mg/l
C:N:P-Verhältnis ca. 100:5:1		
pH 6,4		

Das Faulwasser (Ablauf des Anaerobfermenters) wies ein durchschnittliches C:N:P-Verhältnis von 100:5:1 auf. Neben den in Tab. 2 aufgeführten Komponenten enthielt das fermentierte Brüdenkondensat gelöste Sulfide. Die Analyse einer Stichprobe ergab 100 mg H₂S/l. Die CSB-Ablaufwerte des Biogasreaktorablaufs schwankten im Bereich von 5.000-10.000 mg CSB/l. Der pH-Wert des Ablaufs war auf Grund der pH-statischen Fahrweise des Fermenters konstant.

3.1.2 VERSUCHE IN KULTURRÖHREN

Die aerobe Abbaubarkeit des fermentierten Brüdenkondensats wurde in 300 ml Kulturröhren getestet. Die Kulturröhren wurden mit fermentiertem Brüdenkondensat unterschiedlicher Verdünnung befüllt, mit Bakterien (substratadaptierte und nicht adaptierte) angeimpft und im Wasserbad bei 20 °C mit komprimierter Luft begast.

Zur Charakterisierung der Abbaurate diente die Messung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). Wie Abb. 9 und 10 deutlich zeigen, war bei allen Röhren eine kontinuierliche DOC-Abnahme über die Zeit zu messen. Eine Adaptationsphase war nicht deutlich ausgeprägt.

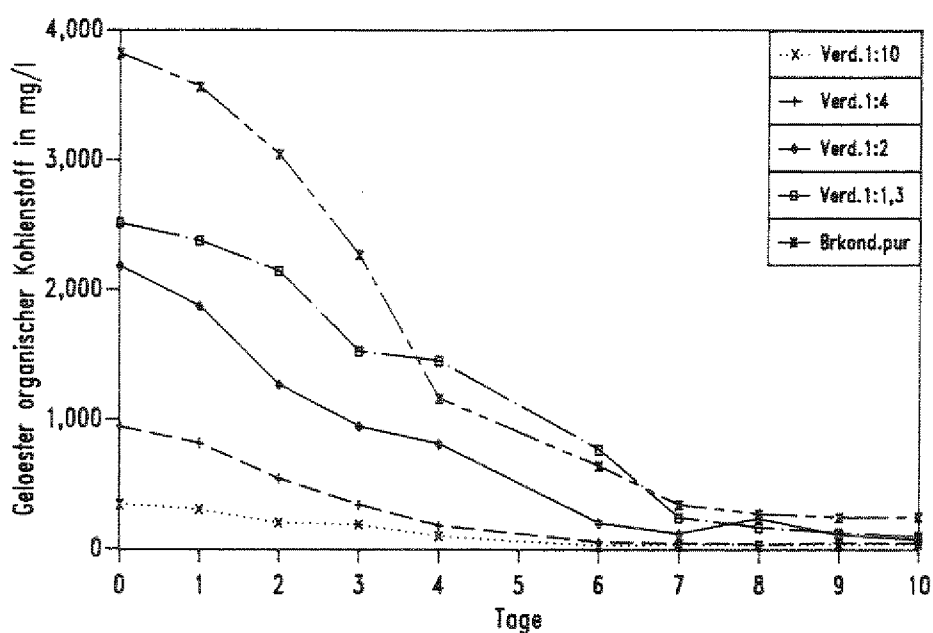


Abb. 9: Röhrenversuch mit nicht adaptiertem Belebtschlamm und Brüdenkondensat als Substrat.

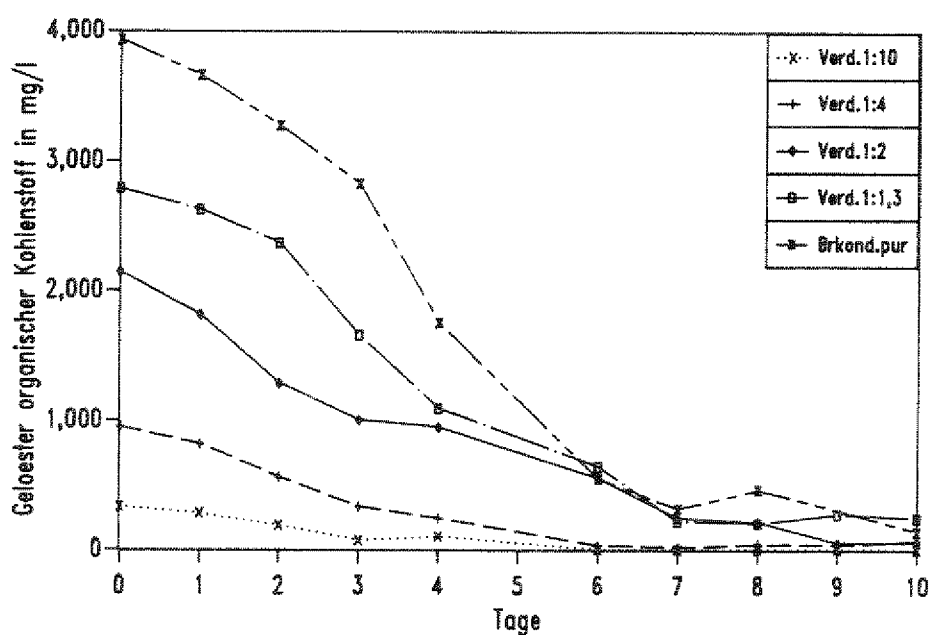


Abb. 10: Röhrenversuch mit adaptiertem Belebtschlamm und Brüdenkondensat als Substrat.

Je Zeiteinheit wurde in den hochkonzentrierten Proben mehr DOC abgebaut als in den verdünnten Proben (Abb. 9 und 10).

Multipliziert man die Abbaurate der verdünnten Proben mit dem Verdünnungsfaktor, wird deutlich, daß sowohl in den verdünnten als auch in den unverdünnten Proben die gleiche prozentuale Abbaurate erreicht wurde (Abb. 11 und 12). Dies zeigt, daß weder toxische Substanzen in hohen Konzentrationen den Abbau beeinflussen, noch eine Hemmwirkung durch zu hohe Substratkonzentrationen vorlag.

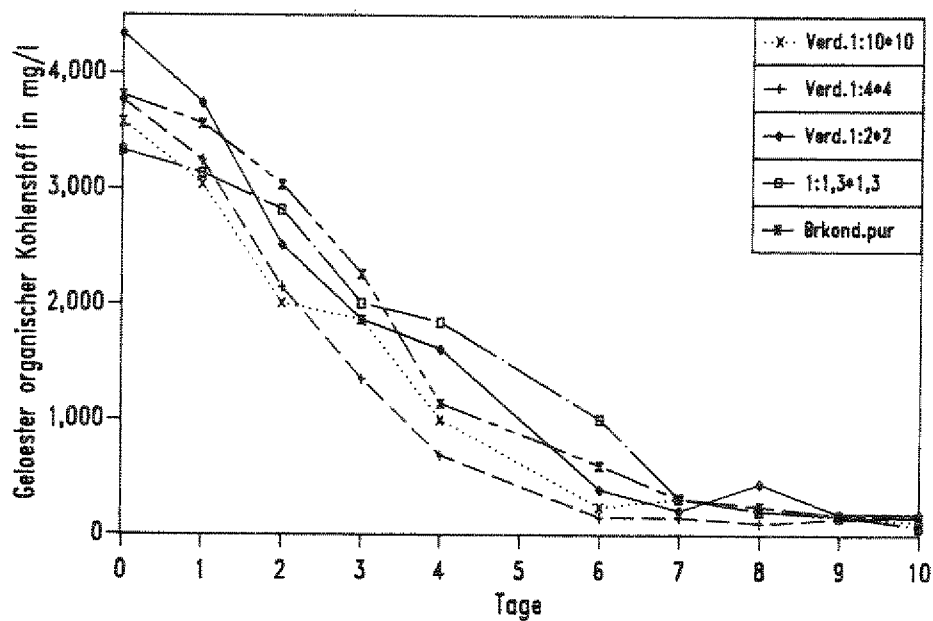


Abb. 11: Röhrenversuch mit nicht adaptiertem Belebtschlamm und Brüdenkondensat als Substrat.

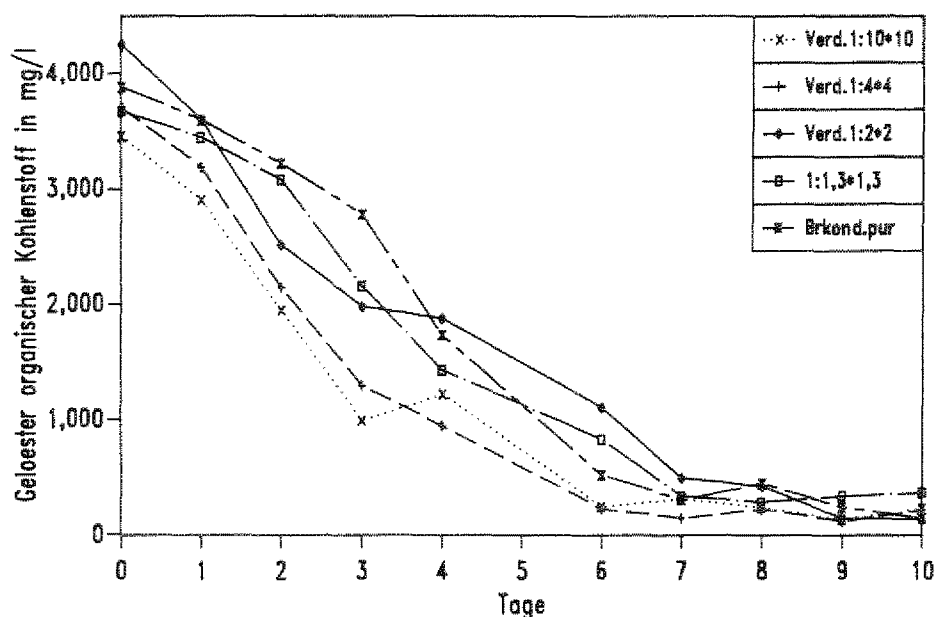


Abb. 12: Röhrenversuch mit adaptiertem Belebtschlamm und Brüdenkondensat als Substrat.

Im Gegensatz zu Versuchen von Keusen (1984) wurde in den hochkonzentrierten Proben keine Abba verzögerung festgestellt. Ein Grund für diese Diskrepanz könnte in unterschiedlichen Bedingungen der anaeroben Vorbehandlung, der in den Versuchen getesteten fermentierten Brüdenkondensate, gewesen sein. In der durch Zugabe von Antibiotika keimfrei betriebenen Röhre (siehe 1.4.1), konnte man nach 10 Tagen nur eine geringfügige DOC-Abnahme (4 %) messen. Diese Abnahme könnte auf ein Ausstrippen von Essigsäure zurückzuführen sein.

Die adaptierten Bakterien aus den Modellbelebtschlammanlagen zeigten keine höhere Abbauleistung (Abb. 12) als die nicht adaptierten Bakterien aus der KFA Kläranlage (Abb. 11). Beide Ansätze wurden mit 0,2 ml Belebtschlamm (TS-Gehalt 3 g/l) angesetzt. Der hohe Anteil an Essigsäure macht das fermentierte Brüdenkondensat zu einem leicht abbaubaren Abwasser. Die Bakterien benötigen keine oder nur eine sehr geringe Adaptationszeit.

3.1.3 VERSUCHE IM SAPROMATEN

Um die in belüfteten Kulturröhren festgestellte Beziehung zwischen Abbauverlauf und Konzentration des Brüdenkondensats (Abb. 9-14) auch unter dem Aspekt des O_2 -Verbrauchs betrachten zu können, wurden Versuche mit den gleichen Substratkonzentrationen im Sapromaten angesetzt. In diesem Gerät, das bei Klärwerken üblicherweise zur Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) verwendet wird, ist auf Grund des geschlossenen Reaktionsraumes das Ausstrippen flüchtiger Substanzen ausgeschlossen.

Die verschiedenen Versuchsansätze wurden, im Gegensatz zu den Röhrenversuchen, alle mit unadaptiertem Belebtschlamm angeimpft. Abb. 13 zeigt, daß die O_2 -Zehrung je nach Konzentration des Brüdenkondensats unterschiedliche lange anhielt.

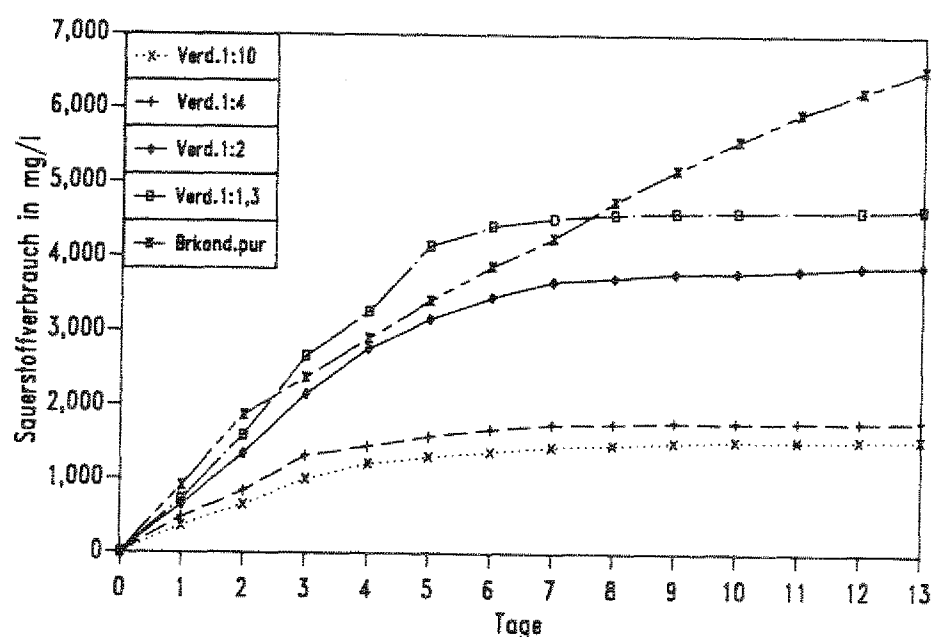


Abb. 13: Sauerstoffzehrung von Brüdenkondensat verschiedener Verdünnungen im Sapromaten über die Zeit von 14 Tagen.

Bei der 1:10-Verdünnung wurde nach 5 Tagen kaum noch Sauerstoff gezehrt, so daß der BSB₅ den biologischen Sauerstoff annähernd vollständig erfaßt. Bei der 1:2 verdünnten Brüdenkondensatprobe war die O_2 -Zehrung auch nach 5 Tagen noch erheblich und erreichte in den nächsten 5 Tagen ca. 10 % des

BSB₅-Wertes. Der BSB₁₀ der unverdünnten Probe war um das Doppelte höher als der BSB₅-Wert. Dieser Unterschied in der Sauerstoffzehrung zwischen fünf und zehn Tagen Inkubationszeit zeigt, daß der BSB₅-Wert kein Maß für den Biochemischen Sauerstoffbedarf dieser Abwasserproben und folglich als eine das Brüdenkondensat charakterisierende Meßgröße ungeeignet war.

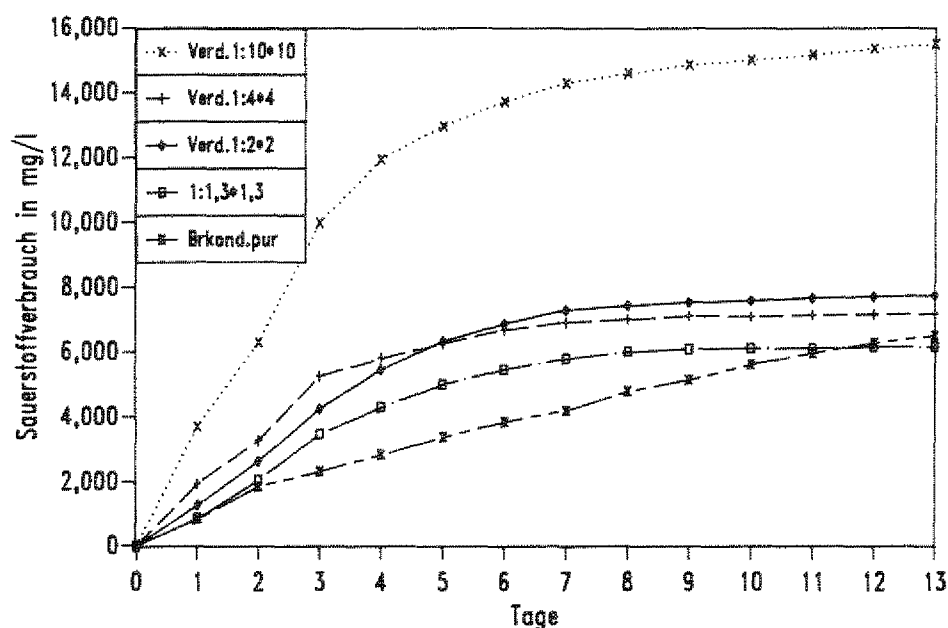


Abb. 14: Sauerstoffzehrung von Brüdenkondensat verschiedener Verdünnungen im Sapromaten über die Zeit von 14 Tagen.
Die Menge des gezehrten Sauerstoffs wurde mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert.

Multipliziert man die BSB-Werte mit den zugehörigen Verdünnungsfaktoren (Abb. 14), so stellt man fest, daß die 1:10-verdünnte Probe eine wesentlich höhere relative Sauerstoffzehrung erreichte als die niedriger oder unverdünnten Proben. Diese Abhängigkeit des Abbauverlaufs von den Verdünnungen wurde bei fermentiertem Brüdenkondensat bereits von Keusen (1984) beobachtet. Er deutete das Phänomen dahingehend, daß im fermentierten Brüdenkondensat toxische Substanzen vorlägen, deren abbauhemmender Einfluß mit zunehmender Verdünnung der Proben verschwände. Vergleicht man dies jedoch mit den Ergebnissen der von mir durchgeführten Abbauprobe in Kulturröhren (Abb. 12), so findet man keine Bestätigung der von Keusen gemachten Annahme, da das Brüdenkondensat bei allen

Konzentrationsstufen den gleichen Abbauverlauf ergab. Der Saproamat, als ein geschlossenes System, verhinderte ein Ausstrippen flüchtiger Substanzen. Somit können toxische Einflüsse der flüchtigen Substanzen durch Ausstrippen derselben nicht vermindert werden. In Kulturröhren, aus denen flüchtige Verbindungen entweichen können, wäre ein Konzentrationsrückgang flüchtiger toxischer Substanzen durch "Stripping" möglich. Die mikrobielle Stoffwechselaktivität würde mit einer Verminderung der Konzentration toxischer Substanzen ansteigen.

Eine weitere Erklärung könnte der Gleichgewichtszustand des Kohlensäure-Kalziumhydrogencarbonat-Puffersystems liefern. Im Saproamaten wird CO_2 aus der Gasphase an einen CO_2 -Adsorber gebunden, um den nötigen Unterdruck zu erzeugen, der die O_2 -liefernde Elektrolyse in Betrieb setzt. Hauptinhaltsstoff des fermentierten Brüdenkondensats war mit NaOH neutralisierte Essigsäure. Bei mikrobieller Oxidation der Säure stieg der pH-Wert in der Lösung an. Im 1:10 verdünnten Brüdenkondensat waren sowohl weniger organische Säuren als auch geringere Mengen an NaOH enthalten. Durch den vollständigen Abbau der Säure konnte dementsprechend in der Lösung der pH-Wert nicht so hoch steigen wie im unverdünnten Brüdenkondensat.

Bei dem unverdünnten Brüdenkondensat konnte der pH-Wert über pH 9 steigen, was zu einer Inaktivierung der meisten Bakterien führt (Schlegel 1976). Um dies zu untersuchen, setzte ich entsprechende Versuche an, jedoch verhinderte eine unsachgemäße Beendigung des Versuches durch Dritte die Messung des pH-Wertes. Neue Versuche waren wegen Überlastung der Saproamaten nicht mehr möglich.

Bei den Versuchen in Kulturröhren (Abb. 12) wurde im Gegensatz zum Saproamaten mit Preßluft belüftet. Da alle Konzentrationen des Brüdenkondensats gleich gut abgebaut wurden, kann man davon ausgehen, daß das Substrat durch mit der Mischluft eingetragenes oder von den Bakterien abgegebenes CO_2 , im pH-Bereich zwischen 6,5 (Anfangs-pH) und 9 gepuffert wurde. Dies stellte einen für den Abbauprozess günstigen pH-Bereich sicher. Diese Annahme wurde durch die ansteigende Konzentration

des anorganischen Kohlenstoffs proportional zur Abnahme der organischen Säuren bestätigt.

Der Vergleich zwischen Abbauversuchen in Kulturröhren und im Sapromaten zeigt, daß der Sapromat in der ursprünglichen Ausführung für hochkonzentrierte Abwasserproben ungeeignet war. Der größte Nachteil bei diesen Untersuchungen war, daß der pH-Wert nicht kontrolliert werden konnte. Somit sind die Ergebnisse nicht eindeutig zu interpretieren. Tappe (1985) hat, angeregt durch meine Ergebnisse, weitere Versuche durchgeführt und durch die Weiterentwicklung des Grundgerätes die Möglichkeit einer pH-Kontrolle und -Regelung im Reaktionsgefäß des Sapromaten eingerichtet. Ebenso hat er die Sauerstoff-Nachlieferung über eine Sauerstoffelektrode geregelt, so daß eine CO₂-Adsorption an Natronkalk nicht notwendig war, wodurch die oben beschriebenen Probleme gelöst werden konnten.

In einem weiteren Versuch wurde der Zusammenhang zwischen Nährsalzzugabe und Abbaurate des fermentierten Brüdenkondensats untersucht. In drei Reaktionsgefäßen des Sapromaten wurden 1:10 verdünnte Proben gegeben, wobei als Verdünnungswasser unterschiedliche Medien dienten. Ziel des Versuches war es, eine orientierende Information darüber zu gewinnen, ob eine Nährsalzzugabe eine Verbesserung der Abbauleistung ergibt.

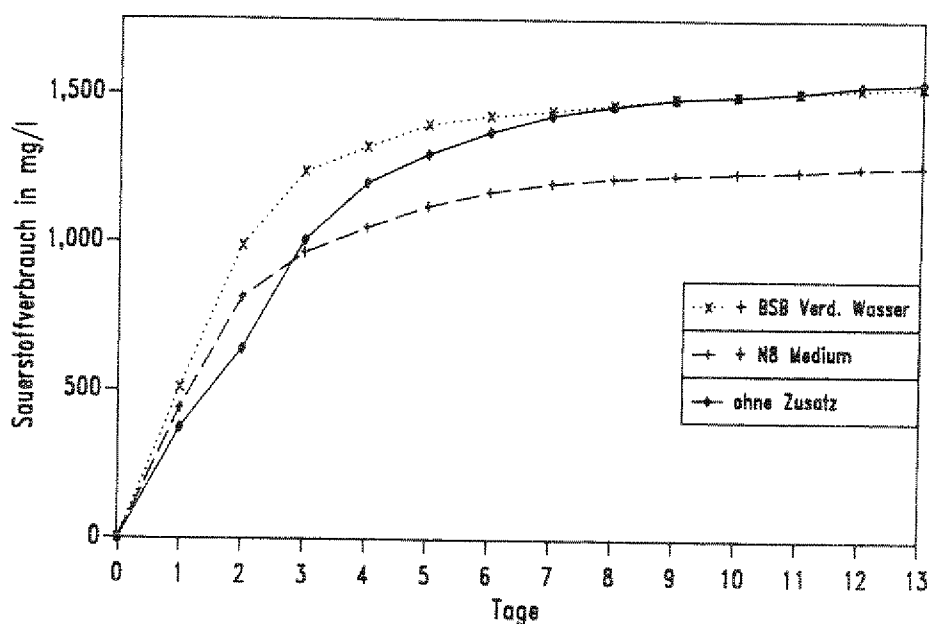


Abb. 15: Sauerstoffzehrung von 1:10 verdünntem Brüdenkondensat im Sapromaten über die Zeit von 14 Tagen.

Dem Verdünnungswasser wurden verschiedene Mineralstoffe zugegeben.

Abb. 15 zeigt, daß eine mit BSB-Verdünnungswasser verdünnte Probe einen raschen Anstieg der O_2 -Zehrung aufwies. Eine weitere Probe, die mit entionisiertem Wasser verdünnt wurde, zeigte eine weniger rasche O_2 -Zehrung, erreichte jedoch nach 8 Tagen etwa die gleiche Sauerstoffzehrung, wie die mit BSB-Verdünnungswasser versetzte Probe. Die dritte Probe wurde mit N8-Medium verdünnt. Sie zeigte einen raschen Anstieg, erreichte jedoch nicht die O_2 -Zehrung wie Probe 1 und 2. Möglicherweise wurde in dem mit N8-Medium versetzten Ansatz ein Teil des fermentierten Brüdenkondensats mit Nitrat als terminalem Wasserstoffakzeptor, also mittels Denitrifikation verstoffwechselt und somit im Sapromaten nicht erfaßt. Da die Sauerstoffzehrung bei den mit entionisiertem Wasser verdünnten Proben ebenso hoch war wie die mit BSB-Verdünnungswasser verdünnten Proben, ist anzunehmen, daß im fermentierten Brüdenkondensat alle für den mikrobiellen Abbau notwendigen Nährsalze vorhanden waren. Lediglich die Sauerstoffzehrung in den ersten vier Tagen war bei der Verdünnung mit BSB-Verdünnungswasser

nungswasser rascher als bei der Verdünnung mit entionisiertem Wasser.

Durch die Versuche mit Kulturröhren und dem Sapromaten wurde der Nachweis erbracht, daß fermentiertes Brüdenkondensat ohne weitere Zusätze mikrobiell gut abbaubar ist.

Im Folgenden sollte untersucht werden, ob sich das aerobe Belebtschlammverfahren zur biologischen Reinigung der Abläufe aus Anaerobfermentern (Substrat: Brüdenkondensat) eignet.

3.2 VERSUCHE MIT LABORKLÄRANLAGEN

3.2.1 KONTINUIERLICHE SUBSTRATZUFÜHRUNG BEI VERSCHIEDENEN SCHLAMMBELASTUNGEN UND ZUGABE VON SPURENELEMENTEN

Um die biologische Abbaubarkeit des fermentierten Brüdenkondensats in kontinuierlich betriebenen Bioreaktoren zu ermitteln, wurden vier 8l-Laborkläranlagen (s. 2.4.2) aufgebaut. Anders als bei den Versuchen in Kulturröhren und im Sapromaten sollten bei diesen Versuchen die Langzeitwirkung des fermentierten Brüdenkondensats auf die aeroben Organismen untersucht werden. Dabei stand die Frage im Vordergrund, welche Bakterienpopulation sich im Belebungsbecken bei der kontinuierlichen aeroben Behandlung nach dem Belebtschlammverfahren einstellt.

Wie in der Einleitung schon ausgeführt, kommt es bei der aeroben Nachreinigung von "gefaulten" (anaerob vorbehandelten) Wässern oft zur Blähschlamm Bildung, also zu übermäßigem Wachstum von fadenförmigen Bakterien. Diese beeinträchtigen die Sedimentation der Biomasse im Nachklärbecken und stören damit den gesamten Reinigungsprozeß. Ein eventuelles Auftreten dieses Problems bei der aeroben Nachreinigung des fermentierten Brüdenkondensats war Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

In vier 8l-Laborkläranlagen wurde fermentiertes Brüdenkondensat den Belebungsbecken kontinuierlich zugeführt. Als Ausgangs-Biomasse diente eine Belebtschlamm suspension aus der KFA-Kläranlage. Der Feststoffgehalt (TS) im Belebungsbecken der Anlagen wurde durch ständige Kontrolle und eventueller

Überschußschlammentnahme zwischen 3-3,5 g/l eingestellt. Die Gelöstsauerstoffkonzentration in den Belebungsbecken wurde auf 2 mg/l eingeregelt. Durch unterschiedliche Zulaufmengen des Abwassers wurde die Schlammbelastung der Anlagen 1 und 3 auf 0,27 kg BSB/kg TS·d, die Anlagen 2 und 4 auf 0,4 kg BSB/kg TS·d eingestellt. Die hydraulische Belastung der Laborkläranlagen konnte mittels entionisiertem Wasser unabhängig von der Schlammbelastung festgelegt werden. Die Aufenthaltszeit des zu behandelnden Wassers betrug in allen Anlagen 24 Stunden.

Mit der Schlammrückführtrate wurde die Aufenthaltszeit im Absetzbecken auf 2 Stunden eingestellt.

Um eine Spurenelementlimitierung auszuschließen, die von Wood (1975) als häufige Ursache schlechter Ablaufwerte bei der Reinigung von Industrieabwässern aufgeführt wird, wurde dem Abwasser zweier Anlagen (Anlage 1 und 2) eine Spurenelementlösung (PAZ, s. 2.6.2) zudosiert.

Die Zuführung von Substrat und entionisiertem Wasser in einem Schlauch erwies sich nach kurzer Zeit als problematisch, da der Zufuhrschlauch durch Pilzwachstum dauernd verstopfte. Beide Flüssigkeiten wurden daraufhin getrennt in das Belebungsbecken dosiert.

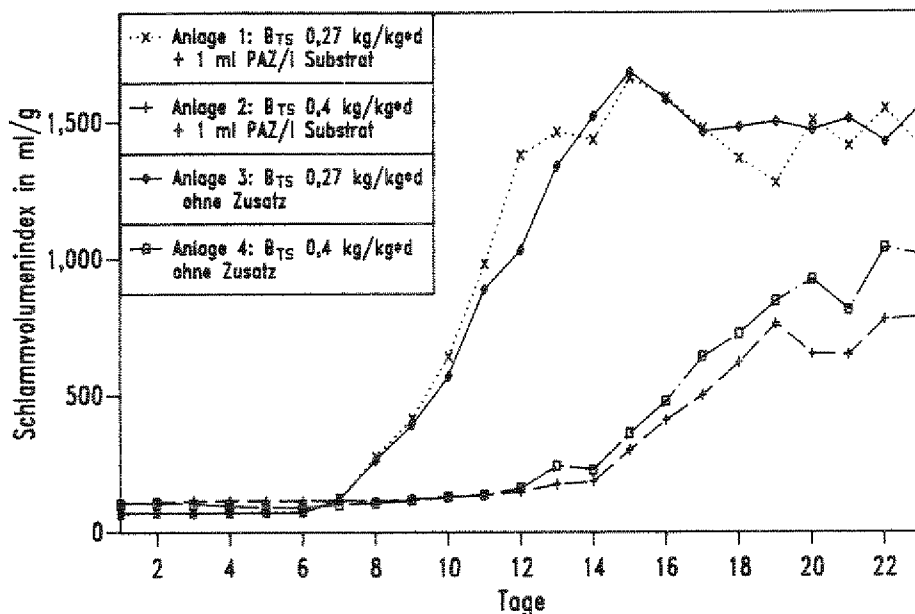


Abb. 16: Schlammvolumenindex bei Laborkläranlagen mit unterschiedlicher Schlammbelastung (B_{TS}) mit und ohne Zugabe von Spurenelementen. Versuchsdauer 23 Tage.

Nach etwa 7 Tagen Betrieb der schwach belasteten Anlagen 1 und 3 stieg der SVI an (Abb.16). Bei der mikroskopischen Untersuchung des Schlammes wurde das vermehrte Vorkommen fadenförmiger Bakterien festgestellt. Bei den Anlage 2 und 4 wurde das Auftreten fädiger Bakterien ab dem 12. Tag beobachtet. Nach 14 Tagen Betrieb erreichte der SVI (in Anlage 1 und 3) Werte über 1.600 ml/g, was die Trennung der Bakterien vom "gereinigten" Abwasser im Absetzbecken nicht mehr ermöglichte. Schon ab dem 9. Tag war keine Zunahme der Biomasse im Belebungsbecken mehr zu verzeichnen, da erhebliche Mengen der nicht mehr absetzbaren Bakterien ausgespült wurden.

Bei den höher belasteten Anlagen 2 und 4 stieg der SVI nicht so schnell an wie in den Anlagen 1 und 3. Er erreichte nach 22 Tagen Werte von 1.050 ml/g bei Anlage 4 und 850 ml/g bei Anlage 2.

Daß bei einer Schlammbelastung von 0,27 kg/kg·d höhere SV-Indizes auftraten als bei einer Schlammbelastung von 0,4 kg/kg(BSB)·d, widerspricht der Aussage von Logan und Budd (1956), wonach eine Schlammbelastung von 0,22 bis

0,38 kg/kg(BSB)•d bei Abwässern verschiedener Zusammensetzungen geeignet sein sollte, den SVI niedrig zu halten.

Die Absetzeigenschaften der Bakterienbiomasse waren bei den niedrig belasteten Anlagen schlechter als bei den hochbelasteten. Der SVI von den Anlagen 2 und 4 zeigten bei Spurenelementzugabe ein geringfügig besseres Absetzverhalten. Die Reinigungsleistung der vier Laborkläranlagen, bezogen auf die CSB-Elimination der filtrierte Ablaufwerte, war mit 90 % bei allen Anlagen gleich gut. Durch den hohen Anteil fadenförmiger Bakterien in der Biozönose des Belebtschlammes war die Abtrennung der Biomasse durch Sedimentation sehr unterschiedlich. Bei den Anlagen mit hohem SVI (Anlage 1 und 3) wurden mit dem Ablauf kontinuierlich größere Mengen Biomasse ausgespült als bei den höher belasteten Laborkläranlagen.

Mit steigendem SVI war ein verringerter Bakterienzuwachs in den Belebungsbecken über die Zeit (Überschußschlammproduktion) festzustellen, da ein Teil der Biomasse mit dem Ablauf aus der Anlage gespült wurde. Ab dem 12. Versuchstag konnte der Bakterienzuwachs die Biomasseverluste durch abschwimmende Bakterien aus dem Nachklärbecken bei den Anlagen 1 und 3 nicht mehr kompensieren, so daß die Biomassekonzentration im Belebungsbecken stark abnahm, und die Reinigungsleistung "zusammenbrach".

Die übereinstimmenden CSB-Eliminationsraten bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Bakterienpopulation im Belebungsbecken bewies, daß die fadenförmigen Mikroorganismen die biologische Aktivität und die Stoffumsatzraten nicht minderten, jedoch zu einem Biomasseverlust führten. Zu dieser Erkenntnis war bereits Lau (1984) gekommen.

Für den Betrieb der Belebtschlammanlagen hatte dies folgende Konsequenzen: Erstens war die Aufrechterhaltung eines ausreichend hohen biokatalytischen Potentials (Bakterienbiomasse) im Reaktionsraum (Belebungsbecken) beim Abbau von fermentiertem Brüdenkondensat wegen Blähschlamm-Bildung nicht möglich, und zweitens konnte das Ziel der Abwasserreinigung, die Elimination partikulärer und gelöster Verbindungen, die den Vorfluter belasten, nicht erreicht werden.

In der Praxis wird zur Berechnung der Reinigungsleistung der CSB des Kläranlagenablaufs aus der nicht abgesetzten, unfil-

trierten Wasserprobe ermittelt. Die partikulären organischen Substanzen werden ebenfalls oxidiert und erhöhen die CSB-Ablaufwerte erheblich. Um einen störungsfreien und sinnvollen Betrieb von Belebtschlammanlagen zu gewährleisten, muß für eine gut absetzbare Biomasse, also einen niedrigen SVI, gesorgt werden.

3.2.2 KONTINUIERLICHE SUBSTRATZUFÜHRUNG BEI VERSCHIEDENEN C:N:P-VERHÄLTNISSEN

Wie aus der Literatur hervorgeht (Wagner 1982), ist die Ursache des übermäßigen Wachstums fadenförmiger Bakterien bei der aeroben Abwasserreinigung meist ein unausgeglichenes Nährsalzverhältnis im Abwassers.

In weiteren Versuchen sollte geklärt werden, ob eine geänderte Abwasserzusammensetzung durch Zugabe von Stickstoff und Phosphat die Dominanz fadenförmiger Bakterien in der Belebtschlammbiozönose bei der aeroben Nachreinigung von fermentiertem Brüdenkondensat verhindern kann.

Es wurden vier Laborkläranlagen mit jeweils unterschiedlichen C:N:P-Verhältnissen betrieben. Als Grundlage für die eingestellten Nährsalzverhältnisse (Tab. 3) dienten Arbeiten von Greenberg et al. (1955), Kapp (1980) und Jones (1965). Die Arbeit von Greenberg und Mitarbeiter (1955) ergab, daß bei der Abwasserreinigung ein C:N:P-Verhältnis von 100:13:0,42 erforderlich ist. Bei geringeren Stickstoff- und Phosphatkonzentrationen bildet sich nach ihren Angaben häufig Blähschlamm. Das fermentierte Brüdenkondensat wies ein C:N:P-Verhältnis von 100:5:1 auf, so daß zur Einstellung des o.g. C:N:P-Verhältnisses nur die Zugabe von Stickstoff notwendig war.

Kapp, der mit Abwasser aus der Papierindustrie in einer Versuchsanlage den Einfluß der Nährsalzversorgung auf die Zusammensetzung des Belebtschlammes untersuchte, konnte mit einem C:N:P-Verhältnis von 100:14:4 den niedrigsten SVI erreichen. Da in einigen Arbeiten festgestellt wurde, daß allein durch die Zudosierung von Phosphat eine Verbesserung der SVI-Werte erreicht werden konnte (Jones 1965), wurde einer Anlage zusätzlich nur K_2HPO_4 zugeführt und ein C:N:P-Verhältnis von

100:5:5 eingestellt. Zur Anreicherung des Stickstoffgehaltes wurde Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ verwendet.

Tab. 3: Betriebsdaten der Laborkläranlagen.

	Kontrolle	nach Jones	nach Greenberg	nach Kapp
Anlage	1	2	3	4
B_{TS} (kg BSB/kg·d)	0,4	0,4	0,4	0,4
O_2 -Konz. (mg/l)	2	2	2	2
C:N:P	100:5:1	100:5:5	100:13:1	100:14:4

Harnstoff wird von den meisten Mikroorganismen relativ schnell in Ammonium und CO_2 umgesetzt. Aus diesem Grund wurde zur Überprüfung der Stickstoffversorgung der Bakterien die Ammoniumkonzentration im Ablauf der Kläranlagen täglich gemessen. Zusätzlich wurden die Nitrat- und Nitritkonzentration im Ablauf gemessen, um festzustellen, ob es unter den vorgegebenen Bedingungen mit fermentiertem Brüdenkondensat als Substrat zu einer Nitrifikation kommen konnte.

Zur Klärung der Frage, ob durch die Zugabe von Stickstoff und Phosphat nicht nur eine Blähschlamm-Bildung vermieden werden konnte, sondern auch bereits bestehende Blähschlammprobleme vermindert werden konnten, wurden dem unadaptierten Belebtschlamm aus der KFA Kläranlage (7 l pro Anlage) jeweils 1 l Belebtschlamm mit hohem SVI-Wert aus Anlage 1 (SVI ca. 1600 ml/g TS) zugesetzt. Der SVI-Wert betrug zu Beginn des Versuches ca. 400 ml/g.

In Abb. 17 ist der Schlammvolumenindex aller vier Anlagen über die Zeit von 20 Tagen aufgetragen.

Der Schlammvolumenindex in Anlage 1 (C:N:P = 100:5:1) stieg ab dem 10. Versuchstag erst leicht, und ab dem 12. Versuchstag rapide von 400 ml/gTS auf 2000 ml/gTS am 16. Versuchstag. Die Belebtschlammproben mußten bei diesen Schlammvolumenindizes so stark verdünnt werden, daß eine Auswertung kaum noch möglich war. Die mikroskopische Kontrolle des Belebtschlammes zeigte ab dem 8. Versuchstag eine ständig zunehmende Zahl verschiedener fadenförmiger Bakterien im Belebtschlamm. Ein Teil dieser Bakterien ragte aus den Bakterienflocken heraus

und verwandelte die Flocken mit der Zeit in knäuelartige Aggregate. Ein anderer Teil der fadenförmigen Bakterien bildete zwischen den Flocken ein netzartiges Geflecht.

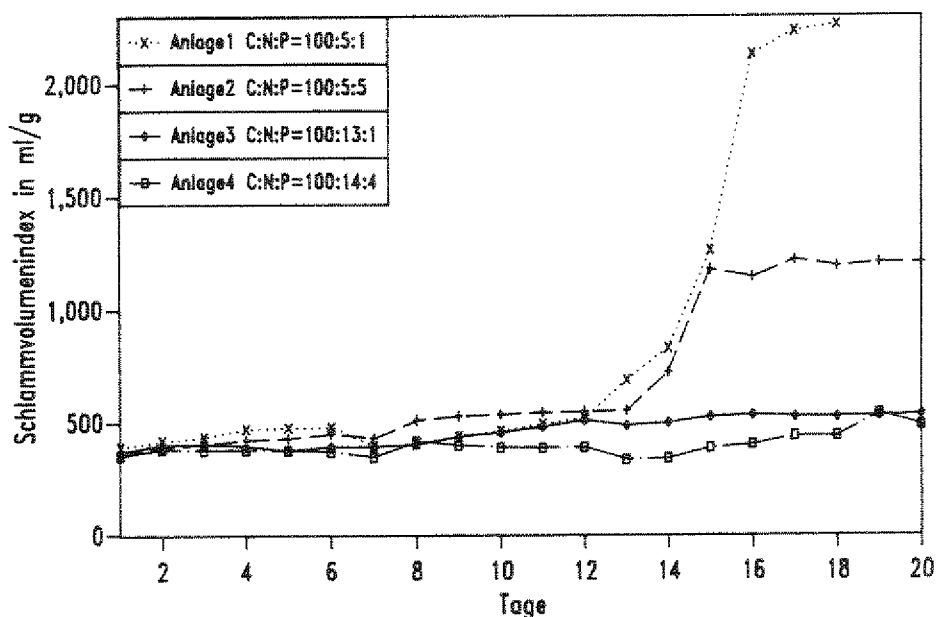


Abb. 17: Schlammvolumenindex in Laborkläranlagen, die bei gleicher CSB-Schlammbelastung durch Zugabe von Stickstoff und Phosphor mit unterschiedlichen C:N:P Verhältnissen im Zulauf 20 Tage betrieben wurden.

Bei Anlage 2, deren Zulauf ein C:N:P-Verhältnis von 100:5:5 aufwies, stieg der Schlammvolumenindex ab dem 10. Versuchstag von 400 ml/gTS auf 1200 ml/gTS. Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben auch bei dieser Anlage eine Zunahme fadenförmiger Bakterien ab dem 12. Versuchstag.

Bei den Anlagen 3 und 4 (C:N:P-Verhältnisse 100:13:1 und 100:14:4) stieg der SVI im Versuchszeitraum von 400 ml/gTS auf ca. 500 ml/gTS. Im Belebtschlamm konnte mikroskopisch bei einem C:N:P-Verhältnis von 100:13:1 (Anlage 3) immer ein größerer Anteil fadenförmiger Bakterien beobachtet werden als bei einem C:N:P-Verhältnis von 100:14:4 (Anlage 4).

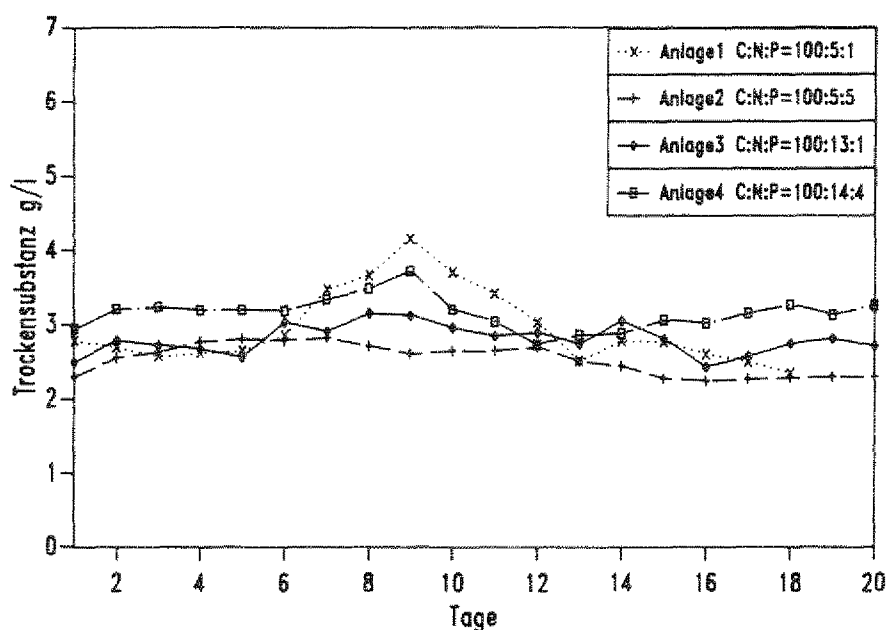


Abb. 18: Verlauf des Trockensubstanzgehalts in den Belebungsbecken von Laborkläranlage, die mit verschiedenen zusammengesetzten Abwässern 20 Tage betrieben wurden.

Der Verlauf des Trockensubstanzgehalts in den einzelnen Belebungsbecken der vier Anlagen (Abb. 18) zeigt ebenfalls deutlich, daß Anlage 1 mit einem C:N:P-Verhältnis von 100:5:1 am stärksten vom übermäßigen Wachstum der fadenförmigen Bakterien betroffen war. Vom 1. bis zum 11. Tag wurde täglich aus allen vier Anlagen ein Teil des belebten Schlammes zur Konstanthaltung der Biomassekonzentration von 3,5 g/l in den Belebungsbecken entnommen. Ab dem 11. Tag war ein ständiger Rückgang der Biomassekonzentration in Anlage 1 zu beobachten (s. Abb. 17), obwohl kein Überschußschlamm aus dem Belebungsbecken entnommen wurde. Die Bakterienbiomasse wurde mit dem Ablauf aus der Laborkläranlage gespült. Ab dem 18. Tag war der TS-Gehalt nicht mehr zu bestimmen, da sich das Filterpapier nach kurzer Zeit zusetzte, und eine Filtration unmöglich war.

Aus Anlage 2 mit einem C:N:P-Verhältnis von 100:5:5 wurde keine Bakterienbiomasse entnommen. Die Biomassekonzentration pendelte sich bei ca. 2,5 g TS/l ein (Abb. 18). Die produ-

zierte Biomasse wurde mit dem Ablauf aus der Laborkläranlage ausgespült.

Die Biomassekonzentration in den Anlagen mit den höheren Stickstoffkonzentrationen im Zulauf (3 und 4) konnte durch eine tägliche Entnahme von Bakterienbiomasse aus den Belebungsbecken konstant gehalten werden. Sie produzierten mit konstanter Rate Überschußbiomasse.

Zur Bestimmung des CSB mußten die Abläufe aus den vier Laborkläranlagen filtriert werden, da in den Anlagen 1 und 2 Biomasse mit dem Ablauf ausgespült wurde. In allen vier Anlagen wurden, bezogen auf die Elimination der gelösten organischen Verbindungen, unabhängig von der Zusammensetzung der Biozönose in den Belebungsbecken, gleiche CSB-Eliminationsraten erzielt (Abb. 19).

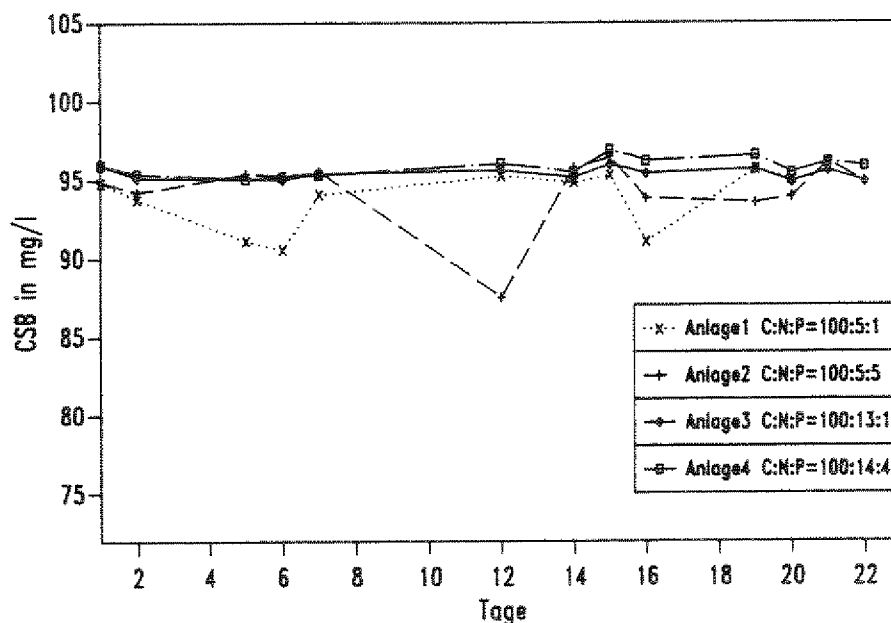


Abb. 19: CSB-Konzentrationen im Ablauf der Laborkläranlagen bei verschiedenen C:N:P Verhältnissen.

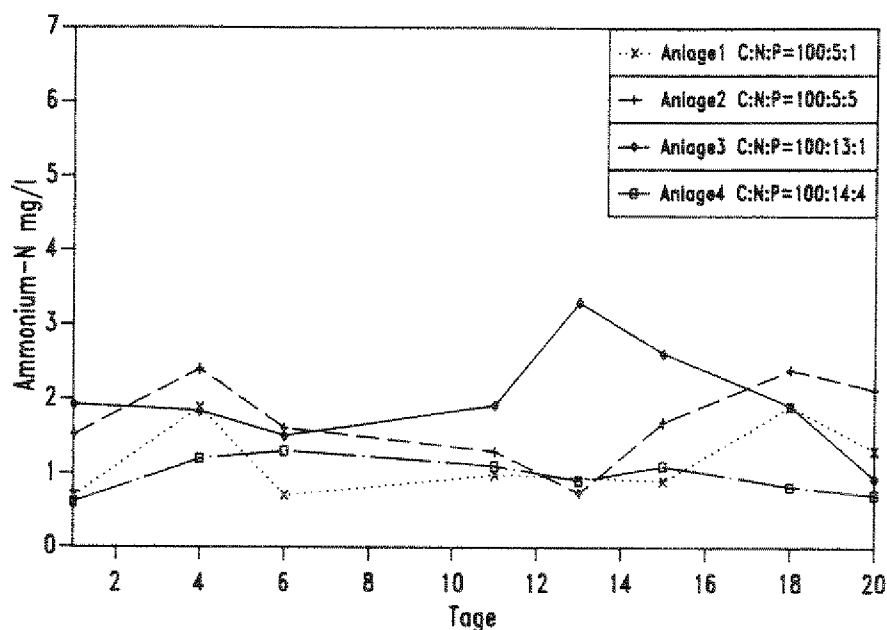


Abb. 20: Ammonium-N Ablaufkonzentration von Laborkläranlagen, die mit unterschiedlichen C:N:P-Zulauffrachten betrieben wurden.

Die täglich durchgeführten Ammoniummessungen zeigten (Abb. 20), daß die Ablaufkonzentration der vier Laboranlagen, trotz unterschiedlicher Stickstoffkonzentrationen im Zulauf, mit durchschnittlich 1,5 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ annähernd gleich waren. Es fällt auf, daß die Anlage mit der höchsten Stickstoffkonzentration im Zulauf (C:N:P-Verhältnis = 100:14:4) nur geringe Ammoniumwerte ($< 1 \text{ mg/l}$) im Ablauf aufwies.

Anlage 3, die Anlage mit hoher Stickstoff- aber niedriger Phosphatkonzentration im Zulauf, hatte die höchste Ammonium-Ablaufkonzentration mit $> 2 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$.

Mit durchschnittlich 0,3 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ im Ablauf wiesen die Laborkläranlagen 1 und 2 deutlich geringere Mengen Nitrit auf als die Anlagen 3 und 4 (Abb. 21).

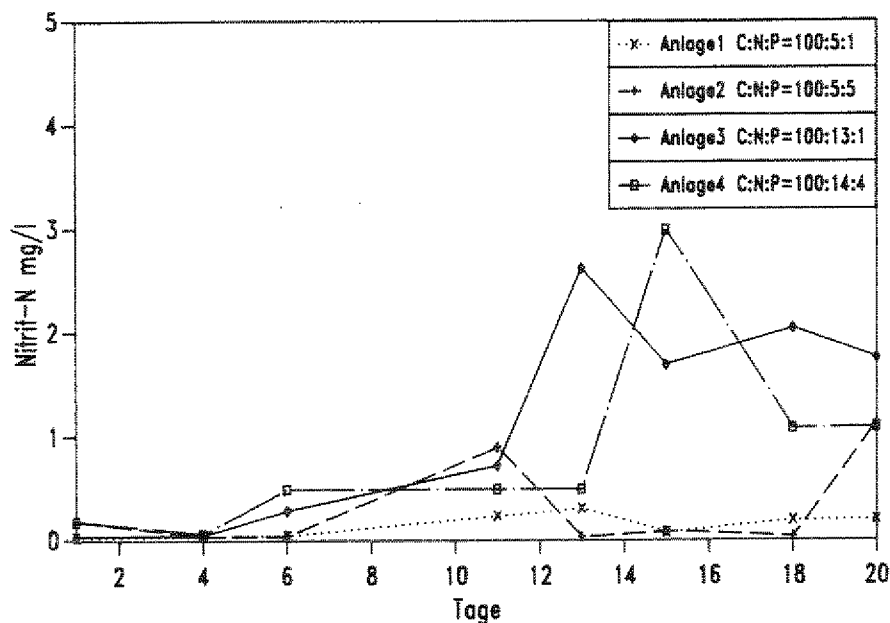


Abb. 21: Nitrit-N Ablaufkonzentration der Laborkläranlagen, die mit unterschiedlichen C:N:P Zulauffrachten betrieben wurden.

Bis zum 10. bzw. 12. Versuchstag lagen die Nitrit-N-Konzentrationen der Anlagen 3 und 4 bei 0,8 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$, stiegen dann auf 3 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ an und sanken am 18. Versuchstag auf 2 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ bei Anlage 3 und auf 1 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ bei Anlage 4. Die in Abb. 22 dargestellten Nitratlaufkonzentrationen der einzelnen Anlagen zeigen, daß es in den Anlagen 3 und 4 zu einer vollständigen Nitrifikation kam.

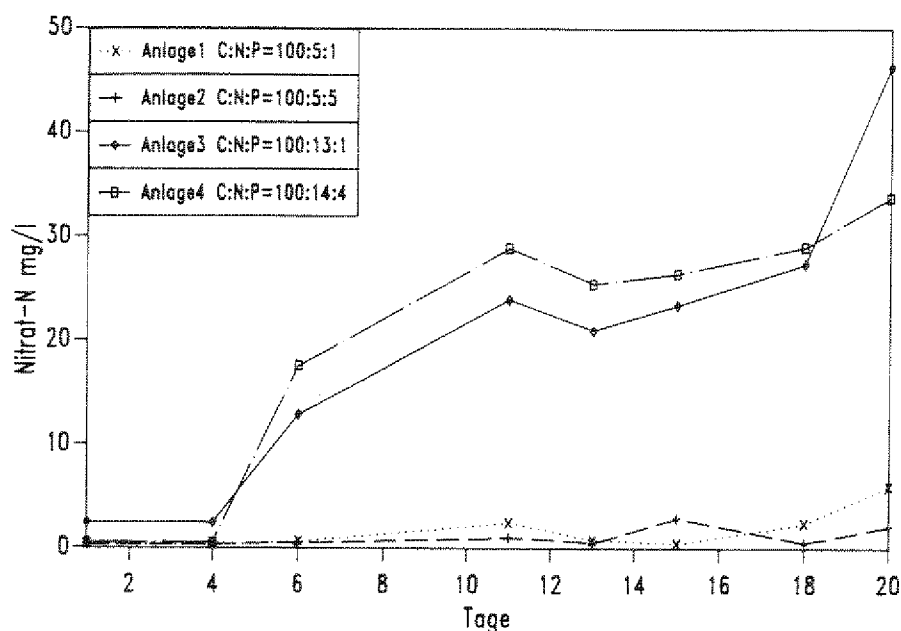


Abb. 22: Nitrat-N Ablaufkonzentration der Laborkläranlagen, die mit unterschiedlichen C:N:P-Zulauffrachten betrieben wurden.

Ab dem 4. Versuchstag wurden in den Anlagen 3 und 4 Nitrat-Konzentrationen von $> 10 \text{ mg NO}_3\text{-N/l}$ gemessen. Das Stickstoffangebot in diesen Anlagen war offenbar höher als der Bedarf der Mikroorganismen. In den Anlagen 1 und 2 konnten entweder wegen Substratmangel keine Nitrifikanten wachsen, oder sie wurden mit der abschwimmenden Biomasse aus den Laborkläranlagen gespült. In Anlage 3 und 4 konnte die Biomasse im Nachklärbecken trotz des hohen Schlammvolumens sedimentieren und in das Belebungsbecken zurückgeführt werden.

Die Versuche zeigten, daß mit einer Zudosierung von Nährstoffen (Phosphat und Stickstoff) in fermentiertes Brüdenkondensat die Entwicklung fadenförmiger Bakterien eingeschränkt werden konnte. Jedoch charakterisierte ein SVI von 1000 ml/g TS bzw. 400 ml/g TS die Bakterienbiomasse der Laborkläranlagen als Blähschlamm.

Ziel der weiteren Untersuchungen war, durch andere Methoden eine massenhafte Entwicklung fadenförmiger Bakterien bei der Abwasserreinigung in Belebtschlammanlagen zu unterbinden,

ohne den Ablauf mit zusätzlichen Nährstofffrachten zu belasten.

3.2.3 VERSUCHE MIT "INTERMITTENT FEEDING" IN LABOR-KLÄRANLAGEN

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuche hatten nicht den erhofften Erfolg gebracht, jedoch wichtige Hinweise auf die mögliche Ursache des dominierenden Wachstums fadenförmiger Bakterien gegeben. Dabei fiel auf, daß bei höher belasteten Anlagen ($0,4 \text{ kg BSB/kg} \cdot \text{d}$; Abb. 16) weniger fadenförmige Bakterien auftraten als bei schwach belasteten ($0,27 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$). Zudem wurde beobachtet, daß bei Zugabe von Harnstoff und K_2HPO_4 als zusätzliche Stickstoff- und Phosphatquellen bessere SV-Indizes erreicht wurden (Abb. 17). Bei Literaturrecherchen war ich auf die Arbeiten von van den Eynde (1982) und Verachtert (1980) gestoßen. Die Untersuchungen von van den Eynde, die sich unter anderem auf Arbeiten von Chudoba (1973) beziehen, schreiben den Wachstumsvorteil filamentöser Bakterien bei der Abwasserreinigung in voll-durchmischten Becken, gegenüber flockenbildenden Bakterien einer unterschiedlichen Substratverwertungskinetik zu (siehe dazu Kap. 1.1.1.4). Die Kinetiken der fadenförmiger Bakterien waren durch kleinere K_s - und $\mu_{\max}$ -Werte gekennzeichnet, die den Bakterien dann einen Wachstumsvorteil bieten, wenn bestimmte Substratkomponenten nur in geringen Konzentrationen im Belebungsbecken vorliegen. Die flockenbildenden Bakterien hatten bei hohem Substratangebot einen Wachstumsvorteil, da sie schneller wuchsen (hohe $\mu_{\max}$ -Werte), und durch die Fähigkeit der Substrat-Speicherung ein zeitweiliges Substratüberangebot besser verwerten konnten. Houtmeyers et al. (1980) konnten zeigen, daß bei wechselnd hohem und niedrigem Substratangebot durch diskontinuierliche Abwasserzugabe das Wachstum fadenförmiger Bakterien unterbunden und Blähschlamm verhindert werden konnte.

In den folgenden Versuchen sollte nachgewiesen werden, ob eine diskontinuierliche Zugabe des fermentierten Brüdenkon-

densats in das Belebungsbecken einer Laborkläranlage die Entwicklung fadenförmiger Bakterien verhindern kann.

Es wurden vier Laborkläranlagen (2.4.2) für diese Untersuchungen betrieben. Den Anlagen 1, 2 und 3 wurden diskontinuierlich Substrat zugeführt, Anlage 4 wurde zum Vergleich kontinuierlich mit fermentiertem Brüdenkondensat beschickt. Alle vier Anlagen wurden mit einer Schlammbelastung von $0,4 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ betrieben. Der einzige Unterschied zwischen dem Betrieb der Anlagen 1-3 war die Dauer der Substratzugabe. Das C:N:P-Verhältnis des verwendeten fermentierten Brüdenkondensats betrug 100:4:0,8. (Der Wert war geringer als bei dem bisher verwendeten Substrat, da dem Anaerobfermenter weniger Nährsalze zugeführt wurden).

Durch Entnahme von Überschussschlamm wurde der TS-Gehalt in den vier Anlagen auf ca. 3 g/l eingestellt und der Ausgangs-SVI betrug etwa 150 ml/l (siehe Abb. 23).

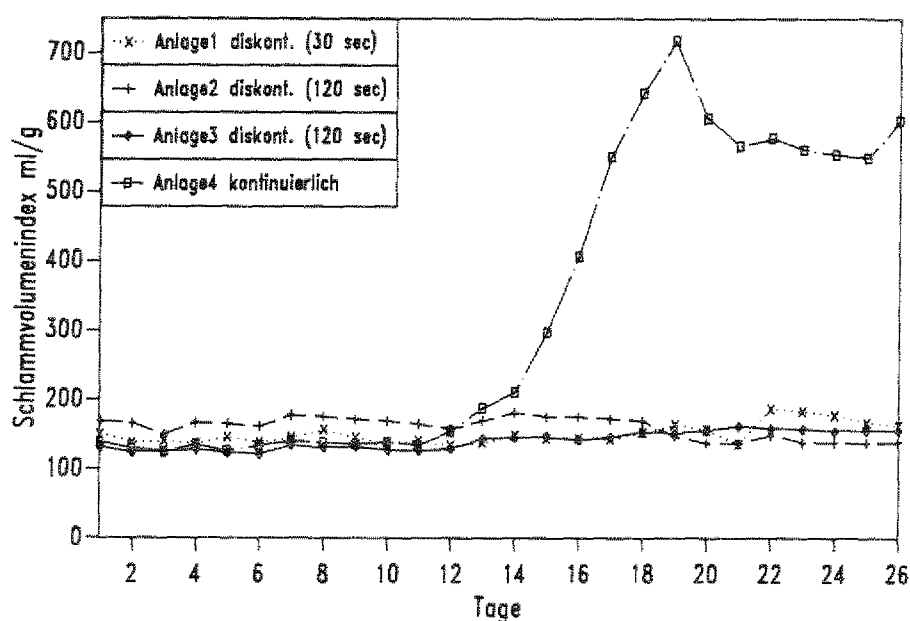


Abb. 23: Schlammvolumenindex bei kontinuierlicher und diskontinuierlicher Substratzugabe in Laborkläranlagen über 26 Tage.

Die jeweilige Dauer der Abwasserdosierung bei den diskontinuierlich beschickten Anlagen ist der Legende zu entnehmen.

Wie aus Abb. 23 ersichtlich, stieg nach etwa 12 Tagen der SVI der kontinuierlich mit Abwasser versorgten Anlage 4 an und erreichte am 18. Versuchstag 600 ml/gTS. Am 19. Versuchstag wurde ein SVI von 700 ml/gTS gemessen. Danach stabilisierte sich der SVI bei durchschnittlich 600 ml/gTS. Diese Werte hatten sich schon in den vorhergehenden Versuchen bei etwa gleichen Bedingungen ergeben (s. Abb. 16).

Im Gegensatz dazu, zeigten die Belebtschlämme der diskontinuierlich betriebenen Anlagen über die gesamte Versuchszeit ein gutes Absetzverhalten. Der SVI blieb konstant bei ca. 150 ml/gTS.

Die mikroskopische Untersuchung des Belebtschlammes aus der diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Anlage 1 (Substratzugabe in 30 sec) zeigt, daß sowohl kompakte Flocken, als auch fadenförmige Bakterien vorhanden waren. Die fadenförmigen Bakterien waren meist frei und außerhalb der Flocken zu beobachten. Neben freien und sessilen Protozoen waren Rotatorien als Vertreter der Metazoen vorhanden. Diese Organismen filtrieren solitäre Bakterien aus der Biozönose des Belebtschlammes heraus und tragen zur Selektion von Bakterienaggregaten (Belebtschlammflocken) bei (Curds 1975).

Der Belebtschlamm aus der diskontinuierlich betriebenen Anlage 2 (Substratzugabe in 120 sec) zeigte ebenfalls dichte kompakte Flocken und vereinzelt fadenförmige Bakterien. Wieder waren sessile Ciliaten sowie Rotatorien zu beobachten. Die fadenförmigen Bakterien waren meist nur in unmittelbarer Nähe der Flocken angesiedelt und nicht, wie bei Anlage 1, frei zwischen den Flocken.

Dies war bei mikroskopischer Betrachtung des Belebtschlammes von Anlage 3 (Betrieb wie Anlage 2) noch deutlicher zu sehen. Aus großen, kompakten Flocken ragten kurze fadenförmige Bakterien heraus. Ein dichter Besatz der Belebtschlammflocken mit peritrichen Ciliaten war auch bei dieser Anlage zu beobachten.

Ein völlig anderes Bild bot die Biozönose aus der kontinuierlich beschickten Anlage 4. Die fadenförmigen Bakterien bildeten, indem sie die einzelnen Flocken miteinander verbanden, ein "Netzwerk", in das die Belebtschlammflocken eingelagert

zu sein schienen. Dieses "Geflecht" wurde im Laufe der Versuchszeit immer dichter bis es zu einem vollkommen verstrickten "Netzwerk" wurde, in das die Flocken fest eingebunden waren. Sessile Ciliaten wurden nur vereinzelt beobachtet.

Diese Ergebnisse bestätigten die Theorie von van den Eynde (1982), daß mit der diskontinuierlichen Abwasserzugabe, die flockenbildenden Bakterien im Vorteil waren und Blähschlamm verhindert wurde.

Durch die diskontinuierliche Abwasser-(Substrat) zugabe bedingt, änderte sich trotz kontinuierlicher Belüftung die Gelöstsauerstoffkonzentration im Belebungsbecken im Laufe eines Dosierzyklus (Abb. 24). Direkt nach Substratzugabe fiel die O_2 -Konzentration im Belebungsbecken von 4,5 auf $< 0,2 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Wie spätere Versuche von Tappe (1987) zeigten, wiesen die Bakterien aus Laborkläranlagen mit schubweiser Abwasserzugabe höhere Respirationsraten auf als Bakterien aus kontinuierlich beschickten Anlagen.

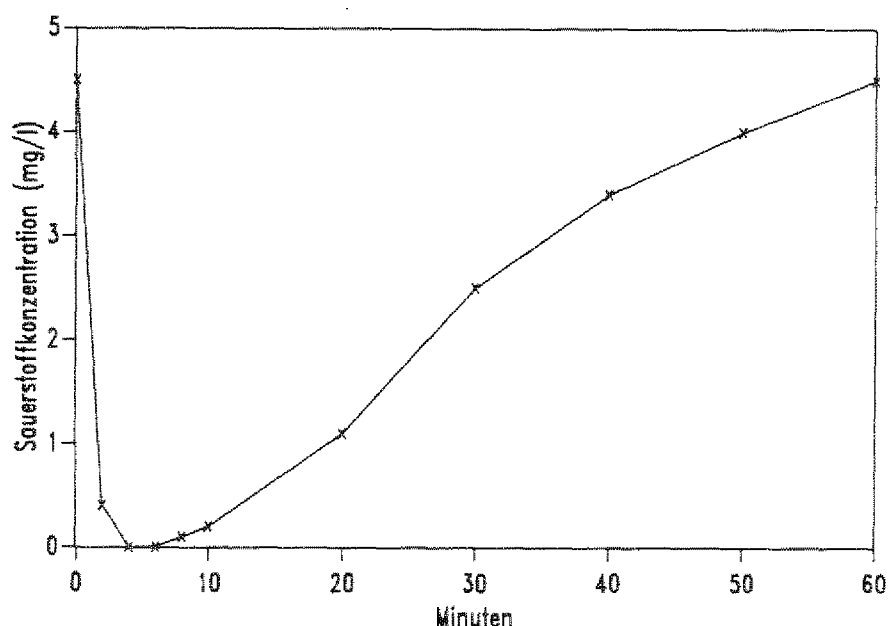


Abb. 24: Sauerstoffgehalt im Belebungsbecken einer diskontinuierlich mit Abwasser (fermentiertes Brüdenkondensat) beschickten Laborkläranlage.

Abwasserzugabe in einer Minute. $B_{TS} = 0,4$.

Wie schon bei den vorherigen Versuchen (3.2.2) festgestellt worden war, wurde die Abbauleistung, bezogen auf gelöste or-

ganische Kohlenstoffverbindungen, der Laborkläranlagen durch die Dominanz fadenförmiger Bakterien im Belebungsbecken nicht beeinflußt. Die CSB-Eliminationsrate der diskontinuierlich betriebenen Anlagen lag bei 91-93 %, die der kontinuierlich betriebenen Laborkläranlage bei 87 %.

Die Messung der anorganischen Stickstoffverbindungen im Ablauf der Laborkläranlagen ergab bei den vier Anlagen ähnlich niedrige Werte. Die Ammoniumkonzentration betrug $1 \pm 0,3 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$, die Nitritkonzentration $0-0,15 \text{ mg NO}_2\text{-N/l}$ und die Nitratkonzentration lag zwischen $1-3 \text{ mg NO}_3\text{-N/l}$.

Die Versuchsergebnisse zeigten deutlich, daß die diskontinuierliche Abwasserzugabe ohne zusätzliche Nährstoffzugabe bei einem Zulauf-C:N:P-Verhältnis von 100:4:0,8 und fermentiertem Brüdenkondensat als Abwasser die übermäßige Bildung von fadenförmigen Bakterien verhindern konnte.

Das dominante fadenförmige Bakterium aus Anlage 4 ließ sich mit dem Bestimmungsschlüssel von Eickelboom und Buijsen (1983) nicht zuordnen. Dies veranlaßte mich, daß Bakterium mit mikrobiologischen Methoden zu isolieren und näher zu charakterisieren.

3.3. ISOLIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG EINES FADENFÖRMIG WACHSENDEN BAKTERIUMS AUS BELEBTSCHLAMM

Das schlechte Absetzverhalten der Biomasse bei Belebungsanlagen wird fast immer durch die massenhafte Entwicklung fadenförmiger Bakterien in der Biozönose des Belebtschlammes verursacht.

Eickelboom (1975), Wagner (1982), Van den Eynde (1982), Strom (1984) u.a. beobachteten bei Blähschlamm immer das übermäßige Wachstum fädiger Bakterien. Pipes (1978) zählt Actinomyceten, Cyanophyten und Pilze zusätzlich zu den fadenförmigen Bakterien als Verursacher von Blähschlamm auf. Außerdem verweist er auf "non-filamentous bulking", welches von Magara et al. (1976), Buogin und Lawrence (1971), Chapman et al. (1976) u.a. beschrieben wurde. Bei meinen Versuchen korrelierte jedoch immer ein schlechtes Absetzverhalten des Belebtschlammes mit verstärktem Wachstum fadenförmiger Bakterien.

Für die Isolierung eines fadenförmigen Bakteriums wurde Belebtschlamm aus der kontinuierlich mit Abwasser beschickten Laborkläranlage entnommen.

Bei den Isolierungsversuchen erwiesen sich Verfahren wie Ausstreichen "in fallender Reihe" und Verdünnungsreihen als erfolglos. Aus diesem Grund wurden mit Hilfe einer selbstgezogenen Glasspitze einige fadenförmige Bakterien aus dem Belebtschlamm "herausgezogen", die Glasspitze mit steriler Ringerlösung abgespült und in S-Form mehrmals durch einen Nähragar mit geringer Substratkonzentration (2.7.2) gezogen. Mit diesem Verfahren wurde erreicht, daß durch die Ringerspülung hauptsächlich die fadenförmigen Bakterien am Glasstab haften blieben. Die von dieser Platte mehrmals ausgestrichenen Einzelkolonien zeigten immer wieder Verunreinigungen mit Spirillen.

Die Inkubation in n-Amyl-Alkohol brachte den erhofften Erfolg. Dabei diente eine Arbeit von Liu (1977) als Vorlage, der den fadenförmigen Bakterien eine höhere Verträglichkeit gegenüber toxischen Substanzen zuspricht als den frei suspendierten Bakterien. Er erreichte eine Isolierung fadenförmiger Bakterien durch Zumischen verschiedener Konzentrationen von n-Amyl-Alkohol in das Nährmedium der Bakterien. Diese Methode war bei unseren Bakterien nicht erfolgreich. Weder die fadenförmigen noch die Spirillen überlebten diese Inkubation. Daraufhin wurden die Bakterien für 2 Std. in 100 ml steriler Ringerlösung, dem 1 ml n-Amyl-Alkohol zugesetzt worden war, inkubiert. 3 ml dieser Suspension wurden auf Agarplatten (s. 2.7.2) ausgestrichen und bei 25 °C inkubiert. Nach 24 Stunden waren dichte Reinkulturen eines fadenbildenden Bakteriums auf den Agarplatten zu sehen, deren Habitus dem der fadenförmigen Bakterien in der Laborkläranlage glich. Nach etwa 3 Tagen Inkubation zerfielen, sowohl in Flüssigmedium als auch auf Agar-Platten, die zuerst langen Fäden in immer kleinere Stücke, bis zu zweizelligen Aggregaten. Nach weiteren 3 Tagen bildeten sie Sporen aus.

Nach 6 Tagen Bebrütung wurden Veränderungen des Habitus, der Fadenlänge und der Größe des Bakteriums je nach Alter und Ernährungszustand mikroskopisch festgestellt. Das isolierte Bakterium (ZW-1 genannt) wurde außer durch photographische

Dokumentation im Weiteren noch durch seine physiologische Eigenschaften charakterisiert. Zur Charakterisierung des Isolates wurde der Kohlenhydratverwertungstest nach Webb (2.7.4) und eine Gram-Färbung durchgeführt.

Die Färbung nach Gram war positiv. Von 57 angebotenen einzelnen Kohlenhydraten (s. 2.7.4) wurden 11 signifikant abgebaut. Bei den anderen 46 Medien konnten die Kohlenhydrate noch nachgewiesen werden. Als Blindprobe diente jeweils Agar, der nicht mit Bakterien beimpft wurde.

Bei den abgebauten Kohlenhydraten bzw. Glycosiden handelt es sich um Adenosin, D(-)-Fructose, D(+)-Glucose, D(-)-Ribose, Aesculin, Arbutin, D(+)-Mannose, Salicin, Inosin, D-Erythrose und 5-Desoxy-D-Xylofuranose.

Auf Grund der mikroskopischen und physiologischen Ergebnisse konnte das isolierte Bakterium als *Bacillus spec.* identifiziert werden.

Ein auffälliges Ergebnis war bei den Abbauversuchen einzelner Aminosäuren zu sehen. Es wurde keine einzelne Aminosäure abgebaut. Jedoch wurde das Proteose-Pepton (0,2 %), das dem Kohlenhydratnährboden zugemischt wurde, von ZW-1 verwertet. Dies zeigt, daß zum Wachstum der Bakterien mehrere Aminosäuren notwendig waren. Geht man davon aus, daß das fermentierte Brüdenkondensat keine Aminosäuren enthielt (oder nur Spuren aus der anaeroben Biomasse), dann war es für ZW-1 nicht möglich, in diesem Medium mit Ammonium als N-Quelle in Reinkultur zu wachsen. Es bedurfte einer Zahl anderer Bakterien, die Aminosäuren synthetisieren und freisetzen. Aus diesem Grund waren Untersuchungen über Auswirkungen verschiedener Fütterungsmethoden und die Ermittlung der Substrataufnahmerate bei ZW-1 mit fermentiertem Brüdenkondensat wenig zweckmäßig. Van den Eynde et al. (1982) hatten solche Untersuchungen bei *Sphaerotilus natans* im Vergleich zu *Arthrobacter sp.* (bei Glucose und Acetat als Medium) gemacht und für diesen speziellen Fall die in der Einleitung (1.1.1.4) erläuterten Unterschiede zwischen fadenförmigen und flockenbildenden Bakterien ermittelt.

3.4. VERSUCHE MIT HALBTECHNISCHEN BELEBTSCHLAMM-ANLAGEN

3.4.1 EINSATZ DER DISKONTINUIERLICHEN ABWASSERDOSIERUNG BEI KOMMUNALEM ABWASSER MIT HOHEN INDUSTRIE-ANTEIL MIT DEM ZIEL DER BLÄSCHLAMMBEKÄMPFUNG

Wie sich bei Versuchen mit Laborkläranlagen bei der aeroben Nachreinigung von anaerob fermentiertem Brüdenkondensat gezeigt hatte, wurde bei der diskontinuierliche Abwasserdosierung (DAD) eine Veränderung der Biomassezusammensetzung des Belebtschlammes zu Gunsten gut sedimentierbarer Mikroorganismen beobachtet. Um die Effizienz und Wirksamkeit der DAD unter realitätsnahen Bedingungen zu erproben, wurden auf der Zentralkläranlage des Abwasserverbandes Rur in Düren (ZKD) zwei Kläranlagen im halbtechnischen Maßstab installiert. Das Abwasser der ZKD setzte sich aus häuslichen und industriellen Abwässern im Verhältnis 1:1 zusammen, und tendierte bei der biologischen Reinigung mit dem Belebtschlammverfahren zur Blähschlamm Bildung ($SVI > 200 \text{ ml/g TS}$).

3.4.2 BESCHREIBUNG DER ZENTRAKLÄRANLAGE DÜREN (ZKD)

Die ZKD entsorgt das Abwasser der Bevölkerung Dürens und der umliegenden Orte (ca. 150.000 Einwohner). Zudem wird ein erheblicher Anteil Abwasser aus der ortsansässigen Industrie über das Kanalnetz der KA zugeleitet. Zusammen ergibt sich eine Abwassermenge, die 310.000 Einwohnergleichwerten (EGW) entspricht.

Vom Personal der Kläranlage wird regelmäßig die Zusammensetzung des zufließenden Abwassers untersucht. Die ermittelten Werte und Betriebsparameter der ZKD zum Zeitpunkt der vorliegenden Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tab. 4: Abwasserzusammensetzung des Zulaufs der ZKD.

CSB im Zulauf (ca. 60.000 m ³ /d)	400 mg/l
CSB:BSB ₅ -Verhältnis	2:1
NH ₄ -N Gehalt im Zulauf	25 mg/l
Organ. N-Gehalt im Zulauf	20 mg /l
DOC im Zulauf	70 mg/l
TOC im Zulauf	280 mg /l
DOC:N Verhältnis im Zulauf	2:1

Errechnet man das C:N-Verhältnis aus dem partikulären und gelösten organischen Kohlenstoff, zum Gesamtstickstoff (TKN) ergibt sich ein Verhältnis von 1:0,14.

Damit war rein rechnerisch unter der Voraussetzung, daß C und N "normal" gut verwertbar waren, eine ausreichende Stickstoffversorgung der Biomasse gewährleistet.

Die Belebungsbecken der ZKD haben ein Gesamtvolumen von ca. 12.500 m³. Durch eine ständige Kontrolle und Entnahme von Überschußschlamm wurde der Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken auf 3,5 g TS/l einreguliert. Aus dem Trockensubstanzgehalt und dem BSB₅ im Zulauf errechnete sich eine durchschnittliche Schlammbelastung von ca. 0,27 kg BSB₅/kg TS·d.

Trotz der geringen Schlammbelastung und der für kommunales Abwasser hohen Wassertemperaturen (durchschnittlich 20 °C) wurde in den Anlagen nicht oder nur unkontrolliert nitrifiziert. Dies steht in engem Zusammenhang mit der Konzentration an Gelöstsauerstoff im Belebungsbecken, die auf 0,6 mg/l eingeregelt war. Der Meßpunkt war im Bereich der höchsten Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken angeordnet, d.h. in manchen Bereichen des Beckens war sie deutlich geringer. Falls im Belebungsbecken nitrifiziert wurde, bildete sich auf der Nachklärung eine Schwimmschlammdecke, die aus Belebtschlamm und N₂-Gasbläschen bestand. Diese Gasbläschen entstammten der Denitrifikation, die in der Nachklärung spontan einsetzte, sobald Nitrat oder Nitrit im Belebtschlamm-Wassergemisch vorlagen. Um diesen Zustand (Autoflotation) zu vermeiden, der zu unerwünschten Biomasseverlusten aus dem Nach-

klärbecken führte, wurde der Sauerstoffgehalt in den Belebungsbecken auf 0,6 mg/l eingeregelt und so die Nitrifikation und damit verbundene Entstehung von Nitrit und Nitrat von vornherein verhindert.

Die Bauweise der Biosedimenten (Kombinationsbecken mit umliegender Belebung) gibt bestimmte hydraulische Verhältnisse vor, die nicht zu beeinflussen sind. Problematisch ist vor allem das Rücklaufschlammverhältnis, das nur über die Kreiseldrehzahl, also die Belüftungseinheit geregelt werden kann. Durch diesen Zustand bedingt, war ein gelegentliches Abschwimmen von Schlamm aus der Nachklärung zu beobachten, da das Rücklaufschlammverhältnis nicht der Absetzfähigkeit des Belebtschlammes und dem Schlamm Spiegel im Nachklärbecken angepaßt werden konnte. Um dennoch den Vorfluter zu schützen, wurden 1984 Schönungsteiche in das Reinigungskonzept der Kläranlage integriert, die bei 2 Tagen Aufenthaltszeit eine weitgehende Feststoffabtrennung bewirken sollten.

Trotz der eigenartigen Bauweise der Biosedimenten arbeiten die Anlagen, bezüglich des CSB-Abbaus, recht gut.

Heute scheint das Anlagenkonzept problematisch, da im 10-Punkte-Katalog von Umweltminister Töpfer die Stickstoff- und Phosphatablaufwerte für Kläranlagen festgelegt wurden (Töpfer 1988). Danach muß eine Ammonium-Ablaufkonzentration $< 10 \text{ mg/l}$ (für Kläranlagen ab 5.000 EGW) und eine Phosphorkonzentration $< 1 \text{ mg/l}$ (für Kläranlagen ab 100.000 EGW) eingehalten werden. Eine Denitrifikation wäre nach Entwicklung der technischen Regeln für alle Klärwerke ab 5.000 EGW also auch für die ZKD vorzusehen. Um diese Ablaufwerte einhalten zu können, muß die Kläranlage Düren umfangreich erweitert werden.

3.4.3 VERSUCHSBESCHREIBUNG

Für die Versuche im halbtechnischen Maßstab auf der Zentralkläranlage Düren dienten 1 m^3 großen Rechteckbecken als Belebungsbecken und vertikal durchströmte Absetztrichter mit 750 l Volumen und einer nutzbaren Oberfläche von $0,75 \text{ m}^2$ als Nachklärbecken (Abb. 8, s. 2.5).

Die Belebungsbecken und die Absetzbecken wurden vom Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover zur

Verfügung gestellt. Die Aggregate wurden z.T. von der Firma Noggerath bereitgestellt. Unmittelbar neben der Zulaufrinne zu den Belebungsbecken stellte der Abwasserverband Rur eine Stellfläche zur Verfügung und half durch Bereitstellung der Stromversorgung, sowie der technischen Einrichtung auf der Kläranlage bei der Durchführung der Versuche.

3.4.4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Als Ausgangsbiomasse für den Betrieb der halbtechnischen Anlagen wurde Belebtschlamm aus einem der Biosedimaten verwendet. Der Feststoffgehalt wurde auf 3 g/l einreguliert und eine mittlere Schlammbelastung von 0,2 kg BSB₅/kg TS·d eingestellt.

Das Abwasser wurde aus dem Ablauf der Vorklärung der KA entnommen. Bevor die Anlagen zufriedenstellend liefen, mußten eine Reihe von Pannen behoben und für die Versuchsdurchführung notwendige Veränderungen vorgenommen werden. In dieser "Probezeit" wurden die Anlagen schon betrieben, jedoch nur der Feststoffgehalt und der Schlammvolumenindex beider Anlagen bestimmt.

Nachdem die technischen Probleme weitgehend behoben waren, wurde 50 Tage ein umfangreiches Meßprogramm durchgeführt. Täglich wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Analysen durchgeführt.

Tab. 5: Beprobungsprogramm im Zu- und Ablauf einer diskontinuierlich (disk.) und einer kontinuierlich (kont.) mit Abwasser beschickten halbtechnischen Kläranlage.

	Zulauf	Ablauf disk.	Ablauf kont.	BB disk.	BB kont.
CSB	*	*	*	*	
DOC	*	*	*	*	
NH ₄ ⁺	*	*	*	*	
NO ₂ ⁻	*	*	*	*	
NO ₃ ⁻	*	*	*	*	
TS	*			*	*
SVI	*			*	*

Zudem wurden 2x wöchentlich die Pumpraten kontrolliert und die Sauerstoffelektroden gewartet.

3.4.5 ERGEBNISSE

Die Versuche auf der ZKD zeigten in der ersten Versuchsphase, als nur der Feststoffgehalt und der SVI gemessen werden konnte, daß sich in den beiden unterschiedlich betriebenen halbtechnischen Anlagen eine jeweils charakteristische Biozönose ausbildete. In Abb. 25 ist deutlich erkennbar, daß bei beiden Anlagen der SVI in den ersten fünf Versuchstagen absank. In der diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Anlage stellte sich ein SVI von durchschnittlich 100 ml/g TS und in der kontinuierlich beschickten Anlage ein Wert von ca. 180 ml/g TS ein.

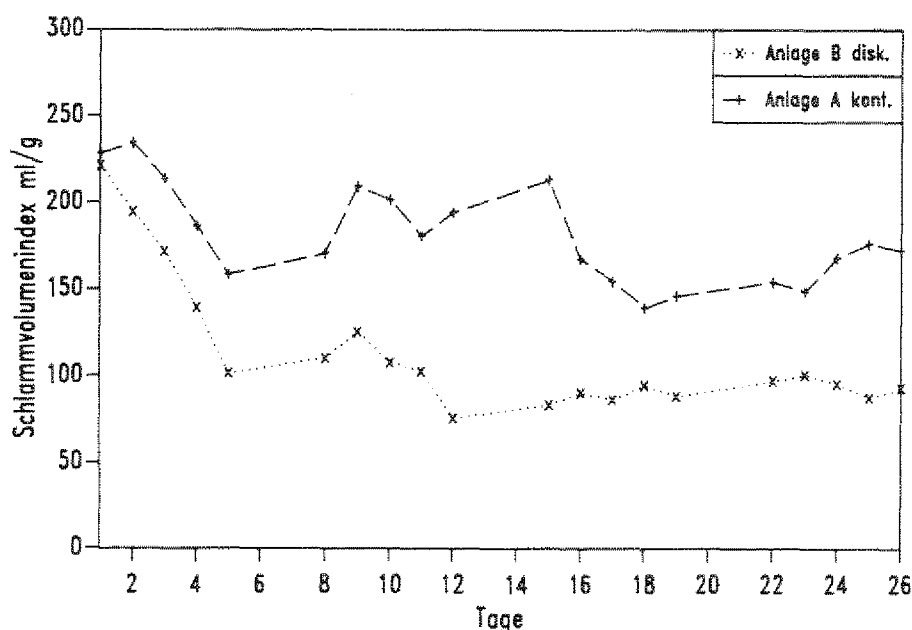


Abb. 25: Schlammvolumenindex in ml/g TS bei halbtechnischen Versuchsanlagen.

Versuchsphase I. Eine Anlage wurde kontinuierlich, die andere diskontinuierlich mit Abwasser beschickt.

Abwasser: kommunales Abwasser der Kläranlage Düren;

$B_{TS} = 0,2 \text{ kg BSB}_5/\text{kgTS} \cdot \text{d}$.

Während der 50tägigen zweiten Versuchsphase (Abb. 26), bei der neben dem Feststoffgehalt und dem Schlammvolumenindex

auch die anderen in Tab. 5 aufgeführten Parameter gemessen wurden, war der SVI in der kontinuierlich betriebenen Anlage (B) starken Schwankungen unterlegen. Im diskontinuierlich betriebenen System (A) war über die Zeit von 20 Tagen ein gleichmäßiger SVI von 80-100 ml/g TS zu messen. Im kontinuierlichen System (B) hingegen lag der SVI bei 150-240 ml/gTS. Neben dem deutlich günstigeren SVI bei System A gegenüber System B war auch die Stabilität des SVI beider Systeme unterschiedlich.

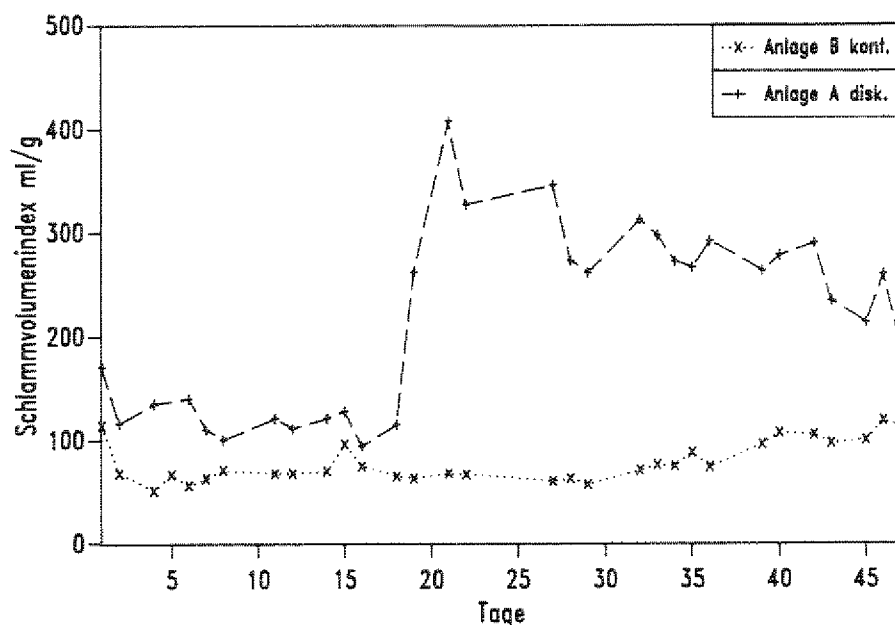


Abb. 26: Schlammvolumenindex in ml/g TS bei kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.

Abwasser: kommunales Abwasser der Kläranlage Düren;
 $B_{TS} = 0,2 \text{ kg BSB}_5/\text{kgTS-d}$.

Ab dem 18. Versuchstag wurde sowohl in Anlage B als auch in der Großanlage ein drastischer Anstieg des SVI beobachtet. Der SVI in Anlage A dagegen blieb konstant. Für die Zeit von 15 Tagen wies System B SVI Werte von 300 ml/g TS auf, wohingegen der SVI im System A stabil bei ca. 100 ml/g TS blieb. Wie Abb. 27 zeigt, war die CSB-Abbaurrate in beiden Systemen vergleichbar. Bei Anlage B wurden im Ablauf ab dem 20. Tag allerdings erhöhte Werte gemessen.

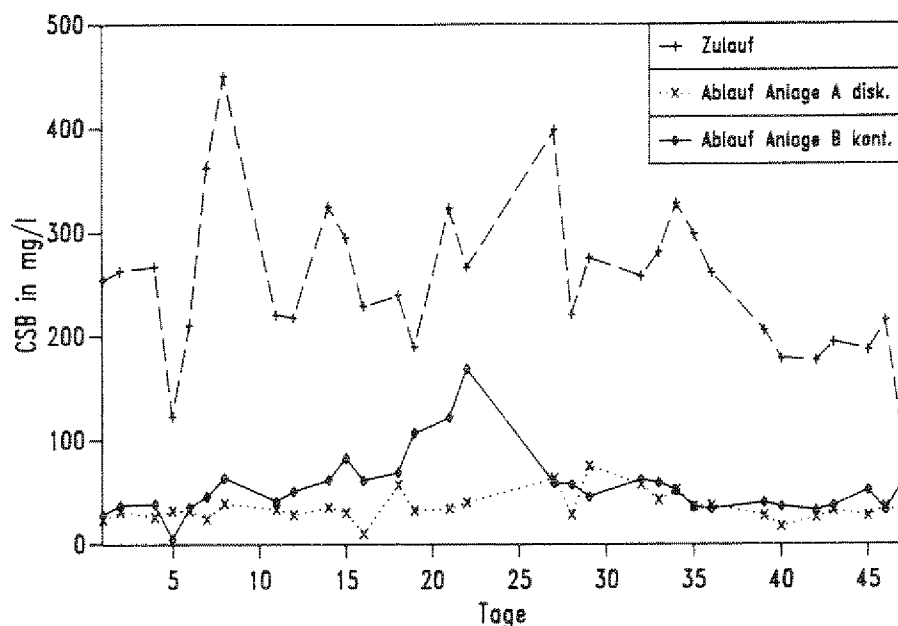


Abb. 27: CSB Zu- und Ablaufwerte in mg/l bei kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.

Abwasser: kommunales Abwasser der Kläranlage Düren;
 $B_{T\infty} = 0,2 \text{ kg BSB/kg TS} \cdot \text{d.}$

Dies korreliert mit dem Anstieg des SVI (Abb. 26), der auch ab dem 18. Versuchstag anstieg. Ab dem 27. Versuchstag erreichte Anlage B wieder geringe Ablaufwerte von ca. 50 mg/l, ähnlich denen, die in System A über die gesamte Versuchszeit erreicht wurden. Beim Vergleich der CSB (Abb. 27) und DOC (Abb. 28) Zu- und Ablaufwerte zeigt sich, daß bezüglich des DOC Abbaus, Anlage A ebenfalls stabilere Werte aufweist als Anlage B.

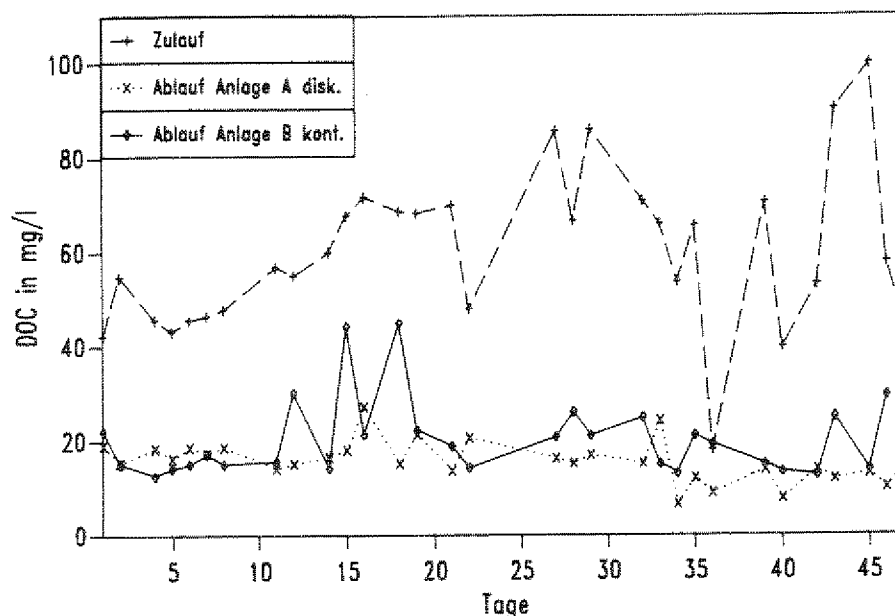


Abb. 28: Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) Zu- und Ablaufwerte in mg/l bei kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.

Abwasser: kommunales Abwasser der Kläranlage Düren;
 $B_{TS} = 0,2 \text{ kg BSB}_5/\text{kg TS-d.}$

Beim DOC-Zulaufwert vom 36. Versuchstag lag wohl ein Meßfehler vor, da dieser Wert niedriger als die Ablaufkonzentration war. Bei den gesamten Werten muß allerdings beachtet werden, daß es sich hierbei um Stichproben handelte. Sammelmischproben erschienen nur wenig zweckmäßig zu sein, da bei dieser Art der Probennahme sowohl eine Vermischung momentaner Ereignisse, als auch ein ungewollter biologischer Einfluß nicht auszuschalten war.

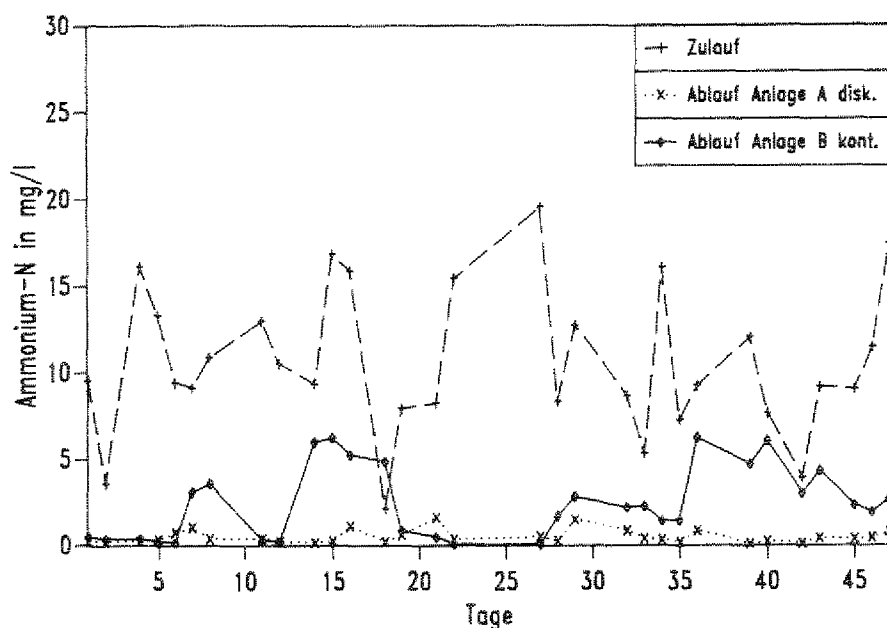


Abb. 29: Ammonium Zu- und Ablaufwerte in mg/l bei kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.

Abwasser: kommunales Abwasser der Kläranlage Düren;
 $B_{TS} = 0,2 \text{ kg BSB}_5/\text{kg TS-d.}$

Die in Abb. 29 dargestellten Ammoniumkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Versuchsanlagen zeigen, daß die Zulaufkonzentrationen zwischen 4 und 20 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ schwankten. Diese Schwankungen hingen mit dem großen Anteil an Industrieabwasser im Zulauf der Kläranlage zusammen. Einige Betriebe (Papierverarbeitung) produzieren organisch hoch belastete Abwasser, die kaum Nährstoffe (Stickstoff und Phosphat) enthalten. Bei diesen Betrieben fällt das Abwasser nicht kontinuierlich, sondern intervallmäßig an, so daß es, wie am 18. Versuchstag, zu hohen CSB- und niedrigen Ammoniumkonzentrationen kam. In solchen Situationen kann es für die Dauer eines Tages zu einer Nährstoff-Unterversorgung kommen und Blähschlamm entstehen.

Die Ammonium-Ablaufkonzentrationen der beiden Versuchsanlagen waren unterschiedlich. Die diskontinuierlich mit Abwasser beschickte Belebungsanlage zeigte konstante Werte von 0–2 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Das nicht assimilierte Ammonium wurde im Belebungsbecken nitrifiziert und lag im Kläranlagenablauf als Nitrat

vor. Die gleichbleibend niedrige Ammoniumkonzentration im Ablauf zeigte eine stabile Nitrifikation an.

Bei der kontinuierlich mit Abwasser beschickten Belebungsanlage lagen die Ammonium-Ablaufkonzentrationen zwischen 0 und 7 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Es wurde auch in dieser Anlage nitrifiziert. Die unterschiedlichen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufwerte zeigten jedoch, daß die Nitrifikation nicht stabil war.

Häufig wurde auf dem Nachklärbecken dieser Anlage eine mehr oder weniger ausgeprägte Schwimmschlammdecke beobachtet. Mit diesem Schwimmschlamm wurden jeweils größere Biomasse-Mengen aus dem Nachklärbecken abgetrieben. Der Schwimmschlamm entstand höchstwahrscheinlich durch eine unkontrollierte Denitrifikation im Nachklärbecken. Hinweis auf diese unkontrollierte Denitrifikation geben die aufgetragenen Stickstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der halbtechnischen Anlagen.

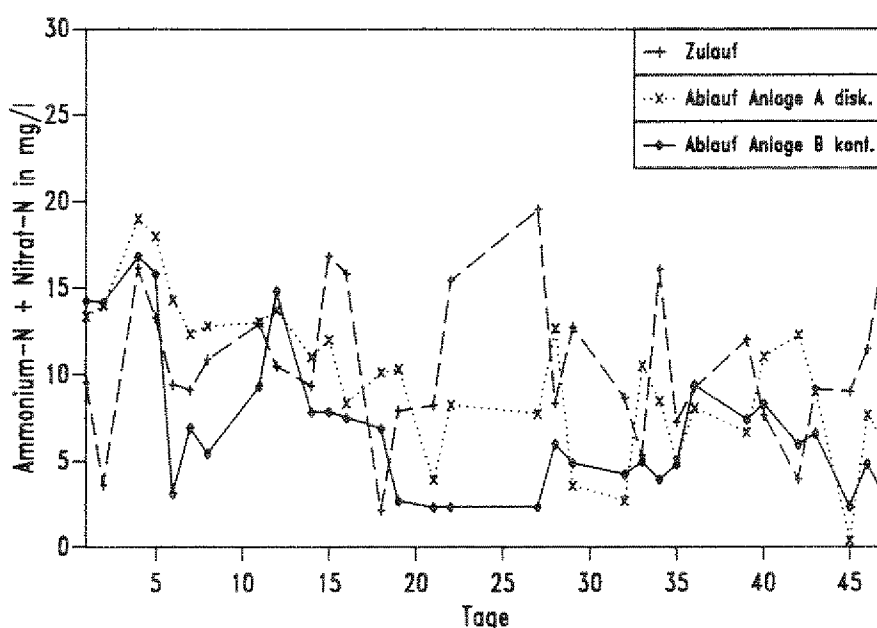


Abb. 30: Stickstoffkonzentration (Ammonium-N und Nitrat-N) in mg/l im Ablauf von kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.
Abwasser: Kläranlage Düren; $B_{TS} = 0,2 \text{ kg BSB}_5/\text{kg TS-d}$.

Aus den in Abb. 30 aufgetragenen Stickstoffkonzentrationen geht hervor, daß im Ablauf der kontinuierlich beschickten Anlage häufig geringere Stickstoffkonzentrationen gemessen wurden als bei der diskontinuierlich betriebenen Anlage.

Der hohe Schlammspiegel im Nachklärbecken der kontinuierlich betriebenen Anlage, bedingt durch den hohen SVI, führte wahrscheinlich zu Bedingungen, unter denen eine Denitrifikation stattfinden konnte.

In der kontinuierlich betriebenen Anlage wurde bezüglich der Kohlenstoffabbauleistung als auch des Stickstoffabbaus eine wesentlich schlechtere Prozessstabilität erreicht als in der diskontinuierlich betriebenen Anlage.

Am 4. bzw. 11. Versuchstag wurde die Schlammrückführmenge der halbtechnischen Anlagen von 350 auf 120 bzw. 100 l/h reduziert und somit dem Betrieb der großtechnischen Anlage angeglichen. Anhand der ermittelten Betriebswerte zeigte sich keine auffällige Reaktion der Anlagen auf diese Umstellung. In Zusammenhang mit dem Anstieg des SVI am 18. Versuchstag könnte jedoch die Reduzierung der Rückführschlammmenge die Denitrifikation im Nachklärbecken von Anlage B gefördert haben. Ab dem 11. Versuchstag wurde in der diskontinuierlich betriebenen Anlage die schubweise Abwasserdosierung von 60-Min-Zyklen auf 30-Min-Zyklen geändert. Die Ablaufwerte und der SVI änderten sich durch diese Umstellung nicht. Der Effekt eines abwechselnd hohen und niedrigen Nährstoffangebots schien auch bei diesen 30-Minuten-Intervallen einen günstigen Effekt auf die Flockenstruktur des Belebtschlammes zu haben.

In weiteren Versuchen wurde die Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken auf 1,5 mg O₂/l eingestellt. Bei der diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Anlage bewirkte dies, während und in der Zeit nach Abwasserzugabe, ein Sauerstoffdefizit im Belebungsbecken, dem keine verstärkte Belüftung entgegengesetzt wurde. Durch diesen Betrieb ergab sich eine Phase von ca. 10 Minuten (an die Abwasserzugabe anschließend) in der, bedingt durch die Sauerstoffzehrung der Bakterien, kein Gelöstsauerstoff im Belebungsbecken meßbar war.

Wie die Messungen der Ammonium- und Nitratkonzentrationen im Belebungsbecken ergaben, wurde in der Zeit nach der Abwasserdosierung denitrifiziert, und in der Zeit, in der die Gelöstsauerstoffkonzentration > 1 mg O₂/l war, nitrifiziert. Dies bedeutet, daß bei einstufigen Belebungsanlagen mit dis-

kontinuierlicher Abwasserzugabe sowohl eine Nitrifikation als auch eine Denitrifikation möglich ist.

Die Witterung erlaubte leider keine weiteren Versuche auf dem Freigelände der Zentralkläranlage Düren. Aus diesem Grund wurden die weiteren Versuche wieder im Labor in Laborkläranlagen durchgeführt. Dabei sollten die Möglichkeiten der Nitrifikation und Denitrifikation in einstufigen Belebtschlamm-anlagen untersucht werden.

3.5 VERSUCHE ZUR SUKZEDANEN NITRIFIKATION/DENITRI- FIKATION

3.5.1 VERSUCHE ZUR SUKZEDANEN NITRIFIKATION/DENITRI- FIKATION MIT SYNTHETISCHEN ABWÄSSERN BEI VER- SCHIEDENEN C:N-VERHÄLTNISSEN

Die folgenden Versuche wurden mit den unter 1.4.2 beschriebenen 8l-Laborkläranlagen durchgeführt. Für die Steuerung der Nitrifikation und Denitrifikation in einem Reaktionsraum waren einige Umbaumaßnahmen notwendig. Es war erforderlich, die Belüftung sowohl auf einem konstanten Maximalwert einstellen zu können als auch belüftete und unbelüftete Phasen zu realisieren. Da als Belüftungssystem ein hydrophober Schlauch verwendet wurde, der zum einen keinen Wasserdurchtritt erlaubt und außerdem nicht bewachsen kann, war es möglich die Belüftung zeitweise abzuschalten. Im Zuluftschlauch wurde ein Magnetventil eingebaut, welches angesteuert über ein Sauerstoffmessgerät das Belüftungssystem aktivierte oder unterbrach. Ein konstanter Sauerstoffgehalt konnte mit diesem System realisiert werden. Zur Belüftungssteuerung während der oxischen Phasen (Nitrifikation) und der anoxischen Phasen (Denitrifikation) sowie zur Steuerung der Abwasserzugabe wurden Zeitschaltrelais eingesetzt. Sie unterbrachen mittels Magnetventil bei den anoxischen Phasen die Luftzufuhr und aktivierten sie in den oxischen Phasen.

Durch diese Steuerungseinrichtungen war es möglich, sowohl die Zeit der anoxischen und oxischen Phasen zu variieren, als auch die Sauerstoffmaximalkonzentration in der oxischen Phase frei zu bestimmen. Anfänglich traten Schwierigkeiten im Be-

trieb der Steuerung auf, die hauptsächlich auf die Unzuverlässigkeit der Zeitschaltuhren zurückzuführen waren. Durch den Einsatz von selbstgebaute Zeitschaltuhren ließen sich diese Probleme beheben.

Als Modell-Abwasser wurde ein Gemisch aus Ethanol und Essigsäure im CSB-Verhältnis von 50:50 verwendet. Das Verhältnis von gelöstem Kohlenstoff und anorganischen Stickstoffverbindungen, im weiteren C:N-Verhältnis genannt, wurde durch unterschiedliche Stickstoffkonzentrationen im Zulauf variiert. Die Carbonatkonzentration im Zulauf wurde jeweils der Ammoniumkonzentration angepaßt. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Säurekapazität für die Nitrifikation, wurden pro mg $\text{NH}_4\text{-N}$ 7,14 mg NaCO_3 zugesetzt. Die Temperatur bei diesen Versuchen betrug 20 ± 1 °C.

Bei ersten Versuchen mit synthetischem Abwasser waren immer wieder Probleme mit der Abwasservorlage aufgetreten. Mikrobielle Verunreinigung verursachten in der Substrat-Vorratsflasche eine erhebliche Reduzierung der Konzentration gelöster organischer Substanzen. Durch eine Trennung der Kohlenstoffquelle (Essigsäure/Ethanol) von den Nährsalzen (Stickstoff, Phosphat, Spurenelemente) konnte die mikrobielle Aktivität in den Vorratsflaschen unterbunden werden. Die Konzentration der C-Quelle (gelöster organischer Kohlenstoff) und die der N- und P-Quelle (Stickstoff und Phosphat) blieb über mehr als fünf Tage konstant.

Ein Flüssigkeitsverlust bei der Belüftung wurde durch Sättigung der Zuluft mit Wasser weitgehend unterbunden. Aus diesem Grund bedurften die Stoffkonzentrationen im Ablauf der Anlage keines Korrekturfaktors.

Unterschiedliche Schlammbelastungen wurden durch Änderung der Zulaufkonzentration eingestellt. Die hydraulische Belastung der Modellbelebtschlammanlage war über den gesamten Versuchszeitraum gleich.

Das Schlammrückführverhältnis betrug 200 %; der TS-Gehalt wurde bei 3 g/l, die CSB-Schlammbelastung (B_{TS}) wurde auf 0,34 kg CSB/kg TS·d eingestellt. Die Stickstoff-Schlammbelastung war unterschiedlich je nach C:N-Verhältnis und betrug bei:

C:N	kg N/kg TS·d
100:50	0,040
100:40	0,032
100:30	0,024
100:20	0,016
100:10	0,008
100:5	0,004

Im täglichen Meßprogramm waren die für den Betrieb von Belebungsanlagen üblichen Parameter wie SVI, TS und CSB Ablauf, enthalten. Zudem wurden die Förderraten der Pumpen, die Elektroden und Steuereinheiten nach einem Wartungsprogramm kontrolliert.

Das C:N-Verhältnis wurde von 100:50 in Teilschritten bis auf 100:5 reduziert. Nach einer Adaptationszeit von einigen Tagen wurden mehrere Dosierzyklen genauer untersucht. Von besonderem Interesse waren dabei die Konzentrationsänderung der Stickstoffkomponenten über die Zeit.

Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß die Mikroorganismenpopulation im Belebungsbecken erst nach längerer Zeit, je nach Temperatur zwischen 2-6 Wochen, einen stabilen Nitrifikantenanteil enthielt. Die Laborkläranlagen wurden solange mit kontinuierlicher Belüftung betrieben bis eine vollständige Nitrifikation erfolgte. Daraufhin wurden die Anlagen intervallmäßig belüftet, um neben der Nitrifikation auch eine Denitrifikation zu erzielen. Durch die schrittweise Reduktion des Stickstoffanteils im Substrat von 100:50 auf 100:5 war eine ausreichend große Nitrifikantenpopulation im Belebungsbecken zu jeder Zeit gewährleistet.

Bei einem gleichzeitigen Abbau organischer Verbindungen durch heterotrophe Mikroorganismen und einer Oxidation von Ammonium über Nitrit zu Nitrat durch chemolithoautotrophe Bakterien,

konkurrieren die beiden Organismengruppen um den Sauerstoff. Stellt man genügend Sauerstoff zur Verfügung, so werden beide Organismengruppen unabhängig von einander entsprechend den übrigen Milieubedingungen spezifische Stoffwechsel- und Wachstumsraten aufweisen.

In einem kontinuierlich betriebenen Bioreaktor, aus dem ständig Biomasse entnommen wird, resultiert die Biomassekonzentration aus der Substratkonzentration und dem Ertragskoeffizienten der Mikroorganismen. Bei den folgenden Versuchen war die Zulaufkonzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff immer gleich. Daraus resultierte eine konstante Biomasseproduktion der heterotrophen Mikroorganismen. Die Ammonium-Zulaufkonzentration wurde variiert, so daß sich die Biomasseproduktion der chemolithoautotrophen Bakterien änderte. Geht man davon aus, daß beim Abbau der organischen Kohlenstoffverbindungen ca. 40-50 % der zugegebenen Kohlenstoffverbindungen in Biomasse umgewandelt werden (Ritter 1988) und für die Synthese von 1 g Nitrifikantenbiomasse ca. 30 g NH_3 umgesetzt werden (Schlegel 1986), wird klar, daß die Nitrifikanten nur einen geringen Anteil an der Gesamtbiomasse haben können. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen heterotrophen Bakterien und den chemolithoautotrophen Nitrifikanten ist die unterschiedliche Verdoppelungsrate. Die heterotrophen Bakterien haben, bei optimalen Bedingungen, Verdoppelungszeiten von ca. einer Stunde, die Nitrifikanten hingegen Zeiten von 5-10 Stunden (Schlegel 1986).

Unter Berücksichtigung der oben aufgezeigten Zusammenhänge wurden die Versuche mit einem C:N-Verhältnis von 100:50 begonnen, da bei dieser Abwasserzusammensetzung ein hoher Anteil an Nitrifikanten zu erwarten war. Nach der Umstellung auf C:N-Verhältnisse mit niedrigeren Stickstoffkonzentrationen wurde eine Adaptationszeit von 10 Tagen eingehalten. Nach dieser Zeit war die Biomasse einmal komplett ausgetauscht (Schlammalter: 10 Tage) und man konnte davon ausgehen, daß der Nitrifikantenanteil an der Gesamt-Biomasse dem aktuellen C:N-Zulaufverhältnis weitgehend angepaßt war.

Zur Darstellung der Stoffumsatzraten von Nitrifikation und Denitrifikation (in 8l-Laborkläranlagen) wurden die Stickstoffkonzentrationen der einzelnen Stickstoffkomponenten über

die Zeit eines Dosierzyklus bei den jeweils unterschiedlichen C:N-Zulaufverhältnissen aufgezeichnet. Die Abwasserzugabe erfolgte zum Zeitpunkt $t=0$. Ein Dosierzyklus dauerte 60 Minuten mit einer unbelüfteten Phase von 20 Minuten ($t = 55-15$ Min) und einer belüfteten Phase von 40 Minuten ($t = 15-55$ Min).

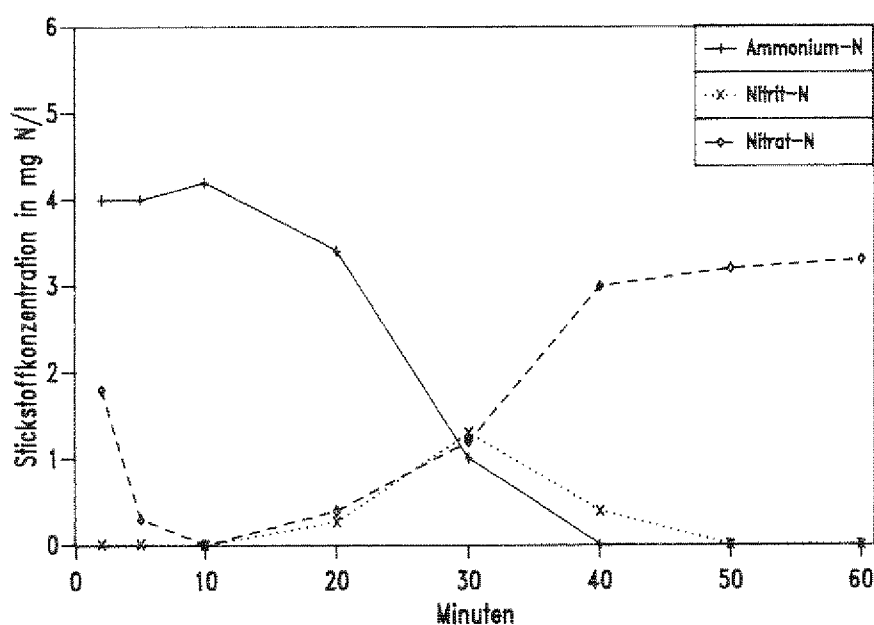


Abb. 31: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).

Belüftungszeit 15-55 Min, Nichtbelüftung von 55-15 Min, N-Zulaufkonzentration 51 mg/l, N-Ablaufkonzentration 3,2 mg/l; C:N-Verhältnis 100:50.

Wie Abb. 31 zeigt, ergab sich bei der intermittierenden Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung im Belebungsbecken ein Profil der einzelnen Stickstoffkomponenten, das die jeweiligen Stoffwechselvorgänge charakterisiert.

In den ersten 15 Minuten wurde das im Wasser vorliegende Nitrat bei inaktivierter Belüftung und nach Zugabe des Abwassers reduziert. Man kann annehmen, daß die Ausgangs-Nitratkonzentration dem 60 Minutenwert entsprach. Der gemessene Wert war auf Grund der schlechten Durchmischung, bzw. durch den Abbau in den ersten 2 Minuten zwischen Abwasserzugabe und Probennahme der ersten Probe niedriger.

Nach 5 Minuten lag die Nitrat-N Konzentration bei 0,5 mg/l; nach 10 Minuten war im Belebungsbecken kein Nitrat mehr nachweisbar.

15 Minuten nach Abwasserzugabe wurde die Belüftung wieder aktiviert. Deutlich war der Nitrifikationsbeginn zu beobachten. Nach 20 Minuten wurde sowohl Nitrat, als auch das Zwischenprodukt der Nitrifikation Nitrit gemessen.

Die Probe 30 Minuten nach der Abwasserzugabe enthielt eine relativ hohe Nitritkonzentration von 1,3 mg/l NO_2^- -N. Nach 40 Minuten war die Nitritkonzentration wieder abgesunken und wurde bis zur nächsten Abwasserzugabe zu Nitrat oxidiert. Auf Grund der Denitrifikation in den ersten 15 Minuten nach Abwasserzugabe des nächsten Zyklus wurde das gebildete Nitrat reduziert und der Stickstoff, der mit dem vorherigen Abwasserschub als Ammonium in das Belebungsbecken gegeben wurde, vollständig aus dem Wasser entfernt.

Zum besseren Verständnis sind im folgenden einige weitere Grundlagen (vergl. auch 1.1.3.1.1 und 1.1.3.2.2) der Nitrifikation und Denitrifikation erläutert. Dabei wird dem Ablauf dieser Stoffwechselvorgänge im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung gefolgt, also mit der Denitrifikation ($t=0$) begonnen.

Die Denitrifikation wird von zahlreichen Organismen durchgeführt. Es handelt sich durchweg um fakultativ aerobe Bakterien, die, in Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff, Nitrat als Elektronenakzeptor verwenden.

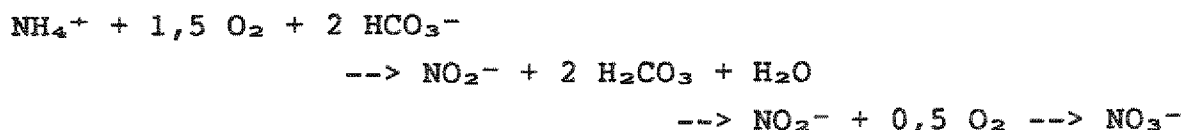
Gleichung 1:



Aus der Gleichung für die Denitrifikation ist abzulesen, daß neben der Reduktion des Nitrats auch eine Bindung von Wasserstoffprotonen erfolgt, die das Ionenmilieu des Mediums verändert. Bei schlecht gepuffertem Wasser hat die Denitrifikation einen pH-Wert-Erhöhung und eine damit verbundene Senkung der Basenkapazität zur Folge.

Wenn nun im gleichen Reaktor sowohl nitrifiziert als auch (anschließend) denitrifiziert wird, ergibt diese Bindung von Wasserstoffionen einen positiven pH-stabilisierenden Effekt, da bei der Nitrifikation ein Kation (NH_4^+) in ein Anion (NO_3^-) umgewandelt wird, also Wasserstoffionen freigesetzt werden.

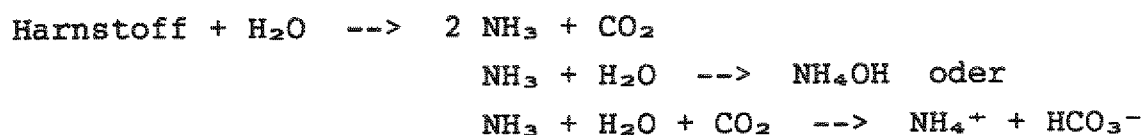
Gleichung 2:



Wie eine Gegenüberstellung von Gleichung 1 und 2 zeigt, kann durch eine vollständige Denitrifikation des vorher nitrifizierten Ammoniums keine vollständige Bindung der H^+ Ionen erfolgen. Lediglich 50 % der bei der Nitrifikation frei gewordenen H^+ Ionen werden bei der Denitrifikation gebunden.

In der Praxis reicht die Säurekapazität von Abwässern meist aus, um diesen H^+ Überschuß zu kompensieren. Berücksichtigt man, daß der Stickstoff im Zulauf von Kläranlagen nicht nur als NH_4^+ , sondern auch in Form von organischen Stickstoffverbindungen vorliegt, so ergibt sich durch die hydrolytische Desaminierung von Harnstoff oder Protein eine zusätzliche Pufferkapazität.

Gleichung 3:



(im neutralen oder leicht sauren pH-Bereich.)

Im alkalischen Milieu liegt der Ammoniumstickstoff als freies NH_3 vor. Trotz der teilweisen Regeneration der Säurekapazität durch die Denitrifikation, wurde bei den Versuchen die Menge NaHCO_3 zugegeben, die zur Pufferung der H^+ Ionen aus der Nitrifikation notwendig war. In ersten Versuchen ohne NaHCO_3 -Zugabe mit synthetischen Nährmedien sank der pH-Wert zu stark ab, so daß die Nitrifikation nur unvollständig ablief.

Gleichung 4:

$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ ergibt einen Verbrauch an HCO_3^-
von 7,1 mg/mg $\text{NH}_4\text{-N}$

$\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$

$2 \text{H}^+ + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$

Im weiteren werden die Versuche zur intermittierenden Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung bei unterschiedlichen C:N-Verhältnissen vorgestellt. Dabei ist zu bemerken, daß erhebliche Probleme mit der Belüftungssteuerung auftraten. Die Ursachen und deren Auswirkung werden jeweils beschrieben. Im Verlauf der Untersuchungen konnten diese Probleme beseitigt werden.

Tab. 6: Betriebsdaten bzw. Zu- und Ablaufkonzentrationen, die zu den jeweiligen C:N Verhältnissen gehören.

C:N	$B_{rs}(\text{CSB})$ (theor.) kg/kg·d	Zulauf N ($\text{NH}_4\text{-N}$) mg/l	Zulauf N absolut mg/h	Zulauf C mg/l	Zulauf C absolut mg/h	Ablauf N Σ anorg-N mg/l
100:50	0,34	50	40	100	80	3,2
100:40	0,34	40	32	100	80	2,8
100:30	0,34	30	24	100	80	1,0
100:20	0,34	20	16	100	80	1,4
100:10	0,34	10	8	100	80	0,6
100:5	0,34	5	4	100	80	0,5

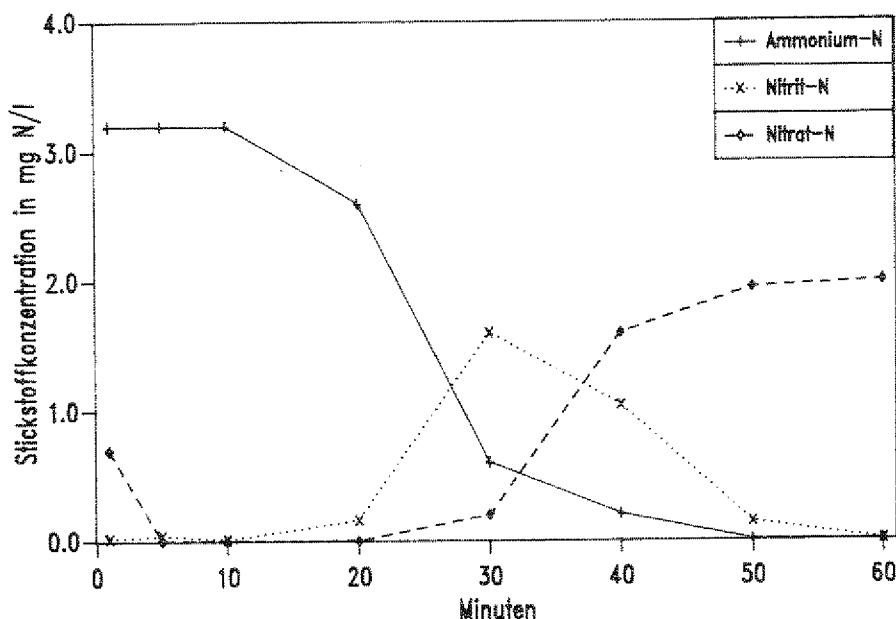


Abb. 32: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).
 Belüftungszeit 15-55 Min, N-Zulaufkonzentration 40 mg/l, N-Ablaufkonzentration 2,80 mg/l; C:N-Verhältnis 100:40.

Abb. 32 zeigt die Konzentration der verschiedenen anorganischen Stickstoffkomponenten bei einem C:N-Zulaufverhältnis von 100:40 über die Zeit. Die Ammoniumkonzentration nach Abwasserzugabe lag bei 3,2 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Dieser Wert resultierte aus der Zulaufkonzentration (40 mg/l) und der Konzentration im Belebungsbecken ($< 0,1$ mg/l). Da in den ersten 15 Minuten nach Abwasserzugabe die Belüftung abgeschaltet war, änderte sich auch der Ammoniumgehalt nur unwesentlich. Nach 15 Minuten setzte die Nitrifikation ein, was an der Abnahme der Ammoniumkonzentration abzulesen war. Leider konnten auf Grund der recht aufwendigen Probenaufbereitung die Zeitabstände zwischen den einzelnen Proben nicht kürzer gewählt werden. Geht man davon aus, daß die Nitrifikation 15 Minuten nach Abwasserzugabe mit der Aktivierung der Belüftung einsetzt, so ergibt sich für die ersten 15 Minuten der Nitrifikationsphase eine Nitrifikationsrate von 0,0852 kg Ammonium-N/kg TS·d (bei 20 °C) bei einer Schlammbelastung von 0,34 kg CSB/kg TS·d und einem Schlammalter von ca. 10 Tagen.

Die Nitratkonzentration nahm in den ersten 5 Minuten nach Abwasserzugabe rapide ab. Geht man davon aus, daß zu Beginn der Denitrifikationsphase die gleiche Nitratkonzentration im Belebungsbecken vorlag wie zum Zeitpunkt $t=60$ Min, so ergibt sich eine vollständige Denitrifikation innerhalb von 5 Minuten. Die spezifische Denitrifikationsrate in diesen ersten 5 Min betrug $0,192 \text{ kg N/kg TS} \cdot \text{d}$. Aus der Differenz zwischen der $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration in den ersten 15 Min und der $\text{NO}_3\text{-N}$ Konzentration, zuzüglich der $\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ Konzentration zum Zeitpunkt $t=60$ Min, errechnet sich der assimilativ gebundene Stickstoff. Dabei müßten noch organische Stickstoffkomponenten des Ablaufs, ebenso wie die flüchtigen Stickstoffkomponenten in der Abluft, berücksichtigt werden. Dies war aus meßtechnischen Gründen zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, spielte aber auch keine große Rolle, wie die späteren Versuche zeigten (siehe Kap.7). Bei der in Abb. 32 dargestellten Untersuchung ergab sich als assimilativ gebundener Stickstoff ein Wert von $1,2 \text{ mg N/l} \cdot \text{h}$. Rechnet man diesen Stickstoffanteil in Biomasse unter der Annahme das der Stickstoffanteil der Trockensubstanz ca. 10 % war, so ergibt sich ein Biomassezuwachs von ca. $2,3 \text{ g TS pro Tag}$, was einem Schlammalter von 10 Tagen entsprechen würde.

Anhand der Nitritkonzentration im Belebungsbecken ließ sich die Nitrifikation in ihren beiden Teilschritten, der Ammoniumoxidation (Nitritation) und der Nitritoxidation (Nitratation) recht gut verfolgen. 30 Minuten nach Abwasserzugabe war ein maximaler Wert von $1,7 \text{ mg NO}_2\text{-N/l}$ zu messen. Dieser Wert war im Vergleich zu anderen Meßreihen recht hoch.

15 Minuten nach Abwasserzugabe, also mit Beginn der Belüftungsphase, setzte die Nitrifikation ein. Bis zum Zeitpunkt $t=30$ Min war nur NO_2^- im Belebungsbecken meßbar. Die Ammoniumoxidanten verstoffwechselten das vorhandene Ammonium sofort bei dem Vorhandensein von Sauerstoff bis zum Nitrit. Die nitritoxidierenden Organismen (Nitritanten) oxidierten unter diesen Bedingungen das vorhandene Nitrit erst ca. 10 Minuten nach Einsetzen der Nitrifikation. Anhand dieser Verschiebung beider Stoffwechselvorgänge ließ sich die spezifische Ammoniumoxidationsrate von der Nitritoxidationsrate unterscheiden.

Bei einem C:N-Verhältnis von 100:40 (Abb. 32) betrug die spezifische Ammoniumoxiderationsrate, für die Zeit des maximalen Stoffumsatzes, 0,0624 kg N/kg TS·d. Für die Nitritoxideration ergab sich ein Wert von 0,0768 kg N/kg TS·d.

Die gesamten Umsatzraten beziehen sich jeweils auf die Zeit höchster Stoffwechselaktivität. Um etwas über die absoluten Umsatzraten sagen zu können, muß von anderen Berechnungen ausgegangen werden. Bei der Angabe der absoluten Nitrifikationsrate wird daher die Differenz zwischen Zulauf- und Ablaufwert durch die Biomassekonzentration geteilt, und für einen bestimmten Zeitraum angegeben. Bei einem C:N-Zulaufverhältnis von 100:40, was einer N-Zulaufkonzentration von 40 mg/l und einer C-Zulaufkonzentration von 100 mg/l entsprach, wurden bei diskontinuierlicher Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung 2,8 mg NO₃-N im Ablauf gemessen. Die Nitritkonzentration war ≤ 0,01 mg NO₂-N/l, die Ammoniumkonzentration lag ebenfalls unter der Nachweisgrenze von 0,1 mg NH₄-N/l. Aus diesen Zu- und Ablaufwerten ergab sich eine absolute Denitrifikationsrate von:

$$\begin{aligned} \frac{40 - 2,8 \text{ mg/l N-NO}_3^-}{24 \text{ g TS} \cdot \text{Std}} &= 0,00159 \text{ kg N-NO}_3^-/\text{kg TS} \cdot \text{h} \\ &= 0,0372 \text{ kg N-NO}_3^-/\text{kg TS} \cdot \text{d} \\ &= 37,2 \text{ g N-NO}_3^-/\text{kg TS} \cdot \text{d}. \end{aligned}$$

Bezogen auf die Denitrifikationsphase (20 Min) ergab sich eine Denitrifikationsrate von 111,6 g NO₃-N/kg TS·d, die maximale Denitrifikationsrate in dieser Denitrifikationsphase betrug 192 g NO₃-N/kg TS·d. Ein Vergleich der letzten Werte zeigt, daß die Umsatzraten differierten. Würde man von der absoluten Denitrifikationsrate in der Denitrifikationsphase (111,6 g NO₃-N/kg TS·d) auf die maximale Denitrifikationsrate umrechnen, so ergäbe dies nach der Rechnung 111,6 g x 4 (da die Denitrifikation vollständig in 5 Minuten ablief, siehe Abb. 32) eine maximale Denitrifikationsrate von 446,4 g NO₃-N/kg TS·d. Bei dieser Berechnung wurde allerdings die assimilativ gebundene Stickstoffmenge nicht berücksichtigt, was eine ungenaue Denitrifikationsrate ergibt.

Für den praktischen Betrieb ist die Rate von $37,2 \text{ g N-NO}_3^-/\text{kg TS}\cdot\text{d}$ als "Faustwert" wichtig. Zu berücksichtigen ist jedoch bei dieser Angabe das jeweilige C:N-Verhältnis sowie die Schlammbelastung und die restlichen Betriebsdaten.

Bei Versuchen mit dem C:N-Verhältnis von 100:30 traten apparative Schwierigkeiten auf, die sehr unterschiedliche Versuchsergebnisse bedingten. Abb. 33 zeigt den gewünschten und letztlich auch reproduzierbaren Konzentrationsverlauf der einzelnen Stickstoffkomponenten im Belebungsbecken über die Zeit eines Dosierzyklus. Bei der Probennahme wurde nicht, wie bei Versuchen mit einem C:N-Verhältnis von 100:40, die erste Probe nach 2 Min, sondern schon nach einer Minute gezogen. Die Stickstoffkonzentration $\text{NH}_4\text{-N}$ im Zulauf betrug 30 mg/l . Die Kohlenstoffkonzentration im Zulauf betrug 100 mg/l .

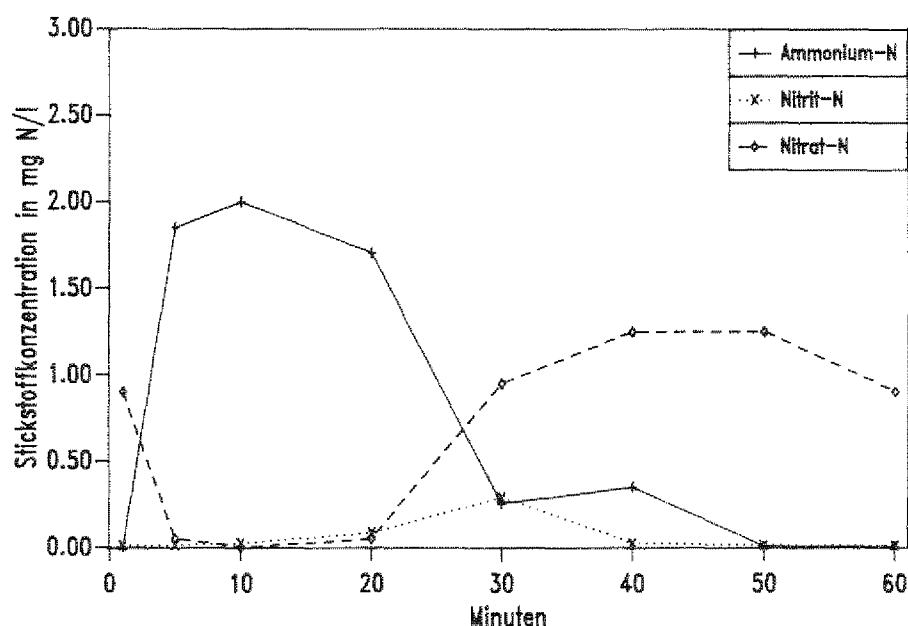


Abb. 33: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1 \text{ Min}$).
Belüftungszeit 15-55 Min, Nichtbelüftung von 55-15 Min,
N-Zulaufkonzentration 30 mg/l ; C:N-Verhältnis 100:30.

Abb. 33 ist zu entnehmen, daß die maximale Ammonium-N Konzentration im Belebungsbecken bei diesem Zulaufverhältnis ca. $2,0 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$ betrug. Daß dieser Wert erst bei der zweiten

Probe erfaßt wurde, also nach 5 Min, lag an der langsamen Durchmischung im Belebungsbecken, begünstigt durch die Abwasserzugabe im unteren Teil, und der Beprobung im oberen Teil des Belebungsbeckens. Theoretisch ergibt sich bei der Abwasserzugabe von 0,8 l/Std mit einem $\text{NH}_4\text{-N}$ Gehalt von 30 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ eine Fracht von 24 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ pro Abwasserstoß. Bei einer Verdünnung von 9:1 ergibt sich eine $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration von 2,66 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ im Belebungsbecken. Es wurden jedoch nur 2,0 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ gemessen. Möglicherweise war ein Teil des Ammoniums adsorbtiv gebunden.

2 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ lagen also im Belebungsbecken nach Abwasserzugabe vor. 15 Minuten nach der Abwasserzugabe war die Denitrifikationsphase beendet, und die Belüftung wurde aktiviert. Die Nitrifikation lief bis zum Zeitpunkt $t=30$ Min mit hoher Umsatzrate ab. 30 Minuten nach Abwasserzugabe wurde ein Ammonium-N-Wert von 0,25 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ gemessen. Daraus ergab sich in dieser Zeit $t=15-30$ Min nach Abwasserzugabe eine spezifische Nitrifikationsrate von

$$\begin{aligned} &1,75 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{l} \cdot 15 \text{ Min} \\ &7,0 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{l} \cdot \text{h} \\ &168,0 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{l} \cdot \text{d} \\ &056,0 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{g TS} \cdot \text{d} \\ &\underline{0,056 \text{ kg N-NH}_4^+/\text{kg TS} \cdot \text{d}} \end{aligned}$$

Zum Zeitpunkt $t=30$ Min nach Abwasserzugabe wurde die höchste Konzentration an Nitrit mit 0,25 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ während des gesamten Dosierzyklus gemessen. Die Ablaufkonzentrationen bei diesem Versuchsaufbau und einem C:N-Verhältnis von 100:30 betrugen 0,35 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$, 0,07 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ und 0,85 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$. Es wurde eine Stickstoffeliminationsleistung von 95,7 % und eine CSB-Eliminationsleistung von 86 % erreicht. Bei der CSB-Eliminationsleistung ist zu berücksichtigen, daß ein leicht abbaubares Substrat verwendet wurde, das zu 50 % der CSB-Fracht aus Ethanol und zu 50 % aus Essigsäure bestand. Dies ist auch für die Denitrifikationsleistung der Anlagen von Bedeutung.

Berechnet man die spezifische Denitrifikationsrate bei diesem Zyklus und geht von einem Nitratgehalt von 1 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ zum

Zeitpunkt der Abwasserzugabe aus, so ergab sich in den ersten 5 Minuten der Denitrifikationsphase eine vollständige Denitrifikation mit einer Rate von:

1 mg N-NO₃⁻/1.5 Min

0,096 kg N-NO₃⁻/kg TS·d.

Beim Vergleich der NH₄-N und NO₃-N Konzentrationen (Abb. 33), ist zu erkennen, daß ein Teil des zugeführten Ammoniums nicht als Nitrat bzw. Ammonium am Ende des Zyklus meßbar war. Um den Verbleib dieses Stickstoffs aufzuklären, bedurfte es einer vollständigen Bilanzierung des Stickstoffs, welche in dieser Versuchsreihe nicht durchgeführt wurde. Es ist anzunehmen, daß ein Teil des Stickstoffs assimilativ, d.h. zur Synthese von Aminosäuren und komplexer Stickstoffverbindungen, gebunden wurde. Ein Teil dieses Stickstoffs hätte jedoch auch in Form flüchtiger Stickstoffverbindungen aus dem System entweichen können. Zudem war es möglich, daß gelöste organische Stickstoffverbindungen das System verließen. In späteren Versuchen wurde angestrebt, eine Gesamt-Stickstoffbilanz bei diesem Verfahren aufzustellen, um den Verbleib dieses Stickstoffs zu klären.

Der Verlauf der Kohlenstoffkonzentration während eines Dosierzyklus ist in Abb. 34 dargestellt. Anhand der verschiedenen Kohlenstoffkomponenten ließ sich die Kohlenstoffeliminationsleistung errechnen, die bei 95,9 % lag.

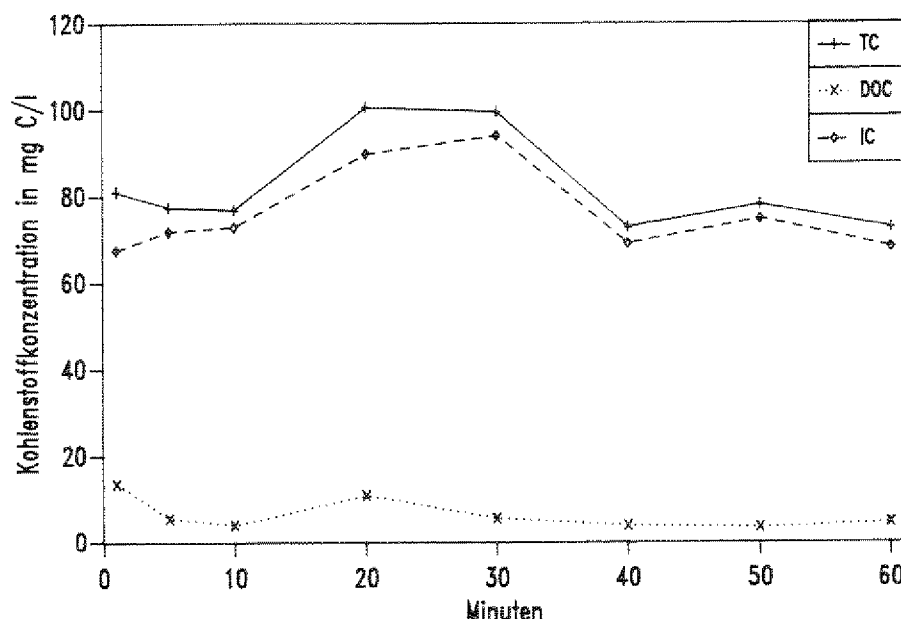


Abb. 34: Kohlenstoffkonzentration im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).

Belüftungszeit 15-55 Min, Nichtbelüftung von 55-15 Min;
C:N-Verhältnis 100:30.

Der anfänglich (0-5 Min) rasche Rückgang der DOC-Konzentration von 13,4 auf 5,4 mg/l korrelierte mit dem Rückgang an Nitrat in dieser Zeit. Die Denitrifikation, bei der von Seiten der Denitrifikanten NO_3^- als terminaler Wasserstoffakzeptor und "DOC" als Elektronendonator genutzt wurde, war an diesem DOC-Rückgang maßgeblich beteiligt. Nach Arbeiten von Kuttruff (1986) wird durch sorbtive Mechanismen der vorhandenen Biomasse ein Teil der Kohlenstoffkomponenten gebunden. Die rasche Biosorption wurde schon in früheren Arbeiten, auch mit kommunalem Abwasser beobachtet, und wird bei verschiedenen Abwasserreinigungsverfahren ausgenutzt (AB-Technologie).

Weiterhin zeigte der Verlauf des anorganischen Kohlenstoffs (IC), über die Zeit eines Dosierzyklus, die jeweiligen Stoffwechselaktivitäten auf. Nach der Abwasserzugabe stieg der IC-Gehalt durch die heterotrophe mikrobielle Stoffwechselaktivität an und nahm bei der Nitrifikation durch die CO_2 -Aufnahme und H^+ -Abgabe wieder ab.

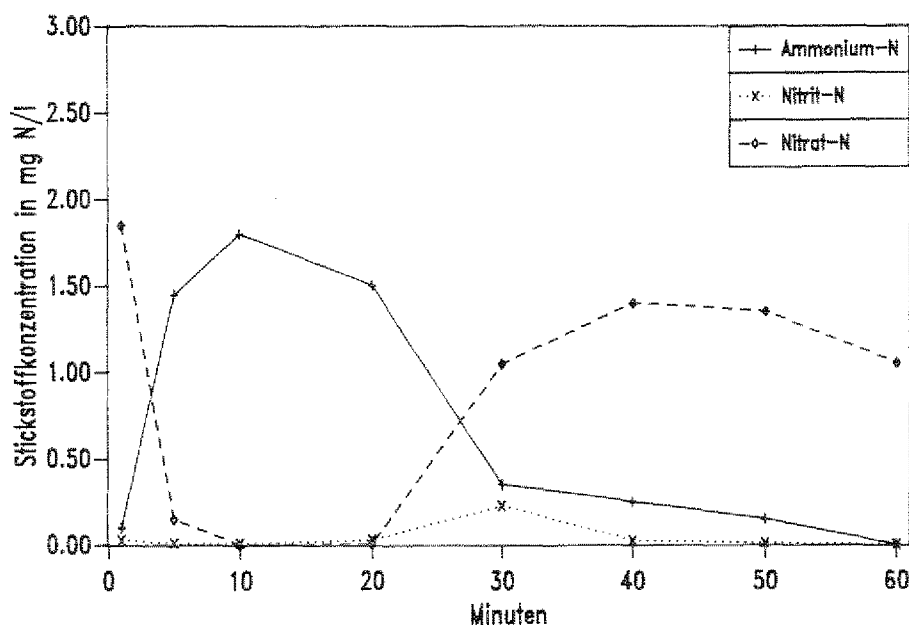


Abb. 35: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min). C:N-Verhältnis 100:30.

Betrachtet man Abb. 35, so zeigt sich, wie in Abb. 33, eine rasche Denitrifikation in den ersten 5 Minuten nach Abwasserzugabe. Die Denitrifikationsrate in diesen ersten 5 Min betrug:

1,7 mg N-NO₃⁻/1,5 Min
 0,163 kg N-NO₃⁻/kg TS·d

Für den gesamten Zyklus ergab sich auf Grund der Differenz zwischen Zulauf und Ablauf eine Denitrifikationskapazität von:

30 mg/l im Zulauf - 1,0 mg/l im Ablauf
 = 29 mg N/l
 bei 19,2 l Substrat pro Tag mit 29 mg N/l
 --> 556,8 mg N/d
 --> 23,2 mg N/g TS·d
 --> 0,0232 kg N/kg TS·d

Diese Denitrifikationsleistung ist jedoch nicht als die maximal mögliche Denitrifikationsrate anzusehen, da die Umsatzgeschwindigkeit konzentrationsabhängig ist. Die Stickstoffkonzentration war jedoch durch die Abwasserzusammensetzung vorgegeben und somit bei meinen Versuchen konstant niedrig.

Ein Weg die maximale Denitrifikationsrate zu errechnen, besteht darin, die in den ersten 5 Minuten erreichte Denitrifikationsrate (Abb. 35) für die gesamte Denitrifikationsphase anzunehmen. Für den Versuch, den Abb. 35 dokumentiert, ergab sich in diesem Fall eine Denitrifikationskapazität von:

$$\begin{aligned}
 &1,7 \text{ mg N-NO}_3^- / 1 \cdot 5 \text{ Min} \times 3 \\
 &5,1 \text{ mg N-NO}_3^- / 1 \cdot 15 \text{ Min (entsprechend der Gesamtzeit} \\
 &\quad \text{der Denitrifikationsphase)} \\
 &5,1 \text{ mg N-NO}_3^- / 1 / \text{Zyklus (1h)} : 3 \text{ g TS} \\
 &1,7 \text{ mg N-NO}_3^- / \text{g TS} \cdot \text{h} \\
 &40,8 \text{ mg N-NO}_3^- / \text{g TS} \cdot \text{d} \\
 &\underline{0,041 \text{ kg N-NO}_3^- / \text{kg TS} \cdot \text{d}}
 \end{aligned}$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem in Abb. 35 gemessenen ($0,018 \text{ kg NO}_3\text{-N/kg TS} \cdot \text{d}$), so ergibt sich, daß bei dieser Betriebsweise eine Restdenitrifikationskapazität von 100 % vorhanden war, also 50 % des Denitrifikationspotentials ausgelastet war.

Betrachtet man den Verlauf der Ammoniumkonzentration im Belebungsbecken in Abb. 35 so fällt auf, daß eine rasche Nitrifikation bis zum Zeitpunkt $t=30 \text{ Min}$ erfolgte. Die Nitrifikation erfolgte von diesem Zeitpunkt an, bis zum Ende des Zyklus, mit reduzierter Umsatzgeschwindigkeit. Diese langsam ablaufende Nitrifikation wurde durch einen öfter auftretenden Fehler der Belüftungseinheit verursacht. Dabei wurde die Sauerstoffkonzentration in der aeroben Phase statt auf $2 \text{ mg O}_2/\text{l}$ auf ca. $1 \text{ mg O}_2/\text{l}$ eingeregelt. Dieser Fehler lag auch bei dem in Abb. 33 dargestellten Zyklus vor.

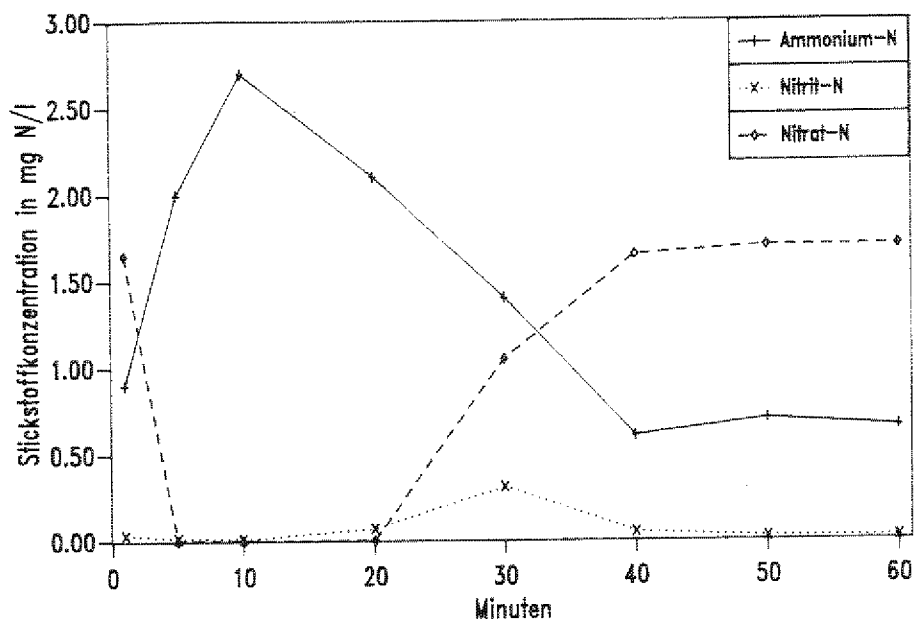


Abb. 36: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).

O_2 -Konzentration immer < 1 mg/l. C:N-Verhältnis 100:30.

Abb. 36 zeigt einen Zyklus, in dem die Sauerstoffkonzentration immer < 1 mg O_2 /l war. Deutlich ist zu erkennen, daß die Nitrifikation dadurch stark beeinflusst wurde. Bis zu einer NH_4 -N Konzentration von ca. 0,5 mg/l wurde im Belebungsbecken mit einer Rate von 0,032 kg NH_4 -N/kg TS·d nitrifiziert. Dies bedeutet im Vergleich zu dem in Abb. 33 dargestellten Zyklus eine Reduzierung der Nitrifikationsrate um 43 %. In weiteren Versuchen wurde der Sauerstoffgehalt während der Nitrifikationsphase im Belebungsbecken auf 4 mg O_2 /l eingestellt. Dies erbrachte gegenüber einer Konzentration von 2 mg O_2 /l keine wesentliche Verbesserung der Nitrifikationsleistung. Bei der um 43 % geminderten spezifischen Nitrifikationsrate wurde dennoch eine hohe Stickstoffeliminationsleistung von 91 % erreicht.

Interessant ist der Verlauf der Ammoniumkonzentration in Abb. 37. Deutlich ist zu erkennen, daß trotz hoher Ammoniumeliminationsrate weder Nitrit, noch Nitrat gebildet wurden. Die gesamte Menge an zugeführtem Ammonium wurde von den Mi-

kroorganismen assimilativ gebunden. Diese Messungen wurden durchgeführt nachdem 3 Tage kein Ammonium-Stickstoff in die Anlage eingeleitet wurde. Nachdem die Stickstoffzufuhr wieder hergestellt wurde, und 3 Dosierzyklen abgelaufen waren, wurden Proben gezogen und analysiert.

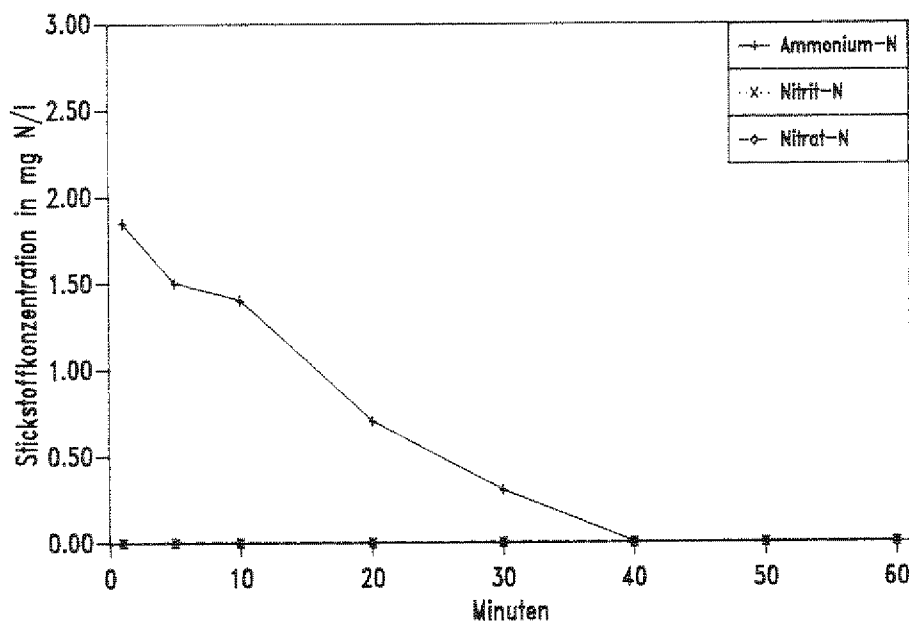


Abb. 37: Stickstoffkonzentration in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).
Nach drei Tagen Stickstoffmangelbedingungen.
C:N-Verhältnis 100:30.

Wie Abb. 37 zeigt, war bei den Mikroorganismen anscheinend ein Stickstoff-Defizit oder -Mangel vorhanden. Die gesamte Menge an zugeführtem Ammonium wurde aufgezehrt, ohne daß Stoffwechselprodukte der Nitrifikanten nachgewiesen werden konnten. Zur gleichen Zeit wurde bei mikroskopischen Untersuchungen der Biomasse eine Veränderung der Schlammstruktur beobachtet (Zunahme der fadenförmigen Bakterien), die mit einem Anstieg des SVI von 150 auf 200 ml/g TS einherging. Eine Nitrifikation im Belebungsbecken, gemessen an den Stoffwechselprodukten NO_2^- und NO_3^- , setzte erst wieder ein, als über mehrere Zyklen ein Rest $\text{NH}_4\text{-N}$ Gehalt von ≥ 1 mg/l im Belebungsbecken meßbar war.

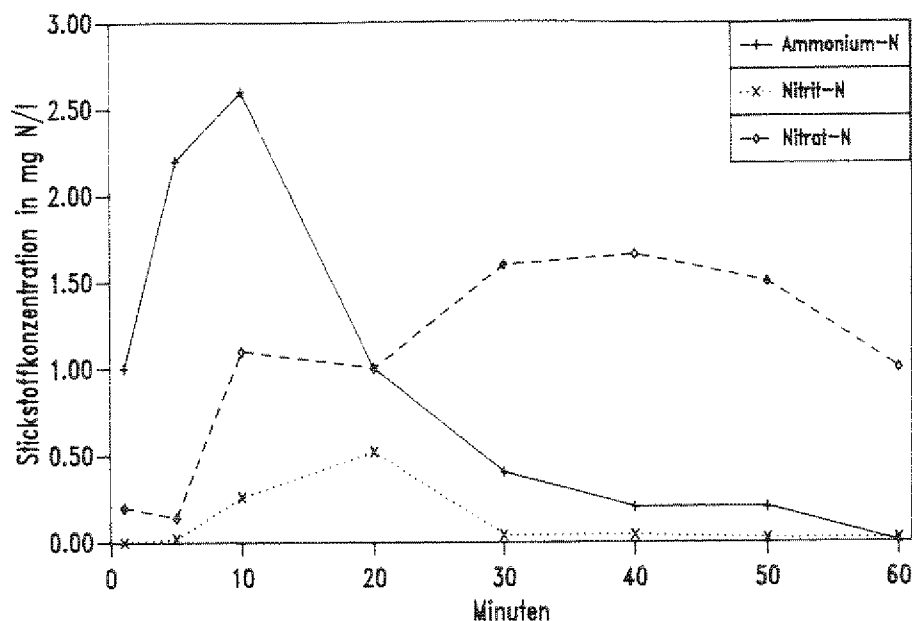


Abb. 38: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).

Die belüfteten und unbelüfteten Phasen waren bei diesem Zyklus verschoben. C:N-Verhältnis 100:30.

Abb. 38 zeigte den Verlauf der Stickstoffkonzentrationen eines Zyklus, bei dem die Zeitschaltuhr für die Steuerung der anoxischen und oxischen Phase nicht mehr synchron mit der Abwasserdosierung lief. Die Belüftung setzte in diesem Fall, nicht wie vorgesehen zum Zeitpunkt $t=15$ Min ein, sondern wurde schon zum Zeitpunkt $t=5$ Min aktiviert. Dadurch ergab sich ein Rest-Nitratgehalt im Belebungsbecken, der sich stetig aufsummierte.

Der ansonsten immer zum Zeitpunkt $t=30$ Min (Abb. 36) auftretende Nitritpeak, lag bei dieser Messung zwischen 10 und 20 Minuten. Die Stoffwechselvorgänge Nitrifikation und Denitrifikation liefen alle zeitlich verschoben ab. Die Effizienz des Verfahrens wurde dadurch beeinträchtigt, was vor allem an der unvollständigen Denitrifikation deutlich wurde.

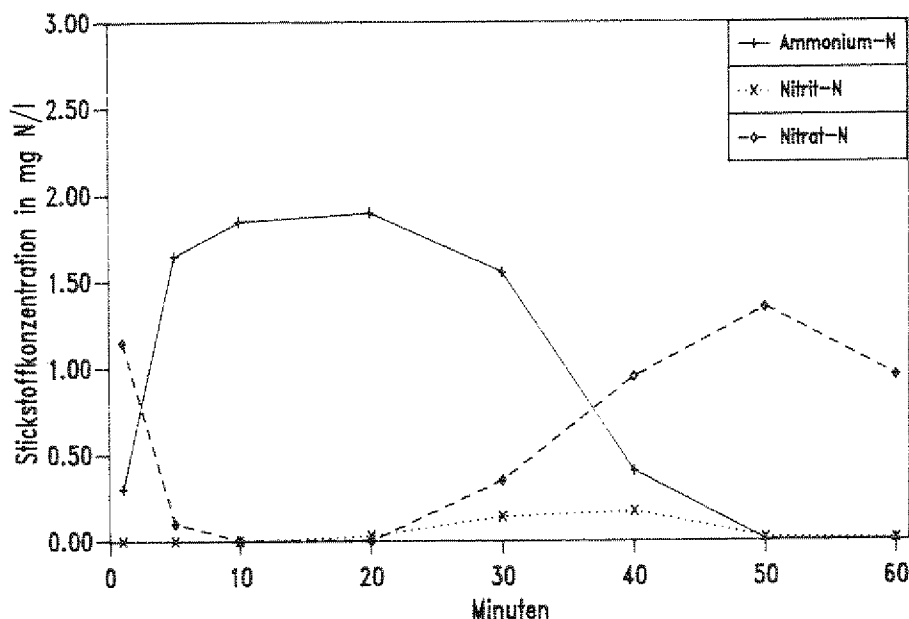


Abb. 39: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).

Die belüfteten und unbelüfteten Phasen waren verschoben.
C:N-Verhältnis 100:30.

Der gleiche Fehler, wie bei dem in Abb. 38 aufgezeigten Kurvenverlauf war auch bei den in Abb. 39 dargestellten Dosierzyklus eingetreten. In diesem Fall war allerdings die Nitrifikationsphase verkürzt. Die Belüftung wurde erst zum Zeitpunkt $t=25$ Min aktiviert. Der Ammoniumgehalt im Belebungsbecken blieb dementsprechend bis zu diesem Zeitpunkt hoch und die Nitrifikation setzte erst 25 Minuten nach Abwasserzugabe ein.

Die anoxische Phase begann zum Zeitpunkt $t=55$ Min, und eine sofortige Nitratreduktion erfolgte, obwohl noch kein Substrat zugegeben worden war. Offenbar war ein gewisses externes Reduktionspotential (Wasserstoffdonator) noch verfügbar, welches sofort zur Denitrifikation genutzt wurde. Möglich wäre jedoch auch eine Denitrifikation mit zelleigenen (endogenen) Reservestoffen. Trotz der kürzeren Belüftungszeit wurde eine N-Eliminationsrate von 97 % und eine C-Eliminationsrate von 95 % erreicht. Wie Abb. 35 zu entnehmen ist, wurden durch diese unfreiwillige Einstellung der anoxischen und oxischen

Phase beinahe die Grenzen des Systems erreicht. Erst zum Zeitpunkt $t=50$ Min, also 5 Minuten bevor die Belüftung inaktiviert wurde, war das gesamte Ammonium oxidiert. Bei einem Rest Ammoniumgehalt im Belebungsbecken und gleichem NH_4^+ -Input, würde sich der NH_4^+ -Gehalt im Belebungsbecken zu Beginn der Nitrifikationsphase erhöhen, und somit die Nitrifikationsrate ($\text{kg N/kg TS}\cdot\text{d}$), die ja von der Ammoniumkonzentration abhängig ist, ansteigen. Durch diesen Zusammenhang ergäbe sich ein Kompensationspunkt, der äquivalent der NH_4^+ -Ablaufkonzentration wäre.

Bei dem C:N-Zulaufverhältnis von 100:30 wurde wie bei den anderen Versuchen ebenfalls pro Abwasser (Substrat)-Stoß eine bestimmte Menge $\text{NH}_4\text{-N}$ in ein definiertes Volumen Belebtschlamm suspension gegeben. Bei der Messung der sterilfiltrierten Proben in den ersten 15 Minuten nach Abwasserzugabe wurde die zudosierte Stickstoffmenge nicht vollständig wiedergefunden. Die Tabelle 7 zeigt auf, wie hoch die jeweilige Wiederfindungsrate war.

Tab. 7: Verhältnis von theoretischen Ammonium-Zudosierung und der wiedergefundenen Ammoniumkonzentration im Belebungsbecken.

$$100 \% = 3,86 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$$

Messung	$\text{NH}_4\text{-N-Maximum (mg/l)}$	in %
1	2,6	67,35
2	2,6	67,35
3	2,4	62,18
4	1,6	41,45
5	1,5	38,86
6	2,7	69,9
7	2	51,81
8	1,8	46,63
9	1,85	47,9
10	1,9	49,22
11	1,75	45,34
12	2,45	63,47
13	2,25	58,29

Ausgeschlossen werden kann, daß die nicht wiedergefundene Ammoniummenge durch mikrobielle Oxidation eliminiert wurde, da während der Abwasser- bzw. Ammoniumzugabe für die Nitrifikanten kein Sauerstoff verfügbar war. Eine Ursache für die ge-

ringe Wiederfindungsrate des zugeführten Ammoniums könnten adsorptive Vorgänge sein, die wie Abb. 37 zu entnehmen ist, ebenfalls relativ rasch abliefen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Überführung von Ammonium in eine organische Verbindung durch die Nitrifikanten, wie Wagner (1983) dies beschreibt. Wagner begründete dies damit, daß bei der Nitrifikation trotz des Durchlaufens der Oxidationsstufe ± 0 kein molekularer Stickstoff auftritt. Dies lag nach Wagner daran, daß der Ammonium-Stickstoff für die beiden ersten Reaktionsschritte der Nitrifikation in eine organische Verbindung überführt, und erst nach dem letzten Schritt, der zur Stufe des Nitrits führt, aus dieser wieder freigesetzt wird.

Überträgt man diese Hypothese auf die Stoffwechselvorgänge bei der diskontinuierlichen Abwasserzugabe, so besteht die Möglichkeit, daß ein Teil des zugegebenen Ammoniumstickstoffs von den Nitrifikanten in eine organische Verbindung überführt wird, und damit von unserer Analytik nicht mehr erfaßt wurde. Da dies eine biochemische Reaktion ist und damit nach den RGT-Regeln einen temperaturabhängigen Prozeß darstellt (die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen verdoppelt sich nahezu bei einer Temperaturzunahme von 10 °C), müßte ein Temperaturunterschied von 15 °C diese Reaktion deutlich beeinflussen.

In einem einfachen Versuch wurde erprobt, ob sich bei einer Temperaturdifferenz von 18 °C ein signifikanter Unterschied in der Wiederfindungsrate des zugegebenen Ammoniums ergibt. In zwei Behältern wurde Belebtschlamm aus den Belebungsbecken mit Stickstoffgas durchströmt, um den Gelöstsauerstoff auszutreiben. Dann wurde unter ständigem Rühren die den Belebungsbecken äquivalente Menge Substrat (C+N+P) zugegeben. Der eine Behälter war auf 5 °C der andere auf 23 °C temperiert.

Tab. 8: Stickstoffwiederfindungsrate im Belebtschlamm in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Abwasserschub und von der Temperatur.

V Versuchsergebnisse (in mg N/l)

Zeit in Minuten	T = 5 °C			T = 23 °C		
		N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻		N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻
0	6	0,11	4,2	7	0,03	2
1'	26,5	0,04	3,8	26	0,06	1,2
5'	29	0,05	3,3	27	0,02	0,2
10'	32	0,04	2,9	32	0,01	0
		N-NO ₃ ⁻			N-NO ₃ ⁻	

Ammoniumgehalt abzüglich des Nullwertes

30,56 mg/l = 100 %

Zeit in Minuten	T = 5 °C	T = 23 °C
1'	20,5 = 67,1 %	19 = 62,2 %
5'	23 = 75,3 %	20 = 65,4 %
10'	26 = 85,0 %	25 = 81,8 %

An Tab. 8 läßt sich erkennen, daß die Ammonium-Wiederfindungsrate nicht signifikant temperaturabhängig war. Dies weist darauf hin, daß nicht biologische sondern vermutlich sorptive Mechanismen für die niedrigen Wiederfindungsraten verantwortlich waren.

Die Wiederfindungsraten entsprachen etwa denen, die bei Beprobung der Belebungsbecken ermittelt wurden. Ein Aufschluß der einzelnen Vorgänge würde auch hier nur eine detaillierte Stickstoffbilanzierung und Erforschung des Stoffwechselweges der Nitrifikanten liefern.

Stickstoffumsatzraten bei weiteren C:N-Verhältnissen:
(100:50, 100:20, 100:10, 100:5)

Tab. 9: Zusammensetzung des Abwassers der Anlagen bei den jeweiligen C:N-Verhältnissen.

C:N-Verh.	C _{zu} mg C/l	N _{zu} mg N/l	N _{zu} mg N/h
100 : 5	100	5	4
100 : 10	100	10	8
100 : 20	100	20	16
100 : 30	100	30	24
100 : 40	100	40	32
100 : 50	100	50	40
100 : 60	100	60	48

Um die jeweiligen Stickstoffumsatzraten bei verschiedenen Abwasserzusammensetzungen zu ermitteln, wurden bei gleicher Schlammbelastung, wie vorab beschrieben und aus Tab. 9 zu ersehen ist, unterschiedliche C:N-Verhältnisse im Substrat (Abwasser) eingestellt. Praktisch ließ sich dies recht einfach lösen, da mit synthetischen Abwässern gearbeitet wurde.

Wie Abb. 31 zeigt, war bei einem C:N-Verhältnis von 100:50 eine hohe Stickstoffeliminationsleistung möglich. Bei einer Zulaufkonzentration von 50 mg N/l wurden im Ablauf noch 2,36 mg N/l gemessen. Davon waren anteilig 1 mg NH₄-N, 1 mg NO₃-N und 0,36 mg NO₂-N. Für den Zeitraum 15 Min nach Abwasserzugabe bis 30 Min nach Abwasserzugabe ergab sich eine spezifische Nitrifikationsrate von 0,109 kg N/kg TS·d. Für die gesamte Dauer eines Zyklus errechnete sich eine Nitrifikationsrate von 0,0427 kg N/kg TS·d. Die Denitrifikation erfolgte fast vollständig in den ersten fünf Minuten nach Abwasserzugabe, mit einer spezifischen Umsatzrate für diese Zeit 0-5 Min von 0,259 kg N/kg TS·d. Für den gesamten Dosierzyklus ergab sich eine Denitrifikationsleistung von:

$$\frac{(\text{NH}_4^+_{\text{zu}} - \text{NH}_4^+_{\text{ab}}) - \text{NO}_3^-_{\text{ab}}}{\text{TS} \cdot t} = 0,038 \text{ kg N/kg TS} \cdot \text{d}$$

Bei dieser raschen Denitrifikation innerhalb von 5 Minuten wäre die Zeit 5-15 Min als anoxische Phase unnötig. Man könnte schon nach 7 Minuten die Belüftung wieder aktivieren und hätte damit eine längere oxische Zeit zur Verfügung. Deutlich zeigte der Verlauf der Stickstoffkonzentrationen, daß man mit Hilfe von Meß- und Steuerungskonzepten den Prozeß wesentlich optimieren könnte.

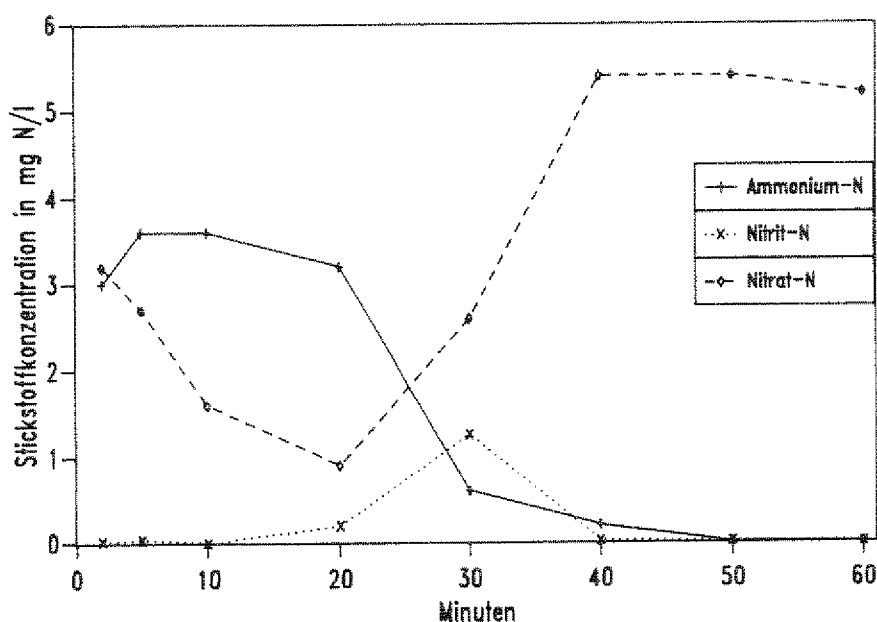


Abb. 40: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).
C:N-Verhältnis 100:50; kurz nach Umstellung des C:N-Verhältnisses.

Abb. 40 zeigt den Verlauf der Stickstoffkonzentration über die Zeit bei einem C:N-Verhältnis von 100:50. Auffällig bei dieser Abbildung ist vor allem der rasche Einsatz der Nitrifikation und eine relativ hohe Nitrat-Konzentration am Ende der Belüftungsphase. Eine mögliche Erklärung für diesen Kurvenverlauf ist der Zeitpunkt der Probennahme. Erst 2 Tage vor der Probennahme wurde das C:N-Verhältnis auf 100:50 eingestellt. Möglicherweise war ein größerer Anteil an Nitrifikanten im Belebtschlamm, als der, der sich bei diesem C:N-Verhältnis später einstellte. Dadurch bedingt waren die Umsatzraten erhöht.

Die Nitratkonzentration im Belebungsbecken nach der Denitrifikationsphase lag bei 1 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$. Es erfolgte keine vollständige Denitrifikation. Dieses Nitrat stammte noch aus dem vorherigen Versuch mit $\text{C:N} = 100:60$. Bei diesem C:N -Verhältnis war keine vollständige Denitrifikation erfolgt, und die Nitratkonzentration im Ablauf stellte sich bei 20 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ ein. Das Reduktionspotential des Abwassers reichte nicht mehr aus, um eine vollständige Denitrifikation zu gewährleisten. Nach Umstellung der Anlage auf ein C:N -Zulaufverhältnis von 100:50 sank die Nitrat-N Konzentration im Ablauf kontinuierlich ab, bis wieder eine vollständige Denitrifikation erreicht wurde (Abb. 32) und die Stickstoffkonzentration (Summe aus Ammonium-, Nitrit- und Nitratkonzentration) im Ablauf sich auf 3,2 mg N/l stabilisierte.

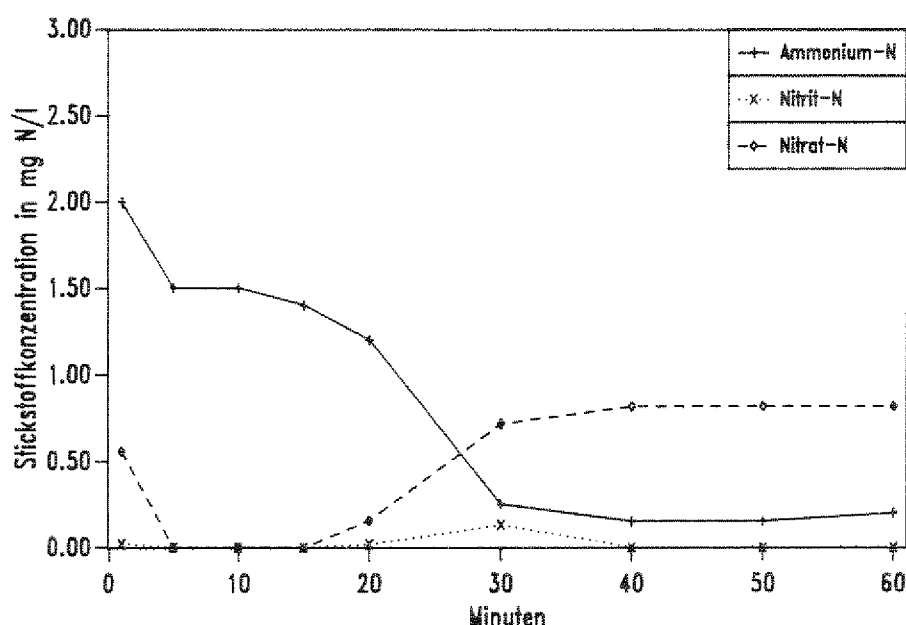


Abb. 41: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N -Verhältnis 100:20.

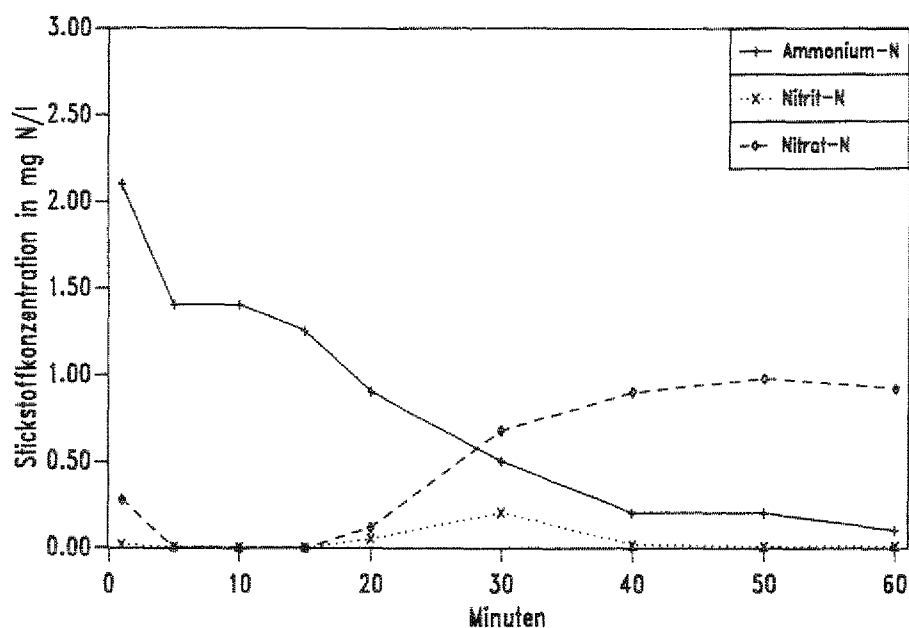


Abb. 42: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N-Verhältnis 100:20.

Abb. 41 und 42 zeigen den Konzentrationsverlauf der verschiedenen Stickstoffkomponenten im Belebungsbecken bei einem C:N-Verhältnis im Zulauf von 100:20. Die Stickstoffkonzentrationen waren bei diesem C:N-Verhältnis niedriger als bei den vorab besprochenen Versuchen. Die Ausgangskonzentration nach Abwasserzugabe betrug für $\text{NH}_4\text{-N}$ 2 mg/l für $\text{NO}_3\text{-N}$ 0,75 mg/l. Eine Abnahme der Ammoniumkonzentration auf ca. 1,5 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ innerhalb der ersten 5 Minuten war Ergebnis aller Messungen bei diesem C:N-Verhältnis. Möglicherweise handelte es sich um eine assimilative Stickstoffbindung in der Zeit nach Abwasserzugabe, die durch die geringeren Konzentrationen an Stickstoff hervorgerufen wurde. Denkbar ist, daß die Bakterien in der Zeit vor Abwasserzugabe ein Stickstoffdefizit hatten, welches durch eine rasche Aufnahme sofort nach Abwasserzugabe kompensiert wurde. Bei einem C:N-Verhältnis von 100:10 (Abb. 43) war dies auch zu beobachten. Eine sehr hohe Ammoniumbindung in der Zeit kurz nach Abwasserzugabe war bei einem C:N-Verhältnis von 100:5 (Abb. 44) zu sehen. Dies wird im weiteren noch ausgeführt. Bei Abb. 41 ist deutlich zu erken-

nen, daß eine Abnahme der Ammoniumkonzentration von 2 mg/l auf 1,5 mg/l innerhalb der ersten 5 Minuten erfolgte. Dies bedeutete für das gesamte System, daß innerhalb der ersten 5 Minuten $8 \times 0,5 \text{ mg/l} = 4 \text{ mg NH}_4\text{-N}$ eliminiert wurden. Gleichzeitig mit dieser Abnahme erfolgte die Denitrifikation von $8 \times 0,75 \text{ mg NO}_3\text{-N/l} = 6,0 \text{ mg NO}_3\text{-N}$. Die Ammoniumaufnahme in den ersten 5 Minuten verlief mit gleicher Geschwindigkeit wie bei der Messung nach Stickstoffmangelbedingungen (Abb. 37).

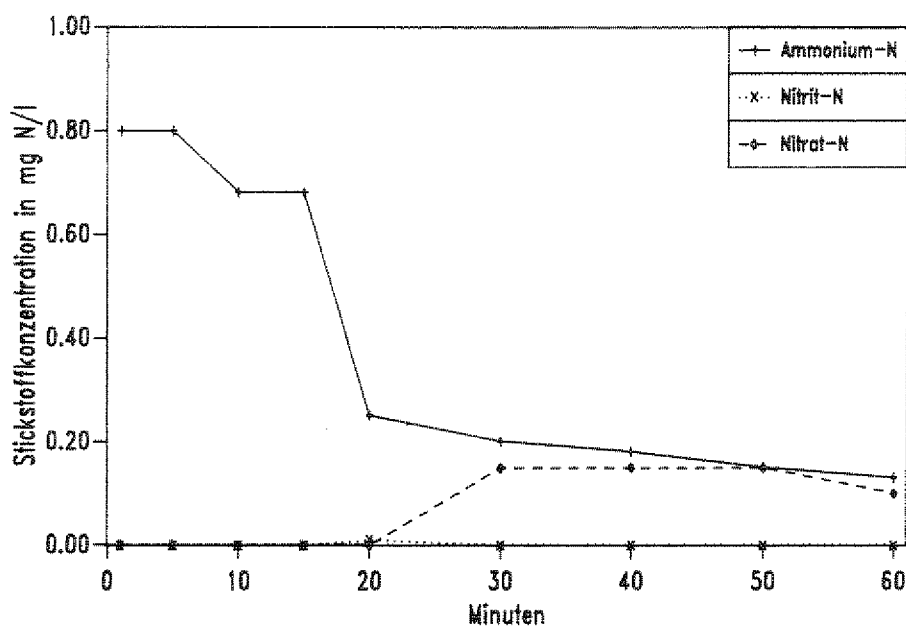


Abb. 43: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N-Verhältnis 100:10.

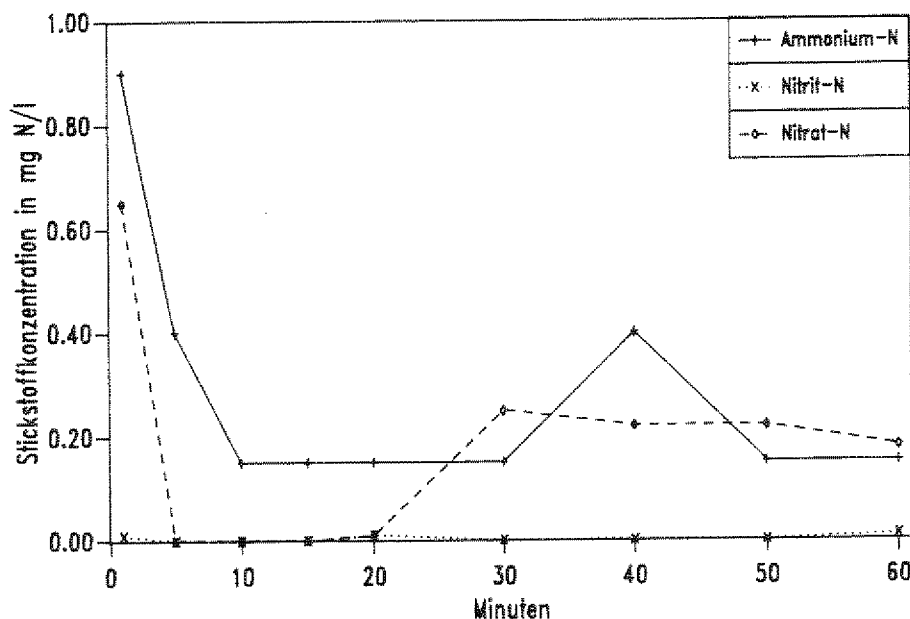


Abb. 44: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N-Verhältnis 100:5.

Auffällig war, daß die Nitrifikation nicht vollständig erfolgte, wie es z.B. bei einem C:N-Verhältnis von 100:50 der Fall war. Dies zeigt auch Abb. 42, in der nach der Nitrifikationsphase Ammonium im Reaktor verblieb.

Die Nitrifikationsraten waren bei diesem C:N-Verhältnis geringer als bei höheren Stickstoffkonzentrationen. Der in Abb. 41 dargestellte Dosierzyklus ergab eine spezifische Nitrifikationsrate in der Zeit 15-30 Min von 1 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ pro 15 Min, dies entspricht 0,032 kg $\text{NH}_4\text{-N/kg TS-d}$. Diese Nitrifikationsrate lag etwa 45% unter der bei einem C:N-Verhältnis von 100:30. Die Denitrifikationsrate bei dem in Abb. 41 dargestellten Dosierzyklus (100:20) war dementsprechend gering. Die $\text{NO}_3\text{-N}$ Konzentration zum Zeitpunkt $t=0-5$ Minuten betrug 0,75 mg/l, daraus folgte eine spezifische Denitrifikationsrate für diese Zeit von 0,0768 kg $\text{NO}_3\text{-N/kg TS-d}$.

Abgesehen von den geringeren Nitrifikations- und Denitrifikationsraten hatte sich bei diesem C:N-Verhältnis anscheinend auch die Zusammensetzung der Biomasse verändert. Mit abnehmenden Stickstoff-Zulaufwerten wurde der Nitrifikantenanteil

an der Biomasse geringer. Die Ergebnisse weisen auf den am Anfang dieses Kapitels beschriebenen Zusammenhang zwischen C:N-Verhältnis und dem Anteil von heterotrophen Bakterien zu Nitrifikanten hin. Der Anteil an assimilativ gebundenem Stickstoff blieb immer gleich, so daß bei C:N-Zulaufverhältnissen von 100:50 ausreichend Ammonium vorhanden war, den Stickstoffbedarf der heterotrophen Organismen zu decken und außerdem genügend Ammonium zum Wachstum der Nitrifikanten verfügbar war. Bei C:N-Zulaufverhältnissen von $\leq 100:20$ traten die heterotrophen Organismen mit den Nitrifikanten in Konkurrenz, und es kam zu einer Substratlimitierung der Nitrifikanten.

Dies ist deutlich bei einem C:N-Zulaufverhältnis von 100:10 erkennbar (Abb. 43). Eine Ammoniumkonzentration, die 25 % der Ausgangskonzentration entsprach, war in der aeroben Phase durchgehend im Belebungsbecken vorhanden. Die Nitratkonzentration erreichte nur einen Wert von ca. 0,2 mg/l.

Errechnet man bei diesem Beispiel den assimilativ gebundenen Stickstoff als

$$\text{NH}_4\text{-N}_{(t=5 \text{ min})} - \text{NH}_4\text{-N}_{(t=60 \text{ min})} + \text{NO}_3\text{-N}_{(t=60 \text{ min})}$$

so ergibt sich ein assimilativ gebundener Stickstoffanteil von ca. 0,4 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ pro Takt. Dieser Wert ist mit dem anderen C:N-Verhältnisse vergleichbar. Wie schon erwähnt, wurde mit dieser Berechnung nur annähernd der Anteil des assimilierten Stickstoffs erfaßt, da die organischen und die flüchtigen Stickstoffverbindungen nicht gemessen wurden. Ein Vergleich dieser Werte untereinander zeigt jedoch den jeweils zur Nitrifikation verbleibende Anteil des Ammoniums.

Bei einem C:N-Verhältnis von 100:5 (Abb. 44) wird der Effekt einer unvollständigen Nitrifikation noch deutlicher als bei der vorher beschriebenen Abb. 43. Es erfolgte nur noch eine sehr geringfügige Nitrifikation. Der Hauptanteil des Zulauf-Ammoniumstickstoffs wurde assimilativ gebunden, und war damit für die Nitrifikation nicht verfügbar. Bei den C:N-Verhältnissen 100:20, 100:10 und 100:5 wurde in der aeroben Phase keine vollständige Nitrifikation erreicht.

Ein interessantes Ergebniss lieferte die Messung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) über die Dauer eines Dosierzyklus. Wie aus Abb. 45 und 46 ersichtlich, wurde nach einer raschen DOC-Abnahme in den ersten 5 Minuten nach Abwasserzugabe, eine hohe DOC Konzentration zum Zeitpunkt $t=40$ Min gemessen. Dieser DOC-Peak liegt in einem Bereich, in dem die Aktivität der nitrifizierenden Bakterien sehr hoch war. Dies läßt auf einen Zusammenhang zwischen der Nitrifikationsaktivität und dem plötzlichen Auftreten erhöhter DOC-Konzentrationen schließen. Eine Erklärung für diese Phänomen wurde bisher noch nicht gefunden.

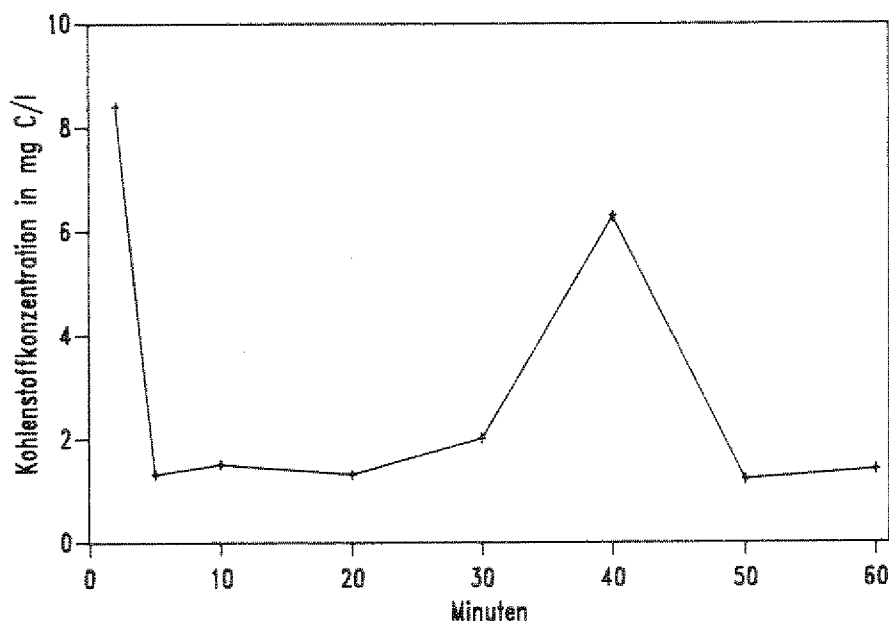


Abb. 45: Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs in mg/l in einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute.
Zulaufkonzentration 100 mg C/l als Ethanol/Essigsäure-Gemisch bei einem C:N-Verhältnis von 100:50.

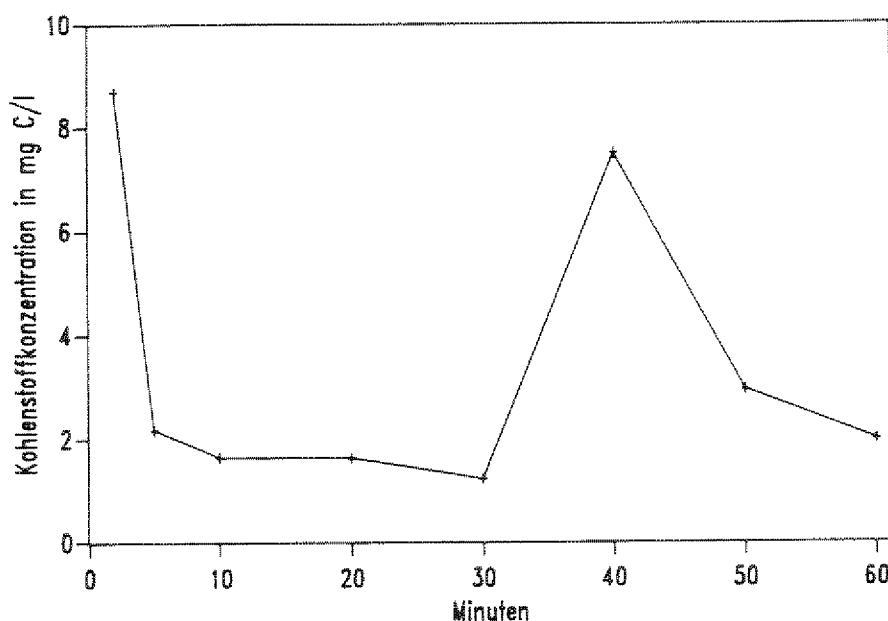


Abb. 46: Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffes in mg/l in einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute.
Zulaufkonzentration 100 mg C/l bei einem C:N-Verhältnis von 100:60.

Der DOC-Peak wurde nachweislich nicht von dem, ebenfalls in dieser Zeit auftretenden, NO_2^- -Peak als Störgröße bei der Messung (Infrarot Detektion) verursacht.

In den Versuchen mit verschiedenen C:N-Zulaufverhältnissen bei der diskontinuierlichen Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung wurden die jeweils möglichen Stickstoffumsatzraten ermittelt. In weiteren Versuchen sollte nun durch eine Stickstoffbilanz der Verbleib des Stickstoffs ermittelt, und die jeweiligen Zwischenprodukte erfaßt werden.

3.5.2 STICKSTOFFBILANZ BEI EINER KONTINUIERLICH BETRIEBENEN NITRIFIZIERENDEN KLÄRANLAGE UND EINER KLÄRANLAGE MIT SUKZEDANER NITRIFIKATION UND DENITRIFIKATION

Um einen direkten Nachweis der Nitrifikation und Denitrifikation im Belebungsbecken zu erzielen, und auch zur Charakterisierung der verschiedenen Zwischen- und Endprodukte bei der

Nitrifikation und Denitrifikation war die Erstellung einer N-Bilanz erforderlich. Dabei waren die gelösten, die gasförmigen, als auch die gebundenen Stickstoffkomponenten zu berücksichtigen. Die Messung der gasförmigen Stickstoffkomponenten war dabei vor allem wegen der leichten Kontaminationsgefahr mit Außenluft sehr aufwendig. In grundlegenden Versuchen sollte durch die Acetylen-Blockade-Technik ein direkter Nachweis der Denitrifikation in der anoxischen Phase erfolgen. Bei Zugabe von Acetylen wird die Blockade der Reduktion von N_2O bei der Denitrifikation erreicht. Dadurch reichert sich N_2O an, das gaschromatographisch gemessen werden kann. Ist bei einer Zugabe von Acetylen unter denitrifizierenden Bedingungen eine Anreicherung von N_2O zu messen, steht fest, daß eine Denitrifikation stattgefunden hat. Die Versuche zeigten, daß die Zugabe von Acetylen nicht nur die Blockade der N_2O -Reduktase bewirkte, sondern ebenfalls die Nitrifikation irreversibel hemmt, wie auch von Walter et al. (1979) festgestellt wurde. Damit fiel die Acetylen-Blockade-Technik als mögliche Methode zur Erstellung einer Stickstoffbilanz aus. Um das angestrebte Ziel, einer vollständigen Stickstoffbilanz dennoch zu erreichen, wurde in Zusammenarbeit mit Görs und Jebesen eine Methode entwickelt, Proben aus dem Belebungsbecken zu entnehmen um sie dann bezüglich ihres N_2 - und N_2O -Gehaltes gaschromatographisch zu analysieren. Mit der Messung der organischen Stickstoffkomponenten, dem gelösten anorganischen Stickstoff und den gasförmigen Stickstoffverbindungen konnte eine vollständige Stickstoffbilanz erstellt werden. Vorab war zu diesem Zweck der Aufbau einer neuen Laborkläranlage notwendig. Sowohl ein gasdichter Betrieb, als auch der Einsatz der diskontinuierlichen Substrat und Sauerstoffzugabe mußten möglich sein. Es wurden Belebungsanlagen (s. Material und Methoden 2.4.3) mit 24 Liter Belegungsvolumen gewählt. Diese Anlagen konnten gasdicht betrieben werden und erlaubten so die vorgesehenen Messungen. Eine von zwei baugleichen Anlagen wurde mit einer CSB-Schlammbelastung von 0,6 kg CSB/kg TS-d, die andere mit 0,3 kg CSB/kg TS-d betrieben. Diese unterschiedliche Betriebsweise war notwendig, da eine Anlage diskontinuierlich, die andere kontinuierlich mit Abwasser be-

schickt werden sollte. Bei der kontinuierlich betriebenen Anlage bildeten sich bei einer CSB-Schlammbelastung von 0,6 kg CSB/kg TS·d recht schnell fadenförmige Mikroorganismen, die den Betrieb der Anlage störten. Mit einer Senkung der Schlammbelastung von 0,6 auf 0,3 kg CSB/kg TS·d stellte sich eine absetzbare Belebtschlammpopulation im System ein. Für die weiteren Versuche wurde diese Schlammbelastung in der kontinuierlich betriebenen Laborkläranlage beibehalten. Nachdem die Analysen des Ablaufs, mit dem jeweiligen Substrat und der entsprechenden Einstellung der Prozeßgrößen (2.4.3), über mehrere Tage nahezu konstante Werte ergaben, wurden Proben zur Stickstoffbilanzierung entnommen, aufbereitet und gemessen. Abb. 47 zeigt den Konzentrationsverlauf der gelösten anorganischen Stickstoffkomponenten im Belebungsbecken über einen Dosierzyklus. Es fand eine vollständige Nitrifikation statt. Die Nitritwerte während der Ammoniumoxidation waren $< 0,4 \text{ mg NO}_2\text{-N/l}$, was auf eine ausgeglichene Nitrifikantenpopulation hinweist. Bei der diskontinuierlich mit Substrat beschickten Anlage (Abb. 48) zeigte sich der typische, vorab schon des öfteren beschriebene, Konzentrationsverlauf der einzelnen Stickstoffkomponenten im Belebungsbecken über die Zeit eines Dosierzyklus. Die Nitritspitze zum Zeitpunkt $t=50$ Minuten von $1,2 \text{ mg NO}_2\text{-N/l}$ war hoch und evtl. auf die noch nicht allzu fortgeschrittene Versuchsdauer zurückzuführen. Wie sich bei allen Versuchen zeigte, wurden die Nitritspitzen mit zunehmender Versuchsdauer niedriger.

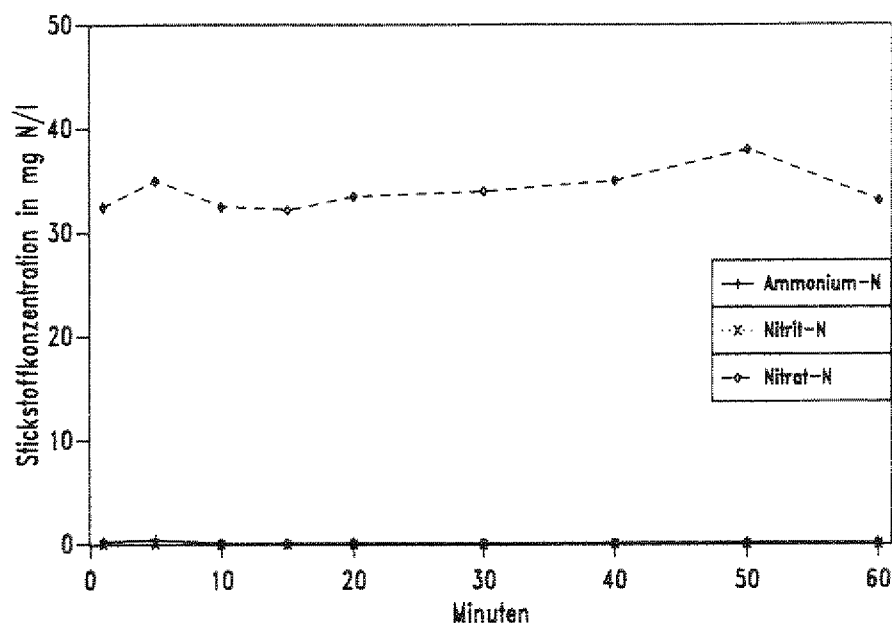


Abb. 47: Stickstoffkonzentration in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei kontinuierlicher Abwasserzugabe. Sauerstoffkonzentration = 3 mg/l; N-Zulaufkonzentration = 38 mg/l; N-Ablaufkonzentration = 31,5 mg/l.

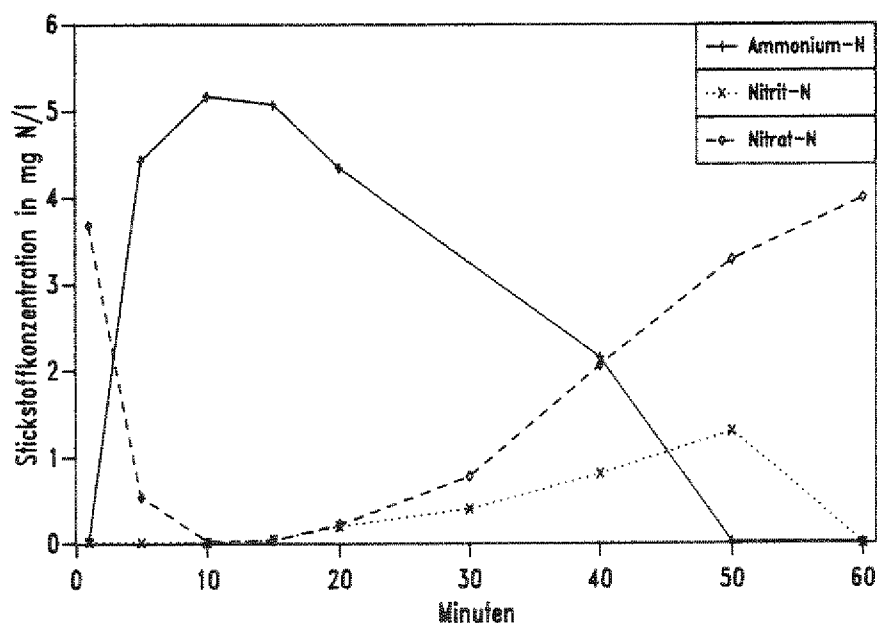


Abb. 48: Stickstoffkonzentration in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Abwasserzugabe. Belüftungszeit 15-55 Min; Nichtbelüftungszeit 55-15 Min; N-Zulaufkonzentration = 75 mg/l; N-Ablaufkonzentration = 20 mg/l.

Die Tabellen 10 und 11 zeigen im Vergleich die Stickstoffabbauleistung einer diskontinuierlich und einer kontinuierlich mit Abwasser beschickten Anlage.

Tab. 10: Zu- und Ablauf der diskontinuierlich beschickten Anlage.

$B_{TS} = 0,6$. Angaben in mg/l.

	Zulauf	Ablauf	
NH ₄ -N	75	1	
NO ₂ -N	0	0,15	
NO ₃ -N	0	0,8	
Summe	75	1,95	97,4 % N-Elimination

Tab. 11: Zu- und Ablaufwerte der kontinuierlich beschickten Anlage. $B_{TS}=0,3$. Angaben in mg/l.

	Zulauf	Ablauf	
NH ₄ -N	38	0,4	
NO ₂ -N	0	0,1	
NO ₃ -N	0	31	
Summe	38	31,5	17,4 % N-Elimination

Bei der diskontinuierlich betriebenen Anlage wurde die Stickstoffelimination über die Nitrifikation und Denitrifikation, als auch über den Einbau von Stickstoff in die Biomasse erreicht.

In der kontinuierlich betriebenen Anlage wurde eine Stickstoffelimination nur über die assimilative Aufnahme und die Umsetzung in organische Stickstoffverbindungen erreicht. Die Stickstoffumsatzraten und Ablaufwerte waren mit den in anderen Versuchen ermittelten vergleichbar. Da die Ablaufkonzentrationen der Anlagen über zwei Wochen gleichbleibende Werte aufwiesen, die einen stabilen Prozeßverlauf dokumentierten, wurden nun Proben zur Erstellung einer Stickstoffbilanz gezogen.

Da die Acetylen-Blockade-Technik für die Stickstoffbilanzierung ausfiel, wurde das Endprodukt der Denitrifikation Di-

stickstoffgas gemessen. Obwohl die Gefahr der Probenkontamination bei der Messung von N_2 sehr groß ist, schien diese Komponente dennoch für die Erstellung einer Stickstoffbilanz geeignet.

Besondere Beachtung bei der Messung von N_2 in der Gasphase mußte der Abdichtung des Belebungsbeckens, das zwei Stunden vor und während der Probennahme mit einem Helium/Sauerstoff-Gemisch begast wurde, gegen eindringende Außenluft geschenkt werden. Für die Zeit der Probennahme war das Nachklärbecken vom Belebungsbecken entkoppelt. Durch diese Maßnahme ließ sich zum einen das Totvolumen im Belebungsbecken verringern und zum anderen eine Kontamination mit Außenluft durch das Nachklärbecken verhindern. Die Schlammrückführung wurde ebenfalls unterbrochen.

Das Verdünnungswasser, welches separat zugeführt wurde, wies ca. 30 mg N_2 auf, und hätte damit die Bilanz ebenfalls gestört. Für die Zeit der Probennahme wurde daher die Verdünnungswasserzuführung unterbrochen.

Eine Kondensation von Wasserdampf in den Gasmäusen wurde dadurch verhindert, daß die Abluftleitung des Reaktors über ein Eisbad geführt wurde. Dem Eisbad war das Gassammelrohr (Gasmaus) nachgeschaltet.

Eine Gasmaus mit 50 ml Volumen schien für die Probennahme gut geeignet. Diese Gasmaus bestand aus einer 25 ml Pipette, über die ein mit einer Schlauchklemme verschlossener PVC Schlauch gezogen wurde. Die andere Seite war mit einem Schott Schraubverschluß (Duran GL 14 mit Septum) versehen. Diese Gasmaus mit sehr geringem Volumen, ermöglichte eine hohe Probenfrequenz bei geringem Luftstrom. Mit dieser Möglichkeit der Probennahme ließen sich nun Stundenprofile der N_2 -Konzentration in der Abluft des Reaktors über die Zeit eines Dosierzyklus erstellen. Abb. 49 zeigt den Verlauf der N_2 -Konzentration im Abluftstrom der diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Modellkläranlage.

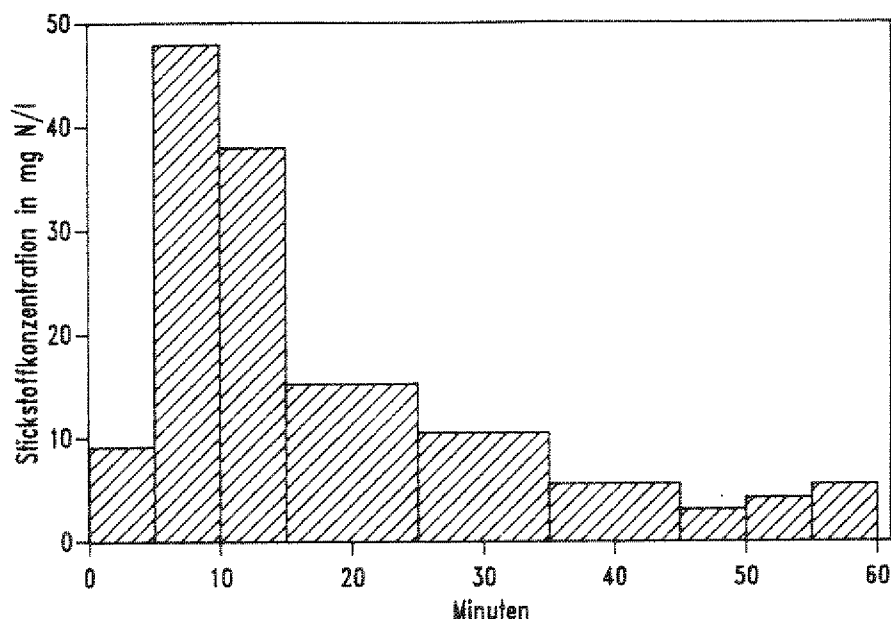


Abb. 49: N_2 -Frachtganglinie in der Abluft einer Laborkläranlage, die diskontinuierlich mit Substrat beschickt wurde.
Zeitpunkt der Abwasserzugabe 0-1 Min; Dauer der Abwasserzugabe 1 Min; Belüftungszeit 15-55 Min;
Nichtbelüftungszeit 55-15 Min.

Ausgehend von einer Grundkonzentration, die bei ca. 5 mg N_2 /l lag, war innerhalb der Denitrifikationsphase ein sprunghafter Anstieg der N_2 -Konzentration auf ca. 50 mg N_2 /l innerhalb der ersten 5 Minuten zu beobachten. 10 Minuten nach Substratzugabe waren noch ca. 40 mg N_2 /l zu messen. Nach weiteren 5 Minuten war die N_2 Konzentration auf 15 mg/l abgesunken und pegelt sich in der oxischen Nitrifikationsphase wieder auf den Ausgangswert von 5 mg N_2 /l ein.

Dem Verlauf der N_2 -Konzentration in der Abluft des Belebungsbeckens ist abzulesen, daß kurz nach der Substratzugabe die höchste Denitrifikationsrate erreicht wurde. Das Endprodukt der Denitrifikation N_2 lag in hoher Konzentration vor. Die N_2 -Konzentration sank rapide bis zum Zeitpunkt $t=15$ Min ab, um dann linear den Ausgangswert zu erreichen. Dieser lineare Rückgang der N_2 -Konzentration weist auf einen reinen Ausgasungeffekt hin. Um die Zeit der N_2 -Freisetzung exakter zu definieren, wurde in einer weiteren Meßreihe die Frequenz der Probennahme erhöht. Wie Abb. 50 zeigt, wurde in den ersten

20 Minuten eines Dosierzyklus alle 2 Minuten eine Probe gezogen. Der Gasdurchsatz wurde mit 5 Liter pro Stunde wie im vorab beschriebenen Versuch eingestellt.

Zum Vergleich wurde auch ein Zyklus untersucht, bei dem der Gasdurchsatz auf 10 Liter pro Stunde erhöht wurde. Beide Versuche (Abb. 50) zeigten deutlich, daß die N_2 -Konzentration in der Abluft 8 Minuten nach Substratzugabe rasch anstieg. Wie bei der Auswertung des ersten Versuchs vermutet, handelte es sich bei der linearen N_2 -Abnahme nach 12 Minuten um einen Ausgasungseffekt.

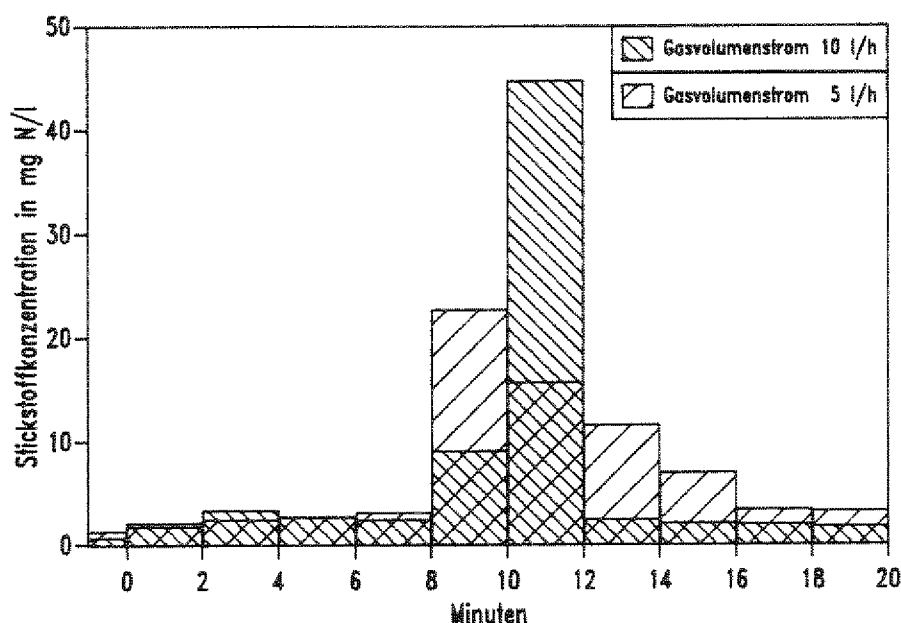


Abb. 50: N_2 -Frachtganglinie in der Abluft einer Laborkläranlage, die diskontinuierlich mit Substrat beschickt wurde bei unterschiedlichen Gasvolumenströmen.

Zeitpunkt der Abwasserzugabe 0-1 Min; Dauer der Abwasserzugabe 1 Min; Belüftungszeit 15-55 Min; Nichtbelüftungszeit 55-15 Min.

Die Messung mit 10 Liter pro Stunde Gasdurchsatz zeigte, daß die N_2 -Freisetzung sehr spontan erfolgt. Welche Effekte bei der Zeitbestimmung zwischen eigentlicher N_2 -Freisetzung der Bakterien und der Freisetzung von N_2 mit der Abluft berücksichtigt werden müssen, ließ sich nicht eindeutig bestimmen. Anhand der Analysen ließ sich in dieser Anlage eine Zeit von 8 Minuten zwischen Nitrataufnahme und N_2 -Freisetzung messen.

Die Genauigkeit der Messung wurde dadurch dokumentiert, daß die Differenz der Gesamt-N₂-Menge bei beiden Messungen lediglich 3 % betrug. Die Erstellung einer Stickstoffbilanz erforderte die Beprobung zwei aufeinander folgender Dosierzyklen der Modellbelebtschlammanlage. Im ersten Zyklus wurde eine Abluftsammelmischprobe gezogen, und im zweiten die Flüssigproben entnommen (s. 2.1.3.6). Der Gesamtstickstoff wurde aus der Summe des anorganisch gelösten Stickstoffs (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺), des organischen Stickstoffs (PON_{us}, PON_{Ab1}, DON_{Ab1}) und des gasförmigen Stickstoffs (N₂, N₂O, NO, NO₂) ermittelt. Bei der diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Anlage wurde an zwei aufeinander folgenden Tagen jeweils eine Bilanzierung durchgeführt.

Die Konzentrationen anorganischer Stickstoffverbindungen im Ablauf wurden auf die durchschnittliche Ablaufmenge aus Sammelmischproben bezogen.

In der folgenden Tabelle sind die Meßwerte von zwei Bilanzen aufgeführt.

Tab. 12: Meßwerte der Stickstoffkonzentrationen zweier Stickstoffbilanzen in 241 Laborkläranlagen bei diskontinuierlicher Abwasserzugabe.

Die Werte werden in mg N/h angegeben.

Zugabe:		NH ₄ -N	165,0
		N ₂	3,3
<u>Versuch</u>			<u>1</u> <u>2</u>
Meßwerte: Autoanalyzer	NH ₄ -N	1,7	0
	NO ₂ -N	0,4	1,2
	NO ₃ -N	2,4	3,9
Kjeldahl	PON _{us}	49,6	57,5
	PON _{Ab1}	12,1	10,8
	DON _{Ab1}	4,3	0,8
Gaschromatograph	N ₂	93,2	98,7
	N ₂ O-N	0	0
	NO-N	0	0
	NO ₂ -N	0	0
Summe		163,7	172,9

Wie aus Tabelle 12 zu ersehen ist, wurde bei den Messungen weder N_2O noch NO noch NO_2 festgestellt. Die Nachweisgrenzen für diese Gase lagen bei 0,06 mg/l für N_2O , 0,015 mg/l für NO und 0,25 mg/l für NO_2 .

Beide Endwerte, sowohl für Versuch 1 als auch für Versuch 2, wichen von der zugegebenen Menge um 2,7 % ab. Diese geringe Abweichung zeigt deutlich, daß die Bilanzen annähernd aufgingen. Im Vergleich zu diesem Versuch, wurde auch bei der kontinuierlich mit Abwasser beschickten Anlage an zwei verschiedenen Tagen eine Stickstoffbilanz erstellt. Wie Tab. 13 zeigt, wurden dabei keine gasförmigen Stickstoffverbindungen nachgewiesen. In der folgenden Tabelle sind die Meßwerte von zwei Bilanzen aufgeführt.

Tab. 13: Meßwerte der Stickstoffkonzentrationen zweier Stickstoffbilanzen in 241 Laborkläranlagen bei kontinuierlicher Abwasserzugabe.

Die Werte werden in mg N/h angegeben.

Zugabe:		NH_4-N	84,0
		N_2	1,7
Versuch		1	2
Meßwerte: Autoanalyser	NH_4-N	2,4	0
	NO_2-N	0,5	0,4
	NO_3-N	68,6	61,5
Kjeldahl	PON_{US}	2,8	3,0
	PON_{Ab1}	10,6	5,5
	DON_{Ab1}	6,7	4,2
Gaschromatograph	N_2	0	0
	N_2O-N	0	0
	$NO-N$	0	0
	NO_2-N	0	0
Summe		91,6	74,6

Bei den Ergebnissen dieses Versuches fallen die niedrigen PON_{US} Werte auf. Diese Werte waren so niedrig, da bei den Anlagen die Überschußschlammentnahme unkontrolliert mit abschwimmender Biomasse (ca. 2,8 g TS/d) erfolgte. Neben der

Schlammmentnahme, die für die Bestimmung des Absetzverhaltens entnommen wurde (0,625 g TS/d), war keine weitere Entfernung von Biomasse aus dem System notwendig. Ein weiterer Unterschied zu den Stickstoffwerten der diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Anlage ist die hohe Nitratkonzentration im Ablauf. Dies ergab sich zwanglos aus der jeweiligen Betriebsweise. In der diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Anlage wurden mittels einer anoxischen Phase, während und nach der Substratzugabe, denitrifizierende Bedingungen erreicht, und eine vollständige Denitrifikation ermöglicht. Bei der kontinuierlichen Anlage wurde dagegen das Endprodukt der Nitrifikation (NO_3^-) vollständig mit dem gereinigten Wasser ausgespült.

4. DISKUSSION

4.1 BLÄHSLAMM

Bei ersten Versuchen zur biologischen Abbaubarkeit von fermentiertem Brüdenkondensat zeigte sich, daß der Sapromat zur Bestimmung des BSB von hochkonzentrierten Abwässern ungeeignet ist. Obgleich das Gerät zur Standardausrüstung von Abwasserlaboren gehört, weist es grundsätzliche Mängel auf. Diese Mängel konnten durch Modifikation des Sapromaten auf Grund meiner Beobachtungen behoben werden (Tappe 1987). Die biologisch gute Abbaubarkeit, der hohe Anteil an organischen Säuren, die hohe Konzentration reduzierter Schwefelverbindungen und das unausgeglichene Nährsalzverhältnis zeichnen das fermentierte Brüdenkondensat geradezu als Musterbeispiel eines blähschlammverursachenden Abwassers (Chiesa und Irvine 1985) aus. Bei Versuchen zur aeroben Nachreinigung des fermentierten Brüdenkondensats in Laborkläranlagen mit kontinuierlicher Abwasserzugabe ins Belebungsbecken entwickelten sich hauptsächlich fadenförmige Bakterien, welche Blähschlamm verursachten.

Eine Zugabe von Spurenelementen hatte im Gegensatz zu Ergebnissen von Wood (1975) keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Biozönose. Auch eine Schlammbelastung von 0,22-0,38 kg/kg TS-d, die von Logan und Budd (1956) als blähschlammverhindernd beschrieben wurde, blieb ohne positiven Effekt. Die Zugabe von Makronährstoffen, wie Stickstoff und Phosphat, zur Erzielung eines ausgewogenen Nährstoffverhältnisses führte zwar zur Minderung des Anteils fadenförmiger Bakterien in der Biozönose, der Schlammvolumenindex von 400 ml/g zeichnete den Schlamm jedoch nach wie vor als Blähschlamm aus (ATV 1988).

Erst mit einer diskontinuierlichen Abwasserzugabe ins Belebungsbecken konnte bei der aeroben Reinigung von fermentiertem Brüdenkondensat eine massenhafte Entwicklung fadenförmiger Bakterien und damit Blähschlamm unterdrückt und verhindert werden. Die Ergebnisse bestätigten die von van den Eynde und Mitarbeitern veröffentlichten Resultate (1982, 1984). Van den Eynde und Mitarbeiter konnten mit definierten Mischkulturen von *Sphaerotilus natans* und *Arthrobacter globiformis*

nachweisen, daß sich bei diskontinuierlicher Substratzugabe *Arthrobacter globiformis*, ein flockenbildendes Bakterium, gegenüber *Sphaerotilus natans*, einem fadenförmig wachsenden Bakterium, durchsetzte. Bei kontinuierlicher Substratzugabe dominierte dagegen *Sphaerotilus natans*. Cech und Mitarbeiter konnten 1985 durch Versuche bestätigen, daß der mikrobiologische Hintergrund dieser Ergebnisse in den jeweils verschiedenen Substratverwertungskinetiken der fadenförmigen und flockenbildenden Bakterien liegt. Es wurden die v_{max} - und K_s -Werte von unterschiedlichen Belebtschlammbiozönosen, also Mischkulturen, mit einer neuen Methode bestimmt. Bei allen Untersuchungen waren die v_{max} - und K_s -Werte der Bakterienmischkulturen mit hauptsächlich flockenbildenden Bakterien höher als die der Kulturen mit hauptsächlich fadenförmigen Bakterien. Zum Beispiel wurde bei Glutaminsäure als Substrat für flockenbildende Organismen ein K_s -Wert von 3,17 mg/l und für fadenförmig wachsende von 0,56 mg/l ermittelt. Für einige Substanzen, die Cech et al. untersuchten, lagen die Substrataufnahmeraten unterhalb der K_s -Werte allerdings nicht so weit auseinander wie bei Glutaminsäure. Dies bedeutet, daß in volldurchmischten Belebungsbecken, in denen die Substratkonzentrationen meist weit unter den K_s -Werten liegen, die Wachstumsbedingungen für flockenbildende und fadenförmige Bakterien ähnlich sind, wodurch die Gefahr der Blähschlamm-bildung in solchen Anlagen latent vorhanden ist.

Tappe (1987) konnte bei Kurzzeitrespirationmessungen mit Belebtschlamm aus den diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Laborkläranlagen, deren Bakterienbiomasse hauptsächlich aus flockenbildenden Bakterien bestand, immer höhere Respirationsraten ermitteln als bei Belebtschlamm aus den kontinuierlich beschickten Anlagen mit hauptsächlich fadenförmigen Bakterien.

Diese Ergebnisse machen die mikrobiologisch relevanten Grundlagen der Verhinderung von Blähschlamm bei der diskontinuierlichen Abwasserzugabe deutlich. Durch die schubweise Zugabe des Abwassers ins Belebungsbecken wird momentan eine hohe Substratkonzentration erreicht, die Organismen mit einer hohen Substrataufnahmerate einen Wachstumsvorteil verschafft. Bei einer kontinuierlichen Abwasserzugabe in das Belebungs-

becken liegt permanent eine Substratlimitierung vor, die Bakterien mit einer höheren Substrataffinität und einem niedrigeren K_s -Wert bevorteilt.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Wirkung der Nährstoffzugabe bei den Abbauversuchen mit verschiedenen C:N:P-Verhältnissen in Laborkläranlagen (3.2.2), so scheint diese Beziehung auch auf die Nährsalze zuzutreffen. Durch die Zugabe von Stickstoff wurde die massenhafte Entwicklung fadenförmiger Bakterien unterbunden. Möglicherweise sind die V_{max} - und K_s -Werte der fadenförmig wachsenden Bakterien auch für diese Verbindungen niedriger als bei flockenbildenden Bakterien. Chudoba (1973) beschrieb diese Vermutung, jedoch auf organische Verbindungen bezogen, mit der Oberflächen-Volumen-Hypothese. Diese Hypothese sagt aus, daß fadenförmig wachsende Bakterien eine größere Oberfläche im Verhältnis zum Volumen besitzen als flockenförmig wachsende und damit eine höhere Substrataffinität aufweisen. Die Hypothese läßt vermuten, daß flockenbildende Bakterien eine höhere Substratspeicherkapazität besitzen und somit bei ständig wechselndem Substratangebot Zeiten einer begrenzten Substratunterversorgung besser "verkräften" können (Grau et al. 1982).

Die Ergebnisse der Respirationsmessungen von Tappe (1987) weisen darauf hin, daß die unterschiedlichen v_{max} - und K_s -Werte von flockenbildenden und fadenförmigen Bakterien eventuell auch auf die Sauerstoffaufnahme übertragbar sind. Dabei können die höheren Sauerstoffverbrauchsrate flockenbildender Bakterien jedoch auch eine direkte Auswirkung der höheren Substrataufnahmerate sein.

Bei Versuchen, die in dieser Arbeit nicht näher beschrieben wurden, zeigte sich, daß die blähschlammverhindernde Wirkung der diskontinuierlichen Abwasserzugabe nicht nur bei Brüdenkondensat als Abwasser zutrifft, sondern auch auf verschiedene andere als problematisch einzustufende Abwässer übertragbar ist.

Die Versuche auf der Zentralkläranlage Düren zeigten den Einfluß der diskontinuierlichen Abwasserzugabe auf die Zusammen-

setzung der Belebtschlammbiozönose bei einem Mischabwasser kommunaler und industrieller Herkunft (Zanders et al. 1987). Bei anderen Versuchen in halbtechnischen Anlagen konnte bei Isopropanol-haltigen Abwässern aus der mineralölverarbeitenden Industrie durch diskontinuierliche Abwasserzugabe ins Belebungsbecken Blähschlamm verhindert werden (Zanders et al. 1988).

Besonders deutlich wurden die Unterschiede zwischen diskontinuierlicher und kontinuierlicher Abwasserzugabe, als zur Zeit des Glycol-Wein-Skandals in einem Versuch der "gepanschte" Wein als Substrat eingesetzt wurde. Durch die Verwendung dieses leicht abbaubaren Substrats mit stark unausgeglichene Nährstoffverhältnis bildeten sich in der kontinuierlich betriebenen Anlage spontan fadenförmige Bakterien. Im Gegensatz dazu befanden sich in der diskontinuierlich beschickten Anlage fast ausschließlich flockenbildende Bakterien. Alle Versuche zeigten, daß die diskontinuierliche Abwasserzugabe durch wechselnde Substrat-(Abwasser) Konzentrationen fadenförmige Bakterien unterdrückt.

Das generelle Konzept der unterschiedlichen Substratkonzentrationen im Belebungsbecken wird nicht nur bei der diskontinuierlichen Abwasserzugabe verwirklicht, sondern ebenfalls bei einer Reihe anderer Modifikationen des Belebtschlammverfahrens. Mit Ausnahme des SBR-Verfahrens (siehe 1.1.1.5), bei dem die Abwasserreinigung in "Batchansätzen", also chargenweise vollzogen wird, erreichen die anderen Verfahren den Konzentrationsgradienten im Belebungsbecken nicht wie bei der diskontinuierlichen Abwasserzugabe über die Zeit, sondern durch eine räumliche Kompartimentierung des Belebungsbeckens.

Bei dem von Bode (1983) untersuchten Kaskaden-Verfahren werden durch eine Pfropfenströmung im Belebungsbecken und punktuelle Zugabe des Abwassers unterschiedliche Substratkonzentrationen für die Belebtschlammorganismen im Belebungsbecken erreicht. Die Kaskadentechnik erfordert die Bereitstellung besonderer Becken, was für die Sanierungspraxis von Kläranlagen oftmals kostenintensive Umbaumaßnahmen zur Folge hat.

Das von Chudoba entwickelte Belebtschlammverfahren mit vorgeschaltetem Selektor (Cech et al. 1985) arbeitet mit mehreren Becken, die einen gemeinsamen Schlammkreislauf besitzen. Den eigentlichen Belebungsbecken wird ein sogenannter Selektor vorgeschaltet, der ca. 10 % des Belebungsvolumens aufweist. In diesem unbelüfteten, volldurchmischten Becken wird der Rückführschlamm mit dem Abwasser zusammengeführt und vermischt. Die Belebtschlamm Bakterien sind somit nacheinander im Selektor hohen und im Belebungsbecken niedrigen Substratkonzentrationen ausgesetzt, wodurch flockenbildende Bakterien selektioniert werden.

Pujol und Boutin (1989) konnten zeigen, daß die Kontaktzeit des Abwassers mit dem Rückführschlamm im Selektor von besonderer Bedeutung ist. Sie empfehlen eine Aufenthaltszeit von mindestens 10 Minuten im Selektor.

Das von Böhnke (1985) entwickelte AB-Verfahren ist ebenfalls zur Blähschlammverhinderung geeignet. Bei dieser AB-Technologie werden zwei Belebtschlammanlagen mit eigenem Schlammkreislauf hintereinandergeschaltet. In der ersten Adsorptionsstufe wird eine sehr hohe Schlammbelastung eingestellt und somit die Substratlimitierung aufgehoben, was eine Selektion flockenbildender Bakterien zur Folge hat. In der zweiten Belebungsstufe werden bei niedriger Schlammbelastung die restlichen Abwasserinhaltsstoffe mikrobiell abgebaut. Durch die niedrige Belastung und der damit verbundenen Substratlimitierung in der zweiten Stufe besteht dort die Gefahr, daß sich fadenförmig wachsende Bakterien bilden und Blähschlamm verursachen, wenn diese Reinigungsstufe als komplett durchmisches Becken betrieben wird.

Die Kaskadenbiologie, das Selektorverfahren, die AB-Technologie mit geeigneter zweiter Stufe und die diskontinuierliche Abwasserzugabe sind kontinuierlich arbeitende Abwasserreinigungsverfahren, die eine massenhafte Entwicklung fadenförmiger Bakterien im Belebungsbecken unterdrücken können, ohne dabei die Wasserqualität negativ zu beeinflussen. Sämtliche Verfahren sind jedoch nur dann sinnvoll, wenn sie neben einer Blähschlammverhinderung auch eine ökologisch vertretbare Eli-

mination der eutrophierenden Abwasserinhaltsstoffe, wie Stickstoff und Phosphat, ermöglichen.

4.2 DISKONTINUIERLICHE ABWASSERZUGABE MIT GESTEUERTER BELÜFTUNG ZUR SUKZEDANEN NITRIFIKATION UND DENITRIFIKATION

In den letzten Jahren wurde neben der Reduzierung der P-Fracht aus Kläranlagenabläufen die Stickstoffelimination zentrales Thema der Abwasserreinigung. Dabei hatten die katastrophalen Ausmaße der Algenblüten in Nord- und Ostsee im Jahre 1988 und 1989 und die Algenblüten an der italienischen Küste im Jahre 1989 das oft zitierte Faß zum Überlaufen gebracht.

Zur Zeit gibt es einige Abwasserreinigungsverfahren, bei denen eine gezielte Nitrifikation und Denitrifikation erreicht wird (von der Emde 1987, siehe 1.1.3.2.2).

In der vorliegenden Arbeit wurde eine weitere Möglichkeit der Nitrifikation und Denitrifikation in Abwasserreinigungsanlagen entwickelt und erprobt. Ich konnte erstmals nachweisen, daß in einstufigen Belebungsanlagen durch diskontinuierliche Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung eine vollständige Nitrifikation und Denitrifikation möglich ist. Als Reduktionspotential für die Denitrifikation wird bei diesem Verfahren die Gesamtfracht der oxidierbaren Abwasserinhaltsstoffe bereitgestellt. Die Nitrifikation des im Abwasser enthaltenen Ammoniums erfolgt, nachdem ein Teil der organischen Substanzen des Abwassers durch die Denitrifikation eliminiert wurde. Diese Reduzierung der organischen Fracht begünstigt die Nitrifikanten, da die Konkurrenz um den Sauerstoff in der belüfteten Phase mit den heterotrophen Bakterien entschärft wird. Außerdem wird durch die Denitrifikation die Säurekapazität des Abwassers erhöht und ein Puffer für die bei der Nitrifikation freiwerdenden H^+ -Ionen geschaffen.

Bei den Versuchen in Laborkläranlagen mit synthetischem Abwasser und verschiedenen C:N-Verhältnissen im Zulauf wurde nachgewiesen, daß bei unterschiedlichen Stickstoffzulaufkonzentrationen (5-50 mg N/l) und jeweils gleichen CSB- bzw.

Kohlenstoffzulaufkonzentrationen (350 bzw. 100 mg/l) immer Stickstoffeliminationsraten von > 90 % erreicht wurden. Die maximalen Nitrifikationsraten sanken dabei von 0,109 g $\text{NH}_4\text{-N/g TS}\cdot\text{d}$ bei C:N = 100:50 auf 0,032 g $\text{NH}_4\text{-N/g TS}\cdot\text{d}$ bei C:N = 100:20. Die Nitrifikationsrate war deutlich konzentrationsabhängig. Ab einem C:N-Verhältnis von < 100:20 konnten keine Nitrifikationsraten gemessen werden, da die assimilative Ammoniumbindung von der Nitrifikation nicht mehr zu unterscheiden war. Die unvollständige Nitrifikation bei niedrigen C:N-Verhältnissen (viel C, wenig N) läßt vermuten, daß die Bedingungen für die Nitrifikanten suboptimal waren. Die Ammoniumkonzentrationen im Belebungsbecken lagen bei den C:N-Verhältnissen von 100:10 und 100:5 am Anfang der Nitrifikationsphase deutlich unter 1 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$.

In einem Übersichtsartikel von Button (1985), in dem die kinetischen Daten verschiedener Mikroorganismen zusammengefaßt sind, wird für *Nitrosomonas europaea* ein K_x -Wert (halbmaximale Stofftransportrate nach Michaelis-Menten) für Ammonium von 50 μM angegeben, dies entspricht 0,9 mg NH_4^+/l . Als A_x -Wert (Schwellenwertkonzentration für das Wachstum) wird in diesem Artikel ebenfalls ein Wert von 50 μM angegeben (Hyman und Wood 1983). Dies bedeutet, daß sich *Nitrosomonas europaea* bei Ammoniumkonzentrationen < 0,9 mg NH_4^+/l nicht mehr vermehrt, obwohl die Ammoniumoxidation noch mit halbmaximaler Umsatzgeschwindigkeit erfolgt. Für ein System, das mit Ammoniumkonzentrationen von 0,9 mg/l betrieben und aus dem ständig Biomasse entnommen wird bedeutet dies, daß die Nitrifikanten ausgespült werden. Dies erklärt die unvollständige Nitrifikation bei niedrigen C:N-Verhältnissen, bei denen im Belebungsbecken die Ammoniumkonzentration bei etwa 1 mg/l lag. Einen indirekten Beweis für das Ausspülen von Nitrifikanten war, daß nach Erhöhung der N-Konzentration im Zulauf erst nach mehreren Tagen wieder vollständig nitrifiziert wurde.

Für den Betrieb von kontinuierlich betriebenen volldurchmischten Belebungsbecken würde dieser Zusammenhang bedeuten, daß man theoretisch keine konstanten Ammoniumablaufwerte von < 1 mg/l erreichen kann, da bei volldurchmischten Belebungs-

becken wie in Chemostaten die Ablaufkonzentrationen gleich den Konzentrationen im Reaktionsraum sind. Bei einer Ammoniumkonzentration von 1 mg/l würden die Nitrifikanten im Belebungsbecken jedoch nicht mehr wachsen, und es käme zu einer Reduktion der Nitrifikantenbiomasse im Belebungsbecken. Nach Anstieg der Ammoniumkonzentration im Belebungsbecken könnten die Nitrifikanten wieder wachsen und das Ammonium würde vollständig umgesetzt.

Die Konsequenz davon wären oszillierende Ammoniumablaufkonzentrationen. Bei ständig wechselnden Ammoniumkonzentrationen durch eine heterogene Stoffverteilung im Belebungsbecken, die eventuell auch durch tageszeitliche Schwankungen der Zulaufkonzentration bedingt sein können, sind auch bei Ammoniumablaufwerten < 1 mg/l Zonen oder Zeiten vorhanden, in denen die Ammoniumkonzentrationen wesentlich höher als im Ablauf sind. Dies ermöglicht ein Wachstum der Nitrifikanten auch bei durchschnittlichen Ammoniumablaufkonzentrationen von < 1 mg/l.

Teichgräber (1987) stellte bei Versuchen in volldurchmischten Becken fest, daß eine Substratlimitierung bei der Nitrifikation bei Werten $< 1,5$ mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ eintritt, was mit den Versuchsergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt. Er ermittelte maximale Belebtschlamm-Nitrifikationsraten von 2,1-5,7 mg $\text{NH}_4\text{-N/g TS}\cdot\text{h}$. Bei den von ihm untersuchten Abwässern handelte es sich um stickstoffreiche Industrieabwässer. Die von mir ermittelten maximalen Nitrifikationsraten bei der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation von 2,3 bzw. 4,5 mg $\text{NH}_4\text{-N/g TS}\cdot\text{h}$ bei 100:30 bzw. 100:50 lagen im gleichen Bereich wie die von Teichgräber (1987) gemessenen.

Bei den Denitrifikationsraten ist die Abhängigkeit zur Stickstoffkonzentration nicht eindeutig. Betrachtet man die errechneten Raten von 0,259-0,077 g $\text{NO}_3\text{-N/g TS}\cdot\text{d}$, so scheinen die Denitrifikationsraten von der Nitratkonzentration abhängig zu sein. Dabei ist zu bedenken, daß die Raten immer aus der Nitratzunahme in den ersten 5 Minuten der Denitrifikationsphase ermittelt wurden, wobei sowohl unter Versuchsbedingungen mit Nitratkonzentrationen > 3 mg/l (100:50) als

auch bei Nitratkonzentrationen $< 1 \text{ mg/l}$ (100:20) innerhalb dieser 5 Minuten eine vollständig Denitrifikation erreicht wurde. Dies bedeutet, daß bei allen C:N-Verhältnissen nicht die maximale Denitrifikationsrate, sondern die Denitrifikationsrate der ersten 5 Minuten nach Abwasserzugabe ermittelt wurde. Da die Denitrifikation innerhalb der ersten 5 Minuten vollständig abgeschlossen gewesen sein dürfte, lag zu unterschiedlichen Zeiten bei den jeweiligen C:N-Verhältnissen eine Nitratlimitierung vor, was die Ermittlung von maximalen Umsatzraten unmöglich machte. Bei C:N-Verhältnissen bis 100:50 wurde eine vollständige Denitrifikation erreicht, es war jedoch nicht möglich die maximale Denitrifikationsrate zu ermitteln, da die Nitratkonzentration gegen 0 mg/l lief. Bei einem C:N-Verhältnis von 100:60 lag eine Kohlenstofflimitierung vor, so daß es zur Anhäufung von Nitrat kam. Aufgrund dieser Voraussetzungen gelang es mir nicht, die Abhängigkeit der Denitrifikationsrate von der Nitratkonzentration zu beschreiben.

Ich konnte ferner nicht feststellen, ob es sich bei der Denitrifikation um eine Reaktion erster Ordnung handelt, wie Rolston (1981) angibt, oder ob die Michaelis-Menten-Kinetik zur Beschreibung der Abhängigkeit der Denitrifikation von der Nitratkonzentration geeignet ist (Bowman und Focht 1974). Nakajima (1981) gibt für die Abhängigkeit der Denitrifikationsrate sessiler Organismen einen Nitratsättigungswert von 30 mg/l und einen K_M -Wert von 2 mg/l an. Die Beschreibung der Abhängigkeit der Denitrifikationsrate von der Nitratkonzentration ist ein umstrittenes Thema, dem durch die vorliegenden Untersuchungen kaum verwertbare Erkenntnisse zugeführt werden konnten.

Wichtig für die Beurteilung des untersuchten Verfahrens ist die Tatsache, daß durch Zugabe des Abwassers in der Denitrifikationsphase eine rasche Denitrifikation erfolgte. Die in der Literatur angegebenen Denitrifikationsraten von $0,4$ – $1,3 \text{ g NO}_3\text{-N/kg TS}\cdot\text{h}$ (bei 20°C) bei endogener Nitratatmung, wie sie bei der simultanen, nachgeschalteten und alternierenden Denitrifikation angenommen werden müssen (Henze & Harremöes 1978; Wuhrmann 1964; Schlegel & Te Heesen 1978;

Ermel 1983; Christensen & Harremöes 1977), liegen um den Faktor 10 niedriger als die bei der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation gemessenen maximalen Denitrifikationsraten ($3,2-10,79 \text{ g NO}_3\text{-N/kg TS}\cdot\text{h}$) bei C:N-Verhältnissen von 100:20-100:50.

Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß bei der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation leicht verwertbares Substrat eingesetzt wurde, so daß bei "normalem" Abwasser mit niedrigeren Denitrifikationsraten zu rechnen ist. Weiterhin ist zu beachten, daß die Denitrifikationsraten anhand der Nitrat-Abnahme der ersten 5 Minuten ermittelt wurden, wobei nach 5 Minuten kein Nitrat mehr gemessen wurde. Möglicherweise war die Denitrifikation schon nach 5 Minuten abgeschlossen, so daß die Denitrifikationsrate um den Faktor 4 höher war. Mit welchen Denitrifikationsraten bei der technischen Verwirklichung zu rechnen ist, wird erst beim Betrieb der ersten technischen Kläranlagen mit schubweiser Abwasserzugabe zu ermitteln sein.

Ein Vorteil der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation ist die gute Möglichkeit der Steuerung und Regelung von Denitrifikation und Nitrifikation. Bei kontinuierlicher Messung der Nitratkonzentration könnte man die Belüftung nach dem Erreichen eines vorgegebenen $\text{NO}_3\text{-N}$ -Wertes im Belebungsbecken wieder aktivieren und dadurch Fermentationsbedingungen, die zum Zerfall der Belebtschlammflocken führen, minimieren (Wilderer 1987). Außerdem würde durch diese Verfahrensweise die Nitrifikation (Belüftungszeit) maximiert, was eine Optimierung der Reinigungsleistung bewirken würde. Man könnte die Denitrifikations- und Nitrifikationszeiten der jeweiligen Abwasserzusammensetzung anpassen und die Reinigungsleistung kommunaler Kläranlagen optimieren.

4.3 KONZENTRATION DES GELÖSTEN ORGANISCHEN KOHLENSTOFFS IM BELEBUNGSBECKEN BEI DISKONTINUIERLICHER ABWASSERZUGABE MIT GESTEUERTER BELÜFTUNG.

Wie die Messungen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) zeigten (Abb. 16 und 17), wurde ein großer Teil des zugegebenen DOC in kurzer Zeit von der Biomasse sorbiert.

Kuttruff (1986) konnte mit Bakterienbiomasse aus einer diskontinuierlich mit Substrat versorgten Laborkläranlage nachweisen, daß der Zugabe von Essigsäure zum Belebtschlamm eine Abnahme der intrazellulären ATP-Konzentration und somit eine Abnahme der "energy charge" folgte. Die rasche Aufnahme von Essigsäure bei der diskontinuierlichen Abwasserzugabe ist also ein aktiver, Energie verbrauchender Prozeß.

Auffällig bei der diskontinuierlichen Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung war ein Anstieg der DOC-Konzentration bei 40 Minuten nach Abwasserzugabe ($t=40$). Dieser DOC-Peak wurde nur bei hohen C:N-Verhältnissen, also bei hohen Stickstoffkonzentrationen im Zulauf beobachtet.

Möglicherweise wird durch den Wechsel zwischen aeroben und anaeroben Milieubedingungen ein Teil der rasch aufgenommenen organischen Verbindungen oder deren Stoffwechselprodukte von den Bakterien zur Zeit $t=40$ Min wieder freigesetzt.

Vielleicht handelt es sich bei diesem DOC-Peak um eine Störung der DOC-Detektion im Infrarotphotometer durch anorganische Intermediate der Nitrifikation. Bei Proben, deren Nitritkonzentration um 50 mg/l aufgestockt wurde, konnte man eine Erhöhung des DOC-Wertes der Probe um 4 mg/l messen. Diese "DOC-Erhöhung" durch Nitrit kann den DOC-Peak bei $t=40$ Min jedoch nicht erklären.

Focht & Verstraete (1977) konnten bei Reinkulturen von Nitrifikanten in der exponentiellen Wachstumsphase die Anhäufung von Intermediaten wie Hydroxylamin nachweisen. Möglicherweise handelt es sich bei dem DOC-Peak um die organische Bindung eines solchen Intermediats der Nitrifikation (Wagner 1983), oder um ein solches Intermediat selbst. Die Störung der DOC-Messung durch eine anorganische Stickstoffverbindung ist

Möglicherweise ist die Ammoniakoxidation in der Zelle so lokalisiert, daß bei plötzlich auftretenden hohen Ammoniumkonzentrationen die Oxidation zum Hydroxylamin spontan abläuft, die Enzyme zur Dehydrogenierung des Hydroxylamins jedoch erst induziert werden müssen. Dabei könnten die Hydroxylaminkonzentrationen rasch ansteigen und eine Freisetzung von organischen Verbindungen oder anorganischen Intermediaten bewirken, die ins Medium diffundieren und bei der DOC Messung im Infrarotdetektor erfaßt werden.

4.4 STICKSTOFFBILANZEN UNTERSCHIEDLICH BETRIEBENER LABORKLÄRANLAGEN

Um die Zwischen- und Endprodukte sowohl der Denitrifikation als auch der Nitrifikation beim Einsatz der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation zu ermitteln, wurden Versuche in gasdichten Laborbelebtschlammanlagen durchgeführt. Angestrebt wurde dabei die Erstellung einer vollständigen Stickstoffbilanz.

Das bei der Denitrifikation schon lange bekannte Zwischenprodukt N_2O (Delwiche 1956) wurde nicht oder nur in Spuren gefunden. Auch NO , das als Zwischenprodukt der Denitrifikation diskutiert wird (Knowles 1982; Hollocher et al. 1980; Zumft und Cardenas 1979; Garber und Hollocher 1981), konnte bei meinen Versuchen nicht gefunden werden. Sauermilch (1989) konnte dagegen mit der sehr empfindlichen Chemilumineszenz-Meßmethode sowohl während der Nitrifikation als auch während der Denitrifikation bei diskontinuierlicher Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung NO nachweisen.

Nach den bisherigen Kenntnissen war eine Entstehung der reaktiven Stickstoffverbindungen, wie N_2O und NO , vor allem bei der Denitrifikation zu vermuten (Hernandez und Rowe 1987; Wuhrmann und Mechsener 1965; Greenberg und Becker 1977). Blackmer et al. (1980), Goreau et al. (1980) und Anderson und Levine (1986) stellten fest, daß bei der Nitrifikation unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck ebenfalls N_2O und NO produziert wird. Ritchie und Nicholas (1972) und Poth und Focht (1985) wiesen nach, daß dabei gebildetes Nitrit wieder redu-

ziert wird. Ohne die Reduktion des Nitrits, also direkt über Ammonium oder Hydroxylamin, konnte keine N_2O - und NO -Produktion nachgewiesen werden. Da bei der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation keines der aufgeführten Zwischenprodukte nachweisbar war, ist davon auszugehen, daß die Milieubedingungen für eine vollständige Nitrifikation und Denitrifikation günstig waren.

Bei dem Vergleich zwischen einem kontinuierlich und einem diskontinuierlich mit Substrat versorgten Versuchssystem, der eigentlich bei gleichen Schlammbelastungen erfolgen sollte, wurde es notwendig, die Betriebsdaten im kontinuierlichen System wegen Blähschlamm Bildung zu ändern, um einen niedrigen SVI und damit stabilen Betrieb zu ermöglichen. Bei der diskontinuierlich betriebenen Anlage, die ständig gut absetzbare, flockenförmige Biomasse aufwies, wurde eine höhere Schlammbelastung beibehalten, da die ständig wechselnden Stickstoffverbindungen im Belebungsbecken



bei höheren Konzentrationen genauer zu untersuchen waren.

In beiden Anlagen wurde nach der Einfahrphase vollständig nitrifiziert. In dem diskontinuierlich betriebenen System wurde zusätzlich vollständig denitrifiziert. Der Vergleich der Ablaufwerte beider Anlagen zeigte den deutlichen Unterschied in der N-Eliminationsleistung einer konventionell und einer nach der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation betriebenen Belebtschlammanlage (Tab. 7.a und 7.b). In der diskontinuierlich betriebenen Anlage wurden 97 % des Stickstoffs eliminiert, bei kontinuierlicher Abwasserzugabe dagegen nur 17 %, obwohl die Stickstoff- und Kohlenstofffracht in der diskontinuierlich betriebenen Anlage um den Faktor 2 höher war.

Die Beprobung der Anlagen zur Erstellung einer Stickstoffbilanz erwies sich als äußerst problematisch. Focht und Vestraete (1977) weisen darauf hin, daß die hohe Konzentration an N_2 in der Atmosphäre eine direkte Messung des durch die Denitrifikation entstandenen N_2 unmöglich macht. Diese Angaben wurden durch unsere Erkenntnisse nicht bestätigt,

wenngleich sich diese Messung als äußerst schwierig erwies. Die Kontamination mit Außenluft und die Bestimmung der einzelnen Gasströme waren bei den Versuchen die Hauptprobleme. Eine Ausarbeitung von völlig reproduzierbaren Arbeitsmethoden und Materialien zur reproduzierbaren Bestimmung der N_2 -Fracht in der Abluft von Belebtschlammanlagen gelang im Rahmen der Arbeiten trotz enormen Zeit- und Arbeitsaufwands nicht (Goers 1988; Sauermilch 1989). Mit den richtigen Materialien und unter Bereitstellung der notwendigen Gerätschaft ist diese Aufgabe sicherlich zu lösen. Die Arbeiten von Goers (1988) und Sauermilch (1989) zu dieser Thematik haben einen Großteil der methodischen Probleme gelöst, so daß einige verwertbare Messungen durchgeführt werden konnten.

Entgegen den Angaben von Focht & Vestraete (1977) war es doch möglich, einen direkten Nachweis der Denitrifikation über die Endprodukte zu führen. Da für die Freisetzung von N_2O als Endprodukt der Denitrifikation sowohl der pH-Wert, die Sauerstoffkonzentration und die Verfügbarkeit an Elektronendonatoren verantwortlich sind (Delwiche 1981), scheinen die Bedingungen bei der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation günstig für die vollständige Denitrifikation bis zum N_2 .

Yoshida und Alexander (1970) sowie Ritchi und Nicholas (1972) konnten mit ihren Untersuchungen zeigen, daß N_2O auch als Endprodukt der Nitrifikation entstehen kann. Delwiche (1981) verweist darauf, daß diese Oxidation zu N_2O für Nitrifikanten bei hohen pH-Werten energetisch günstiger ist als die Oxidation zu NO_2^- . Bei ihren Untersuchungen stellten Yoshida und Alexander fest, daß vor allem das Zellalter, die Konzentration an Ammonium, Hydroxylamin und Phosphat, der pH-Wert, die Temperatur und die Zelldichte die N_2O -Freisetzung bei der Nitrifikation beeinflussen. Bei den in Tab. 12 und 13 dargestellten Versuchen wurde kein N_2O gefunden. Die sukzedane Nitrifikation/Denitrifikation bei einem C:N-Verhältnis von 100:30 ist zur vollständigen Nitrifikation des Ammoniums geeignet.

Abschließend läßt sich sagen, daß bei der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation in einer funktionierenden Kläranlage keine Abgabe nennenswerter N_2O -Mengen an die Atmosphäre und

damit keine zusätzliche Schädigung der Ozonschicht durch reaktive Stickstoffverbindungen biogenen Ursprungs zu erwarten ist.

Die Stickstoffelimination läuft bei der sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation vollständig ab. Für den globalen Stickstoff-Haushalt (Höhlein et al. 1989) bedeutet diese Entsorgung der reaktiven Stickstoffverbindungen anthropogenen Ursprungs eine "saubere Lösung".

4.5 SUKZEDANE NITRIFIKATION/DENITRIFIKATION ALS TECHNISCHES VERFAHREN.

Offensichtlich gestatten recht verschiedenartige Verfahren eine weitgehende biologische Stickstoffentsorgung in Abwasserreinigungsanlagen. Oft werden dafür jedoch große, kostenintensive Umbauten bestehender Kläranlagen notwendig. Da man versuchen sollte, die theoretischen Entwürfe mit der praktischen Anwendung in Einklang zu bringen, haben wir uns am Institut für Biotechnologie 3 der Kernforschungsanlage Jülich bemüht, ein Verfahren zu entwickeln. Mit diesem Verfahren kann eine vollständige Stickstoffentsorgung in einstufigen Kläranlagen durchgeführt werden, um somit bei minimalem Investitions- und Betriebskostenaufwand unter Einbeziehung jeweils vorhandener Bausubstanz eine maximale N-Elimination zu erreichen. Dabei sollte die Entstehung von Blähschlamm vermieden werden und eine Kombination mit Verfahren zur biologischen P-Elimination möglich sein. Die Arbeiten führten zu einem Verfahren (Soeder et al. 1987), das auf dem Prinzip der diskontinuierlichen Abwasserzugabe basiert. Dabei wird das Abwasser nicht, wie in konventionellen Belebungsanlagen, kontinuierlich in das Belebungsbecken dosiert, sondern mit einem Schub innerhalb kurzer Zeit in jeweils vorgegebenen Abständen zugeführt. Durch diese Prozeßführung ergibt sich eine über die Zeit heterogene Stoffverteilung der Kohlenstoff- und Stickstoffkomponenten im Belebungsbecken.

Inaktiviert man die Belüftung zur Zeit der Abwasserzugabe und darüber hinaus für etwa ein Drittel eines gesamten Zyklus, erreicht man in dieser Zeit sauerstoffarme, reduzierende Bedingungen, die Voraussetzung für eine rasche Denitrifikation

sind. In den nachfolgenden zwei Dritteln des Zyklus wird das Belebungsbecken belüftet, wobei für die Nitrifikation durch die vorhergehende Denitrifikation günstige Bedingungen geschaffen werden.

Dieses Verfahren wurde von verschiedenen Ingenieur-Büros, die Abwasserreinigungsanlagen planen, aufgegriffen. Voraussichtlich wird im Frühjahr 1990 die erste großtechnische Anlage nach diesem Verfahren in Betrieb genommen.

Bei der Kläranlage Auetal (bei Bückeburg), die nach dem sogenannten Jülicher Verfahren zur Zeit umgebaut wird, handelt es sich um eine 4-straßige Belebungsanlage mit zwei Nachklärbecken. Das Abwasser wird mechanisch vorgereinigt (Grobrechen, Feinrechen, Sedimentation) und in ein Verteilungsbecken geleitet, das zwischen den Belebungsbecken liegt. Von diesem Verteilungsbecken wird das Abwasser für jeweils 15 Minuten nach dem Rotationsprinzip in eines der vier Belebungsbecken geleitet.

In den einzelnen Belebungsbecken werden durch eine 40-minütige Belüftung (von 15 Minuten bis 55 Minuten nach Abwasserzugabe) und eine 20-minütige Durchmischung in der verbleibenden Zeit Nitrifikations- und Denitrifikationsbedingungen eingestellt. Der Ablauf aus den Belebungsbecken erfolgt kontinuierlich. Bei der Beckenkonstruktion wurde darauf geachtet, daß keine Kurzschlußströmungen zwischen Zu- und Ablauf entstehen.

Um reduzierende Bedingungen im Nachklärbecken zu verhindern, wurde zwischen Belebungs- und Nachklärbecken ein kleines Nachbelüftungsbecken (Aufenthaltszeit 5-10 Minuten) vorgesehen.

Der abgesetzte Belebtschlamm aus dem Nachklärbecken, abzüglich des Überschußschlammes, wird zur Hälfte in die Belebungsbecken zurückgeführt und zur anderen Hälfte in ein Phosphatrücklösebecken geleitet. In diesem P-Rücklösebecken wird ein Teil des mechanisch gereinigten Abwassers (ca. 5 %) mit dem Belebtschlamm vermischt. In diesem Gemisch aus eingedicktem Belebtschlamm und frischem Abwasser herrschen nährstoffreiche reduzierende Bedingungen. Ein solches Milieu bewirkt, daß phosphatspeichernde Bakterien eingelagerte Poly-

phosphate als ortho-Phosphat ins Medium abgeben (Bischofsberger 1988). Durch eine Sedimentation wird der "P-arme" Schlamm vom "P-reichen" Überstand getrennt. Der Schlamm wird in die oxische Phase eines Belebungsbeckens gefördert, wo er unter sauerstoffreichen Bedingungen ortho-Phosphat aufnimmt und als Polyphosphat intrazellulär festlegt.

Der phosphatreiche Überstand aus dem Phosphatrücklösebecken soll durch eine Kalkfällung entphosphatiert und in die Belebungsbecken zurückgeleitet werden. Das entstandene Kalziumphosphat könnte als landwirtschaftlicher Dünger eingesetzt werden. Als Berechnungsgrundlage für die biologische P-Elimination wurde die Patentschrift von Levin (1979) verwandt.

Für die biologische P-Elimination ist ein weitgehend nitratfreies Belebtschlamm-Wassergemisch notwendig, da bei einer Denitrifikation im anaeroben P-Rücklösebecken die notwendigen, leicht verfügbaren organischen Säuren von den Denitrifikanten verstoffwechselt werden, was zu niedrigen P-Rücklöse-raten führt (Rensink 1986).

Die diskontinuierliche Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung ermöglicht eine weitgehende Nitratentfernung und schafft damit günstige Voraussetzungen zur biologischen P-Elimination im Nebenstromverfahren.

Die blähschlammverhindernde Eigenschaft der diskontinuierlichen Abwasserzugabe ist dabei von entscheidender Bedeutung. Bei der biologischen P-Elimination werden niedermolekulare organische Säuren benötigt, die durch anaerobe Bevorratung des Rohabwassers (lange Aufenthaltszeiten im Vorklärbecken, aktivierte Vorklärung) produziert werden. Bei der aeroben Reinigung verursachen niedermolekulare organische Säuren jedoch häufig Blähschlamm (ATV 1988). Die diskontinuierliche Abwasserzugabe ins Belebungsbecken verhindert nachweislich die Blähschlambildung bei einer solchen Abwasserzusammensetzung und macht somit einen störungsfreien Betrieb der biologischen P-Elimination in Belebtschlammanlagen möglich.

Wenn das für die Kläranlage Auetal ausgearbeitete Konzept auch in der technischen Verwirklichung die Ablaufwerte erbringt, die in halbtechnischen Versuchsanlagen ermittelt wurden, ist nachgewiesen, daß es zum Schutz unserer Gewässer

biologische Verfahrensmöglichkeiten gibt, die effizienter und kostengünstiger als die bisher bekannten Verfahren arbeiten. Die gesamte Planung wurde als Teamarbeit von Stobbe (Planungsgemeinschaft für Ingenieurbau, Dr.-Ing.M. Wetzorke, Dr.-Ing.G. Stobbe, Dr.-Ing.M. Reinhardt, Hannover), Schüssler (Biodetox GmbH, Ahnsen), Groeneweg (KFA-IBT3) und Zanders durchgeführt.

5. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der Nitrifikation und Denitrifikation sowie der Blähschlammbekämpfung in Belebungsanlagen untersucht.

Dazu wurden verschiedene Laborkläranlagen und halbtechnische Versuchsanlagen konstruiert, die mit diskontinuierlicher Abwasserzugabe betrieben werden konnten.

Erste Versuche zur aeroben Nachreinigung von fermentiertem Brüdenkondensat zeigten, daß dieses gut abbaubar war, bei der Reinigung in Kläranlagen jedoch Blähschlamm verursachte.

Mit einer Zugabe von Spurenelementen und Nährstoffen konnte die Entwicklung fadenförmiger Bakterien eingedämmt, jedoch nicht verhindert werden.

Bei diskontinuierlicher Beschickung der Laborkläranlagen mit fermentiertem Brüdenkondensat entwickelten sich vorrangig flockenbildende Bakterien und Blähschlamm konnte verhindert werden.

Das in den Laborkläranlagen blähschlammverursachende fadenförmige Bakterium konnte isoliert, als *Bacillus* sp. erkannt und durch physiologische Tests näher beschrieben werden.

Bei Versuchen mit halbtechnischen Kläranlagen wurde festgestellt, daß die diskontinuierliche Abwasserzugabe, bei unterschiedlichen Abwässern, eine für die Abwasserreinigung vorteilhafte Biozönose mit vorrangig flockenbildenden Bakterien begünstigt und den Reinigungsprozeß stabilisiert.

Durch eine gesteuerte Belüftung, zusätzlich zur diskontinuierlichen Abwasserzugabe, konnte im Belebungsbecken eine vollständige Nitrifikation und Denitrifikation erreicht werden.

Bei unterschiedlichen C:N-Verhältnissen im Zulauf von Laborkläranlagen wurden die jeweiligen Stoffumsatzraten der Nitrifikanten und Denitrifikanten bestimmt.

Zum Nachweis der Denitrifikation wurde eine Stickstoffbilanz unter Berücksichtigung der partikulären, gelösten und gasförmigen Stickstoffverbindungen erstellt.

Es wurde festgestellt, daß die möglichen Zwischenprodukte der Nitrifikation und Denitrifikation (N_2O , NO und NO_2) bei der diskontinuierlichen Abwasserzugabe mit gesteuerter Belüftung nur in Spuren freigesetzt werden.

Auf Grund der ermittelten Daten wurde, in Zusammenarbeit mit Ingenieuren, der Umbau einer Kläranlage mit 30.000 angeschlossenen Einwohnern zu einer zur sukzedanen Nitrifikation/Denitrifikation geplant. Die umgebaute Kläranlage wird 1990 in Betrieb gehen.

6. VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

	Seite
Abb. 1: Substrataufnahmerate als Funktion der Substratkonzentration für zwei hypothetische Organismen (nach van den Eynde et al. 1982).....	11
Abb. 2: Verhältnis von Wachstum und Substratkonzentration zweier hypothetischer Organismen (nach Chudoba et al. 1973).....	12
Abb. 3 und 4: Größenordnung der Stickstoff- und Phosphoreinträge in die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland (nach Firk und Gegenmantel 1986).....	15
Abb. 5: Skizze einer 8 l Modellbelebtschlammanlage.....	43
Abb. 6: Schematische Darstellung der kontinuierlich betriebenen Anlage zur N-Bilanzierung.....	44
Abb. 7: Schematische Darstellung der diskontinuierlich betriebenen Anlage zur N-Bilanzierung.....	45
Abb. 8: Skizze der halbtechnischen Versuchsanlagen.....	48
Abb. 9: Röhrenversuch mit nicht adaptiertem Belebtschlamm und Brüdenkondensat als Substrat.....	58
Abb. 10: Röhrenversuch mit adaptiertem Belebtschlamm und Brüdenkondensat als Substrat.....	58
Abb. 11: Röhrenversuch mit nicht adaptiertem Belebtschlamm und Brüdenkondensat als Substrat.....	59
Abb. 12: Röhrenversuch mit adaptiertem Belebtschlamm und Brüdenkondensat als Substrat.....	60
Abb. 13: Sauerstoffzehrung von Brüdenkondensat verschiedener Verdünnungen im Sapromaten über die Zeit von 14 Tagen..	61
Abb. 14: Sauerstoffzehrung von Brüdenkondensat verschiedener Verdünnungen im Sapromaten über die Zeit von 14 Tagen..	62

- Abb. 15: Sauerstoffzehrung von 1:10 verdünntem Brüdenkondensat im Sapromaten über die Zeit von 14 Tagen.....65
- Abb. 16: Schlammvolumenindex bei Laborkläranlagen mit unterschiedlicher Schlammbelastung (B_{Ts}) mit und ohne Zugabe von Spurenelementen.....68
- Abb. 17: Schlammvolumenindex in Laborkläranlagen, die bei gleicher CSB-Schlammbelastung durch Zugabe von Stickstoff und Phosphor mit unterschiedlichen C:N:P-Verhältnissen im Zulauf 20 Tage betrieben wurden.....72
- Abb. 18: Verlauf des Trockensubstanzgehalts in den Belebungsbecken von Laborkläranlage, die mit verschiedenen zusammengestellten Abwässern 20 Tage betrieben wurden.....73
- Abb. 19: CSB-Konzentrationen im Ablauf der Laborkläranlagen bei verschiedenen C:N:P-Verhältnissen.....74
- Abb. 20: Ammonium-N Ablaufkonzentration von Laborkläranlagen, die mit unterschiedlichen C:N:P-Zulauffrachten betrieben wurden.....75
- Abb. 21: Nitrit-N Ablaufkonzentration der Laborkläranlagen, die mit unterschiedlichen C:N:P-Zulauffrachten betrieben wurden.....76
- Abb. 22: Nitrat-N Ablaufkonzentration der Laborkläranlagen, die mit unterschiedlichen C:N:P-Zulauffrachten betrieben wurden.....77
- Abb. 23: Schlammvolumenindex bei kontinuierlicher und diskontinuierlicher Substratzugabe in Laborkläranlagen über 26 Tage.....79
- Abb. 24: Sauerstoffgehalt im Belebungsbecken einer diskontinuierlich mit Abwasser (fermentiertes Brüdenkondensat) beschickten Laborkläranlage.....81
- Abb. 25: Schlammvolumenindex in ml/g TS bei halbtechnischen Versuchsanlagen.....89

- Abb. 26: Schlammvolumenindex in ml/g TS bei kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.....90
- Abb. 27: CSB Zu- und Ablaufwerte in mg/l bei kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.....91
- Abb. 28: Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) Zu- und Ablaufwerte in mg/l bei kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.....92
- Abb. 29: Ammonium Zu- und Ablaufwerte in mg/l bei kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.....93
- Abb. 30: Stickstoffkonzentration (Ammonium-N und Nitrat-N) in mg/l im Ablauf von kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen halbtechnischen Versuchsanlagen.....94
- Abb. 31: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).
C:N-Verhältnis 100:50.....100
- Abb. 32: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).
C:N-Verhältnis = 100:40.....104
- Abb. 33: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min).
C:N-Verhältnis 100:30.....107
- Abb. 34: Kohlenstoffkonzentration im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min). C:N-Verhältnis 100:30.....110
- Abb. 35: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min). C:N-Verhältnis 100:30.....111

- Abb. 36: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min). C:N-Verhältnis 100:30.....113
- Abb. 37: Stickstoffkonzentration in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min). C:N-Verhältnis 100:30.....114
- Abb. 38: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min). C:N-Verhältnis 100:30.....115
- Abb. 39: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min). C:N-Verhältnis 100:30.....116
- Abb. 40: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute ($t=0-1$ Min). C:N-Verhältnis 100:50.....121
- Abb. 41: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N-Verhältnis 100:20..122
- Abb. 42: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N-Verhältnis 100:20..123
- Abb. 43: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N-Verhältnis 100:10..124
- Abb. 44: Stickstoffkonzentrationen in mg/l im Belebungsbecken einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N-Verhältnis 100:5...125
- Abb. 45: Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs in mg/l in einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher Substratzugabe innerhalb einer Minute. C:N-Verhältnis von 100:50.....127

- Abb. 46: Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffes
in mg/l in einer Laborkläranlage bei diskontinuier-
licher Substratzugabe innerhalb einer Minute.
C:N-Verhältnis 100:60.....128
- Abb. 47: Stickstoffkonzentration in mg/l im Belebungsbecken
einer Laborkläranlage bei kontinuierlicher
Abwasserzugabe.....131
- Abb. 48: Stickstoffkonzentration in mg/l im Belebungsbecken
einer Laborkläranlage bei diskontinuierlicher
Abwasserzugabe.....131
- Abb. 49: N₂-Frachtganglinie in der Abluft einer Laborkläranlage,
die diskontinuierlich mit Substrat beschickt wurde....134
- Abb. 50: N₂-Frachtganglinie in der Abluft einer Laborkläranlage,
die diskontinuierlich mit Substrat beschickt wurde bei
unterschiedlichen Gasvolumenströmen.....135

7. VERZEICHNIS DER TABELLEN

	Seite
Tab. 1: Häufigkeit der wichtigsten in Blähschlamm gefundenen Fadenbildner (ATV 2.1.6, 1988).....	6
Tab. 2: Chemische Analyse des fermentierten Brüdenkondensats...	57
Tab. 3: Betriebsdaten der Laborkläranlagen.....	71
Tab. 4: Abwasserzusammensetzung des Zulaufs der ZKD.....	86
Tab. 5: Beprobungsprogramm im Zu- und Ablauf einer diskontinuierlich (disk.) und einer kontinuierlich (kont.) mit Abwasser beschickten halbtechnischen Kläranlage....	88
Tab. 6: Betriebsdaten bzw. Zu- und Ablaufkonzentrationen, die zu den jeweiligen C:N-Verhältnissen gehören.....	103
Tab. 7: Verhältnis von theoretischen Ammonium-Zudosierung und der wiedergefundenen Ammoniumkonzentration im Belebungsbecken.....	117
Tab. 8: Stickstoffwiederfindungsrate im Belebtschlamm in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Abwasserschub und von der Temperatur.....	119
Tab. 9: Zusammensetzung des Abwassers der Anlagen bei den jeweiligen C:N-Verhältnissen.....	120
Tab. 10: Zu- und Ablauf der diskontinuierlich beschickten Anlage.....	132
Tab. 11: Zu- und Ablaufwerte der kontinuierlich beschickten Anlage.....	132
Tab. 12: Meßwerte der Stickstoffkonzentrationen zweier Stickstoffbilanzen in 241 Laborkläranlagen bei diskontinuierlicher Abwasserzugabe.....	136
Tab. 13: Meßwerte der Stickstoffkonzentrationen zweier Stickstoffbilanzen in 241 Laborkläranlagen bei kontinuierlicher Abwasserzugabe.....	137

8. LITERATUR

Aivasidis, A.: Anaerobe Behandlung von Brüdenkondensat mit an porösen Sinterglas-Trägerkörpern immobilisierten Bakterien. In: V. Symposium "Gewinnung von Wertstoffen durch Recycling und Biosynthese in Landwirtschaft und Industrie. Aachen, 1984.

v. Ammon, F.F.: Molkereiabwässer und ihre Reinigung. Ber. Abwassertechn. Ver. 11, 236-246, 1959

Ardern, E. & Lockett, W.T.: The activated sludge process, Withington Works. J. Cos. Chem. Ind., 225-230, 1923.

Anderson, I.C. & Levin, J.: Relative rates of nitric oxide and nitrous oxide production by nitrifiers, denitrifiers and nitrate respirers. Appl. Environ. Microbiol. 5, 938-945, 1966.

Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 2.6.1 "Blähschlammbehandlung und -bekämpfung" des ATV-Fachausschusses 2.6 (Aerobe biologische Abwasserreinigungsverfahren): Verminderung und Bekämpfung von Blähschlamm und Schwimmschlamm. Korrespondenz Abwasser 2, 152-164, 1988.

Austin, B.L. & Forster, C.F.: The microbial ecology of a Lubeck activated sludge plant. Water Waste Treat. J. 12, 208-210, 1969

Barrenstein, A., Eckrich & Obermann, P.: Weiterentwicklung einer gaschromatographischen Methode zur Bestimmung von Gasen im Wasser. Vom Wasser 60, 85 - 93, 1983

Bergersen, F.J.: Methods for Evaluating biological Nitrogen Fixation. John Wiley & Sons Ltd., New York, 1980

Bischofsberger, W.: Stand der biologischen Phosphatelimination. Wasser und Boden 5, 240-243, 1988.

Blackmer, A.; Bremner, J.M. & Schmidt, E.L.: Production of nitrous oxide by ammonia-oxidizing chemoautotrophic microorganism in soil. Appl. Environ. Microbiol. 40, 1060-1066, 1980.

Bock, E.: Nitrifikation. In: Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J.; Sekoulov, I. (Hrsg.), Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 63-76, 1988.

Bode, H.: Aerobe Nachreinigung anaerob vorbehandelter Abwässer. 2. Bochumer Workshop Siedlungswasserwirtschaft, Ruhr-Universität Bochum, Bochum 1983.

Böhnke, B.: Entwicklungstendenzen kommunaler und kom./gewerbl./industrieller Kläranlagen-Bemessungs- und Leistungsansprüche. 2. Symposium, AB-Technologie, 18.-20. Sept. Aachen, 1985.

Bordacs, K. & Chiesa, S.C.: Carbon flow patterns in enhanced biological phosphorus accumulating activated sludge cultures. Wat. Sci. Tech., Vol. 21, 387-396, 1989.

Bowman, R.A. & Focht, D.D.: The influence of glucose and nitrate concentration upon denitrification rates in sandy soils. Soil Biol. Biochem. 6, 1974.

Boyle, W.C. & Wallace, A.T.: Status of Porous Biomass Support Systems for Wastewater Treatment: An Innovative/Alternative Technology Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Research and Development, 1986.

Bucksteeg, W. & Wolters, M.: Betrachtung über Bildung und Abbaufunktionen von Belebtschlamm und Tropfkörpern. Gas Wasserfach, Wasser-Abwasser 108, 734-739, 1967.

Button, D.K.: Kinetics of nutrient-limited transport and microbial growth. Microbiol. Rev., Vol. 49, No. 3, 270-297, 1985.

Cech, J.S. & Chudoba, J.: Influence of accumulation capacity of activated sludge microorganisms on kinetics of glucose removal. Water Res. 17, 659-666, 1983.

Cech, J.S., Chudoba, J. & Grau, P.: Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms. Wat. Sci. Tech. Vol. 17, 1985.

Chapman, T.D., Matsch, L.L. & Zander, E.H.: Water Poll. Control Fed: 48, 2486-2510, 1976.

Chiesa, S.C. & Irvine, R.L.: Growth and control of filamentous microbes in activated sludge: an integrated hypothesis. Water Res. 19, 471-479, 1985.

Christensen, M.H. & Harremoes, P.: Biological Denitrification of Sewage, A Literature Review. Progress in Water Technology, 8, 509, 1977.

Christensen, M.H. & Harremoes, P.: Nitrification and denitrification in wastewater treatment. Wat. Poll. Microbiol. Chapter 4, Vol.2, 1978.

Chudoba, J.; Ottova, V. & Madera, V.: Control of Activated Sludge filamentous bulking I. Effect of hydraulic regime or degree of mixing in an aeration tank. Water Res. 7, 1163 - 1182 (1973a).

Chudoba, J.; Grau, P. & Ottova, V.: Control of activated sludge filamentous bulking II. Selection of microorganisms by means of a selector. Water Res. 7, 1389 - 1406 (1973b).

Chudoba, J.; Blaha, J. & Madera, V.: Control of activated sludge filamentous bulking III. Effect of sludge loading. Water Res. 8, 231-237, 1974.

Curds, C.R.: Protozoa. In: Ecological aspects of used-water treatment. ed. C.R. Curds & H.A. Hawkes, Academic Press, London, 203-268, 1975.

Delwiche, C.C.: Denitrification. In: Mc Elroy, W.D. & Glass, B. (eds.): Symposium on inorganic nitrogen metabolism. The Hopkins Press, Baltimore, 1956.

Delwiche, C.C.: Denitrifikation, Nitrifikation, and Atmospheric Nitrous Oxide. John Wiley & Son, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981.

DEV 1989: Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.): Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim, 1989.

Donnert, D.; Luther, K.; Peter, A. & Sarfert, F.: Betriebsversuche zur phosphatfrachtgesteuerten Simultanausfällung im Klärwerk Berlin-Marienfelde. Korrr. Abw. 1, 51-58 (1987).

Donnert, D. : Persönliche Mitteilung, 1988.

Downey, R.J. et al.: Influence of Oxygen on Development of Ntrate Respiration in *Bacillus stearothermophilus*. Jour. Bact., 98, 1056-1062, 1969.

Eikelboom, D.H.: Filamentous organisms observed in activated sludge. Wat. Res. 9, 365-387, 1975.

Eikelboom, D.H.: Identification of filamentous organisms in bulking activated sludge. Prog. Wat. Tech. 8, 6, 153-161, 1977.

Eickelboom, D.H. & von Buijsen, H.J.J.: Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung. F.Hirthammer Verlag, München, 1983.

v.d. Emde, W.: Modifikation des Belebungsverfahrens zur Stickstoffentfernung. In: Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, Heft 42, R. Kayser (Hrsg.), Braunschweig, 54-67, 1987.

Ermel, G.: Stickstoffentfernung in einstufigen Belebungsanlagen Steuerung der Denitrifikation. Veröff. Institut für Stadtbauwesen, TU Braunschweig, Heft 35, 1983.

Farquhar, G.J. & Boyle, W.C.: Control of *Thiotrix* in activated sludge. J. Water Poll. Contr. Fed. 44, 14-24, 1972.

Firk, W.: Einsatz von Braunkohlenkoksstaub bei der Abwasserbehandlung. 22. Essener Tagung, 8.3.-10.3., Aachen, 1989.

Firk, W. & Gegenmantel, H.-F.: Nährstoffquellen (Einführung, Übersicht, Größenordnungen).-Wasser, Abwasser, Abfall (1. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium), Kassel 1986, S. 8-25, 1986.

Focht, D.D. & Verstraete, W.: Biochemical ecology of nitrification. *Adv. Microb. Ecol.* 1, 135-214, 1977.

Garber, E.A.E. & Hollocher, T.C.: ^{15}N -tracer studies on the role of NO in denitrification. *J. Biol. Chem.* 256, 5459-5465, 1981.

Görs, A.: Stickstoffbilanzierung einer kontinuierlich und einer diskontinuierlich mit Abwasser beschickten Modellkläranlage. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1988.

Goreau, T.J.; Kaplan, W.A.; Wofsy, S.C.; McElroy, M.B.; Valois, F.W. & Watson, S.W.: Production of NO_2^- and N_2O by nitrifying bacteria at reduced concentration of oxygen. *Appl. Environ. Microbiol.* 40, 528-532, 1980.

Grau, P.; Chudoba, J. & Dohanyos, M.: Theory and practice of accumulation regeneration approach to the control of activated sludge filamentous bulking. In: *Bulking of activated sludge*, Chambers, B. & Tomlinson, E.J. (Hrsg.), Ellis Horwood, Chichester, G.B., 111-121, 1982.

Greenberg, A.E., Klein, G. & Kaufmann, W.J.: Effect of phosphorus on the activated sludge process. *Sew. Ind. Wastes* 27, 277-282, 1955.

Greenberg, E.P. & Becker, G.E.: Nitrous oxide as a product of denitrification by strains of fluorescent pseudomonads. *Can. J. Microbiol.*, Vol. 23, 903-907, 1977.

Groeneweg, J. & Soeder, C.J.: An improved culture tube for axenic cultures of microalgae. *Br. Phycol. J.* 13, 337-340, 1978.

Huber, G.; Peters, K. & Frevert, T.: Zusammenhang zwischen der Sauerstoffzehrungskinetik, Schwefelwasserstoff und dem Auftreten von Blähschlamm in einer Kläranlage. *gwf-Wasser/Abwasser* 125, 417-423, 1984.

Haug, R.T. & McCarty, P.L.: Nitrification with submerged filters. *J. Water Poll. Contr. Fed.*, Vol. 44, No. 11, 2086-2102, 1972.

Hegemann, W. & Engelmann, E.: Belebungsverfahren mit Schaumstoffkörpern zur Aufkonzentrierung von Biomasse. *gwf-Wasser/Abwasser* 124, 233-239, 1983.

Hegemann, W.: Nitrifikation und Denitrifikation bei kombinierten Verfahren. *ATV-Seminar für die Abwasserpraxis, Weitergehende Abwasserreinigung*, 27.4.-28.4., Essen, 1989.

Henze, M.C. & Harremöes, P.: Nitrification and Denitrification in Wastewater Treatment. In *Water Pollution Microbiology*, Vol. 2, Ed.: R. Mitchell, John Wiley & Sons, New York, 391-414, 1978.

Hernandez, D. & Rowe, J.J.: Oxygen regulation of nitrate uptake in denitrifying *Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Environ. Microbiol. 4, 745-750, 1987.

Heymann, J.B.; Eagle, L.M.; Greben, H.A. & Potgieter, D.J.J.: The isolation and characterisation of volutin granules as subcellular components involved in biological phosphorus removal. Wat. Sci. Tech., Vol. 21, 397-408, 1988.

Höhlein, B.; Soeder, C.J. & von der Decken, C.B.: Ausgewählte Schadstoffströme aus Energieketten und ihre Bedeutung für die Umwelt. Kernforschungsanlage Jülich, Interner Bericht KFA-IRB-IB-3/89, 1989.

Höll, K.: Wasser. 6. Aufl. De Gruyter, Berlin, New York, 1976.

Hollocher, T.C.; Garber, E.; Cooper, A.J.L. & Reiman, R.E.: ^{13}N , ^{15}N isotope and kinetic evidence against hyponitrite as an intermediate in denitrification. J. Biol. Chem. 255, 5027-5030, 1980.

Hooper, A.B. & Dispirito: In bacteria which grow on simple reductants generation of a proton gradient involves extracytoplasmic oxidation of substrate. Microbiol. Rev. 49, 140-157, 1985.

Hooper, A.B.; Tran, V.M. & Balny, C.: Kinetics of reduction by substrate or dithionite and heme-heme electron transfer in the multiheme hydroxylamine oxidoreductase. Eur. J. Biochem. 141, 565-571, 1984.

Hooper, A.B.; Maxwell, P.C. & Terry, K.R.: Hydroxylamine oxidoreductase from *Nitrosomonas*: absorption spectra and content of heme and metal. Biochem. 17, 2984-2989, 1978.

Houtemeyers, J.; van den Eynde, E.; Poffé, R. & 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.

Hünerberg, K.; Safert, F. & Frenzel, H.J.: Ein Beitrag zum Problem "Blähschlamm". Gas-Wasserfach, Wasser-Abwasser 111, 7-10, 1970

Hyman, M.R. & Wood, P.M.: Methane oxidation by *Nitrosomonas europaea*. Biochem. J. 212, 31-37, 1983.

Jenkins, D.; Richard, M.D. & Neethling, J.B.: Causes and control of activated sludge bulking. Wat. Poll. Control 83, 455-472, 1984.

Jenkins, D.; Nutkling, J.B.; Bode, H. & Richard, M.G.: The use of chlorinations of control of Activated sludge bulking. In Chambers, B.; Tomlinson, E.J. (eds.): Bulking of activated sludge, S. 187 - 206; Ellis Harwood Chichester, 1982.

Jones, P.H.: The effect of temperature and oxygen tension on one of the microorganisms responsible for sludge bulking. Ind. Waste Conference, 902-914, 1965.

Jones, R.D. & Morita, R.Y.: Methane oxidation by *Nitrosococcus oceanus* and *Nitrosomonas europaea*. Appl. Environ. Microbiol. 45, 401-410, 1983.

Kapp, H.: Ermittlung der Bemessungsparameter für zweistufige Belebungsanlagen. DFG-Forschungsbericht (KR 624/1), 1980.

Kapp, H.: Zur Interpretation der Säurekapazität des Abwassers. gwf-Wasser/Abwasser, 1243, 127-130, 1983.

Kayser, R.: Regelung und Belüftung von Belebungsanlagen zur Stickstoffelimination. In: Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, Heft 42, R. Kayser (Hrsg.), Braunschweig, 84-99, 1987.

Keusen, H.: Untersuchungen zur bakteriellen Oxidierbarkeit gelöster Laststoffe in Rückständen der anaeroben Fermentation. Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1984.

Keusen, H.: Chemische Charakterisierung und bakterienphysiologische Bedeutung von reduzierenden Schwefelverbindungen in flüssigen Rückständen der anaeroben Abwasserbehandlung. Dissertation, T.H. Aachen, 1989.

Kienzle, K.H.: Die Beeinflussung des BSB₅-Abbaus durch die Nitrifikation in schwach belasteten Belebungsanlagen. gwf-Wasser/Abwasser, 113, 261-263, 1972.

Knowles, R.: Denitrification. Microbiol. Rev. 46, 43-70, 1982.

Koné, S. & Behrens, U.: Zur Kinetik der Denitrifikation. Teil 1: Mischpopulation und Acetat als Kohlenstoffquelle. Acta hydrochim. hydrobiol. 9. 523-533, 1981.

Kowalski, E. & Lewandowski, Z.: Nitrification process in a packed bed reactor with a chemically active bed. Water Res. 17, 57-160, 1983.

Krain, H., Matsche, N.: Versuche und praktische Erfahrungen zur Verminderung von Blähschlamm auf der Hauptkläranlage Wien. Wiener Mitteilungen, Wasser-Abwasser-Gewässer 56, 1985.

Krauth, KH.: Kohlenstoffabbau und Nitrifikation in einer Lebensgemeinschaft. In: Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J.; Sekoulov, I. (Hrsg.), Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 261-274, 1988.

Krauth, KH.: Application of preliminary denitrification to aerated sludge treatment. Wat. Sci. Tech., Vol. 21, 699-707, 1989.

Krümmel, A. & Harms, H.: Effect of organic matter on growth and cell yield of ammonia-oxidizing bacteria. Arch. Microbiol. 133, 50-54, 1982.

Kumar, S. & Nicholas, D.J.D.: Proton electrochemical gradients in washed cells of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter agilis*. J. Bacteriol. 154, 65-71, 1983.

Kuttruff, C.: Untersuchungen zur biologischen Aktivität von Belebtschlamm bei intermittierender Abwasserdosierung. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1986.

Larking, J.M.: Isolation of *Thiotrix* in pure culture and observation of filamentous epiphyte on *Thiotrix*. Cur. Microbiol. 4, 155-158, 1980.

Lau, A.O.; Strom, P.F. & Jenkins, D.: Growth kinetics of *Sphaerotilus natans* and a floc former in pure and dual continuous culture. J. Water Poll. Contr. Fed., Vol. 56, 41-51, 1984.

Lau, A.O.; Strom, P.F. & Jenkins, D.: The competitive growth of floc-forming and filamentous bacteria: a model for activated sludge bulking. J. Water Poll. Contr. Fed., Vol. 56, 52-61, 1984.

Levin, G.V.; Tarnay, A.G. & Topol, G.J.: Phosphate stripping of sewage. U.S. Patent, Nr. 4,141,822, 1979.

Lipscomb, J.D. & Hooper, A.B.: Resolution of multiple heme centers of hydroxylamine oxidoreductase from *Nitrosomas*. 1. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. Biochem. 21, 3965-3972, 1982.

Littmann, M.L.: Carbon and nitrogen transformation in the purification of sewage by the activated sludge process. IV. With a culture of *Sphaerotilus*. Sew. Works J. 12, 685-693, 1940.

Liu, D.; Kwasiriewska, K. & Cohen, D.B.: Controlling sludge bulking. Isolating filamentous microorganisms from bulking activated sludge. Water & Sewage Works, 52-53, 1977.

Logan, R.P. & Budd, W.E.: Effect of BOD loading on an activated sludge plant operation. Biological treatment of sewage and industrial wastes. Vol. 1. Aerobic Oxidation, Reinhold, New York, 1956.

Matché, N.: Untersuchungen über den Abbau von frischem und angefaultem Abwasser. Oesterr. Abwasser-Rundschau 18, 64-66, 1973.

Matché, N.: Blähschlamm - Ursachen und Bekämpfung. Wien. Mitt. 22, 1-28, 1977.

Mertsch, V.: Konsequenzen der aktuellen Anforderungen an die kommunalen Abwasserbehandlung für die Erweiterungsplanung bestehender Anlagen. 22. Essener Tagung, 8.3.-10.3., Aachen, 1989.

Misra, C.; Nielson, D.R. & Biggar, J.W.: Nitrogen transformations in soil during leaching. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 38, 1974.

Moore, S.F. & Schroeder, E.D.: An Investigation of the Effects of Residence Time on anaerobic Bacterial Denitrification. Water Research, 4, 685-694, 1970.

Nakajima, T.: Denitrification by sessile microbes in a polluted river. Verh. Internat. Verein. Limnol. 21, 1400-1405, 1981.

Neumann, H.: Notwendigkeit der Nährstoffelimination aus der Sicht des Gewässerschutzes. In: Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, Heft 42, R. Kayser (Hrsg.), Braunschweig, 1-38, 1987.

Nielsen, P.H.: Oxidation of sulfide and thiosulfate and storage of sulfur granules in Thiotrix from activated sludge. Water Sci. Tech. 17, 167-183, 1985.

Pagga, U.: Die Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Chemikalien. GIT Stuttgart, Supplement Umwelt, 9 - 14, 1984.

Painter, H.A.: A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. Water Res. 4, 6, 393-450, 1970.

Payne, W.J.: Denitrification. Verl. J. Wiley & Son, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981.

Payne, W. & Balderstone, W.L.: Denitrification. In: Schlesinger, D. (ed.): Microbiology 1978, Am. Soc. Microbiol., Washington, 339-342, 1978.

Penzlin, H.: Lehrbuch der Tierphysiologie. 3. Aufl. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1980.

Pipes, W.O.: Microbiologie of activated sludge bulking. Journal Advances in Applied Microbiologie 24, 85-125, 1978.

Poth, M. & Focht, D.D.: ^{15}N kinetic analysis of N_2O production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification. Appl. Environ. Microbiol. 49, 1134-1141, 1985.

Prince, R.L.; Larroque, C. & Hooper, A.B.: Resolution of the heme of hydroxylamine oxidoreductase by redox potentiometry and optical spectroscopy. FEBS Microbiol. Lett. 163, 25-27, 1983.

Pujol, R. & Boutin, P.: Control of activated sludge bulking: from the lab to the plant. Wat. Sci. Tech., Vol. 21, 717-726, 1989.

Raff, J.: Einflußfaktoren auf die Stickstoffumwandlung, Ammonifikation, Nitrifikation, Nitratreduktion. In: Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J.; Sekoulov, I. (Hrsg.), Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 107-125, 1988.

Rensink, J.H.; Donker, H.J.G.W. & Anink, D.M.: Weitgehende P- und N-Elimination aus kommunalem Abwasser mit Verbesserung der P-Rücklösung. Wasser-Abwasser 130, Nr. 2, 76-79, 1989.

Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J.; Sekoulov, I. (Hrsg.): Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1988.

Ritchie, G.A.F. & Nicholas, D.J.D.: Identification of the sources of nitrous oxide produced by oxidative and reductive processes in *Nitrosomonas europaea*. Biochem. J. 126, 1181-1191, 1972.

Ritter, R.: In: Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J.; Sekoulov, I. (Hrsg.), Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 76-100, 1988.

Rittmann, B.E. & Langeland, W.E.: Simultaneous denitrifikation with nitrifikation in single-channel oxidation ditches. Journal WPCF, 57, 4, 1985.

Rolston, D.E.: Nitrous oxide and nitrogen gas production in fertilizer loss. In: Delwiche, C.C. (Hrsg.), Denitrifikation, Nitrifikation und Atmosphärisches Nitrous Oxide. John Wiley & Sons, New York, 127-149, 1981.

Rook, J.J.: Chloor en Chloorprodukten. H₂O (11), Nr. 2, 35-39, 1978.

Sarfert, F.: Betriebserfahrungen mit der Bekämpfung fadenförmiger Mikroorganismen durch Chlor. Berlin-Stutt. Berichte. Siedl. Wasserwirtschaft 70, 1981.

Sauermilch, R.: Freisetzen N-haltiger Gase von Nitrifikanten und Denitrifikanten aus Belebtschlamm diskontinuierlich betriebener Modellkläranlagen. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1989.

Shimizu, T., Furuki, T., Waki, T. & Ichikawa, K.: Metabolic Characteristics of Denitrifikation by *Paracoccus denitrificans*. J. Ferment. Technol. 56, 3, 207-213, 1978.

Shimizu, T., Sakamoto, Y., Waki, T. & Suga, K.I.: Metabolic Kinetic Study on Denitrifikation by *Paracoccus denitrificans*. J. Ferment. Technol. 56, 3, 214-223, 1978.

Schlegel, H.G.: Allgemeine Mikrobiologie. Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.

Schlegel, S.: Der Einfluß der Ausbildung und des Betriebes von Vor- und Nachklärbecken auf dem Belebtschlammindex. Österreichische Wasserwirtschaft 38, 208 - 214, 1986.

Schlegel, S. & Te Heesen, D.: Untersuchungen zur Nitrifikation und Denitrifikation in einer Versuchsanlage. Korrespondenz Abwasser 25, 229, 1978.

Schlüter, M. & Groeneweg, J.: The inhibition by ammonia of population growth of the rotifer, *Brachionus rubens*, in continuous culture. Aquaculture, 46, 215-220, 1985.

Schwarzer, H.; Reuss, N. & Schindler, W.: Blähschlammbekämpfung mit H_2O_2 , Korr. Abw. 27, S. 834 - 837, 1980.

Schwoerbel, J.: Einführung in die Limnologie. 5. Aufl. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1984.

Simpkin, T.J. & Boyle, W.C.: The Regulation of the Synthesis of the Denitrifying Enzymes in Activated Sludge. In Proceedings of the 40th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1985.

Soeder, C.J.; Zanders, E.; Raphael, T.; Groeneweg, J.; Keusen, H.: Abwasserreinigungsverfahren mit schubweiser Abwasserzufuhr zum Belebungsbecken Patentanmeldung DE: p 37 10 325.3-25 (28.03.87), 1987

Soeder, C.J.: Abwasserbehandlung als aktuelle Aufgabe für die Biotechnologie. Schriften der Gesellschaft für Verantwortung in der Wissenschaft Nr. 5, Schweitzerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1987.

Steinecke, H. & Wappler, D.: Erfassung des Belebungsprozesses durch Abluftanalyse. Korrespondenz Abwasser 2, 94-99, 1985.

Stover, E.L. & Kincannon, D.F.: J. Water Poll. Contr. Fed. 48. 645, 1976.

Storm, P.F. & Jenkins, D.: Identification and significance of filamentous microorganisms in activated sludge. J. Water Poll. Contr. Fed., 449, 1984.

Sutton, P.M., Murphy, K.L. & Jank, B.E.: Prog. Wat. Tech. 8, 467, 1977.

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.

Teichgräber, B.: Betriebserfahrungen mit einer zweistufigen Belebungsanlage zur Nitrifikation. In: Kayser, R. (Hrsg.) Biologische Stickstoff- und Phosphorelimination in Abwasserreinigungsanlagen. Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, Heft 42, TU Braunschweig, 147-165, 1987.

Terry, K.R. & Hooper, A.B.: Hydroxylamine oxidoreductase: a 20-heme, 200.000 molecular weight cytochrome c with unusual denaturation properties which forms a 63.000 molecular weight monomer after heme removal. Biochem. 20, 7026-7032, 1981.

Thurston, C.F.: Disappearing Enzymes. Process Biochemistry, Aug. 18-20, 1972.

Töpfer, K.: Verstärkte Maßnahmen zum Schutz von Nord- und Ostsee. Korrespondenz Abwasser 7, 650-651, 1988.

Tomlinson, E.J. & Bruce, A.M.: Problems of septicity in biological treatment. Effluent and water treatment. J. 19, 627-639, 1979.

Tsang, D.C.Y. & Suzuki, I.: Cytochrom e_{554} as a possible electron donor in the hydroxylation of ammonia and carbon monoxide in *Nitrosomonas europaea*. Can. J. Biochem. 60, 1018-1024, 1982.

Van den Eynde, E.: Relation between substrat feeding pattern and developement of filamentous bacteria in activated sludge. In: E. Horwood (Hrsg.), Bulking of Activated Sludge. Water Res. Centre, 128-146, 1982.

Van den Eynde, E.; Houtemeyer, J. & Verachtert, H.: Relation between substrate feeding pattern and development of filamentous bacteria in activated sludge. In: Chambers, B. & Tomlinson, E.J., (Hrsg), Bulking of activated sludge. Ellis Horwood, Chichester G.B., 128-142, 1982.

V.d. Eynde, W., Szoetits, K.; Sadzik, P.: Untersuchungen zur Klärschlammentwässerung durch Zentrifugen. EWPCA-ISWA 1984: Dokumentation 323-341 6 Europ. Abwasser und Abfallsymposium München 1984.

Van den Eynde, E.; Vriens, L.; Wynants, M. & Verachter, H.: Transient behavior and time aspects of intermittently and continuously fed bacterial cultures with regard to filamentous bulking of activated sludge. Europ. J. Appl. Microbiol. Biotechn. 19, 44-52, 1984.

Verachtert, H.; van den Eynde, E.; Poffé, R. & Houtemeyers, J.: Relations between substrate feeding pattern and development of filamentous bacteria in activated sludge processes. Part II: Influence of substrates present in the influent. Europ. J. Appl. Microbiol. Biotechn. 9, 137-149, 1980.

Wagner F.: Häufigkeit und Ursachen des Auftretens von fadenförmigen Mikroorganismen. Stutt. Berichte Südl. Wasserwirtschaft, 70, 1981.

Wagner, F.: Ursachen, Verhinderung und Bekämpfung der Blähschlamm Bildung in Belebungsanlagen. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. , Oldenbourg Verlag, München, 1982.

Wagner, R.: Grundlagen der Nitrifikation und Denitrifikation. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 77, Oldenbourg Verlag, München, 1983.

Webb, L.: Persönliche Mitteilung, 1984.

Webb, L.: Kohlenhydratverwertungstests. Forum Mikrobiologie, 1988.

Wilderer, P.: Belebungsanlagen im Aufstaubetrieb zur Stickstoffelimination. In: Kayser, R. (Hrsg.) Biologische Stickstoff- und Phosphorelimination in Abwasserreinigungsanlagen. Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, Heft 42, Braunschweig 1987, 116-129, 1987.

Wilderer, P.: Nitrifikation und Denitrifikation in der Abwassertechnik, Mikrobiologische Grundlagen. In: Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J.; Sekoulov, I. (Hrsg.), Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 187-221, 1988.

Williams, D.R., Rowe, J.J., Romero, P. & Eagon, R.G.: Denitrifying *Pseudomonas aeruginosa*: Some Parameters of Growth and Active Transport. Appl. Envir. Microbiol 36, 2, 257-263, 1978.

Winter, C.T.: The role of acetate in denitrification and biological phosphate removal in modified Bardenpho system. Wat. Sci. Tech., Vol. 21, 375-385, 1989.

Wood, D.K. & Tchobanoglous, G.: Trace elements in biological waste treatment. J. Water Poll. Contol Fed. 47, 1933-1945, 1975.

Wuhrmann, K.: Stickstoff- und Phosphorelimination, Ergebnisse von Versuchen im technischen Maßstab. Schw. J. Hydrobiol. 26, 520-558, 1964.

Wuhrmann, K. & Mechsner, Kl.: Über den Einfluß von Sauerstoffspannung und Wasserstoffionenkonzentration des Milieus auf die mikrobielle Denitrifikation. 23. Jahresversammlung Schweiz. Mikrobiologie Ges. Genf 1964, Path. Mikrobiologie, 28, 99-106, 1965.

Yoshida, T., & Alexander, M.: Nitrous oxide formation by *Nitrosomonas europaea* and heterotrophic microorganisms. Proc. Soil. Sci. Soc. Am. 34, 880-882, 1970.

Zanders, E.; Groeneweg, J. & Soeder, C.J.: Blähschlammverhinderung und simultane Nitrifikation/Denitrifikation. Wasser, Luft und Betrieb 9, 1987.

Zanders, E. & Soeder, C.J.: Neue Methoden zur Blähschlammbekämpfung. Berichte der ATV, Heft 37, 885-890, Stuttgart, 1987.

Zanders, E., Bien, U. & Kühn, H.: Neue Wege zur Verbesserung des Schlammabsetzverhaltens und der Stickstoffelimination beim Belebtschlammverfahren. Korrespondenz Abwasser 3, 1988.

Zanders, E., Groeneweg, J., Bien, U.: Untersuchungen zum Einfluß von Abwasserinhaltsstoffen der Lösungsmittelindustrie auf die Biozönose des Belebtschlammes. Interner Bericht. Jülich 1987.

Zumft, W.G. & Cardenas, J.: The inorganic biochemistry of nitrogen bioenergetic processes. Naturwissen. 66, 81-88, 1979.

9. SCHLUSSWORT

Herrn Prof.Dr.C.J. Soeder danke ich für die Bereitstellung von Thema, Arbeitsplatz und Sachmittel sowie für seine wissenschaftliche Diskussion, insbesondere sage ich ihm Dank für sein Vertrauen und die Großzügigkeit meine Themenbearbeitung frei gestalten zu können.

Herrn Prof.Dr.W. Hengstenberg danke ich für die Übernahme des Korreferats und die großzügige Aufnahme in seine Arbeitsgruppe am Ende meines Studiums.

Mein Dank gilt auch der Firma Biodetox, Ahnsen, dem Ing. Büro A. Eppler und dem Abwasserverband Rur für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Danken möchte ich Herrn Dr.J. Groeneweg für die ständige Diskussionsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit, die Motivation in "schweren Zeiten" und die Durchsicht der Arbeit.

Allen Mitarbeitern der Abwassergruppe des Instituts für Biotechnologie 3 der KFA Jülich danke ich für die gute Zusammenarbeit und tatkräftige Hilfestellung bei größeren Projekten.

Der IBT-Werkstatt und besonders Herrn K. Müller sowie Herrn H. Ruhrig danke ich für die ständige Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen.

Der Elektronikwerkstatt möchte ich für die sorgfältige Ausführung aller Elektroarbeiten danken.

Frau Dipl. Biol. R. Palloks und Herrn Dr.M. Luther danke ich für die Durchsicht der Arbeit und die Hilfe bei Schreibarbeiten.

