

KfK 2843
November 1979

Modellversuche über die Ozonisierung als Vorstufe der biologischen Abwasserreinigung

U. Degen
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 2843

MODELLVERSUCHE ÜBER DIE OZONISIERUNG ALS
VORSTUFE DER BIOLOGISCHEN ABWASSERREINIGUNG⁺)

Ursula Degen

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺) von der Fakultät für Chemie der Universität (TH)
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, zu zeigen, inwieweit das durch partielle Ozonisierung aromatischer Modellverbindungen (p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure und anilin) in Wasser entstehende Oxidationsproduktegemisch in einer zweistufigen Laborbelebtschlammanlage abgebaut werden kann. Als Reaktionsprodukte der Ozonisierung wurden bei den Versuchen mit p-Toluolsulfonsäure Methylglyoxal, Brenztraubensäure, Oxalsäure sowie Essig- und Ameisensäure quantitativ bestimmt.

Sowohl mit ozonisierter p-Toluolsulfonsäure als auch mit ozonisiertem Anilin bildet sich im Rieselrohr ein Bioaufwuchs mit guter und stationärer Abbauleistung aus. Bei den anschließenden Versuchen mit der Laborbelebtschlammanlage stellt sich mit ozonisierter und mit nicht ozonisierter p-Toluolsulfonsäurelösung ($c = 2 - 4 \text{ mmol/l}$, Abbau der p-Toluolsulfonsäure 25 - 75 %) ein aktives biologisches System mit im Mittel mehr als 50-%igem DOC-Wirkungsgrad ein.

Neben den Oxidationsprodukten wurde auch die bei der Ozonisierung nicht umgesetzte p-Toluolsulfonsäure zum Teil biologisch verwertet.

Bei allen angewandten Konzentrationen zeigten beide Stufen der Belebungsanlage die gleiche biologische Eliminationsleistung für die Sulfonsäure von $4,3 \text{ Mol/Tag m}^3$. Der Wirkungsgrad des Abbaus der Ozonisierungsprodukte war im Gegensatz dazu bei allen Belastungen konstant 70% und die Gesamtleistung etwa $0,55 \text{ kg DOC/Tag m}^3$.

Ozonation of model compounds as a pretreatment step for the biological wastewater treatment.

Abstract

Biological degradability and toxicity of organic substances are two basic criteria determining their behaviour in natural environment and during the biological treatment of waste waters.

In this work oxidation products of model compounds (p-toluenesulfonic acid, benzenesulfonic acid and aniline) generated by ozonation were tested in a two step laboratory plant with activated sludge. The organic oxidation products and the initial compounds were the sole source of carbon for the microbes of the adapted activated sludge. The progress of elimination of the compounds was studied by measuring DOC, COD, UV-spectra of the initial compounds and sulfate. Initial concentrations of the model compounds were 2-4 mmole/l with 25 - 75 % degradation of sulfonic acids.

As oxidation products of p-toluenesulfonic acid the following compounds were identified and quantitatively measured: methylglyoxal, pyruvic acid, oxalic acid, acetic acid, formic acid and sulfate.

With all the various solutions with different concentrations of initial compounds and oxidation products the biological activity in the two step laboratory plant could maintain. p-Toluenesulfonic acid and the oxidation products are biologically degraded.

The degradation of p-toluenesulfonic acid is measured by following the increasing of the sulfate concentration after biological treatment. This shows that the elimination of p-toluenesulfonic acid is not an adsorption but a mineralization step.

At high p-toluenesulfonic acid concentration and low concentration of oxidation products p-toluenesulfonic acid is eliminated with a high efficiency ($4,3 \text{ mole/d m}^3 = 0,34 \text{ kg p-toluenesulfonic acid/d m}^3$). However at high concentration of oxidation products p-toluenesulfonic acid is less degraded.

The oxidation products are always degraded with an elimination efficiency of 70 %. A high load of biologically degradable oxidation products diminished the elimination efficiency of p-toluenesulfonic acid.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
1.1. Vorbemerkung	1
1.2. Aufgabenstellung	2
1.3. Symbole und Abkürzungen	3
1.4. Literaturübersicht	4
2. Untersuchungen über die chemische Wirkung des Ozons auf p-TS	7
2.1. Ausführung der diskontinuierlichen Ozonung	7
2.2. Diskussion der diskontinuierlichen Ozonung	8
2.3. Ausführung der kontinuierlichen Ozonung	10
2.4. Diskussion der kontinuierlichen Ozonung	13
3. Untersuchungen zur Kombination "Ozonung und Biologie"	15
3.1. Vorbemerkung	15
3.2. Voruntersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit mittels BSB ₅ -Messungen	19
3.3. Versuche mit dem biologischen Riesellohr	22
3.3.1. Beschreibung des Aufbaus	22
3.3.2. Auswahl der Länge des Riesellohres	23
3.3.3. Einfahrphase des Rohres	24
3.3.4. Vorversuche	25
3.3.4.1. Hohe Zulaufkonzentration an Nährsubstanz	25
3.3.4.2. Vorversuche mit ozonter 1×10^{-3} m p-TS und Nährsubstanz	26
3.3.4.3. Vorversuche mit ozonter 2×10^{-3} m p-TS und Nährsubstanz	27
3.3.5. Versuchsserie mit ozonter 2×10^{-3} m p-TS	29
3.3.6. Versuchsserie mit 2×10^{-3} m p-TS	30
3.3.7. Becherglasversuche	32
3.3.8. Versuche mit Anilin-Lösungen	35
3.3.9. Resumé der Riesellohr-Versuche	38
3.4. Versuche mit der Laborbelebtschlammanlage	40
3.4.1. Beschreibung der Anlage	40
3.4.2. Einfahrphase	43

	Seite
3.4.3. Versuchsserie 1 mit ozonter 2×10^{-3} m p-TS	45
3.4.4. Versuchsserie 2 mit ozonter 4×10^{-3} m p-TS	49
3.4.5. Versuchsserie 3 mit ozonter 4×10^{-3} m p-TS und größerer Ozondosis	53
3.4.6. Versuchsserie 4 mit nicht ozonter 1×10^{-3} m p-TS	57
3.4.7. Versuchsserie 5 mit nicht ozonter 4×10^{-3} m p-TS	59
3.4.8. Versuchsserie 6 mit nicht ozonter 2×10^{-3} m p-TS und nicht adaptiertem Klärschlamm aus der Gemeinde- kläranlage Leopoldshafen	63
3.4.9. Versuche mit Benzolsulfonsäure	71
3.4.10. Sonderuntersuchungen zum Nachweis des biologischen Abbaus der p-TS und ihrer Ozonungsprodukte	76
3.5. Diskussion zu den Versuchen über die Kombination Ozonung und Biologie	81
3.5.1. Vergleich der hier angewandten biologischen Ver- fahren	81
3.5.2. Adaption der Bioreaktoren an das Substrat	82
3.5.3. Oszillationen der Ablaufkonzentrationen	83
3.5.4. Leistung und Wirkungsgrad der Belebungsanlage	85
3.5.5. Abschätzung der Kosten der Kombination Ozonung und Biologie	89
3.5.6. Absetzverhalten der Biomasse	92
4. Experimenteller Teil	97
4.1. Beschreibung der Bestimmungsmethoden	97
4.1.1. Spektralphotometrische Bestimmungen	97
4.1.2. Gaschromatographische Bestimmungen	97
4.1.3. Polarographische Bestimmungen	98
4.1.4. Fällung der Hydrazone mit 2,4-DNPH	98
4.1.5. Titrationsen	99
4.2. Chemikalien	99
4.3. Geräte	100
5. Literatur	102

1. Einleitung

1.1. Vorbemerkung

Auf den ersten Blick scheint sich bei der Formulierung des Themas "Kombination Ozonung und Biologie" ein Widerspruch eingeschlichen zu haben, da sich die Anwendung von Ozon und der Einsatz eines biologischen Systems, in der Regel Bakterien, ausschließen (1) sollten. Denn im allgemeinen Sprachgebrauch, wie auch historisch betrachtet, wird mit dieser Modifikation des Sauerstoffs eine Desinfektionswirkung verbunden. So kam auch Ozon zum ersten Male im größeren Maßstab als Desinfektionsmittel zum Einsatz, nämlich 1898 im Pariser Wasserwerk St. Maur (2) - knapp 60 Jahre nach seiner Entdeckung durch Schönbein (3) und 1906 errichtete die Stadt Nizza dann die erste technische Sterilisationsanlage für Trinkwasser (4). Seit dem zweiten Weltkrieg verwendet man Ozon auch am Rhein und Bodensee bei der Trinkwasseraufbereitung zur Geruchsbeseitigung und zum Teilabbau der organischen Mikroverunreinigungen (5).

In neuerer Zeit wird Ozon an einigen Stellen-jedoch noch nicht in der Bundesrepublik - auch in der Abwasserreinigung eingesetzt und zwar zur totalen oder wenigstens weitgehenden Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe (6, 7, 8). Bei der fortschreitenden Anwendung chemischer Produkte in den letzten Jahren gelangen nämlich auch immer mehr persistente, d.h. biologisch schwer eliminierbare Schadstoffe ins Abwasser und damit in die Gewässer und auch ins Grundwasser. Gegen diese Gewässerbelastung kann man durch eine physikalisch-chemische Reinigung der Abwässer nach der biologischen Behandlung angehen oder aber, und darüber macht man sich in der letzten Zeit vermehrt Gedanken, dadurch, daß man sie so umwandelt, daß sie durch die Gewässerselbstreinigung eliminiert werden. Tatsächlich fand man im Labormaßstab, daß durch die Reaktion mit Ozon biologisch leichter verwertbare Produkte entstehen (9,10, 11, 12).

Doch zunächst soll auch der Weg der biologischen Elimination einer kurzen historischen Betrachtung unterzogen werden. Mit dem Wissen über die biologische Selbstreinigungskraft unserer Gewässer, wurde sehr bald schon diese Art der preisgünstigen Abwasserreinigungsmöglichkeit auch für Kläranlagen in Betracht gezogen. So ist die Handhabung von Belebtschlammanlagen nur 20 Jahre jünger als der

industrielle Einsatz von Ozon als Desinfektionsmittel, aber fast 50 Jahre älter als dessen Verwendung als "chemisches" Reinigungsmittel. 1917 gingen die ersten Belebtschlammanlagen in Houston/USA und Manchester/England in Betrieb (13, 62)

Damit wäre der Kreis geschlossen und die eingangs erwähnte Widersprüchlichkeit entkräftet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ozon und Mikroorganismen zwar nacheinander, aber doch gleichberechtigt in der Abwasserbehandlung eingesetzt. Inwieweit jedoch die Oxidation des Wasserschadstoffs mit Ozon durchgeführt werden muß, um den biologischen Effekt zu erzielen, d.h., ob eine Totaloxidation erforderlich ist oder ob es bereits ausreicht, den Schadstoff im Gemisch mit seinen Ozonungsprodukten einzuspeisen, muß bei jeder vorliegenden Verbindung immer erneut das Experiment zeigen. E. Gilbert hat in seinen Arbeiten über den Mechanismus der Ozonung (14, 15) eine Vielzahl der entstehenden Produkte identifiziert, die bei der Oxidation organischer Moleküle, sowohl aromatischer wie auch aliphatischer Natur, entstehen. Bei seinen Untersuchungen wurde deutlich, daß nicht bei jeder Ozonung auch tatsächlich eine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit eintreten wird. Es hat sich gezeigt, daß selbst beim Einsatz des gleichen aromatischen Grundkörpers, aber bei verschiedener Substitution ein grundsätzlich anderes biologisches Verhalten der Oxidationsprodukte zu verzeichnen war, obwohl der Angriff des Ozons ja stets nur am aromatischen System oder an der Doppelbindung schlechthin erfolgt. Eben diese Versuche haben auch ergeben, daß Verbindungen, die eigentlich biologisch verwertbar sind, erst durch die Reaktion mit Ozon soweit verändert werden, daß biologisch nicht mehr abbaubare Produkte entstehen (16), und zwar abhängig von der eingesetzten Menge an Ozon und der Reaktionsdauer.

1.2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es zu zeigen, inwieweit die durch Ozonung einer aromatischen Modellverbindung entstehenden Oxidationsprodukte in einer biologischen Stufe abgebaut werden können, wenn keine andere biologisch verwertbare Kohlenstoffquelle vorhanden ist.

Als gut wasserlösliche Abfallprodukte der Chemischen Industrie treten am häufigsten aromatische Verbindungen auf, die mit Sulfonsäure- oder Aminogruppen substituiert sind (aus Zellstoff-, Wasch-

mittel- und Farbindustrie). Deren einfachste Vertreter sind Benzolsulfonsäure und Anilin. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Alkylbenzolsulfonsäuren eine Hauptkomponente der häuslichen Abwässer sind, wurde das Schwergewicht bei den Untersuchungen auf Experimente mit p-Toluolsulfonsäure gelegt.

Als Ergänzung wurden eingesetzt:

- a) mit verschiedenen Ozondosen behandelte Anilin-Lösungen
 - b) Benzolsulfonsäure-Lösung ohne vorherige Ozonung
- Lösungsmittel war in allen drei Fällen entsalztes Wasser.

Diese Lösungen wurden zwei verschiedenen biologischen Systemen zugepeist:

- 1.) Einem biologischen Rieselfiltrat
- 2.) Einer Labor-Belebtschlammanlage

Um ausreichende Mengengenauigkeit zu erreichen, wurde mit Konzentrationen von einigen Millimol Ausgangsverbindung pro Liter gearbeitet. Der Gesamt-DOC war dadurch in der gleichen Größenordnung wie bei häuslichem Abwasser. Dieses enthält jedoch niemals so hohe Konzentrationen an einer einzelnen Verbindung. In dieser Hinsicht gleichen die angewandten Lösungen mehr einem industriellen Abwasser.

1.3. Symbole und Abkürzungen

DOC	Disolved Organic Carbon
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
ZW	Zehrwasser
SVI	Schlammvolumenindex
TS	Trockensubstanz
ARA	Abwasserreinigungsanlage
NK I	Nachklärbecken der ersten Stufe
NK II	Nachklärbecken der zweiten Stufe
B I	Belebungsbecken der ersten Stufe
B II	Belebungsbecken der zweiten Stufe
p-TS	p-Toluolsulfonsäure
BS	Benzolsulfonsäure
A	Anilin
TOA	Triocetylamin
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
NS	Nährsubstanz

O-DOC	DOC der Oxidationsprodukte
p-TS-DOC	DOC der nicht umgesetzten p-TS
N_S	Stufenanzahl
L_R	Abbauleistung (bezogen auf den DOC)
B_R	Raumbelastung (bezogen auf den DOC)
B_{TS}	Raumbelastung (bezogen auf die TS)

In den Abbildungen wurden stets für die reinen Substanzen als Symbol das Quadrat, für den DOC das Dreieck und für die Sulfatkonzentration der Kreis benutzt. Bei den Rohrversuchen stellt die durchgezogene Kurve die Ablaufwerte und die gestrichelte die Daten für die Belagextrakte dar. Bei den Experimenten mit der Labor-Belebtschlammanlage bedeutet die durchgezogene Linie stets die erste und die gestrichelte die zweite Stufe.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich der Begriff "Ozonung" für die Behandlung mit Ozon gebraucht, obwohl dies nicht ganz korrekt ist; jedoch hat sich diese Bezeichnung bei wasserchemischen Untersuchungen eingebürgert. Allgemein versteht man unter "Ozonung" die Behandlung einer (wässrigen) Lösung mit Ozon, während der oxidative Abbau einer speziellen Verbindung als "Ozonisierung" bezeichnet wird.

1.4. Literaturübersicht

Mit dem vermehrten Einsatz von Ozon in der Trinkwasseraufbereitung ist seine Einwirkung auf gelöste organische Inhaltsstoffe zunehmend Thema zahlreicher Veröffentlichungen geworden. Man beschränkte sich allerdings in der wasserchemischen Literatur weitgehend auf die Eliminierung einiger pauschaler Verschmutzungsparameter wie Farbe, Geruch, UV-Absorption, CSB und DOC. Erst in den letzten Jahren sind auch Arbeiten über die Oxidationsprodukte einzelner Modellverbindungen erschienen. Am besten wurde dabei die Reaktion mit Phenol untersucht. So wurde die Ozonung des Phenols in wässriger Lösung von Niegowski (17), Bischoff (18), Bauch (19) und Eisenhauer (20) durchgeführt, wobei letzterer Catechol und Chinon als Zwischenprodukte fand. Gould (21) wies Hydrochinon, Catechol, Glyoxal, Glyoxyl- und Oxalsäure nach. Wako (22) fand bei der Phenol-Ozonung, wenn auch nur qualitativ, Hydrochinon, p-Chinon, Muconsäure, Malein- und Glyoxylsäure. In der neuesten Arbeit über Phenolabbau mit Ozon von E. Niki (23) unter extremen Bedingungen (6,2 mMol Phenol/l mit 3456 mg Ozon/1h) wurde im Unterschied zu

allen anderen Arbeiten Ameisensäure als Hauptprodukt nachgewiesen. In vermindertem Maße traten bei diesen Untersuchungen Hydrochinon, Catechol, Muconsäure und deren Aldehyd, Maleinsäurealdehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure, Oxalsäure, sowie Wasserstoffperoxid und Kohlendioxid auf.

Jedoch wurden auch andere Verbindungen der Oxidation mit Ozon unterworfen. So identifizierte Walter (24) bei der Ozonung von Milchsäure Acetaldehyd und Brenztraubensäure. Struif und Weil (25) fanden bei der Oxidation von Phen-oxy-alkan-carbonsäuren mit Ozon Glycolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Shapiro (26) ozonte Coffein, definierte aber die gefundenen Produktgemische nicht näher. Der Hauptanteil der Aufklärung - und zwar sowohl der Produktverteilung wie auch der Reaktionsmechanismen - stammt von Gilbert (16, 27, 28, 29, 30). Er setzte verschieden substituierte Aromaten ein und fand, daß der Ring abgebaut wird und die organisch gebundenen Heteroatome in ihrer mineralisierten Form wiedererscheinen. Er unterwarf auch ungesättigte aliphatische Säuren, wie Malein- und Fumar- oder auch Muconsäure, der Ozonung und klärte dabei den Mechanismus der Oxidation auf. Als Oxidationsprodukte wurden Essig- und Ameisensäure, Glyoxal und Glyoxylsäure, Brenztrauben- und Dihydroxiweinsäure, Methylglyoxal, Mesoxalsäure-semialdehyd, Mesoxalsäure, Maleinsäurealdehyd, Oxalsäure, aber auch Wasserstoffperoxid und Kohlendioxid identifiziert. Die bei der Ozonung von p-Toluolsulfonsäure, die als Modellsubstanz für Waschmittel-Alkylbenzolsulfonsäuren diente, entstehenden Produkte wurden von Joy (31) identifiziert (Schema 1, Tabelle 1).

Tabelle 1 Produkte bei der Ozonung von p-Toluolsulfonsäure nach Joy (31)

Ausgangskonzentration: 1 mMol/l

Umsatz: 1 mMol/l

Ozonverbrauch in 180 min: 768 mg/l

Verbindung	p-TS	Methylglyoxal	Brenztraubensäure	Oxalsäure	Essigsäure	Ameisensäure	Summe
mMol/l	0	0,25	0,15	0,45	0,33	0,56	
mg C/l	0	9,0	5,4	10,8	4,0	13,4	42,6

CSB-Abnahme: von 250 auf 66 mg O₂/l

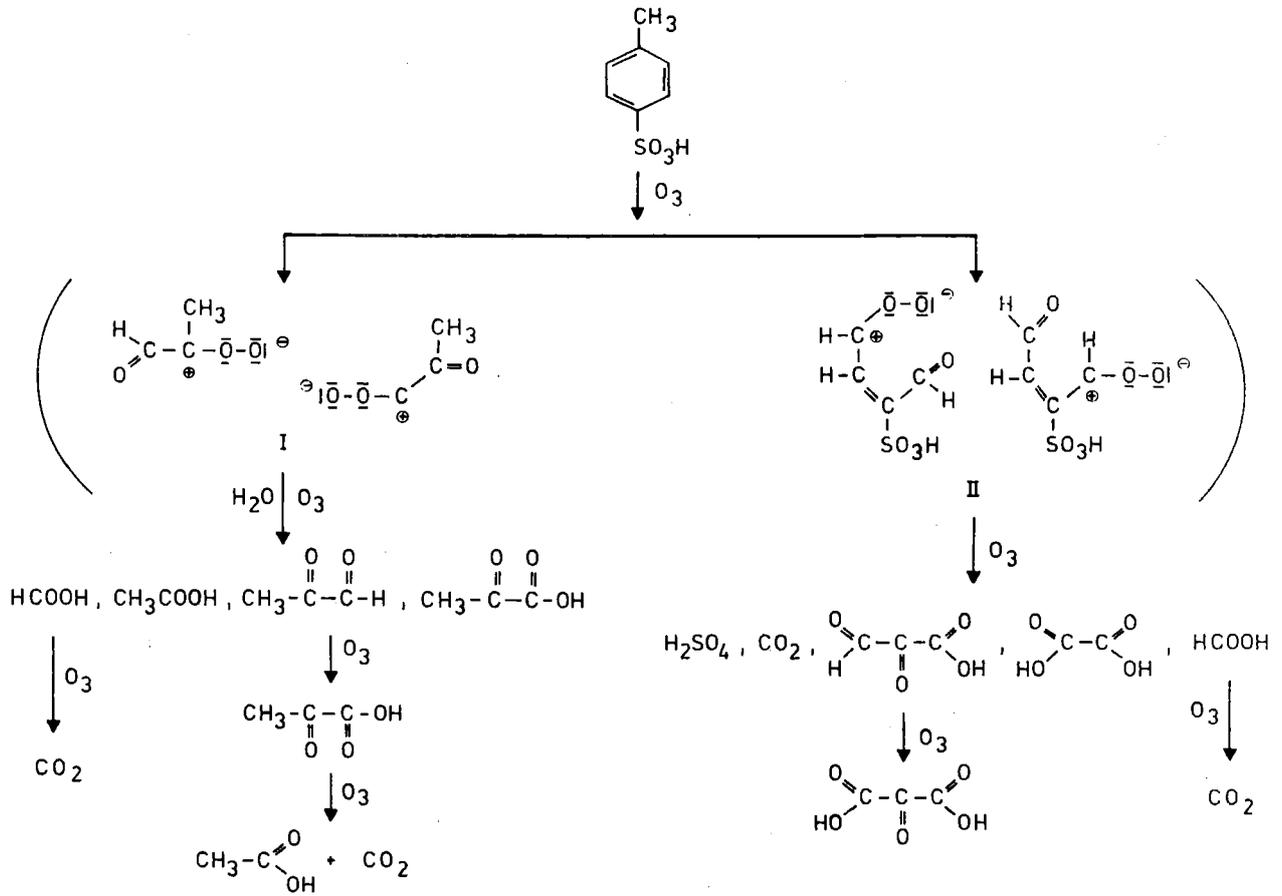
DOC-Abnahme: von 80 auf 58 mg C / l

Kohlenstoffbilanz: die quantitativ ermittelten Oxidationsprodukte stellen 73 % des End-DOC dar

DOC-Differenz/Ozonverbrauch: 0,049

CSB-Differenz/Ozonverbrauch: 0,24

Schema 1 Produkte bei der Ozonung von p-Toluolsulfonsäure nach Joy (31)



2. Untersuchungen über die chemische Wirkung des Ozons auf p-TS

2.1. Ausführung der diskontinuierlichen Ozonung

Für die diskontinuierliche Ozonung wurde eine Apparatur aus Glas mit Verbindungsschläuchen aus Silicongummi und Teflonhähnen benutzt (Abbildung 1). Die Reaktionsgefäße hatten eine Höhe von 60 cm und einen Innendurchmesser von 6,5 cm, was ein Volumen von 2 Litern ergibt.

Das mittels eines Generators aus Sauerstoff über stille elektrische Entladung gebildete Ozon strömte über Fritten in den Fuß der zylinderartigen Reaktionsgefäße. Die 1,5 Liter der 2×10^{-3} molaren p-TS wurden mit einer Dosis von 960 mg O_3 /l in 70 min ozont. Jeweils nach Beendigung mußte das nicht umgesetzte Ozon mit Stickstoff ausgeblasen werden. Zur Bestimmung des nicht verbrauchten Ozons (32) waren an die Reaktionsgefäße Gaswaschflaschen, mit Kaliumjodid-Lösung gefüllt, angeschlossen. Die Ozonmenge wurde durch Titration des freigesetzten Jods ermittelt. Der Ozonverbrauch bis zu einem p-TS-Umsatz von einem mMol pro Liter betrug 293 mg/l, d.h. 31 % des eingeleiteten Ozons wurden in dieser Apparatur ausgenutzt.

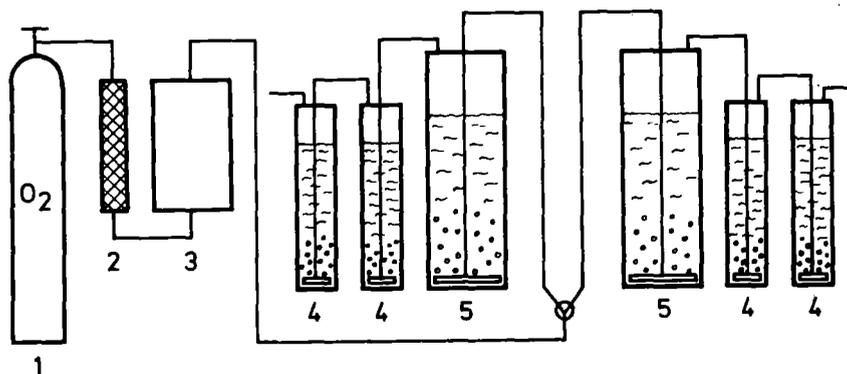


Abbildung 1 Ozonungsapparatur bei diskontinuierlicher Fahrweise

1. Sauerstoffbombe
2. Kieselgel-Trockenrohr
3. Ozongenerator
4. Gaswaschflaschen
5. Reaktionszylinder

Die p-TS und ihre Oxidationsprodukte wurden quantitativ wie folgt bestimmt:

p-TS	UV-spektroskopisch
Methylglyoxal	Hydrazonbildung, UV-spektrometrisch
Brenztraubensäure	polarographisch
Oxalsäure	nach Veresterung gaschromatographisch
Ameisensäure	" " "
Essigsäure	" " "

Die Ausbeuten der Ozonungsprodukte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Dieses Gemisch fand für die Versuche mit der Festbettbiologie im Rieselrohr Verwendung.

Tabelle 2 Analysendaten der diskontinuierlichen Ozonung von p-TS

Ausgangskonzentration: 2 mMol/l

Umsatz: 1 mMol/l

Ozondosis in 70 min: 960 mg/l

Ozonverbrauch in 70 min: 293 mg/l

Verbindung	p-TS	Methylglyoxal	Brenztraubensäure	Oxalsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Summe
mMol/l	0,95	0,48	0,05	0,09	0,79	0,45	
mg C/l	79,8	17,28	1,8	2,16	9,48	10,8	121,3

CSB-Abnahme: von 500 auf 402 mg O₂/l

CSB-Anteil der Oxidationsprodukte: 152 mg O₂/l

DOC-Abnahme: von 168 auf 144 mg C/l

Kohlenstoffbilanz: die quantitativ erfaßten Oxidationsprodukte stellen 65 % des "nicht-p-TS-DOCs" dar

DOC-Differenz/Ozonverbrauch: 0,082

CSB-Differenz/Ozonverbrauch: 0,334

2.2. Diskussion der diskontinuierlichen Ozonung

Im Unterschied zu dem Joy'schen Versuch wurde die p-TS-Ausgangskonzentration von 1 mMol/l auf 2 mMol/l erhöht, Dabei waren, um ein mMol p-TS/l abzubauen, nur 293 mg O₃/l gegenüber 768 mg O₃/l notwendig. Zu Beginn der Ozonung nimmt nach Joy (31) die p-TS-Konzentration linear mit der Zeit ab. Um dann die letzten 10 % zu eliminieren ist eine erheblich längere Versuchsdauer erforderlich (vgl. Abbildung 2). Der Grund liegt in der einsetzenden Konkurrenzreaktion der primären Oxidationsprodukte mit Ozon parallel zum Abbau der p-TS. Ist die p-TS erst zu 50 % oxidiert, spielt diese Nebenreaktion offenbar noch keine Rolle. Das wird auch in der un-

terschiedlichen Verteilung der Oxidationsprodukte deutlich, die in Tabelle 3 aufgeführt sind, und zwar als Gegenüberstellung der Meßwerte von Joy und dieser Arbeit.

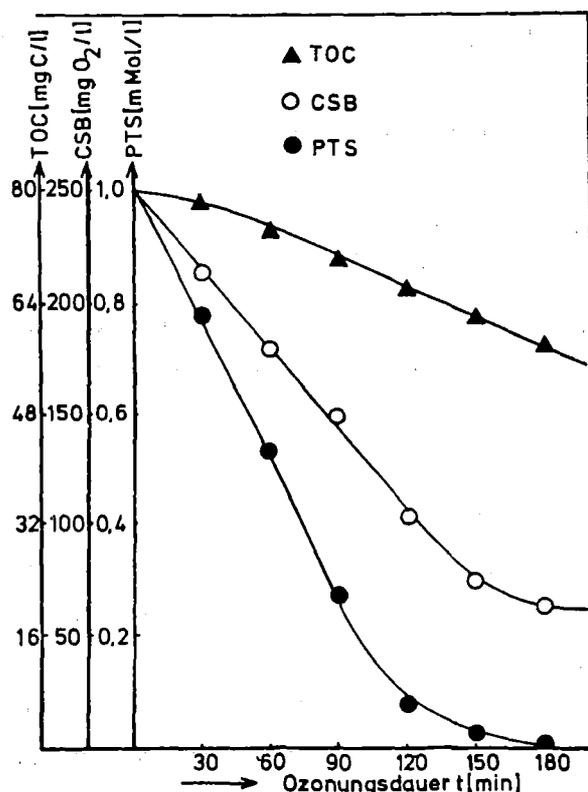


Abbildung 2 p-TS-Konzentration in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer (31)

Tabelle 3 Vergleich der Ergebnisse von Joy (A) und dieser Arbeit (B) bei der diskontinuierlichen Ozonung der p-TS

Vers.-reihe	p-TS-Abbau	Methylglyoxal	Brenztraubensäure	Essigsäure	Summe Methylverb.	Oxalsäure	Ameisensäure	Sulfat	C-Bil. ohne p-TS	Ozonverbr.
in mMol/l									in %	mg/l
A	1	0,25	0,15	0,56	0,96	0,45	0,33	0,96	73	768
B	1	0,48	0,05	0,45	0,98	0,09	0,79	0,98	65	293

Bei der nur bis 50 % p-TS-Abbau fortgeführten Ozonung wird mit nur 6 mMol Ozon je mMol p-TS wesentlich weniger Ozon verbraucht als bei dem Versuch von Joy, welcher bis zum vollständigen Abbau der p-TS ging. Bemerkenswert ist auch, daß bei mengenmäßig gleichem Umsatz vor allem dem die Methylglyoxal-Konzentration höher und die Oxalsäurekonzentration niedriger liegt. Man kann daraus schließen, daß ersteres ein "anfängliches" Reaktionsprodukt und letztere ein Endprodukt sein muß. Aus dem Methylglyoxal entsteht bei der Weiterreaktion zunächst Brenztraubensäure, die dementsprechend

bei der geringeren Ozondosis auch in geringerer Menge vorhanden ist.

Die C-Bilanz zeigt, daß bei geringerer Ozondosis der nicht identifizierte Anteil des DOC größer ist. Da die Methylbilanz bei beiden Versuchen etwa 1 ist, d.h. die CH_3 -haltigen quantitativ bestimmten Produkte der abgebauten p-TS entsprechen, stammen die nicht identifizierten Oxidationsprodukte von dem zweiten Spaltstück des Schemas 1.

In Reihe B ist die Ameisensäure-Ausbeute viel höher als in Reihe A. Dafür ist aber die Oxalsäure-Konzentration viel geringer. Diese Unterschiede können mit den verschiedenen Ausgangskonzentrationen und Ozondosen in Zusammenhang gebracht werden. So fand z.B. auch E.Niki bei der Phenolozonung (23) als Hauptprodukt Ameisensäure - im Gegensatz zu Gould (21), der Oxalsäure als Hauptprodukt identifizierte.

Durch die größere Ozondosis und die damit zusammenhängende Weiteroxidation der primären Produkte wird der CSB der Lösung in Reihe A um 74 % gesenkt. In Reihe B betrug die CSB-Abnahme dagegen nur 20 %. Die relative Ausnutzung des Ozons ist jedoch bei dem Teilabbau hoch; es wurden ca. 3 mg O_3 je mg abgebautem CSB verbraucht. Das bedeutet, daß von den drei Sauerstoffatomen des Ozons eines zur CSB-Reduktion verwendet wurde.

Setzt man den Ozonverbrauch, jeweils auf eine Stunde umgerechnet, in Beziehung zum DOC-Abbau, so findet man für beide Versuchsreihen einen vergleichbaren Zahlenwert, nämlich von 0,09 bzw. 0,082.

2.3. Ausführung der kontinuierlichen Ozonung

Für die kontinuierliche Ozonung wurde eine Durchlaufapparatur mit nachgeschalteter Neutralisation aufgebaut. Die Konstruktionsmaterialien waren die gleichen wie bei der Apparatur zur diskontinuierlichen Ozonung. Die Höhe der Reaktionsgefäßes betrug 100 cm, der Durchmesser 10 cm, was einem Innenvolumen von etwa 5 l entspricht (Abbildung 3). Der Nutzinhalt ist durch die Anordnung des Ablaufrohres zu 4 l festgelegt. Für den kontinuierlichen Zulauf in den oberen Teil des Zylinders mit einem Brausekopf (Durchmesser 3 cm) sorgte eine Prominent-Pumpe. Der Ablauf ging in einen Kolben über mit einem Volumen von 6 l, dessen Nutzinhalt ebenfalls durch den Ablauf auf 4 l festgelegt war. In diesem Kolben erfolgte die automatische Neutralisation der Lösung

mit Hilfe einer elektronischen pH-Regelung.

Da aus apparativen Gründen die Waschflaschen eingespart werden mußten, wurde das nicht umgesetzte Ozon direkt mit Schläuchen in den Abzug abgeleitet. Zur Bestimmung des Rest-Ozons wurden die Ableitungsschläuche in Erlenmeyerkolben gehalten, die mit KJ-Lösung gefüllt waren.

Die mittlere Aufenthaltszeit im Ozonungs- und im Neutralisationsgefäß betrug bei der Durchsatzgeschwindigkeit von 1 l/h 4 Stunden. Dies reichte zur vollständigen Zersetzung des nicht umgesetzten Ozons im Neutralisationskolben aus. Die autokatalytische Ozonzersetzung verläuft im basischen bis neutralen Medium schnell (33, 34, 35). Nachgeprüft wurde der vollständige Zerfall durch Einleiten des Ablaufes in KJ-Lösung. Daher war es bei der kontinuierlichen Fahrweise überflüssig, die Lösung mit Stickstoff auszublasen.

Die p-TS-Lösungen wurden in zwei verschiedenen Konzentrationen der Ozonung unterworfen, einmal 2 und zum anderen 4 mMol/l. Die für den gewünschten Abbau von 1 bzw. 3 mMol p-TS/l erforderlicher Ozondosis wurde durch Versuche mit verschiedener Generatorleistung ermittelt.

Die entstehenden Mengen an Oxidationsprodukten sind in Tabelle 4 bis 6 zusammengestellt.

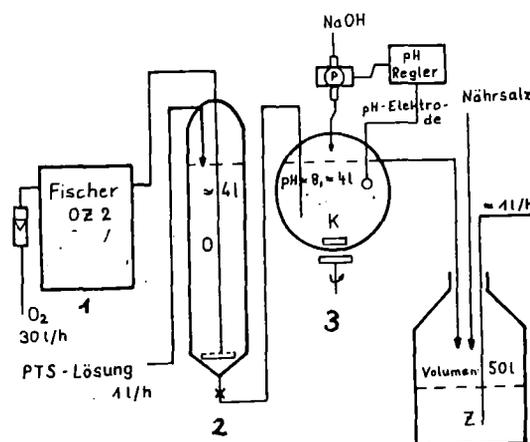


Abbildung 3 Ozonungsapparatur für kontinuierliche Fahrweise

1. Ozongenerator
2. Reaktionszylinder
3. Neutralisationskolben

Tabelle 4: Analysendaten der kontinuierlichen Ozonung von p-TS
Versuch C

Ausgangskonzentration: 2 mMol/l
Ozondosis: 517 mg/lh
Durchsatz: 1 l/h
Umsatz: \approx 1 mMol/l
Ozonverbrauch: 252 mg/lh

Ver- bindung	p-TS	Methyl- glyoxal	Brenztrau- bensäure	Oxal- säure	Ameisen- säure	Essig- säure	Summe
mMol/l	1,2	0,36	0,17	0,10	0,17	0,28	
mg C/l	100,8	12,96	6,12	2,40	2,04	6,72	136,08

CSB-Abnahme: von 500 auf 402 mg O₂/l

CSB der erfaßten Oxidationsprodukte: 152 mg O₂/l

DOC-Abnahme: von 168 auf 154 mg C/l

Kohlenstoffbilanz: die quantitativ erfaßten Oxidationsprodukte
stellen 57 % des "nicht-p-TS-DOC" dar

DOC-Differenz/Ozonverbrauch: 0,06

CSB-Differenz/Ozonverbrauch: 0,39

Tabelle 5 Analysendaten der kontinuierlichen Ozonung von p-TS
Versuch D

Ausgangskonzentration: 4 mMol/l
Ozondosis: 517 mg/lh
Durchsatz: 1 l/h
Umsatz: \approx 1 mMol/l
Ozonverbrauch: 356 mg/lh

Ver- bindung	p-TS	Methyl- glyoxal	Brenztrau- bensäure	Oxal- säure	Ameisen- säure	Essig- säure	Summe
mMol/l	3,03	0,46	0,13	0,07	0,29	0,34	
mg C/l	254,5	16,6	4,7	1,7	3,48	8,16	289,1

CSB-Abnahme: von 1116 auf 913 mg O₂/l

CSB der erfaßten Oxidationsprodukte: 163 mg O₂/l

DOC-Abnahme: von 336 auf 310 mg C/l

Kohlenstoffbilanz: die quantitativ erfaßten Oxidationsprodukte
stellen 62 % des "nicht-p-TS-DOC" dar

DOC-Differenz/Ozonverbrauch: 0,06

CSB-Differenz/Ozonverbrauch: 0,57

Tabelle 6 Analysendaten der kontinuierlichen Ozonung von p-TS

Versuch E
 Durchsatz: 1 l/h
 Ausgangskonzentration: 4 mMol/l Umsatz: \approx 3 mMol/l
 Ozondosis: 1757 mg/lh Ozonverbrauch: 821 mg/lh

Ver- bindung	p-TS	Methyl- glyoxal	Brenztrau- bensäure	Oxal- säure	Ameisen- säure	Essig- säure	Summe
mMol/l	0,96	0,36	0,41	0,75	1,32	1,25	
mg C/l	80,6	12,96	14,76	18,0	15,84	30,0	172,2

CSB-Abnahme: von 1116 auf 738 mg O₂/l

CSB der erfaßten Oxidationsprodukte: 178 mg O₂/l

DOC-Abnahme: von 336 auf 275 mg C/l

Kohlenstoffbilanz: die quantitativ erfaßten Oxidationsprodukte stellen 47 % des "nicht-p-TS-DOC" dar

DOC-Differenz/Ozonverbrauch: 0,07

CSB-Differenz/Ozonverbrauch: 0,41

2.4. Diskussion zur kontinuierlichen Ozonung

Die Analysenergebnisse der drei Versuchsreihen sind in Tabelle 7 auf 1 mMol abgebaute p-TS bezogen-zusammengestellt.

Tabelle 7 Vergleichstabelle zur kontinuierlichen Ozonung

p-TS- Abbau	Sul- fat	Methyl- glyoxal	Brenz- traub.- säure	Essig- säure	Summe Methyl- Verbg.	Oxal- säure	Ameis.- säure	Δ CSB	Ozon- Ver- brauch
in mMol/l je abgebautes mMol p-TS/l								mgO ₂ /l	mg/lh
C: 1 von 2	0,71	0,36	0,17	0,28	0,81	0,10	0,17	98	252
D: 1 von 4	0,56	0,46	0,13	0,34	0,93	0,07	0,29	203	356
E: 3 von 4	0,89	0,12	0,14	0,42	0,67	0,25	0,25	333	821

Vergleicht man die Konzentrationen der Oxidationsprodukte aus den Versuchsreihen C und D, so stellt man bei Brenztraubensäure und Oxalsäure geringere und bei den anderen höhere Ausbeuten fest. Auch in diesem Fall tritt also das von E. Niki schon gefundene Phänomen auf, daß bei hoher Konzentration der zu ozonenden Verbindung mehr Ameisensäure gebildet wird.

An den C-Bilanzen fällt auf, daß der Fehlbetrag wesentlich größer ist als bei der diskontinuierlichen Fahrweise. Für die Reihen C und D beläuft er sich auf 40 %. In diesem Falle handelt es sich wahrscheinlich um schwefelhaltige Verbindungen, da nur 0,7 bzw. 0,6 mMol/l statt dem einen mMol/l als Sulfat erfaßt werden konnte.

Die Summe der quantitativ verfolgten Oxidationsprodukte macht sogar nur weniger als 50 % des nicht-p-TS-DOC aus. Dies bedeutet, daß in allen drei Fällen noch nicht identifizierte Produkte vorhanden sind, die mindestens zum Teil noch die Sulfonsäuregruppe enthalten.

Das für die praktische Anwendung der Ozonung als Vorbehandlung wichtiges Ergebnis ist, daß bei der einstufigen Durchlaufarbeitsweise der spezifische Ozonverbrauch für den p-TS-Abbau nur wenig von der p-TS-Ausgangskonzentration und der Ozondosis abhängt:

Tabelle 8 Vergleich des spezifischen Ozonverbrauchs

Ausgangskonzentr. mMol/l	Ozondosis mg/lh	spezifischer Ozonverbrauch	
		mMol/mMol p-TS	mg/mg p-TS-C
2	517	5,25	3,0
4	517	7,42	4,2
4	1757	5,70	3,2

Am günstigsten ist die Situation bei niedriger Ausgangskonzentration und geringer Dosis. Der durch Variation dieser Parameter erzielbare Effekt ist mäßig, jedoch nicht ganz uninteressant.

Man muß allerdings berücksichtigen, daß maximal 70 % des angebotenen Ozons ausgenutzt wurden und daß der spezifische Ozonverbrauch um so größer war, je besser die Ausnutzung war.

Der bei der Durchlaufozonung beobachtete spezifische Ozonverbrauch ist etwa gleich groß wie bei der "batch"-Arbeitsweise.

Die Ausnutzung des verbrauchten Ozons zur CSB-Elimination ist mit 1,8 bis 2,6 mg O₃/mg CSB wesentlich besser als bei der "batch"-Ozonung. Daran ist besonders interessant, daß mehr als ein Sauerstoffatom des Ozons (nämlich bis zu 1,7) zum CSB-Abbau genutzt wird.

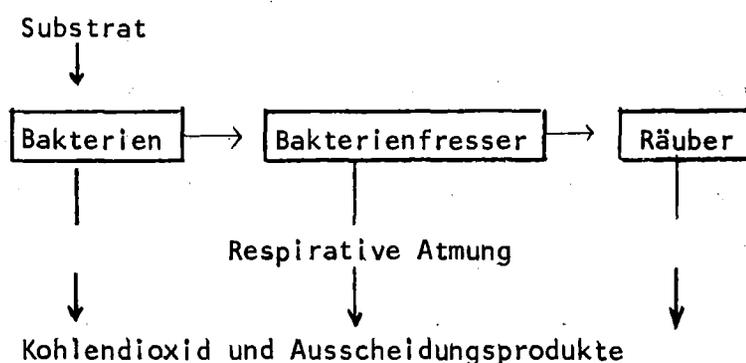
Im Rahmen dieser Arbeit ist die Zusammensetzung der Oxidationsprodukte vor allem in Hinblick auf ihre Verwertbarkeit in einer biologischen Stufe interessant. In dieser Hinsicht bestehen, soweit die Oxidationsprodukte identifiziert wurden, keine dramatischen Unterschiede zwischen den drei Ansätzen. Die im Prinzip bakterizide Ameisensäure liegt allerdings bei Versuch E in fünf-fach höherer Konzentration vor. Bei 1,3 mMol tritt jedoch vermutlich diese Wirkung noch nicht in den Vordergrund (36).

3. Untersuchungen zur Kombination "Ozonung und Biologie"

3.1. Vorbemerkung

Im folgenden wird sehr viel die Rede sein von "Elimination", "aerobem Abbau", "Persistenz" und "Adaption", so daß im Rahmen einer chemischen Arbeit eine Definition und eine kurze Erläuterung angebracht erscheint.

Als "Elimination" wird die Entfernung eines chemisch definierten Substrates - z.B. einer Verbindung aus einer Lösung - ohne Rücksicht auf den Entfernungsmechanismus verstanden. "Aerober Abbau" ist die Mineralisierung des Substrates über eine biologische Freßkette nach folgendem Schema:



Der primäre Angriff auf das Substrat erfolgt durch die Bakterien. Nicht direkt verwertbare Verbindungen können von diesen mittels von ihnen selbst produzierten Enzymen in solche Verbindungen umgewandelt werden, die dann an den biochemischen Stoffkreisläufen der Zelle teilnehmen können.

Im Prinzip kann jede Verbindung, die nicht für einen der essentiellen biochemischen Cyclen toxisch ist, biologisch verwertet werden. Es müssen allerdings Bakterien vorhanden sein oder sich entwickeln, die das entsprechende Enzymsystem besitzen oder ausbilden können.

Unter "vollständiger Oxidation" versteht man, daß keine organischen Verbindungen ausgeschieden werden, aber es bedeutet nicht, daß die gesamte aufgenommene Nahrung abgebaut wird. Im Gegensatz dazu verläuft bei der "unvollständigen Oxidation" der Abbau nicht bis zu Kohlendioxid und Wasser, sondern endet bei verschiedenen organischen Säuren (37).

Wird ein erheblicher Anteil des in einen biologischen Reaktor ein-

gespeisten Substrates im Ablauf unverändert wiedergefunden, dann wird diese Verbindung unter den gegebenen Bedingungen als persistent bezeichnet. Das ist aber keine Aussage über die Toxizität der untersuchten Verbindung - auch bei Null-Abbau braucht sie keineswegs giftig zu sein (38). Der Grund für die Persistenz liegt im langsameren Wachstum oder der Abwesenheit derjenigen Lebewesen, die diese Verbindung verwerten können. Besteht das Substrat hauptsächlich oder sogar absolut aus einer persistenten Substanz, so wachsen diejenigen Organismen, die diese Nahrung verwerten können, bevorzugt heran. Im Extremfall kann das ein einzelner Bakterienstamm sein. Man bezeichnet das Heranwachsen einer mikrobiologischen Lebensgemeinschaft, die ein bestimmtes Substrat verwerten kann, als "Adaption". Ob eine Verbindung als persistent zu bezeichnen ist, hängt aber auch davon ab, ob ein Zwang zu ihrer Verwertung gegeben ist. Solange relativ leicht eliminierbare, also günstige Nährstoffkomponenten vorhanden sind, bleiben die ungünstigen eben liegen, wenn ihre Verwertung nicht unbedingt erforderlich ist, um das System am Leben zu erhalten. (68, 69).

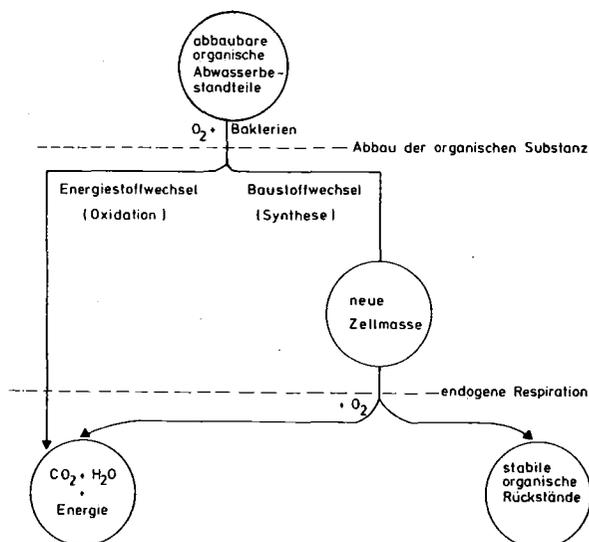
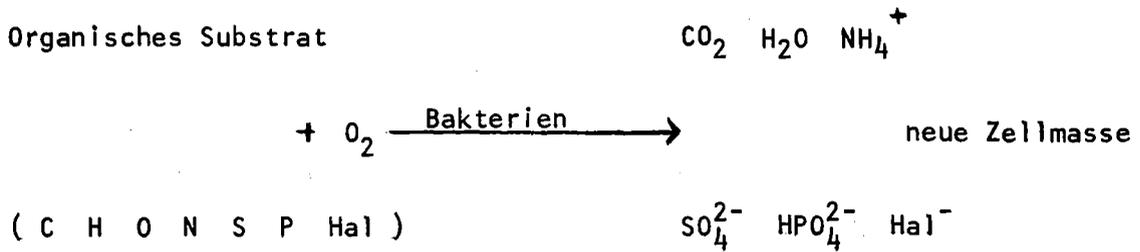


Abbildung 4 Schema des aeroben Abbaus der organischen Abwasserbestandteile (39)

Zur Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge in der Zelle sind neben der Aufnahme von Kohlenstoff zwei weitere Grundelemente erforderlich: Phosphor und Stickstoff; das erste für den Energie- bzw. Betriebsstoffwechsel und letzteres für den Baustoffwechsel. Die für die Zelle erforderliche Energie wird aus der Oxidation von Wasserstoff gewonnen, der wiederum aus anorganischem oder organischem Material abgespalten wird, und in reaktiven Phosphorverbindungen, wie etwa ATP, bis zum Bedarfsfall gespeichert bleibt.

Unter dem Baustoffwechsel versteht man die Verarbeitung des Substrates zu Organismensubstanz, wozu natürlich auch Energie erforderlich ist. Jedoch führt nur die gleichzeitige Aufnahme des Substrates und einer verwertbaren Stickstoffverbindung zu Synthesereaktionen (40).



Schema 2 Mikrobiologischer Abbauprozess

Aus Schema 2 wird ersichtlich, daß die Abbauprozesse quantitativ verfolgt werden können, indem man das Verschwinden eines links bzw. die Bildung eines rechts aufgeführten Stoffes mißt.

In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem die Abnahme des DOC im Ablauf, d.h. nach Passage der Biologie betrachtet. Zudem war bei den Modellsubstanzen die Möglichkeit gegeben, ihre Konzentrationsveränderung anhand der UV-Absorption zu verfolgen. Speziell im Falle der p-TS konnte zusätzlich die Zunahme der Sulfatkonzentration als Folge des Abbaus der Sulfonsäure gemessen werden.

Für das Gedeihen der Bakterien sind neben Phosphor und Stickstoff auch noch Spurenelemente erforderlich. Die notwendige Menge ist aber schon durch die Verunreinigung der benutzten Gefäße und durch die Staubteilchen der Umwelt gewährleistet (37). Ein weiterer wichtiger Faktor für das Fortbestehen der Biologie ist ein ausgewogener Anteil an Protonen, der bei einem pH um 7 am besten gegeben ist. Wird als Stickstoffquelle Harnstoff zu-

gegeben, so empfiehlt es sich, den pH auf 8 zu erhöhen, da in diesem Bereich die harnstoffverarbeitenden Bakterien am effektivsten wirken können (pH-Schwankungen zwischen 6 und 9 sind tolerierbar) (37, 41). Bei niedrigen pH-Werten wird das Pilzwachstum gegenüber dem Bakterienwachstum bevorzugt, so daß die Regelung des pH-Bereiches eine gewisse Steuerung der Biozönose möglich macht.

Osmotische Effekte brauchen hingegen in weiten Bereichen nicht berücksichtigt werden, da die Zellwände Salzkonzentrationen bis zu 10 % verkräften können (37).

Ebenso wichtig wie die Zufuhr von Nährsalzen und das Einhalten des pH-Bereiches ist es, für genügend Sauerstoff zu sorgen. Denn letztendlich wird im Energiestoffwechsel Wasserstoff mit Sauerstoff veratmet. Dazu wird elementarer, im Wasser gelöster Sauerstoff benötigt, denn nur in ganz besonderen Fällen ist es möglich, diesen anorganischen Verbindungen zu entziehen.

Alle angeführten Definitionen und die geschilderten Randbedingungen beziehen sich auf aerobe Verhältnisse, entsprechend den biologischen Bedingungen beim Klärbetrieb und bei den Selbstreinigungsvorgängen natürlicher Gewässer, wobei nicht vergessen werden darf, daß es sich dabei jedesmal um grundverschiedene Öko-Systeme handelt, mit grundsätzlich unterschiedlichen Merkmalen.

3.2. Voruntersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit mittels BSB₅-Messungen

Die Messung der Sauerstoffzehrung im BSB₅-Test ist mit Einschränkungen zur Charakterisierung der biologischen Abbaubarkeit eines Abwassers geeignet. So sieht der Entwurf für eine Verwaltungsvorschrift über "Mindestanforderungen an das Einleiten in Gewässer" des Bundesministeriums des Innern alle Abwässer mit einem Verhältnis CSB : BSB₅ < 2,2 : 1 als mit biologischen Verfahren wie "häusliches Abwasser" behandelbar an. Bei biologisch gereinigten Abwässern, die überwiegend nur noch persistente Verbindungen enthalten, liegt das genannte Verhältnis bei 5 : 1 und größer. Für häusliches Abwasser kann man mit 2 : 1 rechnen. (42, 64, 65).

Es wurde das Warburg-Verfahren eingesetzt, wobei die neutralisierte Probelösung mit verkeimtem Wasser (Ablauf der biologischen Stufe einer Kläranlage) unter Zusatz von Phosphatpuffer und anorganischen Salzen angeimpft und zur Zehrung stehen gelassen wird. Das entstehende CO₂ wird in KOH absorbiert. Aus dem Druckabfall wird der Sauerstoffverbrauch berechnet. Beim Warburg-Verfahren kann der Einfluß der Stoffkonzentration auf den Sauerstoffverbrauch untersucht werden. Zur Prüfung der Leistung von Kläranlagen wird die Verdünnungsmethode eingesetzt, wo der zu untersuchenden Probe - neben den Salzen und dem Phosphatpuffer mit (Luft-)Sauerstoff gesättigtes, ausgezehrtes reines Wasser zugegeben wird. Damit kann der Konzentrationseinfluß nicht berücksichtigt werden.

In Tabelle 9 sind die BSB₅-Messungen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Reine p-TS in verdünnter Lösung (1×10^{-3} m) hat einen BSB₅ von 200 ± 60 mg O₂/l. Das Meßergebnis war mit drei verschiedenen Impfwässern etwa gleich. Der theoretische CSB für 1×10^{-3} m p-TS beträgt 288 mg O₂/l. Die Bestimmung mit 2×10^{-3} m p-TS ergab einen BSB₅ von 250 ± 110 , also einen nur wenig höheren Wert mit starker Streuung. Noch konzentriertere p-TS (4×10^{-3} m) ergibt einen sogar niedrigeren BSB₅ mit so starken Streuungen, daß die Mittelung nicht mehr sinnvoll ist. Die reine p-TS erscheint daher im BSB₅-Test je nach Konzentration biologisch abbaubar oder biologisch schwer bis nicht abbaubar. Durch Ozonung steigt der BSB₅ an, und zwar um so stärker, je mehr p-TS oxidiert wurde. Die Meßwertstreuung ist wesentlich geringer, und durch den Quotienten CSB : BSB₅,

der im Bereich 1,4 bis 2,9 liegt, ist die Mischung der Oxidationsprodukte als biologisch abbaubar charakterisiert. Die Ozonung hat also die erwartete Wirkung.

Nicht immer jedoch bewirkt die Ozonung eine Verbesserung des BSB_5 . Tabelle 9 enthält dazu als Beispiel Daten von Anilin, das in reiner Form recht gut abbaubar erscheint, wobei sogar die Streuung recht gering ist. Nach partieller oder vollständiger Oxidation mit Ozon aber ist der BSB_5 sehr klein und der Quotient $CSB : BSB_5$ sehr groß. Hier führt der BSB_5 -Test also zu dem Schluß, daß die Ozonung die biologische Abbaubarkeit erheblich verschlechtert.

Es sei hier gleich angemerkt, daß die weiteren Versuche ein anderes Bild ergaben.

Bei der Stammsubstanz der aromatischen Sulfonsäuren, der Benzolsulfonsäure, zeigte die Untersuchung noch einen anderen Effekt auf, nämlich die Abhängigkeit der Ergebnisse des BSB_5 -Tests vom Impfwasser; angeimpft mit Abwasser der Kläranlage des KFK erscheint die Säure als biologisch nicht abbaubar bei Konzentrationen von 1×10^{-3} m und mehr. Wurde jedoch mit Ablauf der Laborbelebtschlammanlage, die an teiloxidierte p-TS adaptiert war, angeimpft, so lag der BSB_5 mit 204 ± 9 mg O_2/l in einer Höhe, die mäßiger biologischer Abbaubarkeit entspricht.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von weiteren Versuchen dieser Art abgesehen, da sie keine sichere Aussage dazu versprochen, ob sich eine stationäre Biologie mit ozonten Aromaten als einzige Kohlenstoffquelle erreichen läßt.

Tabelle 9 BSB₅-Bestimmungen

Verbindung	Einzelwerte mg O ₂ /l	Mittelwert mg O ₂ /l
p-TS		
a) 1x10 ⁻³ m	178 181 182 300 (A) 194 218 206 43 (B) 217 217 211	200 ± 60
b) 2x10 ⁻³ m	269 143 67 148 344 349 337 (A) 344 (C)	250 ± 110
c) 4x10 ⁻³ m	0 110 501 0 17 0 209 73 (A)	(150 ± 190)
ozonte p-TS		
a) 2x10 ⁻³ m 50% oxidiert	286 292 241 243 286 348	280 ± 40
b) 4x10 ⁻³ m 25% oxidiert	342 292	317 ± 35
c) 4x10 ⁻³ 75% oxidiert	496 505	500 ± 5
Anilin		
a) 1x10 ⁻³ m	144 146 132 155 141	144 ± 8
b) 2x10 ⁻³ m	337 339 337	337 ± 2
c) 2x10 ⁻³ m 50% oxidiert	10 18 24	17 ± 7
d) 2x10 ⁻³ m 100% oxidiert	33 29 33 35	32 ± 3
Benzolsulfon- säure		
a) 1x10 ⁻³ m	6,5 9 8	8 ± 1
b) 2x10 ⁻³ m	15 14 17 12 (A) 201 217 198 201 (C)	15 ± 2 204 ± 9
c) 4x10 ⁻³ m	4 10	7 ± 3

A: Impfwasser KFK-Kläranlage

B: " Kläranlage Leopoldshafen

C: " Versuchsbelebtschlammanlage dieser Arbeit

Betrieb mit teiloxidiertem p-TS

3.3. Versuche mit dem biologischen Rieselrohr

3.3.1. Beschreibung des Aufbaus

Das Rieselrohr bestand aus zusammengesteckten Plexiglas-Einzelteilen mit einem Durchmesser von 3 cm (Abbildung 5), die an der Oberseite im Abstand von 8 cm Bohrungen zur Probenahme und besseren Belüftung aufwiesen. Es war mit leichter Neigung auf einer Metallrinne an der Wand angebracht (43). Um das Algenwachstum zu vermeiden, war es mit Aluminiumfolie abgedeckt.

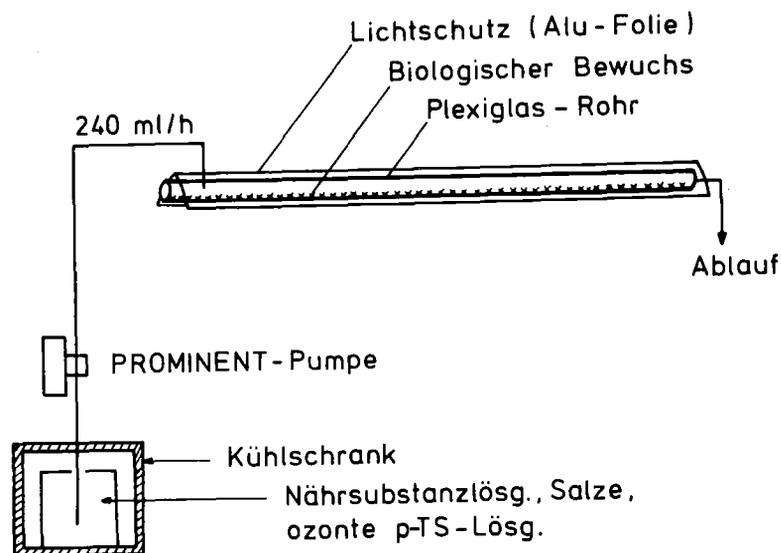


Abbildung 5 Schema des Aufbaues für die Versuche mit dem biologischen Rieselrohr

Probenahme

Vom Rohrablauf wurden je 40 ml aufgefangen, membranfiltriert und mit 1 ml 1 n HCl angesäuert. Vor der DOC-Messung wurde das beim biologischen Abbau entstehende Kohlendioxid ausgeblasen.

3.3.2. Auswahl der Länge des Rieselrohres

Das Rohr war ursprünglich mit 3 m Länge aufgebaut; eine Ver-
längerung bis auf 9 m wäre durch eine Übereinanderanordnung
von mehreren Rohrstücken möglich gewesen.
Für die endgültige Länge war entscheidend, eine Verweilzeit von
ca. einer halben Stunde und vor allem, daß der Abbau am Rohr-
ende vollständig sein sollte. Da bei der Ermittlung der Verweil-
zeit der biologische Rasen gewiß gelitten hätte, wurde diese
an dem mit einer dünnen Schicht Glaswendeln gefüllten Rohr ge-
messen. Die Messung erfolgte, indem - während die Substrat-
pumpe mit einer Geschwindigkeit von 240 ml/h kontinuierlich
zuspeiste - zu einem bestimmten Zeitpunkt ($t = 0$) 10 ml einer
0,1 m KJ_3 -Lösung in das obere Rohrende zugeben wurde. Aus
der Titration von 40-ml-Fractionen des Ablaufes mit Natrium-
thiosulfatlösung ergab sich die in Abbildung 6 dargestellte Ver-
weilzeitkurve, die ein Maximum bei 20 Minuten aufweist.

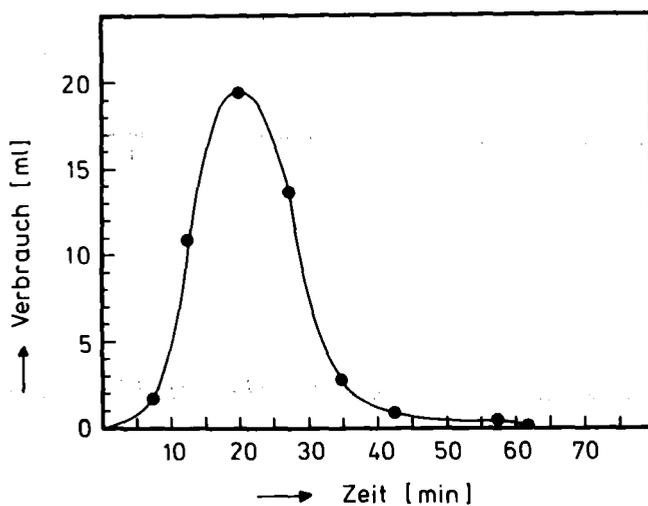


Abbildung 6 Ermittlung des Verweilzeitspektrums des biologischen Rieselrohres.

Zur Ermittlung des Abbau-Längsprofils wurde nach einer gewissen Betriebszeit mit Nährsubstanz am Ende jedes Rohrabschnittes mit einer Spritze 4 bis 5 ml der über dem Belag stehenden Flüssigkeit

aufgesogen und der Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff bestimmt. Die Proben wurden vor der Messung ebenfalls membranfiltriert, angesäuert und ausgeblasen.

Es zeigte sich, daß der Abbau nach ca. 2,5 m vollzogen war und sich bis zum Ende des Rohres - mit etwas mehr als 3 m - nicht mehr erheblich verbesserte. Somit wurde die gewählte Rohrlänge belassen.

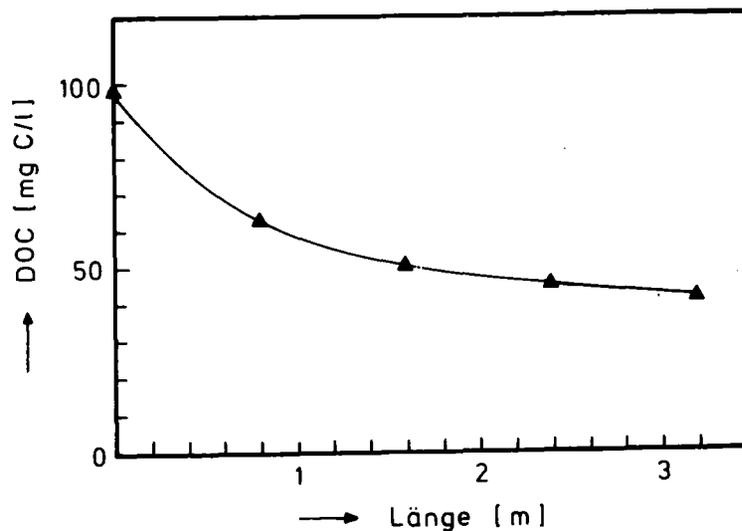


Abbildung 7 Abbau-Längsprofil des biologischen Rieslrohres

3.3.3. Einfahrphase des Rohres

Zur Ausbildung des Bakterienbelages (44, 45) war es erforderlich, die Rohre mit Nährsubstanz-Lösung anzufahren. Dazu wurden 2 g Fleischbrühe-Pulver der Fa. Difoe in 10 l Wasser gelöst, was einem DOC von 60 mg.C/l ergab. Zusätzlich wurden entsprechend der Arbeitsvorschrift zum Abbaubarkeitstest der Detergentienverordnung (46) folgende Salze dazu gegeben:

300 mg Harnstoff
30 mg KH_2PO_4
70 mg NaCl
40 mg $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$
20 mg $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$

Bei destilliertem Wasser mußte die Lösung der Nährsubstanz mit 1 n NaOH von pH 5 auf 8 gebracht werden, bei Verwendung von Leitungswasser war eine pH-Einstellung nicht erforderlich.

Bei Einsatz von destilliertem Wasser als Lösungsmittel bildete sich nach ca. einer Woche ein milchig-weißer Belag im Rohr aus. Im Gegensatz dazu entstand bei Verwendung von Leitungswasser dieser Film bereits nach zwei Tagen, deutlich dunkler und nach einer Woche bereits recht dick und tief ockerbraun gefärbt. Dies ist aber keineswegs ein Beweis dafür, daß es sich wirklich um einen biologischen Bewuchs handelt. Der vermehrt auftretende Belag kommt von der Härte des Leitungswassers und die intensivere Färbung durch Ausfällen von Eisenverbindungen.

Nach einer Woche ging der Ablauf-DOC von 60 mg C/l auf 15 mg C/l zurück und das Rohr war "eingefahren".

3.3.4. Vorversuche

3.3.4.1. Hohe Zulaufkonzentration an Nährsubstanz

Zum Testen der Leistungsfähigkeit des biologischen Rieselrohres wurde nach der Einfahrphase der Zulauf-DOC bis zu 300 mg C/l erhöht, was einer Einwaage von einem Gramm Fleischbrüh-Pulver pro Liter Wasser entsprach. Solange Leitungswasser als Lösungsmittel Verwendung fand, waren die Versuche so nicht durchführbar, da die Zulaufschläuche über Nacht zuwuchsen, was zur Folge hatte, daß die Rohre austrockneten. Bei Übergang zu destilliertem Wasser war eine Versuchsdurchführung von den äußeren Bedingungen her gegeben. Bei einem Ausgangs-DOC von 200 mg C/l sank der Ablauf innerhalb von 20 Tagen auf 30 mg C/l ab. Ein niedrigerer Wert konnte nicht erreicht werden (Abbildung 8).

Bei Erhöhung der Zulaufkonzentration auf 300 mg C/l ist ein vernünftiger Abbau nur noch in den ersten 15 Tagen mit einer Elimination bis auf ca. 70 mg C/l gewährleistet (Abbildung 8). Durch

die Überdüngung wächst der biologische Rasen jedoch so stark an, daß er nicht mehr im Rohr haften bleibt und portionsweise ausgeschwemmt wird. Da aber nicht ständig gleichviel "nachproduziert" werden kann wie verloren geht, traten erhebliche Schwankungen in den Ablaufwerten ein und der Versuch mußte abgebrochen werden.

Die Abbau-"Leistung" des 3 m - Rieselrohres betrug bei dem Versuch mit 200 mg C/l im Zulauf 41 mg/h. Bei der Zulaufkonzentration von 300 mg C/l stieg sie zeitweise auf ca. 55 mg C/l. In dieser Höhe liegt offenbar die Belastbarkeitsgrenze der Rieselrohranordnung.

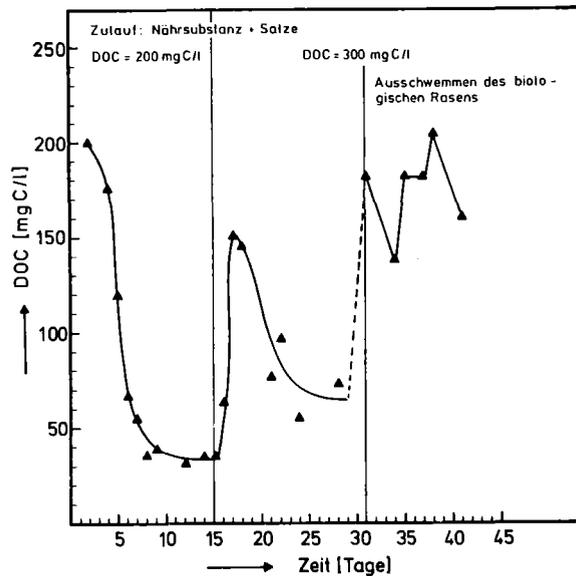


Abbildung 8. DOC des Ablaufs bei hoher Zulaufkonzentration beim biologischen Rieselrohr

Zulauf: Nährsubstanz und Salze DOC: 200-300 mg C/l

3.3.4.2. Vorversuche mit ozonter 1×10^{-3} m p-TS und Nährsubstanz

Zur Ozonung eingesetzt wurde ein mMol p-TS/l, gelöst in entsalztem Wasser, um zu verhindern, daß die bei der Oxidation entstehende Oxalsäure als Calciumoxalat ausfällt und somit der Biologie als Nahrungsquelle entzogen würde. Die Ozonungsdauer betrug eine Stunde, wobei der Abbau im Mittel zu 50 % vollzogen war.

Nachdem in zwei Röhren mit Nährsubstanz ein dünner Belag gezogen worden war, konnten immer zwei Versuche parallel durchgeführt werden. Bei Änderung des Zulaufes wurden die beiden Röhre jeweils gereinigt und der Film erneut gezüchtet. Solange die Nährsubstanz über das ganze Experiment hinweg die alleinige Zulaufquelle bleibt, geht der Ablauf-DOC auf einen Endwert von 15 mg C/l zurück. Eingespeist wurden hier - wie auch beim Einfahren - 60 mg C/l an Nährstoff. In dem Moment aber, wo p-TS eingespeist wird, geht der Endablaufwert nur noch bis auf 20 mg C/l zurück - und zwar unabhängig davon, ob die p-TS rein oder im Gemisch mit ihren Oxidationsprodukten zufließt (Abbildung 9). Der Versuch ergab, daß mit dem vorgebildeten biologischen Rasen die auf 50 % Abbau ozonerte p-TS etwa gleich gut wie Nährsubstanz veratmet wird. Die Abbauleitung war dabei 13 mg C/h.

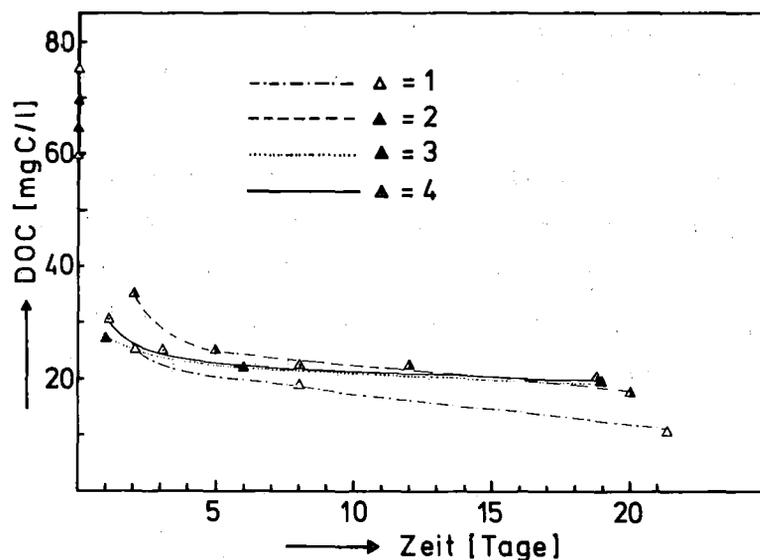


Abbildung 9 Vorversuch zum Test der biologischen Aktivität im Rieselrohr über die DOC-Veränderung im Ablauf

Zulauf: 60 min ozonerte 1×10^{-3} m p-TS (50 % oxidiert) und mit Salzen versetzte Nährsubstanzlösung

1	Nährlösung mit Salzen	DOC: 60 mgC/l
2	Mischung von 1 und ozonierter p-TS (1:1)	DOC: 65 mgC/l
3	Mischung von 1 und ozonierter p-TS (1:2)	DOC: 70 mgC/l
4	ozonerte p-TS mit Salzen	DOC: 75 mgC/l

3.3.4.3. Vorversuche mit ozonierter 2×10^{-3} m p-TS und Nährsubstanz

Um bei 2×10^{-3} m p-TS den gleichen chemischen Abbau zu gewährleisten, mußte die Ozonungsdauer von 60 min bei 1×10^{-3} m p-TS auf 70 min erhöht werden. Die Lösung, die neutralisiert und mit Salzen versetzt (vgl. 3.3.2.) in das Rohr einlief, entsprach

einer Zusammensetzung von im Mittel 1 mMol/l nicht umgesetzte p-TS und einem Anteil an Oxidationsprodukten, der von dem verbleibenden einen mMol/l der ursprünglich eingesetzten p-TS herührte (vgl. 2.1.). Der DOC dieser Mischung lag nach Ausblasen des entstandenen Kohlendioxids bei 144 mg C/l. Der Versuch begann, nachdem auch hier wieder mit Nährsubstanz-Lösung allein ein dünner Film auf dem Rohrboden gezogen worden war, Die Konzentration dieser Einfahrlösung war der doppelten p-TS-Konzentration angepaßt und auf 190 mg C/l erhöht worden. Bei diesem Vorversuch wurde dann die Nährsubstanz sukzessive durch ozonte 2×10^{-3} m p-TS ersetzt. Das DOC-Ablauf-Protokoll ist in Abbildung 10 dargestellt.

Nachdem sich der Rohrablauf mit der hohen Nährstoffkonzentration auf einen Wert von 50 mg C/l eingependelt hatte, und der Belag milchig-weiß deutlich sichtbar geworden war, wurde die Hälfte des Zulaufs durch ozonte p-TS ersetzt. Der Zulauf-DOC verringerte sich dabei auf 165 mg C/l, der Ablaufwert blieb aber, nach einer kurzen Anfangsschwankung bei 60 mg C/l stehen.

Darauf wurde die gesamte Nährsubstanz durch ozonte 2×10^{-3} m p-TS ersetzt, wodurch sich die Zulauf-Konzentration an gelöstem Kohlenstoff auf 144 mg/l erhöhte. Nach 12 Tagen dieser Zulaufzusammensetzung hatte sich der DOC im Bioablauf wieder auf den Wert 50 mg C/l eingependelt. Die Abbauleistung betrug 23 mg/h.

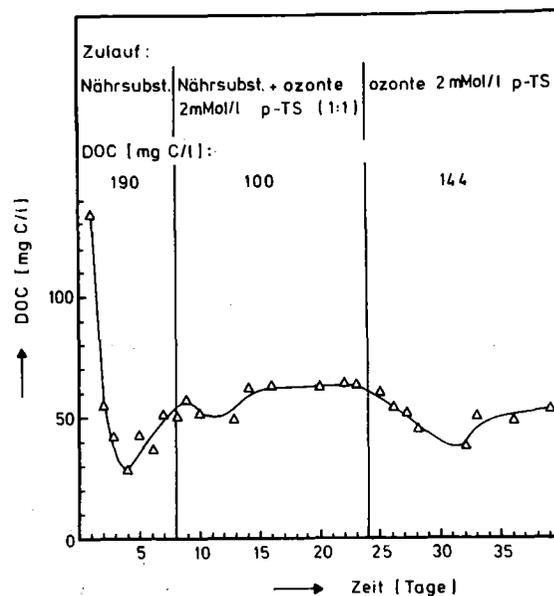


Abbildung 10 Sukzessiver Ersatz der Nährsubstanz durch ozonte 2×10^{-3} m p-TS im Rieselrohrversuch

3.3.5. Versuchsserie mit ozonter 2×10^{-3} m p-TS (Abbildung 11)

Um einen realistischen Ausgangs-DOC zu wählen, der dennoch innerhalb der Grenzen der Belastbarkeit des biologischen Systems liegt, wurde die Konzentration von 2 mMol/l an p-TS vor der Ozonung aus dem Vorversuch beibehalten.

Bei diesem Experiment wurde gleich nach Einfahren des Rohres die zu untersuchende Lösung zugespeist, d.h. auf den langsamen Ersatz der Fleischbrüh-Lösung durch die p-TS verzichtet. Außer dem DOC im Ablauf wurde auch die Konzentration an nicht eliminiertes p-TS bestimmt. Dabei zeigte sich beim Auftragen der Tageswerte ein unterschiedlichen Verlauf der beiden Konzentrationen. Um einen Vergleich anstellen zu können, wurde die Rest-p-TS in mg C/l umgerechnet.

Zunächst nimmt der DOC stark ab, bleibt dann ca. 12 Tage auf diesem Wert stehen und steigt dann schlagartig auf 55 ± 3 mg C/l an. (Mittelwert vom 13.-21.Tag). Diejenige Kohlenstoffkonzentration, die allein der p-TS entspricht, sinkt nach einer Woche auf kaum noch messbare Werte ab und steigt dann aber auch nicht mehr an. Das Rieselrohr eliminiert also bei diesem Versuch - bei einer Leistung von insgesamt 21 mg C/l - die gesamte im Zulauf noch vorhandene p-TS, welche 80 mg C/l bzw. 19 mgC/h entspricht.

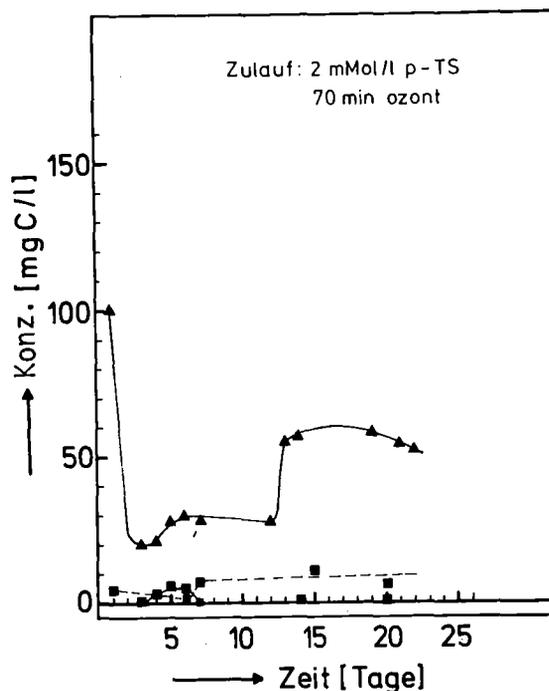


Abbildung 11 DOC- und p-TS-Konzentration im Ablauf des biologischen Rieselrohres und Betrachtung der p-TS-Adsorption im Belag

Zulauf: 2 mMol p-TS/l (52 % oxidiert)

DOC: 144 mg C/l

Zur Überprüfung, ob es sich bei der Elimination der nicht ozonten p-TS etwa um Adsorption handelt, wurde biologische Masse aus dem Rohranfang entfernt und auf p-TS untersucht. Dazu wurde etwa 1 Gramm des Belages abgeschabt, zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der feste Anteil wurde mit 20 ml destilliertem Wasser versetzt und eine Stunde mit Magnetrührer gerührt. In der membranfiltrierten und angesäuerten Probe wurde p-TS UV-spektrometrisch bei 220 nm bestimmt.

Es zeigte sich, daß zu Beginn des Versuches eine geringe Menge von 0,04 mMol/g Belag zu verzeichnen war (Abbildung 11). Es folgte ein langsamer Anstieg im Kurvenverlauf. Nach sieben Tagen pendelte sich der Wert auf eine konstante Endkonzentration von 0,12 mMol/g Belag an p-TS ein, was einem Kohlenstoffanteil von 10 mg/l entspricht. Das zeigt, daß die Adsorptionseffekte verglichen mit der Elimination klein sind.

3.3.6. Versuchsserie mit 2×10^{-3} m p-TS

Parallel zum Versuch mit ozonter 2×10^{-3} m p-TS wurde ein in gleicher Weise eingefahrenes Rohr mit nicht durch Ozon vorbehandelter 2×10^{-3} m p-TS beschickt, ebenfalls unter Zusatz der in 3.3.2. aufgeführten Salze und nach Neutralisation mit NaOH. Gleichzeitig zur Analyse des Ablaufes erfolgte auch hier wieder die Extraktion des Belages am Rohranfang, nach dem selben Modus wie unter 3.3.5. beschrieben.

Zu Beginn des Experimentes wurde kaum p-TS adsorbiert (0,02 mMol pro Gramm Belag), obwohl die der p-TS entsprechenden Extinktionswerte sehr stark abnahmen. Nach sieben Tagen erhöht sich die adsorbierte Menge und bleibt bei einem konstanten Endwert stehen, der dieses Mal aber um die Hälfte niedriger liegt als im Parallelversuch mit ozonter p-TS (hier etwa 0,6 mMol/g Belag, was ca. 5 mg C/l entspricht).

Die p-TS-Konzentration im Ablauf (Abbildung 12) erreichte nach neun Tagen ein Zwischenplateau bei ca. 1,2 mMol/l im Bioablauf und stieg nach weiteren zehn Tagen auf einen konstanten Endwert an. Dieser liegt nur knapp unter dem Zulaufwert, und zwar gerade um den Betrag geringer, der auf dem Belag adsorbiert wurde. Der DOC des Ablaufs hingegen stieg noch weiter an und liegt am Ende mit 201 ± 15 mg C/l sogar höher als im Zulauf.

Dies bedeutet, daß in diesem Versuch die Biomasse abgestorben

ist, und wahrscheinlich lösliche Verwesungsprodukte mit in die DOC-Messung eingehen. Da für das völlige Absterben der Biomasse kein erkennbarer Grund vorlag, wurde das Experiment wiederholt.

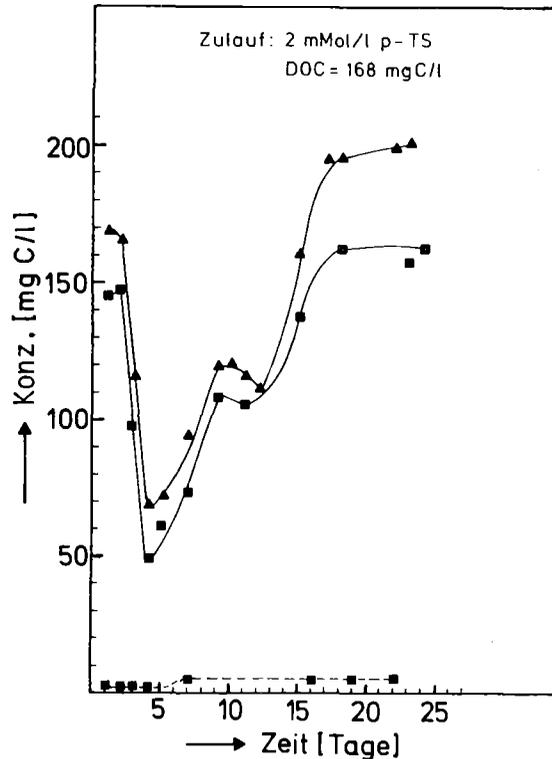


Abbildung 12 DOC- und p-TS-Konzentrationsveränderung im Ablauf des biologischen Rieselrohres bei Beaufschlagung mit reiner p-TS
1. Versuch

2. Versuch

Nach Reinigung des Rohres wurde erneut ein Bakterienbelag mit Nährsubstanz-Lösung und den Salzen gezogen. Es dauerte wiederum etwa eine Woche, bis sich der dünne Film ausgebildet hatte. Dann wurde wieder die neutralisierte und mit Salzen versetzte p-TS zugegeben, und die Ablaufproben wie gewohnt genommen und untersucht. Bei dieser Serie wurde auf die Adsorptionsbestimmungen verzichtet, da schon ausreichend Werte vorlagen.

Wie Abbildung 13 zeigt, ergab sich für den Abbauverlauf ein regelmäßiger Kurvenzug - überprüft anhand der DOC-Werte und der UV-Absorption der p-TS. Nach 15 Tagen ist ein Endwert an nicht eliminiertes p-TS von 1 mMol/l bzw. ein DOC von 90 mg C/l im Rohr-ablauf erreicht. Dies entspricht einem p-TS-Abbau von 50 und einer DOC-Abnahme von 45 %.

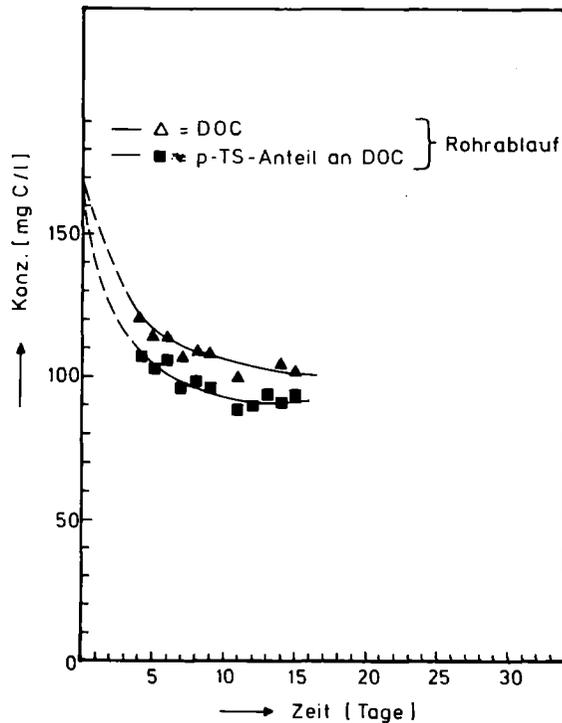


Abbildung 13 DOC- und p-TS-Konzentrationsveränderung im Ablauf des biologischen Rieselfrohres bei Beaufschlagung mit reiner p-TS
2. Versuch

Dieses Ergebnis macht wahrscheinlich, daß beim ersten Versuch irgendwelche äußeren Bedingungen nicht für den normalen Versuchsablauf geeignet waren. Der genaue Grund konnte nicht rekonstruiert werden. Die Wiederholung wurde nach 15 Versuchstagen abgebrochen.

Bei beiden Experimenten eliminiert das Rieselfrohr nach zehn Tagen Einfahrzeit etwa 1 mol p-TS/l bzw. $0,2 \text{ mol/h}$. Am Ende von Versuch 2 ist die p-TS-Elimination mit 86 mg C/l fast gleich groß wie beim Versuch mit partiell ozonter p-TS (vgl. 3.3.5.).

3.3.7. Becherglasversuche

Zur weiteren Untermuerung, daß es sich bei dem Verschwinden der p-TS tatsächlich um eine biologische Elimination handelt, wurden einige Becherglasversuche durchgeführt. Für jeden Ansatz wurde jeweils 2 g des oberen Rohrbelages abgeschabt und mit 200 ml der zu untersuchenden Lösung in einem offenen Becherglas magnetisch gerührt. Die Tagesproben wurden membranfiltriert, angesäuert und ausgeblasen.

Als zu untersuchende Lösungen wurden zugeben:

2×10^{-3} m p-TS, 70 min lang ozont,

eine Mischung dieser ozonten p-TS mit Nährsubstanz-Lösung im Verhältnis 1 : 1 sowie

nicht ozonte 2×10^{-3} m p-TS.

Alle drei Lösungen wurden mit den Salzen versetzt und auf pH 8 gebracht. Die Dauer der Experimente betrug jeweils zwei bis drei Wochen. Die entnommenen Probevolumina wurden erst nach einer Woche etwa wieder zugeben, und zwar dann nach Entnahme der Tagesprobe. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 zusammengefaßt.

Bei der durch Ozonung teilabgebauten p-TS trat ein dem Rohrversuch ähnlicher Kurvenverlauf ein. Zu Beginn zeigte sich eine starke DOC-Abnahme, gefolgt von einem Anstieg, jetzt aber wesentlich auffallender als beim Rohr. Nach Überwinden des Maximums geht die Kurve in einem gleichmäßigen Abfall in den Endwert über, der bei 20 mg C/l liegt. Das Erreichen des Endwertes dauert hier wesentlich länger, nämlich 25 statt nur sieben Tage beim Rohr. Ob auch beim Becherglas-Test nach Erreichen dieses Endwertes einige Tage später ein Sprung auf den doppelten DOC eintritt, konnte nicht beobachtet werden, da das Experiment abgebrochen wurde (vgl. 3.3.5.).

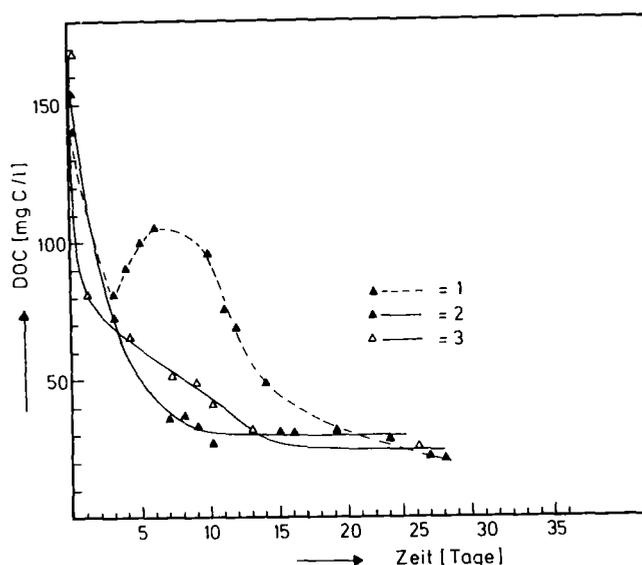


Abbildung 14 DOC-Veränderung im Becherglas-Versuch mit Biomasse aus dem biologischen Rieselrohr suspendiert in:

- 1 70 min ozonte 2×10^{-3} m p-TS und Salze
DOC: 144 mg C/l
- 2 Mischung aus 70 min ozonter 2×10^{-3} m p-TS und Nährsubstanz-Lösung mit Salzen (1:1)
DOC: 140 mg C/l
- 3 2×10^{-3} m p-TS und Salze
DOC: 168 mg C/l

Mit einem Gemisch aus ozonter p-TS und Nährsubstanz-Lösung im Verhältnis 1 : 1 verlief der Abbau sehr gleichmäßig und lag bereits nach neun Tagen bei einem Endwert von 30 mg C/l, der jedoch selbst bei Versuchsende (nach 25 Tagen) nicht wie beim entsprechenden Rohrversuch auf 20 mg C/l abgesunken war.

Bei nicht ozonter p-TS zeigt sich im Unterschied zum ersten Rohrversuch, wo die Biomasse abgestorben war, aber in Übereinstimmung mit der Wiederholung, daß die p-TS auch ohne ihre Oxidationsprodukte in einem biologischen System langsam verschwindet, angezeigt in einem gleichmäßig verlaufenden Kurvenzug. Nach zwei Wochen etwa ist die Konzentration an gelöstem Kohlenstoff auf 25 mg/l zurückgegangen, was einer Eliminierung um 85 % entspricht. Diese Becherglasauswertung stützt die Interpretation des ersten Rohrversuches als Absterben der Biomasse und sagt mit aus, daß jener Rohrversuch keineswegs auf eine Nichtabbaubarkeit oder gar Toxizität der p-TS zurückzuführen ist.

3.3.8. Versuche mit Anilin-Lösung

Der gesamte Versuchsablauf ist in Abbildung 15 dargestellt. Das Rieselrohr wurde - wie zuvor beschrieben - mit Nährsubstanz-Lösung eingefahren, bis sich ein dünner biologischer Bewuchs ausgebildet hatte.

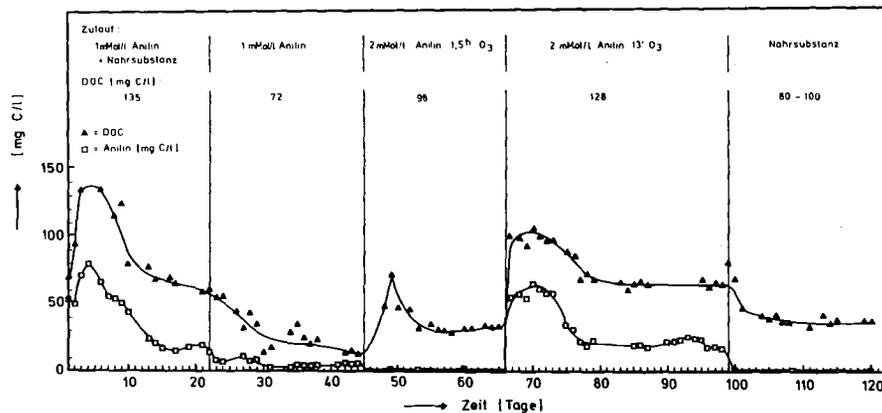


Abbildung 15 DOC- und Anilin-Konzentrationsveränderung im Ablauf des biologischen Rieselrohres mit ozonter und mit nicht ozonter Anilin-Lösung

- nicht ozontes Anilin

Die Aufgabelösung enthielt anfangs 1×10^{-3} m Anilin, Nährsalze und ein Gramm Nährsubstanz in 10 Litern Wasser. Sie hatte einen DOC von 130 mg/l. Nach drei Wochen war bezüglich der Anilin-Elimination ein stationärer Zustand erreicht und es wurde auf den Zusatz von Nährsubstanz verzichtet. Ferner wurde die Harnstoff-Zugabe unterlassen, da das Anilin selbst genügend Stickstoff enthält.

Im Lauf von weiteren drei Wochen nahm der DOC des Ablaufs von anfangs 60 mg/l auf schließlich 12 mg/l ab und der Restgehalt an Anilin betrug noch 0,1 mMol/l. Im stationären Zustand betrug die Elimination des DOC 83 % und die des Anilins 90 %, das entspricht einer Eliminationsleistung von 15 mg C/h. Damit ist das Ergebnis im Rieselrohr besser als aus der BSB₅-Messung zu erwarten war. Diese hatte für 1×10^{-3} m Anilin 144 mg O₂/l ergeben, das sind 64 % der Theorie

- ozontes Anilin

Bei der Ozonung von Anilin färbt sich die Lösung in der Anfangsphase dunkelrot und es tritt ein flockiger roter Niederchlag auf. Bei weiterer Ozonung hellt sich die Farbe zu gelb hin auf und der Niederschlag geht wieder in Lösung (16). Für den Riesellohrversuch wurde eine 2×10^{-3} m Anilin-Lösung eingesetzt und diese mit einer Dosisleistung von $517 \text{ mg O}_3/\text{lh}$ 13 min bzw. 90 min lang ozont. Dabei wird das Anilin zu 50 bzw. 100 % abgebaut. Der bei 13 Minuten Ozonung auftretende Niederschlag wurde vor Zuspeisen der Lösung in das Riesellohr über ein Faltenfilter abfiltriert.

Die Messwerte des DOC und des BSB_5 im jeweiligen Zulauf und im Ablauf nach Erreichen des stationären Zustandes sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Es wurde zunächst die länger ozonte Lösung mit 100-%iger Anilin-Oxidation eingespeist, um den Aufwuchs nicht schockartig mit dem eventuell toxischen, zumindest aber abbauhemmenden Reaktionsprodukten zu belasten und so den Fortgang des Experiments zu schädigen. Binnen 10 Tagen stellte sich ein stationärer Zustand ein. Der Ablauf-DOC betrug dann 28 mg/l , was bezogen auf den Zulauf-DOC eine Elimination von 71 % darstellt. Nach zwei Wochen wurde von Leitungswasser auf entsalztes Wasser als Lösungsmittel übergegangen. Dadurch gelangte jetzt auch die zuvor als Calcium-Salz ausgefallene und mitabfiltrierte Oxalsäure in das Riesellohr. Der Ablauf-DOC stieg dadurch auf 32 mg/l an. Den etwa gleichen Wert ergab ein Versuch mit reiner Nährsubstanz nach Abschluß der Experimente mit Anilin. Das total oxidierte Anilin wurde somit im biologischen Riesellohr ebenso gut wie Nährsubstanz, jedoch etwas weniger gut als reines Anilin abgebaut. Die Abbau-Leistung betrug 16 mg C/h .

Nach Umstellen auf 13 min ozonte Anilin-Lösung reagierte das System sofort mit einer Zunahme des Ablauf-DOCs auf ca. 100 mg C/l , so daß von den 128 mg C/l des Zulaufs zunächst 22 % abgebaut werden. Die Ablaufwerte verbesserten sich jedoch schnell wieder und nach 12 Tagen war wieder ein stationärer Zustand erreicht, der zur Sicherheit noch weiter 20 Tage beobachtet wurde. Der Reinigungseffekt im stationären Zustand betrug 49 % DOC- und 70 % Anilin-Elimination. Die Leistung war mit 15 mg C/h etwa gleich groß wie bei den anderen Versuchen.

Der Ablauf hatte mit $44 \text{ mg O}_2/\text{l}$ einen höheren BSB_5 -Wert als der Zulauf mit $17 \text{ mg O}_2/\text{l}$. Man kann daher vermuten, daß ein weiterer biologischer Abbau und damit ein besserer Eliminationseffekt

möglich wäre. Wahrscheinlich war der biologische Belag in seiner Wirkung durch die eventuell toxischen oder zumindest hemmenden Oxidationsprodukte geschädigt. Er war jedenfalls in seiner ganzen Länge rot gefärbt, d.h. das rote Ozonungsprodukt war von der Biomasse adsorbiert worden.

Dennoch bleibt als wesentliches Ergebnis festzustellen, daß trotz des BSB₅-Befundes, der Nichtabbaubarkeit des teiloxidierten Anilins anzeigte, ein stationär arbeitender Aufwuchs mit beachtlicher Leistung erhalten wurde.

Tabelle 10 Summenparameter bei Zuspelsen von Anilin in das biologische Rieselrohr

R o h r z u l a u f				R o h r a b l a u f			
Vorbe- handlung	Anilin m	DOC mgC/l	BSB ₅ mgO ₂ /l	Zeit d	Anilin m	DOC mgC/l	BSB ₅ mgO ₂ /l
-	1x10 ⁻³	72	144	44	0,1x10 ⁻³	12	-
13' O ₃	1x10 ⁻³	128	17	98	0,3x10 ⁻³	65	44
90' O ₃	0	98	32	66	0	28	-

3.3.9. Resume der Rieselrohr-Versuche

Die Zu- und Ablaufwerte sind in Tabelle 11 für den jeweiligen stationären Zustand zusammengestellt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Rieselrohr hat bei Beschickung mit Nährsubstanz-Lösung im stationären Zustand eine Abbauleistung bis zu 40 mg C/h und einem Gesamtreinigungsgrad von 85 %.
2. Es gelingt - ausgehend von reinen Lösungen der p-Toluolsulfonsäure bzw. des Anilin, mit und ohne Ozonung - im Rieselrohr einen stationären biologischen Rasen aufrecht zu erhalten, dessen Abbauleistung bis zu 22 mg C/h beträgt. Der stationäre Zustand stellt sich nach 15 bis 20 Tagen ein.
3. Mit zu 50 % ozonter 2×10^{-3} m p-Toluolsulfonsäure beträgt die Abbauleistung 22 mg C/h und der DOC-Gesamtwirkungsgrad 65 %, bezogen auf den DOC. Die im Zulauf enthaltene p-TS wird vollständig eliminiert, d.h. die p-TS-Abbauleistung beträgt 0,24 mMol pro Stunde.
4. Mit nicht ozonter 2×10^{-3} m p-TS beträgt die Abbauleistung 19 mg C/h und der DOC-Gesamtwirkungsgrad 46 %. Von der im Zulauf enthaltenen p-TS wird die Hälfte eliminiert, d.h. daß die selbe p-TS-Eliminationsleistung von 0,24 mMol/h wie bei dem Beispiel mit ozonter p-TS erreicht wird.
5. Mit zu 50 % ozonter 2×10^{-3} m Anilin-Lösung beträgt die Abbauleistung 15 mg C/h und der DOC-Gesamtwirkungsgrad 50 %. Dabei beträgt die Anilin-Eliminationsleistung 0,17 mMol/h.
6. Mit nicht ozonter 1×10^{-3} m Anilin-Lösung, die gleichzeitig Nährsubstanz-Lösung in etwa gleicher DOC-Konzentration enthielt, erreicht man eine Abbauleistung von 17 mg C/h, einen DOC-Gesamtwirkungsgrad von 54 % und eine Anilin-Eliminationsleistung von 0,22 mMol/h.
7. Die beim BSB₅-Test festgestellten nahezu totale Nichtabbaubarkeit nach partieller Ozonoxidation des Anilin findet man beim Rieselrohrversuch nicht sondern nur eine mäßige Verminderung der Abbauleistung.

Tabelle 11 Meßdaten für den stationären Zustand bei den Rieselrohrversuchen

Ansatz	Seite	Ausgangssubstanzen				Gesamt-DOC		
		Zulauf mg C/l	Zulauf mg C/l	Ablauf mg C/l	elimin. mg C/h	Zulauf mg/l	Ablauf mg/l	elimin. mg C/h
NS		60	-	-	-	60	15	11
NS		200	-	-	-	200	30	41
NS		300	-	-	-	300	70	55
NS		90	-	-	-	90	40	12
NS		190				190	50	34
NS + 1 mMol p-TS (50 %) 1:1		16,5	21	-	-	65	20	11
NS + 1 mMol p-TS (50 %) 1:2		22	28	-	-	70	20	12
1 mMol p-TS (50 %)		33	44	-	-	75	20	13
NS + 2 mMol p-TS (50 %) 1:1		32	40	-	-	100	60	10
						165	60	25
2 mMol p-TS (50 %)		64	80	-	-	144	50	23
2 mMol p-TS (50 %)		64	80	0	19	144	55	21
2 mMol p-TS		0	168	80	21	168	90	19
NS + 1 mMol A		58	72	14	14	130	60	17
1 mMol A		0	72	7	16	72	12	14
2 mMol A (100 %)		98	0	0		98	32	16
2 mMol A (50 %)		56	72	21	12	128	65	15

3.4. Versuche mit der Laborbelebtschlammanlage

Nachdem die Rieselrohrversuche gezeigt hatten, daß mit ozonter p-TS-Lösung ein stationärer biologischer Rasen mit akzeptabler DOC-Eliminationswirkung aufrecht erhalten werden kann, sollte untersucht werden, ob die gleiche Wirkung auch in dem gängigen technischen System, der Belebtschlammanlage, erreicht werden kann, und wo die Grenzen dieses Verfahrens liegen. Dabei ist neben der eigentlichen Elimination die Abtrennung der Biomasse vom behandelten Wasser von ausschlaggebender Bedeutung, da nur dann, wenn diese gelingt, und das Reinigungsmittel sozusagen im Kreislauf geführt werden kann, ein Durchlaufverfahren möglich ist. Als Kriterium für die Abtrennbarkeit wurde das Absetzvolumen und der Schlammvolumenindex gemessen.

3.4.1. Beschreibung der Anlage

Die Gesamtanlage ist in Abbildung 16 dargestellt; sie besteht aus dem Ozonungsteil, der in 2.3. näher beschrieben wurde, und einer Attisholz-Abwasserreinigungsanlage (ARA).

Die ozonte Lösung fließt in ein Sammelbecken, um einen Vorrat zu schaffen, damit bei einer eventuellen Störung im Ozonungsteil die Biologie für eine Übergangszeit am Leben erhalten werden kann. Die Lösung wird mit einer Pumpleistung von einem Liter pro Stunde in das erste Becken der Belebtschlammanlage eingespeist.

Die Belebtschlamm-ARA ist zweistufig aufgebaut. Beide Stufen bestehen jeweils aus einem Belebungsbecken mit einem Nutzinhalt von fünf Litern und einem Nachklärbecken mit einem Nutzinhalt von sechs Litern. In die Belebungsbecken wird von unten Luft eingeblasen (über eine Fritte) und zwar bei Normalbetrieb 25 l/h, wobei der Schlamm ständig in der Schwebelage bleibt. Die ins Belebungsbecken eingepumpte Lösungsmenge läuft über einen schräg eingebauten Verbindungsstutzen ins Nachklärbecken ab. Hier setzt sich der Schlamm ab und wird durch Druckluft stoßweise nach dem Mammutpumpenprinzip wieder in das Belebungsbecken "gepumpt". Die so vorgereinigte Lösung fließt dann in die zweite Stufe, die den gleichen Aufbau aufweist. Der Schlammrücklauf ist so eingestellt, daß alle 15 sec ein Volumen von 30 bis 40 ml Schlammsuspension gefördert wird. In den Belebungsbecken wurde kontinuierlich der gelöste

Sauerstoff gemessen und aufgezeichnet. Dabei wurden Elektroden der Fa. WTW verwendet. (angeschlossen an ein Sauerstoffmeßgerät Oxi 39); Elektrodensystem: Silber-Anode, KCl-Gel, Gold-Kathode, mit einer sauerstoffdurchlässigen Membran mechanisch vom zu messenden Medium abgeschlossen. (47)

In den Nachklärbecken wurde kontinuierlich mit einem pH-Meter der Fa. Knick der pH gemessen und aufgezeichnet. (48)

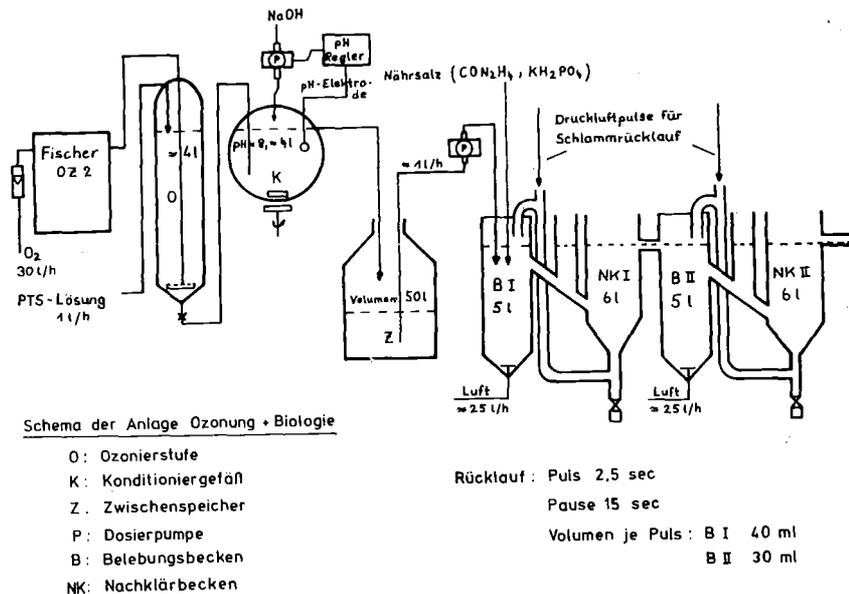


Abbildung 16 Schema der Anlage zur kontinuierlichen Ozonung mit anschließender Abwasserreinigungsanlage (ARA) im Belebtschlammverfahren

In den beiden Systemen der ARA bilden sich im Idealfall zwei unterschiedliche biologische Lebensgemeinschaften aus. Im ersten Teil entsteht ein Bakteriensystem. (73). Diese Organismen sind relativ unempfindlich gegenüber der Zulaufzusammensetzung und haben ein hohes Adaptionsvermögen. Für ihre Erhaltung genügt eine minimale Sauerstoffkonzentration.

Im zweiten Becken hingegen bilden sich aufgrund der verringerten Belastung neben Bakterien Protozoen aus. Letztere vermindern auch einen Teil der aus der ersten Stufe hinübergeschwemmten Bakterien. Hier ist ein wesentlich höheres Sauerstoffangebot erforderlich (2 bis 4 mg/l).

Probenahme

Aus dem Überstand der Nachklärbecken wurden jeweils 40 bis 50 ml geschöpft, membranfiltriert und mit etwa 1 ml 1 n HCl angesäuert. Das sowohl bei der chemischen wie auch bei der biologischen Oxidation entstehende Kohlendioxid konnte dann ausgeblasen werden. Die Probenahme erfolgte täglich, und zwar morgens vor Reinigung der Anlage.

Für die Ermittlung des Schlammindezes wurden jeweils 100 ml Suspension aus den beiden Belebungsbecken geschöpft, und zwar sowohl für das Absetzvolumen wie auch für die Bestimmung der Trockensubstanz. Das Absetzvolumen wurde in einem 100 ml Meßzylinder nach 2 stündigem Absetzen (49) abgelesen. Für die Trockensubstanz wurden die 100 ml Suspension über ein vorher getrocknetes und gewogenes Weißbandrundfilter abgenutscht und bei 105⁰C im Trockenschrank mindestens 70 Minuten lang getrocknet. Gewogen wurde es nach einer Stunde abkühlen im Exsikkator.

Reinigung

Die Schlammablagerungen wurden mit einem Gummiabstreifer ins Wasser zurückgeschoben und die Schlammagglomerate in den toten Winkeln aufgerührt. Der Schlamm in den Nachklärbecken wurde tüchtig aufgewirbelt und die Luftzufuhr in den Belebungsbecken für ca. 10 bis 20 Minuten auf 100 l/h gestellt. Da sich im untersten Teil des Nachklärbeckens leicht anaerobe Verhältnisse ausbilden können, weil die Durchmischung nicht bis hier unter durchdringt, war es erforderlich, jeden Morgen 100 bis 300 ml (je nach Geruch) aus dem unteren Hahn abzuziehen und in das entsprechende Belebungsbecken zurückzuschütten.

Ferner mußten die Überlaufrinnen zwischen den einzelnen Becken täglich mit einer Flaschenbürste von den Ablagerungen gereinigt werden. (50)

3.4.2. Einfahrphase

Die Anlage wurde mit Schlamm aus der biologischen Stufe der kommunalen Kläranlage in Leopoldshafen gefüllt. Die Schlammsuspension wurde dabei jeweils ins Belebungsbecken eingefüllt und lief dann in das Nachklärbecken ab, wo der feste Anteil sich langsam absetzte. Als dann auf diese Weise der Schlamm im ersten Nachklärbecken bis zur 4-Liter-Marke und im zweiten Nachklärbecken zur 2-Liter-Marke reichte, war die Anlage ausreichend gefüllt und die Zulaufpumpe konnte eingestellt werden. In den ersten drei Versuchswochen mußte noch zum Teil über Nacht Nährsubstanz-Lösung zugespeist werden und nur tagsüber lief die ozonte Lösung ein, da in der Anfangsphase noch nicht alle Teile der Apparatur so gut aufeinander eingespielt waren, daß ohne Betreuung ein für die Biologie gefahrloser und störungsfreier Ablauf bei kontinuierlicher Fahrweise gewährleistet war. Für diese Nährsubstanz-Lösung wurden auf 10 l Leitungswasser 2,5 g des Fleischbrüh-Pulvers eingewogen, was einen DOC von 135 mg C/l ergab.

Die Salze wurden in dieser Phase noch nach dem Detergentien-gesetz und, wie unter 3.3.2. bei den Rohrversuchen beschrieben, in das Zulauffaß eingewogen. Erst bei der Durchführung der eigent-lichen Versuchsserien wurde dazu übergegangen, nur noch Harnstoff und Kaliumdihydrogenphosphat ins erste Belebungsbecken einzuspeisen, und zwar direkt aus einem Vorratsbehälter mittels einer Quetsch-schlauchpumpe. Die Konzentration dieser beiden Zusätze wurde der Dimensionierung der Anlage angepaßt (50) und wie folgt berechnet:
BSB₅ des Zulaufs : N : P₂O₅ = 100 : 5 : 2 in mg/l
Bei der ozonten 2×10^{-3} m p-TS (mit 40 % Abbau) ergab sich ein BSB₅ von 280 mg O₂/l. Damit mußten bei einer Pumpleistung von 10 ml/h pro Liter Leitungswasser 1,04 g KH₂PO₄ und 3,10 g Harnstoff eingewogen werden.

Als dann nach etwa drei Wochen ein kontinuierlicher Betrieb mög-lich wurde, schloß sich ein fünfwöchiger Vorversuch an. Zuge-speist wurde dabei eine zu 40 % oxidierte 2×10^{-3} m p-TS-Lösung.

Betrachtungen zum Schlammvolumenindex (SVI)

Nach Mohlmann (51) versteht man unter dem Schlammvolumenindex (SVI), oder kurz Schlammindex genannt, dasjenige Volumen in ml ausgedrückt, das von einem Gramm Belebtschlamm aus einem be-lüfteten Becken nach 30 Minuten Absetzdauer eingenommen wird, oder als Formel ausgedrückt:

x) Neuerdings sind 120 min als Absetzdauer vorgesehen (vgl. S.44)

$$\text{SVI} = \frac{\text{Absetzvolumen nach 30 min (ml/l)}}{\text{Trockensubstanzgehalt (g/l)}} \quad (52)$$

Damit ist der Schlammindex ein Maß für die Konzentration der abgesetzten Biomasse. Das Absetzverhalten wird durch den Wassergehalt des Schlammes beeinflusst (63). Damit geht in den SVI die Güte des Schlammes mit ein. Guter Schlamm hat einen Wassergehalt von 98,5 % (53), was einem Schlammindex von 70 ml/g entspricht. Blähschlamm hingegen weist einen Index zwischen 100 und 400 ml/g auf. (67, 72).

Nach Inkrafttreten des Abwasserabgabengesetzes 1976 (49) muß nach Anlage zu § 3 die Absetzdauer statt 30 Minuten zwei Stunden betragen. Darauf basierend wurde auch die Zeit in der vorliegenden Arbeit auf zwei Stunden angelegt.

Die Güteaussage hängt mit der Zusammensetzung der Biozönose zusammen. Bei "normalem" Abwasser bilden sich in der Bakterienstufe mehr kugelförmige Organismen aus, in der Protozoenstufe Wimpertierchen (Ciliaten) (54). Damit zeigt der Schlamm ein gutes Absetzverhalten und liefert Indices, die um oder unter 100 ml/g liegen. Bei überlastetem Schlamm, d.h. schlechtem Schlamm, bilden sich Fadenbakterien bzw. bei den Protozoen die weniger kugelförmigen Flagellaten und Amöben aus. Dann ist kein gutes Absetzverhalten mehr gewährleistet und die Indices steigen, je nachdem wie falsch die Belebtschlammanlage gefahren wird; weit über den Wert 100 ml/g hinaus an (55,56,71).

3.4.3. Versuchsserie 1 mit ozonter 2×10^{-3} m p-TS

Die Zusammensetzung der Zulauflösung dieser ersten Versuchsreihe ist in Abschnitt 2.3. beschrieben. Von den 2 mMol p-TS je Liter waren 40 %, d.h. 0,8 mMol/l eliminiert. Die Lösung wurde, mit Harnstoff und Kaliumdihydrogenphosphat versetzt und mit Natronlauge auf pH 8 gebracht, mit einer Pumpleistung von 1 l/h in die Labor-ARA eingeleitet.

- Abbaudaten (Abbildung 17)

Schon innerhalb der ersten 10 Tage nahm der DOC von 154 mg/l auf 27 im ersten und auf 15 mg/l im zweiten Nachklärbecken ab. Von dem einen mMol der durch Ozon nicht abgebauten p-TS war bei dieser eingefahrenen Biologie schon ab dem ersten Versuchstag weder im ersten noch im zweiten Becken über die Aufnahme der UV-Spektren etwas nachweisbar.

Nach 12 Tagen fiel über Nacht die pH-Steuerung aus und die ozonte Lösung lief mit einem pH von 3 statt 8 in die Anlage ein. In der ersten Stufe starb darauf hin die Biologie ab, was deutlich am Geruch wahrnehmbar war. Meßtechnisch ersichtlich war das anhand des Anstiegs der Sauerstoffkonzentration im ersten Belebungsbecken. Aufgrund der verminderten Lebensaktivität sank bei gleichbleibendem Sauerstoffangebot der Verbrauch (Tabelle 12). Die Biomasse im zweiten Becken überlebte, deutlich zu erkennen an der gesunkenen Sauerstoffkonzentration. Wegen der erhöhten Schadstoffkonzentration im Zulauf trat nun eine verstärkte Abbauleistung ein.

Durch diesen Störfall nahm der DOC erheblich zu; im ersten Nachklärbecken auf 120 und im zweiten immerhin noch auf 85 mg/l. Jedoch konnte auch jetzt keine p-TS nachgewiesen werden. Der DOC wird damit höchst wahrscheinlich durch lösliche, UV-inaktive aber in die DOC-Messung eingehende Verwesungsprodukte erhöht. Demnach haben die an die p-TS "gewöhnten" Bakterienstämme die Störung überlebt und nur derjenige Anteil, der an die Oxidationsprodukte adaptiert war, ist eingegangen.

Als Sofortmaßnahme zur Behebung des Schadens kam das Abschöpfen der toten Bakterienmasse aus Becken 1 in Betracht. Aber nach einer Woche Versuchsfortführung hatten sich weder die alten DOC-Ablaufwerte noch die alten Sauerstoffkonzentrationen wieder eingestellt. Es hatte sich im ersten Becken kein funktionstüchtiges Bakteriensystem zurückgebildet. Da also die erste Stufe

die biologisch schwächere Aktivität aufwies, wurden die Schlamme aus dem ersten und dem zweiten Becken einfach ausgetauscht. Jetzt konnte der Zwischenfall tatsächlich behoben werden, und zwar ohne die Versuchsreihe abbrechen und die lange Einfahrphase wiederholen zu müssen. Nach 20 Tagen war dann wieder ein stationärer Zustand erreicht. Die Mittelwerte der letzten sechs Meßtage sind NK I: DOC = 15 ± 3 , NK II: DOC = 11 ± 2 mg C/l. Von der durch das Ozon nicht oxidierten Rest-p-TS von 1,2 mMol/l im Zulauf konnte nach Behebung der Störung über UV-Absorptionsmessungen nichts nachgewiesen werden.

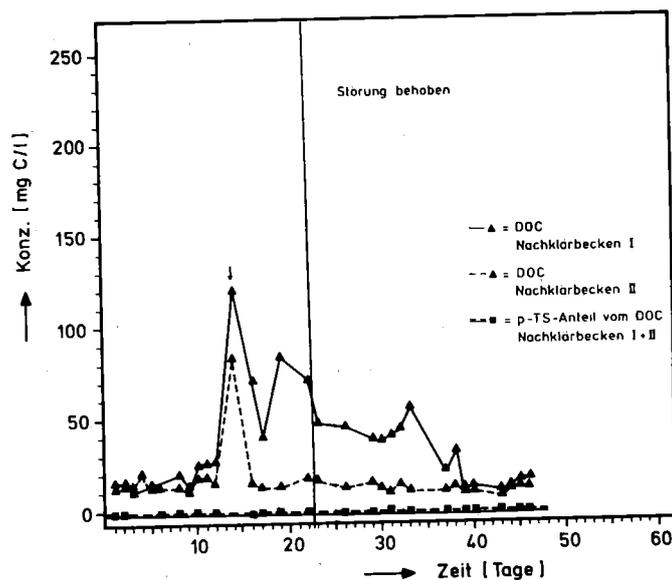


Abbildung 17 Versuchsserie 1 mit ozonter 2×10^{-3} m p-TS (40 % oxidiert; DOC im Zulauf: 144 ± 10 mg C/l)
Pfeil: Ausfall der pH-Steuerung

Tabelle 12 Meßdaten vor und nach dem Ausfall der pH-Steuerung und nach Behebung des Störfalles (Versuchsserie 1)

Versuchsdauer d	Nachklärbecken I			Nachklärbecken II			
	pH	DOC mgC/l	mgO ₂ /l	pH	DOC mgC/l	mgO ₂ /l	
12	5,7	27	1,8	5,9	16	5,0	Normalbetrieb
14	3,0	120	4,5	5,0	85	0,5	nach Ausfall der pH-Steuerung
16	6,0	72	4,5	5,7	16	2,5	
22	6,8	72	5,5	6,5	18	3,0	
23	6,3	49	0,8	6,2	17	5,7	Störfall behoben Schlamm ausgetauscht
26	5,9	47	0,1	5,1	17	5,5	

- Biomasse (Tabelle 13)

In den ersten 10 Versuchstagen dieser ersten Serie nahm der Schlammindex im ersten Belebungsbecken kontinuierlich von 95 auf 55 ml/g ab und im zweiten schwankte der Wert zwischen 60 und 85 ml/g. Dabei nahm im ersten Becken das Absetzvolumen zwar deutlich ab, die Festsubstanz jedoch noch mehr zu. In der zweiten Stufe verringerte sich das Absetzvolumen, während der Wert für die Trockensubstanz um 1,5 g/l schwankte. In der Zeit zwischen dem Ausfallen der pH-Steuerung und der Behebung der Störung durch den Tausch der beiden Schlämme wurde kein Schlammvolumenindex gemacht, da die äußeren Bedingungen insgesamt nicht stimmten. Ab der echten Versuchsführung sank der Index noch weiter ab bis schließlich zu einem Wert um 35 ml/g - wieder aufgrund der Abnahme des Absetzvolumens und der Zunahme der Festsubstanz. Im zweiten Becken blieb der Wert bei 55 bis 60 ml/g bei einem Absetzvolumen von 100 bis 120 ml/l und einem Trockensubstanzanteil um 1,9 g/l.

Tabelle 13 Schlammindex, Absetzvolumen und Trockensubstanz im ersten und zweiten Belebungsbecken beim Zulauf von ozonter 2×10^{-3} m p-TS

Versuchsdauer d	Belebungsbecken I			Belebungsbecken II		
	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g
1	340	3,6	96	150	1,6	35
5	290	4,0	73	140	1,4	101
9	280	4,5	62	110	1,5	72
11	230	4,2	54	110	1,3	86
Störfall und Behebung						
30	390	7,8	50	110	1,9	58
32	380	9,1	42	105	1,9	56
45	340	9,8	35	105	1,9	56
30.-45.	370 +30	8,1 +2,8	42 +6,5	107 +3	1,6 +0,5	57 +1

Leistung und Wirkungsgrad (54)

Für das erste Becken waren im stationären Zustand die Leistungsdaten wie folgt:

Schlammbelastung	kg BSB ₅ /Tag kg TS	0,12
	kg DOC/Tag kg TS	0,09
	Mol p-TS/Tag kg TS	0,64
Raumbelastung	kg BSB ₅ /Tag m ³	1,2
	kg DOC/Tag m ³	0,69
	Mol p-TS/Tag m ³	5,7
DOC-Wirkungsgrad	%	90
p-TS-Wirkungsgrad	%	100
DOC-Abbauleistung	kg/Tag m ³	0,62
p-TS-Eliminationsleistung	Mol/Tag m ³	5,7

Das System ist gegenüber einer kommunalen Kläranlage, die in der Regel mit einer Schlammbelastung von etwa 0,3 kg BSB₅/kg und Tag gefahren wird, unterbelastet. Das gleiche gilt für die Raumbelastung. Für ein Abwasser mit einem hohen Anteil eines sicher nicht leicht abbaubaren Stoffes ist jedoch die Leistung recht zufriedenstellend, wobei noch beachtet werden muß, daß der DOC in häuslichen und auch in den nicht biologischen Industrie-Kläranlagen nur um 70 bis 80 % reduziert wird.

3.4.4. Versuchsserie 2 mit ozonter 4×10^{-3} m p-TS

Es wurde eine bis zu etwa 25 % p-TS-Elimination ozonte Lösung eingesetzt (vgl. 2.3.), so daß ungefähr die gleiche Gesamtmenge an Abbauprodukten vorlag wie bei Versuchsreihe 1, jedoch die dreifache p-TS-Konzentration.

- Abbaudaten (Abbildung 18, 19)

In diesem Fall verschwindet sowohl im ersten wie auch im zweiten Nachklärbecken die p-TS nie ganz. Der Kurvenverlauf des DOC wie auch der der p-TS-Konzentration (umgerechnet in mg C/l) ist grundsätzlich verschieden von dem der Kurven beim ersten Durchlauf. Während sich bei Versuch 1 ein konstanter Endwert eingependelt hat, zeigen die DOC-Kurven in diesem Fall vielmehr einen wellenförmigen Verlauf, wobei noch Unterschiede zwischen dem ersten und dem zweiten Nachklärbecken im Verlauf der DOC-Kurven auftreten.

Im ersten Nachklärbecken steigen in den ersten acht Tagen sowohl der DOC als auch die Konzentration an p-TS beträchtlich an - z.B. vom Endwert der ersten Serie mit 18 mg C/l auf 225 mg C/l. Dann fallen beide Konzentrationen schnell ab, der DOC bis auf 60 mg C/l. Bis zu diesem Zeitpunkt hätte man das Geschehen als Adaption deuten können.

Jedoch hat das System keinen stabilen Zustand erreicht, sondern der Ablauf weist hinsichtlich DOC und p-TS starke Schwankungen auf mit Perioden von ca. 15 Tagen. Wie Tabelle 14 zeigt, steigen die Konzentrationen im Ablauf von Periode zu Periode an, der DOC-Wirkungsgrad nimmt von 81 % beim ersten Minimum auf 33 % beim dritten Minimum ab. Die p-TS-Konzentration im Ablauf des ersten Nachklärbeckens verhält sich genau gleich wie der DOC, wobei an den drei aufeinanderfolgenden Minima der Eliminationswirkungsgrad 85 %, 57 % und 20 % beträgt.

Tabelle 14 Minima der Ablaufkonzentration bei Versuchsserie 2
(Zulauf-DOC: 315 ± 4 mg C/l, 3,27 mMol p-TS/l)

Nachklärbecken I			Nachklärbecken II		
Tag	DOC mgC/l	DOC-Elimination %	Tag	DOC mgC/l	DOC-Elimination %
10	60	81	12	39	88
26	130	58	29	40	88
43	210	33	46	100	68

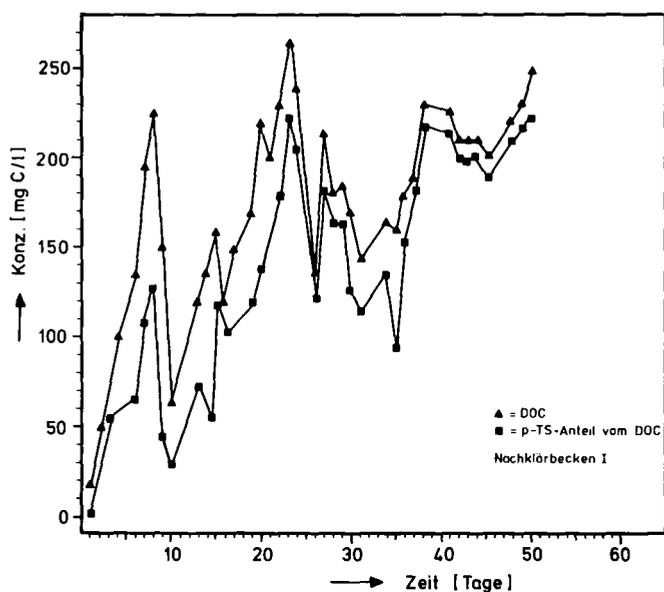


Abbildung 18 Versuchsserie 2 mit ozonter 4×10^{-3} m p-TS (25 % oxidiert; DOC im Zulauf: 315 ± 4 mg C/l) DOC und p-TS-Konzentration im ersten Nachklärbecken

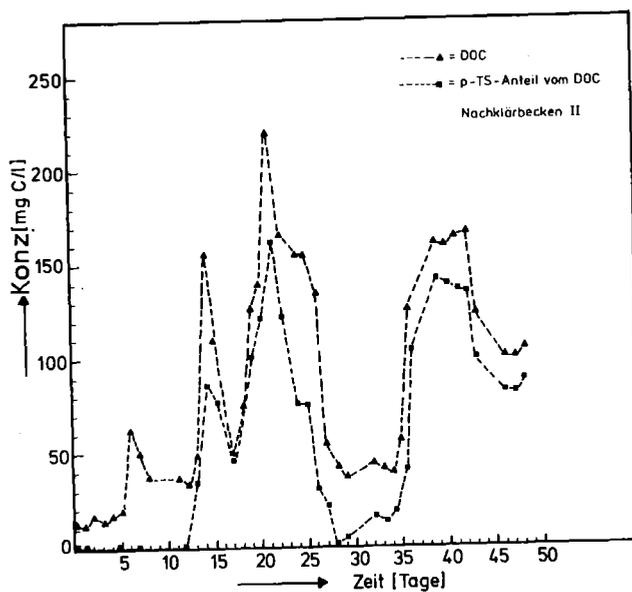


Abbildung 19 Versuchsserie 2 mit ozonter 4×10^{-3} m p-TS (25 % oxidiert; DOC im Zulauf: 315 ± 4 mg C/l) DOC und p-TS-Konzentration im zweiten Nachklärbecken

In der zweiten Belebungsstufe treten die periodischen Schwankungen noch viel deutlicher hervor, das Gesamtsystem oszilliert zwischen 88 und 13 % Wirkungsgrad. Die Extrema sind im zweiten Nachklärbecken um zwei bis drei Tage gegenüber dem ersten verschoben. Bemerkenswerterweise vermag die zweistufige Anlage 3 mMol p-TS im Liter zu gewissen Zeiten nahezu ganz zu eliminieren, und zwar vom ersten bis zum 12. Tag und vom 28. bis zum 35. Tag. Die maximale Elimination ist im ersten Becken am 10. Tag mit einer Konzentrationsverminderung um 2,6 mMol/l und im zweiten Becken am 28. Tag mit 1,9 mMol/l gegeben.

- Biomasse (Tabelle 15)

Nach vier Tagen nahm das Schlammvolumen im Nachklärbecken I bei dieser neuen Zulaufmischung enorm zu (von einem auf fast drei Liter abgesetztem Schlamm). Eine Tendenz der Zu- oder Abnahme der Indices bei fortschreitender Dauer des Versuches gab es dieses Mal nicht. Es trat vielmehr ein häufigster Wert auf. Für das erste Belebungsbecken lag dieser bei 140 ml/g für den Index, bei 600 ml/l für das Absetzvolumen und bei 4,5 g/l für die Trockensubstanz. Daneben wurden aber auch mehrere, sogar stark von diesem Wert abweichende Beträge gemessen, die nicht mit den Minima und Maxima der DOC- bzw. p-TS-Konzentrationskurven korrelieren. So hat der Schlammvolumenindex bei dem Minimum der Ablaufkonzentration am 10. Tag den Zahlenwert 89 ml/g, bei dem Maximum am 22. Tag 81 ml/g und zur Zeit des zweiten Maximums am 32. Tag jedoch 186 ml/g.

Tabelle 15 Schlammindex, Absetzvolumen und Trockensubstanz im ersten und zweiten Belebungsbecken bei Zulauf von ozonter 4×10^{-3} m p-TS (25 % oxidiert)

Versuchsdauer	Belebungsbecken I			Belebungsbecken II		
	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g
4	680	4,6	149	190	2,0	93
10	740	8,3	89	180	2,8	65
15	680	4,1	165	180	2,9	62
22	590	7,3	81	120	2,0	59
32	660	3,5	186	245	2,4	102
39	675	11,4	60	110	3,5	31
43	630	4,6	137	120	1,8	66
30-50	655	5,1	130	160	2,4	70
	<u>+25</u>	<u>+2,8</u>	<u>+60</u>	<u>+76</u>	<u>+0,7</u>	<u>+30</u>

Das gleiche unzusammenhängende Bild bieten die Schlammkennwerte der zweiten Stufe, wobei generell die Schlammmenge und die Schlammvolumenindices niedriger liegen als im ersten Belebungsbecken.

- Leistung und Wirkungsgrad

Da das System nicht stabil arbeitet, muß gesondert geprüft werden, ob ein periodischer Zustand vorliegt. Das erfolgte über das laufende Mittel und ergab, daß die Ablaufkonzentrationen zwar anfangs zunehmen, jedoch wahrscheinlich einem Endzustand, einer "stationären Oszillation" zustreben.

Im folgenden werden Belastung und Leistung als Mittelwert der Ergebnisse vom 28. bis 48. Tag - das ist der Zeitraum der letzten gemessenen Oszillation - angegeben:

		1. Stufe	2. Stufe
Spez. Schlammbelastung	kg DOC/Tag kg TS	0,29	0,40
	Mol p-TS/Tag kg TS	3,05	4,1
Spez. Raumbelastung	kg DOC/Tag m ³	1,5	0,96
	Mol p-TS/Tag m ³	15,7	9,9
DOC-Wirkungsgrad	%	37	48
p-TS-Wirkungsgrad	%	37	57
DOC-Abbauleistung	kg/Tag m ³	0,55	0,50
p-TS-Eliminationsleistung	Mol/Tag m ³	5,81	5,62

Der Vergleich mit Versuch 1 zeigt, daß die absolute Leistung hier in der gleichen Größenordnung liegt, das System also trotz der Schwankungen also im Mittel gut arbeitet.

3.4.5. Versuchsserie 3 mit ozonier 4 x 10⁻³ m p-TS und größerer Ozondosis

Bei dieser Serie wurde eine bis zu ca. 75 % Elimination der p-TS ozoniert. Lösung eingesetzt. Damit enthält sie die gleiche p-TS-Konzentration wie Reihe 1 und etwa die dreifache Menge an Abbauprodukten (vgl. 2.3.). Der Zulauf wurde mit Harnstoff und Kaliumdihydrogenphosphat versetzt.

Um die richtige Einstellung des Ozongenerators für die geforderte Abbauleistung zu ermitteln, waren zwei Tagen notwendig. In dieser Zeit lief der Biologie ein nicht näher definiertes Gemisch aus Oxidationsprodukten und nicht umgesetzter p-TS zu, das zwischen den Zulaufmischungen aus Serie 2 und 3 lag.

- Abbaudaten (Abbildung 20)

Das System zeigt hinsichtlich der Ablaufkonzentration Schwankungen geringen Ausmaßes, bei denen nicht erkennbar ist, ob sie gesetzmäßig verlaufen. Jedenfalls nimmt die Amplitude ab und am Versuchsende, am 23. Tag, ist der stationäre Zustand mindestens im zweiten Nachklärbecken erreicht. In der ersten Stufe liegen in den ersten fünf Tagen die Schwankungen in einem Bereich von 10 % des Mittelwertes. Die Meßdaten für den stationären Zustand sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Gesamt-DOC und p-TS-DOC laufen in beiden Klärstufen parallel. Im Unterschied zur ersten Versuchsserie ist jetzt die Elimination im ersten Becken nicht vollständig, sondern das zweite erbringt noch eine erhebliche Verbesserung. Insbesondere die p-TS-Konzentration ist im Ablauf der ersten Nachklärung mit ca. 94 % des Zulaufwertes

Tabelle 16 Betriebsdaten des stationären Zustandes der Kombination Ozon und Biologie für Versuchsserie 3
(Mittelwerte für den 12. bis 23. Versuchstag)

			Nachklärbecken	
			I	II
DOC	Zulauf	mg C/l	289 ± 9	110 ± 7
	Ablauf	"	110 ± 10	50 ± 3
p-TS	Zulauf	mg C/l	84	50
		mMol/l	1,01±0,14	0,60±0,15
	Ablauf	mg C/l	50 ± 3	0,15
		mMol/l	0,60±0,15	(0,2±0,4)
BSB ₅	Zulauf	mgO ₂ /l	500	-
	Ablauf	"	-	18

noch recht hoch. Das ist ein Hinweis darauf, daß bei genügendem Angebot an Kohlenstoffquellen, in diesem Falle die Oxidationsprodukte nach der Ozonung, die p-TS trotz Adaption nicht bevorzugt wird. Nach der zweiten Belebungsstufe ist im stationären Zustand die p-TS ganz eliminiert und der Rest-DOC 45 mg C/l.

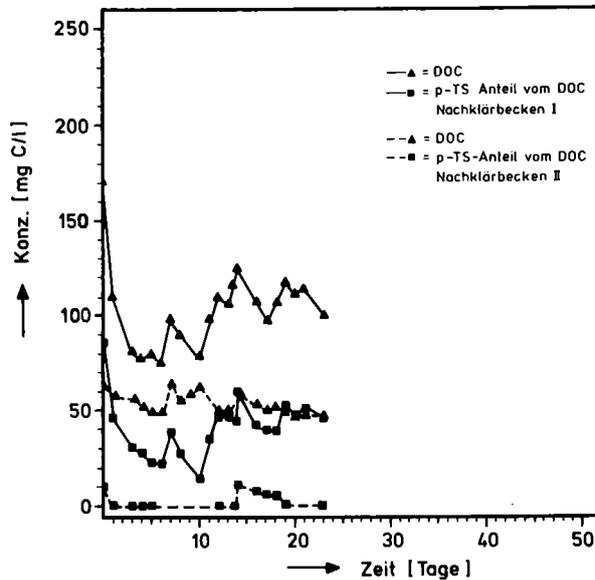


Abbildung 20 Versuchsserie 3 mit ozonter 4×10^{-3} m p-TS (75 % oxidiert; DOC im Zulauf: 290 ± 9 mg C/l) DOC und p-TS-Konzentration in beiden Nachklärbecken

- Biomasse (Tabelle 17)

Bei diesem Experiment ist am bemerkenswertesten die außerordentlich schlechte Schlammqualität im ersten Belebungsbecken, sowie die geringe Biomassekonzentration darin. Es liegt ein extrem leichter, schlecht absitzender Schlamm vor. Daß bei einer solch geringen Trockensubstanzkonzentration noch eine relativ gute Abbauwirkung erzielt wird, ist ziemlich überraschend.

In der zweiten Stufe haben sich die Verhältnisse etwa mehr normalisiert. Sie gleichen etwa denen der ersten Stufe bei Versuchsserie 1, allerdings mit deutlich geringerer Biomassekonzentration. Da der Zulauf zur zweiten Stufe bei der Reihe 3 dem Zulauf zur ersten Stufe bei Serie 1 ähnlich ist (DOC: 110 bzw. 144 mg C/l, p-TS: 1 bzw. 0,56 mMol/), erscheint der Befund in dieser Hinsicht verständlich.

Tabelle 17 Schlammindex, Absetzvolumen und Trockensubstanz im ersten und zweiten Belebungsbecken bei Zulauf von 4×10^{-3} m p-TS bis zu 75 % oxidiert

Versuchsdauer d	Belebungsbecken I			Belebungsbecken II			
	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g	
3	605	2,6	230	305	2,9	104	
10	860	1,0	881	280	2,2	130	
13	660	0,7	968	440	2,6	172	
14	460	0,9	535	700	3,1	224	
19	880	0,7	1304	790	2,6	303	
20	710	0,9	787	650	2,5	265	
21	610	0,6	1046	720	2,4	300	
15.-23.Tag	730	0,76	1040	720	2,64	290	im Mittel
	± 146	$\pm 0,15$	± 260	± 70	$\pm 0,27$	± 20	

- Sulfatbilanz (Abbildung 21)

Um ganz sicher zu gehen, daß es sich bei der Elimination der p-TS um einen oxidativen Abbau und nicht etwa eine Adsorption an die Belebtschlammflocke handelt, wurde eine Sulfatbilanz aufgestellt. Wenn die im biologischen Ablauf nicht mehr nachweisbare p-TS echt oxidativ abgebaut und nicht nur eliminiert worden ist, so muß sie als Sulfat wieder erscheinen.

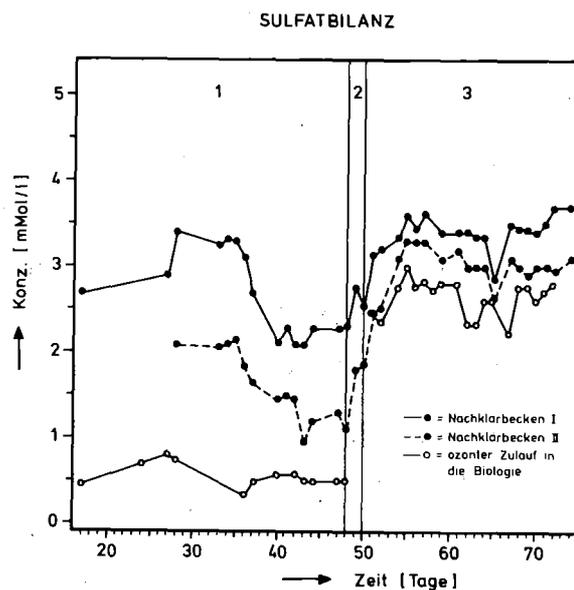


Abbildung 21 Sulfatkonzentration bei den Versuchsreihen 2 und 3 in beiden Nachklärbecken
 Zulauf: ozonate 4×10^{-3} m p-TS (25 % oxidiert) Abschnitt 1
 Übergangsphase, Generatorumstellung " 2
 ozonate 4×10^{-3} m p-TS (75 % oxidiert) " 3

Da die Leistung des Ozongenerators nicht ständig konstant zu halten geht, mußte man auch im Zulauf die Konzentration an Sulfat bestimmen, die bei der chemischen Oxidation der p-TS entsteht. In Abbildung 21 sind die Sulfatkonzentrationen in mMol pro Liter aus den beiden Nachklärbecken aufgetragen, und zwar aus Versuchsserie 2 und 3, wobei von Reihe 2 nur einzelne Werte vorliegen. Die konsequente Messung erfolgte erst ab dem ersten Maximum in der DOC-Kurve nach der abgeschlossenen Adaption bei Versuch 3. Der Vergleich mit den DOC-Kurven zeigt, daß hohe Sulfatkonzentrationen auftreten, wenn wenig p-TS im Ablauf vorliegt. Die p-TS-Elimination korreliert mit der Sulfatbildung, d.h. es erfolgt tatsächlich ein Abbau. Jedoch ergibt die Bilanz in keinem Falle 100 %. Man findet vom 18. bis 23. Versuchstag im ersten Nachklärbecken $3,0 \pm 0,1$ mMol/l und im zweiten $3,4 \pm 0,1$ mMol/l. Berücksichtigt man den jeweiligen Restgehalt an nicht umgesetzter p-TS, so fehlen in der Sulfatbilanz in beiden Nachklärstufen ca. 0,5 mMol/l.

Nach Joy entsteht bei der Ozonung ein noch nicht identifiziertes, noch die Sulfonsäuregruppe enthaltendes Zwischenprodukt. Für Versuchsserie 3 wurde in dieser Arbeit nach der Ozonung ein Sulfatfehlbetrag von 0,1 mMol/l gemessen (vgl. 2.3.), der sich nach Durchlaufen der Belebtschlammanlage auf ca 0,5 mMol/l erhöht.

Der zusätzlich Sulfatfehlbetrag könnte als Schwefel in die Biomasse eingebaut worden sein.

- Leistung und Wirkungsgrad

Als Mittel für die letzten zehn Versuchstage ergibt sich:

		1. Stufe	2. Stufe
Spez. Schlammbelastung	kg BSB ₅ /Tag kg TS	3,16	-
	kg DOC/Tag kg TS	1,83	0,33
	Mol p-TS/Tag kg TS	6,38	1,09
Spez. Raumbelastung	kg BSB ₅ /Tag m ³	2,4	-
	kg DOC/Tag m ³	1,4	0,86
	Mol p-TS/Tag m ³	4,85	2,89
DOC-Wirkungsgrad	%	62	55
p-TS-Wirkungsgrad	%	41	67
DOC-Abbauleistung	kg/Tag m ³	0,86	0,29
p-TS-Eliminationsleistung	Mol/Tag m ³	1,97	1,92

3.4.6. Versuchsserie 4 mit nicht ozonter 1×10^{-3} m p-TS

Gleich im Anschluß an Versuchsserie 3 mit der recht hohen Belastung wurde, um festzustellen, inwieweit die Oxidationsprodukte überhaupt erforderlich sind, um die Biomasse am Leben zu erhalten die Anlage mit nicht ozonter 1×10^{-3} m p-TS beschickt. Die Konzentration entsprach damit dem Rest an nicht oxidiertes p-TS aus der vorangegangenen Reihe. Durch das Wegfallen der Ozonungsprodukte verringerte sich der DOC im Zulauf von 275 auf 84 mg C/l. Harnstoff und Phosphat wurden in gleicher Weise wie bisher zugegeben.

- Ablaufdaten (Abbildung 22)

Die Konzentrationen in den Nachklärbecken begannen sofort nach dem Wechsel des Zulaufs abzufallen und erreichten nach ca. zehn Tagen einen konstanten Wert. Die Einzeldaten der letzten sechs Meßtage und die Mittelwerte sind:

NK I	DOC (mg/l)	5,7	9	8	5,5	$6,5 \pm 1,7$
	p-TS (mMol/l)	0,04	0,04	0,16	0,02	$0,05 \pm 0,06$
	O ₂ (mg/l)	0,7	0,6	0,5	0,4	$0,5 \pm 0,1$
	Sulfat (mMol/l)	0,98	0,96	0,95	0,91	$0,97 \pm 0,02$
NK II	DOC (mg/l)	5,8	5,6	7	6	$5,2 \pm 2,8$
	p-TS (mMol/l)	0	0	0	0	0
	O ₂ (mg/l)	5,1	6,6	6,7	5,8	$6,0 \pm 0,7$
	Sulfat (mMol/l)	0,99	0,95	0,98	0,94	$0,94 \pm 0,02$

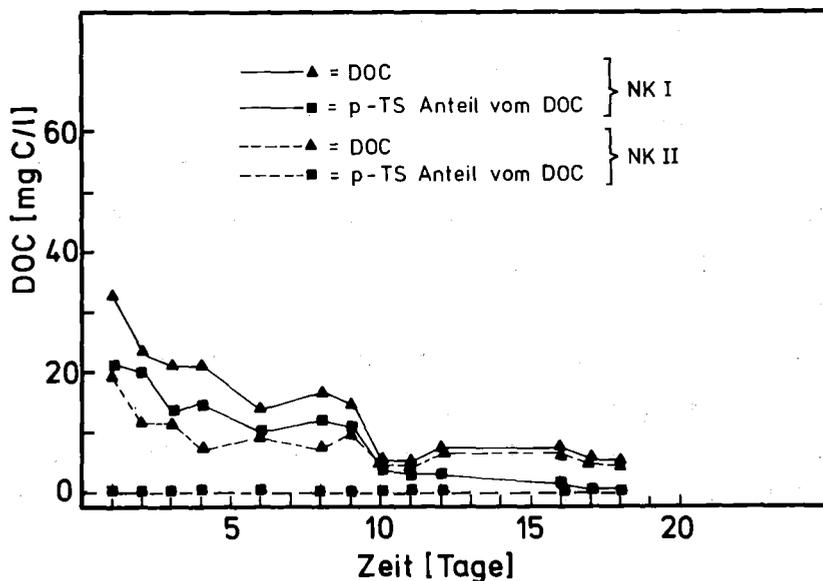


Abbildung 22 Versuchsserie 4 mit 1×10^{-3} m p-TS

Zulauf-DOC: 84 mg/l

DOC- und p-TS-Konzentration in beiden Nachklärbecken

Im stationären Zustand wird bei der Zulaufkonzentration 1 mMol/l die p-TS bereits in der ersten Belebungsstufe vollständig veratmet.

- Biomasse (Tabelle 18)

Die Eigenschaften der Biomasse verändern sich gegenüber der vorigen Versuchsserie wenig. Als Haupteffekt tritt eine Abnahme des Trockensubstanzgehaltes in der zweiten Stufe - auf etwa die Hälfte - ein.

Tabelle 18 Schlammindex, Absetzvolumen und Trockensubstanz in beiden Belebungsbecken bei Zulauf von nicht ozonter 1×10^{-3} m p-TS

Versuchsdauer d	Belebungsbecken I			Belebungsbecken II		
	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g
1	535	0,5	991	785	2,2	359
2	670	0,6	1163	500	1,7	302
9	920	0,9	979	380	1,7	227
10	980	1,1	888	300	1,4	220
11	930	0,7	1321	570	1,0	570
Mittel: 10.-17.Tag	960 ±30	1,1 ±0,3	970 ±300	380 ±160	1,3 ±0,2	330 ±210

- Leistung und Wirkungsgrad

Der Substratabbau ist ganz auf die erste Belebungsstufe konzentriert. Die BSB₅-Belastung liegt mit 0,87 kg BSB₅/Tag kg TS in der ersten Stufe trotz des geringen Nährstoffangebots relativ hoch, weil der Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken sehr niedrig ist. Auch die Raumbelastung ist keineswegs besonders klein: 0,96 kg BSB₅/Tag m³, 0,4 kg DOC/Tag m³ bzw. 4,8 Mol p-TS pro Tag und Kubikmeter; alle Werte gelten für die erste Belebungsstufe.

Der Wirkungsgrad ist mit 92 % DOC-Abbau und ≥ 99 % p-TS Elimination extrem gut. Die Leistung bezüglich des DOC ist mit 0,37 kg/Tag m³ mittelmäßig, bezüglich der p-TS jedoch mit 4,8 Mol/Tag m³ ebenso hoch wie bei den meisten anderen Versuchen.

3.4.7. Versuchsserie 5 mit nicht ozonierter 4×10^{-3} m p-TS

Weil der Versuch mit 1×10^{-3} m p-TS so gute Ergebnisse geliefert hatte, wurde die Belastbarkeit der Biologie mit der hohen Konzentration von 4 mMol/l geprüft. Zu beachten ist dabei, daß alle bisherigen Versuche, und so auch dieser, ohne Eingriff in die Anlage, aufeinander folgten, also mit einer an p-TS adaptierte Biomasse

- Ablaufdaten (Abbildung 23)

Binnen weniger Tage steigen die Konzentrationen sehr stark an und bleiben ab dem 6. Tag konstant. In der zweiten Stufe ist vom 2. bis 8. Tag eine Oszillation der Konzentrationsdaten angedeutet.

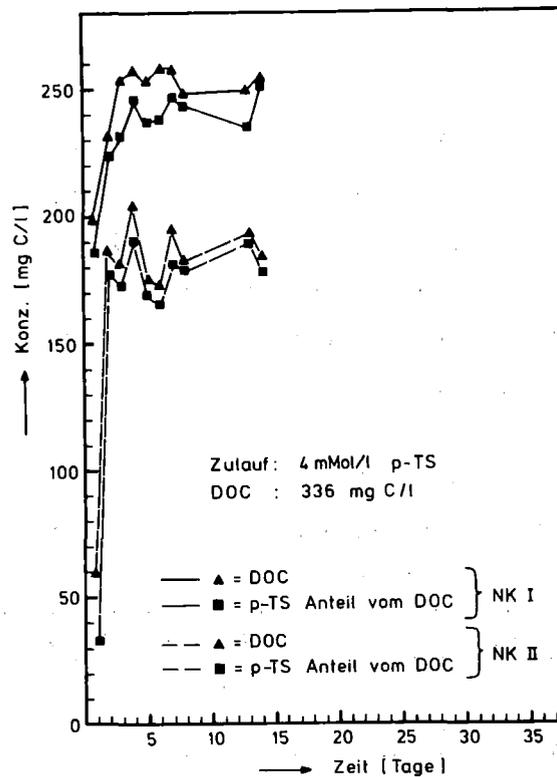


Abbildung 23 Versuchsserie 5 mit 4×10^{-3} m p-TS
Zulauf-DOC: 336 mg/l
DOC- und p-TS-Konzentration in beiden Nachklärbecken

Für den angenommenen stationären Zustand ab dem 8. Tag gilt:
(Meßwerte des 8., 12., 13. und 14. Versuchstages)

Zulauf	DOC mg/l	336					
	p-TS mMol/l	4					
Ablauf NK I	DOC mg/l	257	349	250	259	254	± 5
	p-TS mMol/l	2,94	2,88	2,79	3,00	2,90	$\pm 0,1$
Ablauf NK II	DOC mg/l	196	183	194	182	189	± 7
	p-TS mMol/l	2,17	2,14	2,26	2,12	2,17	$\pm 0,06$

Daran ist besonders auffällig, daß mehr als 95 % des DOC im Ablauf von nicht eliminiertes p-TS stammen. Diese wird offenbar, wenn überhaupt ein biologischer Abbau eintritt, vollständig veratmet. Daß es sich nicht um eine Adsorption an der Biomasse handelt, zeigt die Sulfatbestimmung (Abbildung 24), wo sich im ersten Nachklärbecken $0,9 \times 10^{-3}$ m Sulfat finden ließen, was gut mit der Differenz an p-TS ($1,1 \times 10^{-3}$ Mol/l) übereinstimmt. Die Betrachtung für die zweite Belebungsstufe ergibt mit 0,73 mMol/l p-TS-Eliminierung und 0,57 mMol/l Sulfatzunahme das gleiche Bild.

- Biomasse (Tabelle 19)

Die höhere "Substrat"-Konzentration hat, wie aus Tabelle 19 hervorgeht, vor allem eine Zunahme der Trockensubstanzmenge in beiden Belebungsbecken zur Folge. Diese ist allerdings nicht im selben Verhältnis gestiegen wie die Konzentration des Zulaufs. Der Schlammvolumenindex ist, wie auch zuvor, sehr hoch, d.h. die Biomasse setzt sich schlecht ab.

Tabelle 19 Schlammvolumenindex, Absetzvolumen und Trockensubstanz in beiden Belebungsbecken bei Zulauf von nicht ozonter 4×10^{-3} m p-TS

Versuchsdauer d	Belebungsbecken I			Belebungsbecken II		
	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g
4	800	1,5	531	810	1,5	530
6	830	1,6	524	720	1,6	440
8	690	1,9	366	670	1,5	461
11	655	1,7	390	680	1,8	376
12	495	0,9	531	600	1,4	424
6.-12. im Mittel	610 ± 100	1,5 $\pm 0,5$	430 ± 90	650 ± 40	1,6 $\pm 0,2$	420 ± 40

- Sulfatbilanz (Abbildung 24)

Beim Zulauf von 1×10^{-3} m p-TS wird im Ablauf der Biologie 0,94 bis 0,99 mMol/l Sulfat gefunden. Dieser Indikator zeigt also ebenso wie der DOC, daß fast die gesamte Menge an p-TS mineralisiert wird, und zwar in der ersten Belebungsstufe.

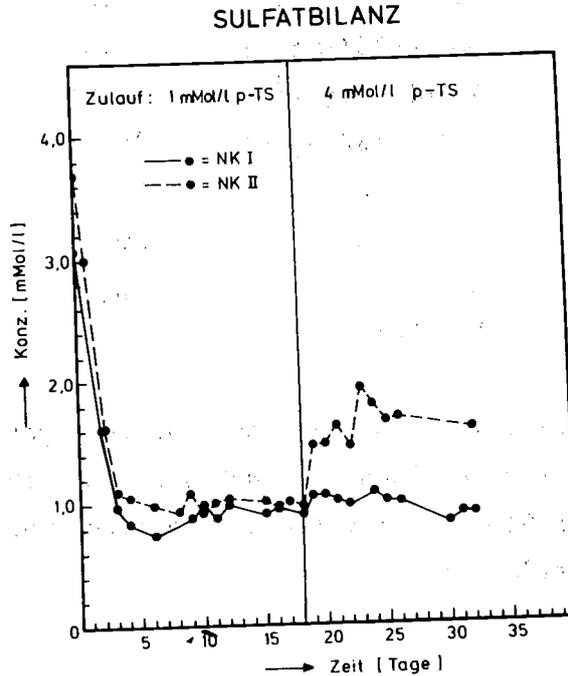


Abbildung 24 Sulfatkonzentration bei der Versuchsserie 4 und 5 in beiden Nachklärbecken

Bei der vierfachen Zulaufkonzentration findet man für den stationären Zustand (8. bis 14. Tag):

	p-TS mMol/l	Sulfat mMol/l	Summe mMol/l
Zulauf	4	0	4
Ablauf NK I	$2,9 \pm 0,1$	$0,87 \pm 0,06$	3,77
Ablauf NK II	$2,17 \pm 0,06$	$1,4 \pm 0,2$	3,57

Es fehlen also ca $0,3$ mMol/l in der Bilanz, das sind weniger als 10 %. Das bedeutet, daß die eliminierte p-TS tatsächlich abgebaut und nicht nur adsorbiert wird, weil man ja mit Analysenunsicherheiten und einem gewissen Schwefeleinbau in die Biomasse rechnen muß.

- Leistung und Wirkungsgrad

Auf den BSB_5 bezogene Leistungsdaten sind hier nicht sinnvoll, da die BSB_5 -Meßwerte stark streuten und diese ja ergeben haben, daß bei hoher p-TS-Konzentration der BSB_5 niedriger liegt als bei verdünnten Lösungen.

		1. Stufe	2. Stufe
Spez. Schlammbelastung	kg DOC/Tag kg TS	1,07	0,87
	Mol p-TS/Tag kg TS	12,8	9,9
Spez. Raumbelastung	kg DOC/Tag m^3	1,61	1,22
	Mol p-TS/Tag m^3	19,2	14,5
DOC-Wirkungsgrad	%	23	23
p-TS-Wirkungsgrad	%	20	28
DOC-Abbauleistung	kg /Tag m^3	0,24	0,26
p-TS-Eliminationsleistung	Mol/Tag m^3	5,3	3,5

Die Belebungsanlage zeigt in beiden Stufen eine sehr geringe DOC-Leistung, wobei zu berücksichtigen ist, daß sie ziemlich hoch belastet war. Die beiden Stufen verhalten sich gleich, was ohne Zweifel eine Folge der Überlastung ist.

3.4.8. Versuchsserie 6 mit nicht ozonter 2×10^{-3} m p-TS und nicht adaptiertem Klärschlamm aus der Gemeindekläranlage Leopoldshafen

Mit 25 % durch Ozon oxidativ abgebauter 4×10^{-3} m p-TS als Zulauf in die Belebtschlammanlage waren starke Leistungsoszillationen des biologischen Systems beobachtet worden, die bei den zeitlich danach liegenden Versuchen mit nicht ozonter p-TS nicht mehr auftraten. Daher wurde nach Abschluß der anderen Versuche die Labor-ARA entleert, gereinigt und mit frischem Schlamm aus der Gemeindekläranlage Leopoldshafen beschickt.

Die p-TS-Konzentration war 2 mMol/l und der Zulauf war wieder auf pH 8 eingestellt und enthielt Harnstoff und Kaliumdihydrogenphosphat.

- Abbaudaten (Abbildung 25, Tabelle 20)

Die Abbildung zeigt, daß jetzt wieder die typischen Oszillationen der Ablaufkonzentration auftreten, und zwar im Abstand von vier bis sechs Tagen und in beiden Belebungsstufen gleich.

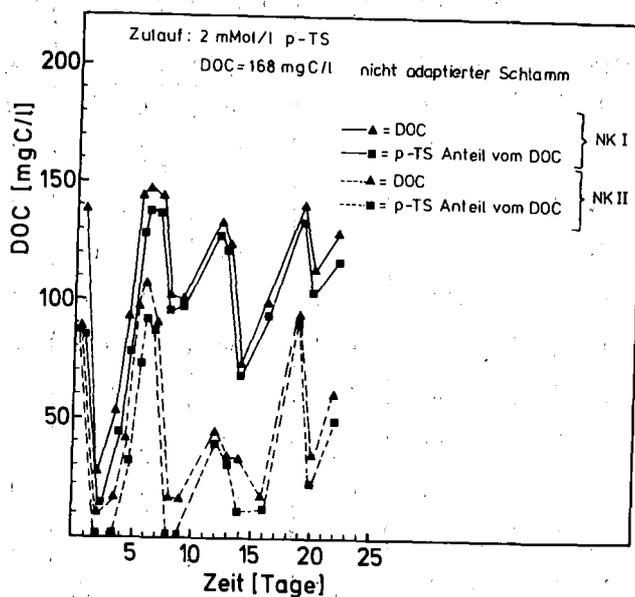


Abbildung 25 Versuchsserie 6 mit 2×10^{-3} m p-TS mit frischem Klärschlamm. DOC- und p-TS-Konzentration in beiden Nachklärbecken

Der DOC besteht fast nur aus nicht abgebauter p-TS, umgerechnet in mg C/l. Das bedeutet, daß kaum lösliche Stoffwechselprodukte, die in die DOC-Messung eingehen, durch die biologische Elimination der p-TS entstehen, wie etwa, wenn die Biologie abgestorben ist (vgl. 3.3.6.).

Trotz des zeitlich schwankenden Wirkungsgrades wird die p-TS ständig weitgehend abgebaut, zeitweise sogar ganz. Das biologische System bleibt also trotz der drastischen Substratänderung aktiv. Die bei Versuch 2 (4×10^{-3} m p-TS, 25 % mit Ozon abgebaut) auftretende Verschlechterung des Wirkungsgrades ist hier nicht festzustellen. Man erkennt das deutlich, wenn nicht der Tageswert, sondern das laufende 4-Tage-Mittel bewertet wird (Tabelle 21). Dieses liegt z.B. für den Ablauf-DOC vom 6. Tag bis zum Versuchsende am 22. Tag für das erste Nachklärbecken im Bereich 98 bis 118 mg C/l und für das zweite im Bereich 28 bis 50 mg C/l.

Tabelle 20 Versuchsreihe 6 mit nicht ozonter 2×10^{-3} m p-TS und frischem Klärschlamm aus der Gemeindekläranlage Leopoldshafen
DOC, p-TS in beiden Nachklärbecken und gelöster Sauerstoff in beiden Belebungsbecken

Versuchstag Tages- werte	1. Stufe				2. Stufe			
	DOC	p-TS	Sulfat	O ₂	DOC	p-TS	Sulfat	O ₂
	mgC/l	mMol/l	mMol/l	mg/l	mgC/l	mMol/l	mMol/l	mg/l
1	55	0,58	1,07	0,1	60	0,72	0,71	6,1
2	26	0,12	1,44	0,1	10	≤0,1	1,14	5,1
3	54	0,52	1,30	0,1	16	≤0,1	1,53	2,3
4	85	0,93	0,99	0,1	42	0,38	1,35	4,0
5	145	1,52	0,50	0,1	97	0,88	1,04	3,0
6	146	1,63	0,36	0,1	108	1,10	0,87	≤0,1
7	143	1,62	0,44	0,1	90	1,04	0,83	≤0,1
8	101	1,12	0,87	0,1	16	≤0,1	1,75	1,3
9	99	1,15	0,80	0,1	15	≤0,1	1,78	0,4
12	131	1,55	0,78	0,1	47	0,47	1,10	0,1
13	122	1,43	0,75	0,1	32	0,38	1,40	≤0,1
14	70	0,83	0,99	0,1	32	0,11	1,42	3,3
16	94	1,17	0,95	0,1	17	0,10	1,46	2,0
19	140	1,67	0,95	0,1	94	1,10	0,87	≤0,1
20	112	1,23	0,65	0,1	29	0,25	1,53	≤0,1
22	129	1,39	0,53	0,1	60	0,60	1,23	≤0,1

Tabelle 21 Versuchsreihe 6 , laufende Mittel.

Versuchstag laufendes Mittel	1. Stufe				2. Stufe			
	DOC mgC/l	p-TS mMol/l	Sulfat mMol/l	O ₂ mg/l	DOC mgC/l	p-TS mMol/l	Sulfat mMol/l	O ₂ mg/l
6 - 9	122	1,38	0,61		57	0,53	1,31	
7 - 12	118	1,36	0,72		42	0,38	1,36	
8 - 13	113	1,31	0,80		28	0,38	1,51	
9 - 14	105	1,24	0,83		31	0,24	1,42	
12 - 16	104	1,24	0,87		32	0,26	1,34	
13 - 19	98	1,27	0,91		44	0,42	1,29	
14 - 20	104	1,22	0,88		43	0,39	1,32	
16 - 22	119	1,36	0,77		50	0,51	1,27	
9 - 22	112 +23	1,30 +0,26'	0,80 +0,16		41 +26	0,38 +0,36	1,35 +0,08	

- Biomasse (Tabelle 22)

In dem 22 Tage laufenden Versuch verändert sich der Schlammvolumenindex von 113 auf 190 ± 30 ml/g im ersten und auf 90 ± 30 im zweiten Belebungsbecken (Mittel aus Einzelwerten des 9., 12., 16. und 22. Tages). Die Trockensubstanzgehalte bleiben ungefähr gleich.

Tabelle 22 Versuchsreihe 6 mit nicht ozonter 2×10^{-3} m p-TS und frischem frischem Klärschlamm aus der Gemeindekläranlage Leopoldshafen - Schlammkennwerte

Versuchstag d	Belebungsbecken I			Belebungsbecken II		
	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/l	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g
2	690	5,3	131	435	3,7	118
6	795	4,6	173	540	3,0	181
9	780	5,3	148	390	3,1	127
12	820	4,3	190	280	2,7	106
16	750	3,3	228	260	3,0	87
19	910	5,1	178	200	2,7	73
22	660	2,9	225	170	2,9	58
9.-22. im Mittel	780 +90	4,2 +1,1	190 +30	260 +80	2,9 +0,2	90 +30
frischer Klärschlamm	395	3,8	113	395	3,8	113

Diese in den beiden Stufen gegenläufige Veränderung ist als Ausdruck der biozönotischen Umstellung anzusehen. Sowohl am Gang des Absetzvolumens als auch insbesondere am ersten Meßwert dieser Versuchsserie ist zu erkennen, daß die Adaption im zweiten Becken verzögert eintritt, und zwar wesentlich langsamer als der Aufenthaltszeit der Substratlösung (etwa 5 Stunden) entspricht. Das Absetzvolumen ist am 2. Versuchstag im zweiten Belebungsbecken praktisch gleich wie von dem eingesetzten Frischschlamm aus der Kläranlage. Das erste Becken zeigt dagegen schon eine erhebliche Zunahme.

- Sulfatbilanz (Abbildung 26)

Die Sulfatkonzentrationen in beiden Stufen laufen dem DOC entsprechend, zeigen also Maxima bzw. Minima und zwar jeweils dann, wenn der DOC ein Maximum bzw. ein Minimum aufweist. Das bedeutet, daß der Wechsel der biologischen Aktivität jeweils nur den Primärangriff auf das p-TS Molekül betrifft und nicht die weitere biologische Oxidation.

Zu Beginn des Versuches "verschwinden" 0,6 bis 0,7 mMol Schwefel pro Liter, d.h. sind weder p-TS noch Sulfat. Die Adsorption an die Biomasse war dennoch sehr gering und lediglich bis zu 12 Stunden nach Versuchsbeginn feststellbar. Sie betrug etwa 0,1 mMol p-TS pro Liter. Bereits nach einem Tag Versuchsdauer ist auf dem Schlamm keine p-TS mehr nachweisbar. Ab dem 5. Versuchstag, d.h. nach dem ersten Maximum der DOC-Kurve ist der Fehlbetrag des Schwefels im ersten Nachklärbecken auf 0,2 mMol gesunken. Der Mittelwert der Summe p-TS plus Sulfat vom 16. bis 22. Versuchstag beträgt $1,94 \pm 0,1$. Der Schwefelfehlbetrag liegt also am Ende um 0,1 mMol, was auch bei den vorangegangenen Versuchen gefunden und als in die Biomasse eingegangen interpretiert worden war.

In der zweiten Stufe steigt die Summe p-TS plus Sulfat vom 16. bis 22 Tage noch an und erreicht am 20. und am 22. Tag ca. 1,8 mMol/l. Das hängt ohne Zweifel damit zusammen, daß das biologische System hier noch nicht voll umgestellt ist.

SULFATBILANZ

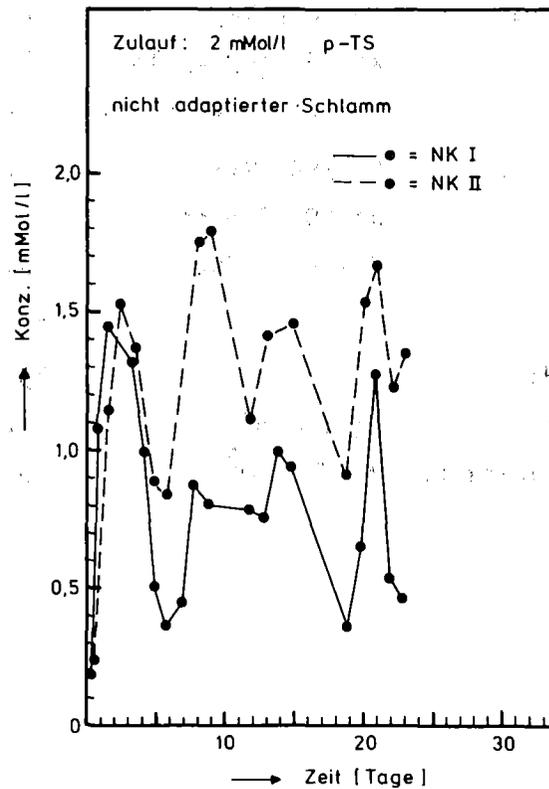


Abbildung 26 Sulfatbilanz bei der Versuchsserie 6 mit nicht ozonierter 2×10^{-3} m p-TS und frischem Klärschlamm in beiden Nachklärbecken

Leistung und Wirkungsgrad

Da bei diesem Versuch die Ablaufkonzentrationen zwar zeitlich Schwankungen zeigten, die laufenden Mittelwerte für je vier aufeinanderfolgende Meßpunkte jedoch praktisch konstant war, erscheint es denkbar, daß diese Wirkungscharakteristik den "stationären" Zustand darstellt. Man hätte, um hierüber Gewißheit zu erlangen, den Versuch länger laufen lassen müssen, vermutlich etwa 50 Tage. Das war aus Zeitgründen im Rahmen einer Doktorarbeit nicht möglich.

Mit der Einschränkung, daß der Status "stationärer Zustand" nicht sicher nachgewiesen ist, werden im folgenden die Leistungskennwerte als Mittel aller Meßwerte ab dem 9. Versuchstag angegeben.

Wahrscheinlich zufällig arbeitet das biologische System so, daß beide Stufen gleich belastet waren. Die Leistung der zweiten Stufe ist etwa doppelt so groß wie die der ersten.

Belebungsstufe		I	II
Spez. Schlammbelastung:	kg BSB ₅ /Tag kg TS	0,28	-
	kg DOC/Tag kg TS	0,19	0,18
	Mol p-TS/Tag kg TS	2,3	2,2
Spez. Raumbelastung:	kg BSB ₅ /Tag m ³	1,2	-
	kg DOC/Tag m ³	0,81	0,54
	Mol p-TS/Tag m ³	9,6	6,2
DOC-Wirkungsgrad:	%	33	63
p-TS-Wirkungsgrad:	%	35	69
DOC-Abbauleistung:	kg/Tag m ³	0,27	0,34
p-TS-Eliminationsleistung:	Mol/Tag m ³	3,4	4,3

3.4.9. Versuche mit Benzolsulfonsäure

Um das Ergebnis der BSB₅-Messung zu überprüfen wurden mit Benzolsulfonsäure zwei Kurzzeitversuche ausgeführt, wobei darunter eine Dauer von fünf bis acht Tagen zu verstehen ist. In beiden Fällen wurde die Säure mit einer Konzentration von 2 mMol/l eingesetzt, ebenfalls auf pH 8 gebracht und mit Harnstoff und Phosphat versetzt.

Die BSB₅-Messung hatte ergeben, daß mit Impfwasser aus der Kläranlage des KFK ein weit niedrigerer Sauerstoffverbrauch zustande kommt als mit Impfwasser aus der an p-TS adaptierte Versuchsbelebtschlammanlage. Dementsprechend wurde ein Versuch mit an p-TS adaptiertem Klärschlamm und ein weiterer mit Klärschlamm einer Kommunalabwasserkläranlage ausgeführt.

- Abbaudaten (Abbildung 27, Tabelle 23 und 24)

Mit dem an 4×10^{-3} μ p-TS adaptiertem Belebtschlamm wurde bereits nach zwei Tagen eine Abbaukonzentration erreicht, die sich bis zum 5. Tag nicht mehr änderte. Dem Anschein nach stellt sich hier sehr schnell der stationäre Zustand ein.

Die Mittelwerte der Konzentrationen für die letzten drei Versuchstage mit an p-TS adaptiertem Schlamm sind:

		1. Stufe	2. Stufe
DOC	mg C/l	82 \pm 1	27 \pm 1
BS	mMol/l	1,1 \pm 0,1	0,33 \pm 0,05
Sulfat	mMol/l	0,9 \pm 0,1	1,4 \pm 0,1
AV	ml/l	580	740
TS	g/l	0,9	1,3
SVI	ml/g	616	563

Die Biomasse reagiert auf die Umstellung des Zulaufs von p-TS auf BS nur mit unwesentlichen Änderungen der Schlammparameter, die sich auf eine geringe Zunahme des Schlammvolumenindex vor allem in der zweiten Stufe beschränken.

Für die Versuche mit nicht adaptierter Biomasse wurde die Labor-ARA gereinigt und mit frischem Schlamm aus der Kläranlage Leopoldshafen gefüllt. Der Verlauf der Ablaufkonzentrationen ergibt ein ganz anderes Bild als mit adaptierter Biomasse. Die DOC- und BS-Kurven durchlaufen wie bei den p-TS-Versuchen, wo eine Veränderung der Biomasse erfolgte, ein Maximum. Das zweite

Becken hinkt dem ersten um zwei Tage nach. Bei den Schlammparametern ist eine monotone Veränderung in Richtung auf die Daten des p-TS adaptierten Schlammes festzustellen, die jedoch nicht erreicht werden. Vor allem die Trockensubstanz nimmt ab.

Am ersten Tag werden in beiden Becken zusammen 0,8 mMol BS/l eliminiert; dann folgen zwei Tage, an denen die BS-Konzentration im Ablauf sogar etwas höher ist als im Zulauf und ab dem dritten Tag ist wieder eine deutliche BS-Elimination vorhanden. Das gleiche gilt auch für den DOC.

Während des sieben Tage laufenden Versuches kommt die Adaption offensichtlich nicht zum Abschluß. Lediglich in der ersten Stufe deutet sich ein Einschwenken auf konstante Ablaufwerte an. Das Mittel aus dem 5. und dem 7. Tag ist 58 mg DOC/l und 1,05 mMol BS/l im Ablauf der ersten Stufe - das bedeutet eine ganz beachtliche Wirkung.

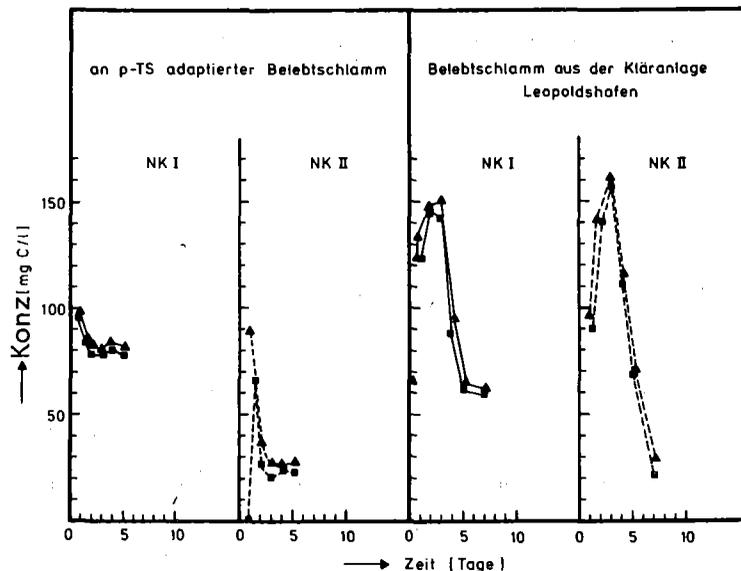


Abbildung 27 Versuche mit Benzolsulfonsäure

Zulauf: 2 mMol/l nicht ozonte BS DOC: 144 mg/l

Tabelle 23 Meßwerte bei Zulauf von 2×10^{-3} m BS im Vergleich zwischen an p-TS adaptiertem und frischem Klärschlamm

Versuchsdauer d	1. Stufe					2. Stufe				
	O ₂ mg/l	BS mMol/l	Sulfat mMol/l	DOC mg/l	pH	O ₂ mg/l	BS mMol/l	Sulfat mMol/l	DOC mg/l	pH
an p-TS adaptierter Klärschlamm										
1	0,1	1,4	0,7	99	7,0	0,1	0	1,3	90	6,4
2	0,1	1,1	0,9	83	6,8	0,1	0,4	1,4	37	6,3
3	0,1	1,1	0,9	81	6,9	0,1	0,3	1,3	28	6,2
4	0,1	1,2	0,8	84	7,0	0,1	0,4	1,5	26	6,2
5	0,1	1,1	0,9	81	7,0	0,1	0,3	1,5	28	6,3
3.-5. im Mittel		1,1 +0,1	0,9 +0,1	82 +1			0,33 +0,05	1,4 +0,1	28 +1	
frischer Klärschlamm aus Gemeindekläranlage Leopoldshafen										
1	3,0	1,7	0,2	134	7,5	5,0	1,2	0,2	99	7,6
2	2,8	2,1	0,1	148	7,4	5,1	2,0	0,2	142	7,2
3	3,2	2,0	0,2	151	7,1	5,7	2,2	0,2	158	6,7
4	0,4	1,2	0,7	95	6,3	6,3	1,5	0,3	116	5,8
5	0,1	0,9	1,0	64	6,2	6,4	1,0	0,9	70	5,4
7	0,1	0,8	1,1	53	6,6	1,6	0,3	1,5	13	5,7
5.-7. im Mittel		0,85	1,05	58			-	-	-	

Tabelle 24 Schlammvolumenindex, Absetzvolumen und Trockensubstanz bei Zulauf von nicht ozonter 2×10^{-3} m BS

Versuchsdauer d	Belebungsbecken I			Belebungsbecken II		
	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g	AV ml/l	TS g/l	SVI ml/g
an p-TS adaptierter Klärschlamm						
1	500	0,9	532	655	1,3	518
4	580	0,9	616	740	1,3	563
frischer Klärschlamm aus der Gemeindekläranlage Leopoldshafen						
1	550	4,8	114	430	4,5	97
3	385	2,7	144	465	3,7	125
5	310	2,1	148	400	2,9	138
Anfangswert f. Klärschlamm:				275	3,8	72
Versuchs- serie 5	495	0,9	531	600	1,4	424

- Sulfatbilanz

Bei beiden Versuchsreihen fällt in der Schwefelbilanz auf, daß vor allem in der zweiten Stufe zu Beginn des Versuches eine erhebliche Menge an Schwefel rein rechnerisch nicht als Sulfat oder BS vorliegt (nämlich 0,6 bis 0,7 mMol/l). Nach zwei Versuchstagen jedoch steigt in beiden Reihen die Summe an nicht eliminiertes BS und gemessenem Sulfat im Ablauf an, bei der Versuchsreihe mit nicht adaptierter Biomasse sogar über den Zulaufwert.

Um den Verbleib des Schwefels (bzw. Sulfats) aufzuklären, wurde die Biomasse untersucht. Dazu wurde bei beiden Versuchsserie 100 ml Suspension aus dem Nachklärbecken abgezogen, gut abgenutscht und der Schlamm dann mit 40 ml destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen. Die BS wurde in diesem Waschwasser und im Suspensionsfiltrat spektralphotometrisch bestimmt.

Wie Tabelle 25 zeigt, enthält die Belebtschlamm suspension (Wasser und Schlamm) mehr Sulfat plus Sulfonsäure-Schwefel als der Zulauf. Der niedrigere Wert am ersten Tag im zweiten Nachklärbecken ist ein anfänglicher Einfahreffekt. Die Biomasse adsorbiert also anfangs die BS ohne sie abzubauen.

Tabelle 25 Bestimmung von BS und Sulfat in der wässrigen Phase und der Biomasse der Belebungsbecken
Versuch mit Klärschlamm aus Leopoldshafen

Tag		1 mMol/l	2 mMol/l	3 mMol/l
Belebungsstufe I				
Filtrat	BS	1,7	2,1	2,0
	Sulfat	0,24	0,10	0,20
Waschwasser	BS	0,12	0,2	0,16
	Sulfat	0,12	0,12	0,08
Summe		2,18	2,52	2,44
Belebungsstufe II				
Filtrat	BS	1,2	2,0	2,2
	Sulfat	0,2	0,2	0,2
Waschwasser	BS	0,08	0,24	0,16
	Sulfat	0,16	0,08	0,08
Summe		1,64	2,52	2,64

- Leistung und Wirkungsgrad

In der folgenden Zusammenstellung sind im Falle des Versuches mit p-TS adaptiertem Belebtschlamm die Mittelwerte der letzten drei Versuchstage und im Falle des Leopoldshafener Klärschlammes die Einzelwerte des letzten Tages angegeben. In keinem Fall hatte das System erwiesenermaßen einen stationären Zustand erreicht.

Auf den BSB₅ bezogene Leistungsdaten haben hier keinen Sinn, da ja BS keinen ernstzunehmenden BSB₅ hat.

		adaptierter Klärschlamm		Leopoldshafener Klärschlamm	
		1. Stufe	2. Stufe	1. Stufe	2. Stufe
Spez. Schlammbelastung	kg DOC/Tag kg TS	0,77	0,44	0,24	0,10
	Mol BS/Tag kg TS	10,7	5,8	4,6	1,41
Spez. Raumbelastung	kg DOC/Tag m ³	0,69	0,39	0,69	0,28
	Mol BS/Tag m ³	9,6	5,3	9,6	4,1
DOC-Wirkungsgrad	%	43	66	60	78
BS-Wirkungsgrad	%	45	73	58	65
DOC-Abbauleistung	kg/Tag m ³	0,30	0,26	0,41	0,22
BS-Eliminationsleistung	Mol/Tag m ³	4,3	3,8	5,5	2,6

Besonders auffällig ist, daß der frische Klärschlamm aus Leopoldshafen eine bessere Reinigungswirkung ergibt, als der an p-TS adaptierte. Jedoch ist hierbei zu beachten, daß kein stationärer Zustand des Systems erreicht war und daher nicht davon ausgegangen werden kann, daß diese Leistung auf Dauer erhalten bleibt.

3.4.10. Sonderuntersuchungen zum Nachweis des biologischen Abbaus der p-TS und ihrer Ozonungsprodukte

Vielfach wird in der Fachliteratur die Vermutung geäußert, daß die Elimination schwer abbaubarer organischer Stoffe auf einer "Adsorption an die Mikroorganismen" beruht. Um diese Frage für die p-Toluolsulfonsäure zweifelsfrei zu klären, wurde eine Reihe von speziell darauf zielenden Experimenten ausgeführt.

Vorab sei nochmals erwähnt, daß dabei die im Wasser ausgewaschene p-TS wie auch BS bestimmt worden ist. In einigen Fällen waren auch meßbare Mengen auf diesem Wege festzustellen, jedoch stets nur in der Anfangsphase der Adaption des biologischen Systems.

Die weiteren Versuche wurden mit Ablauf der Labor-ARA nach erfolgter Adaption ausgeführt.

- Kontrolle der spektralphotometrischen Bestimmung der p-TS

Die Routinebestimmung der p-TS in den Abläufen der biologischen Systeme erfolgte durch Messung der UV-Absorption bei 220 nm in der angesäuerten und von Kohlendioxid durch Ausblasen befreiten Wasserprobe.

Es war zu untersuchen, ob diese Methode richtige Resultate liefert, da eine Störung durch einen optischen Untergrund mindestens denkbar ist. Dafür wurde nach einer weiteren Analysenmethode für die Säure gesucht. Sie fand sich in der gaschromatographischen Bestimmung des Methylesters (vgl. Experimenteller Teil).

In keinem Fall ergab die Gaschromatographische Messung signifikant andere Resultate als die UV-Messung.

- Inkorporation der p-TS in die Biomasse

Das Zellmaterial wurde mit Wasser gewaschen und mit Ultraschall behandelt. Die eine Hälfte der zerstörten Zellen wurde dann mit Natronlauge die andere mit Wasser gekocht. Alle Proben wurden anschließend zentrifugiert und der Feststoffanteil mehrfach mit destilliertem Wasser aufgerührt und erneut zentrifugiert. Weder in den ersten Zentrifugaten noch in den weiteren ließ sich p-TS spektroskopisch oder gaschromatographisch nachweisen.

Parallel dazu wurden gewaschene Schlammproben wieder Ultraschall ausgesetzt und mit Alamin (57) extrahiert. Aber auch nach

diesem Verfahren konnte spektroskopisch keine p-TS identifiziert werden. Aufgrund der gemessenen Sulfatmengen im Ablauf, die auf eine Mineralisierung der verschwundenen p-TS hinweisen, kann also mit Sicherheit gesagt werden, daß die fehlende p-TS tatsächlich abgebaut und nicht nur adsorbiert oder inkorporiert worden ist.

- Organische Säuren in den Bioabläufen

Die ozonte p-TS-Lösung enthält in größeren Anteilen Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure und Oxalsäure. Um über deren Elimination oder Abbau in der biologischen Stufe genauere Information zu erhalten, wurde der ARA-Ablauf einer ähnlichen Analytik unterzogen wie der ozonte Zulauf. Dabei wurde von derjenigen Mischung ausgegangen die ein ausgewogenes Verhältnis zwischen p-TS und ihren Ozon-Oxidationsprodukten hatte. Dies war der Fall bei der ersten Versuchsserie, nämlich bei der ozonten 2×10^{-3} m p-TS nach 50-%iger Oxidation.

Zur Prüfung auf Oxalsäure wurde zur Trockene eingedampfter Ablauf mit Äthanol versetzt und gaschromatisiert (vgl. Experimenteller Teil). Parallel dazu wurde Oxalsäurediäthylester eingespritzt. Die Säure konnte im Bioablauf nicht festgestellt werden.

Zum Nachweis der flüchtigen Säuren wurde eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Zum Einsatz kamen 500 ml angesäuertes Bioablauf. Nach Übergang von 1,1 l Destillat wurde die Destillation abgebrochen. Die DOC-Werte der einzelnen Fraktionen waren:

	DOC
Ausgangslösung (500 ml)	8,25 mg
Destillat (1100 ml)	1,4 mg
Destillatrückstand (520 ml)	6,5 mg

In diesem Bioablauf sind also wasserdampf-flüchtige Verbindungen enthalten, die 17 % des gesamten Kohlenstoffgehalts ausmachen. Bei der anschließenden Veresterung mit Benzylbromid der im Destillat vorhandenen Verbindungen und der gaschromatographischen Untersuchung waren jedoch die gesuchten Säuren, nämlich Essig- und Ameisensäure nicht zu finden (vgl. Experimenteller Teil).

- Carbonylverbindungen in den Bioabläufen

Um eine Vorstellung von den insgesamt noch vorhandenen Carbonylverbindungen zu erhalten, wurde je 1 Liter Bioablauf der Versuchs-

serien 1 und 2 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) gefällt (vgl. Experimenteller Teil).

Wie Tabelle 26 zeigt, fallen aus den Bioabläufen Dinitrophenylhydrazone in einer Menge aus, die ca. einem Drittel der Menge an denjenigen aus dem Zulauf entspricht. Die Farbe des Bioablauf-Niederschlags war jedoch braun statt gelb-rot wie beim Zulauf. Der Versuch ergibt zunächst, daß in den Bioabläufen mit 2,4-DNPH fällbare Verbindungen vorliegen.

Tabelle 26 Daten der Fällung des ozonten Zulaufs und des Bioablaufs mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Ozonter Zulauf					Bioablauf			
p-TS Abbau	Brenztr.-säure	Methylglyoxal	Hydrazone ¹⁾		Versuchstag	p-TS	DOC	Hydrazone
mMol/l	mMol/l	mMol/l	theor.	gewog.	d	mMol/l	mg/l	gewogen
			mg/l	mg/l				mg/l
1 v. 2	0,17	0,36	175	147	29	0	16,5	40
1 v. 4	0,13	0,46	233	198	29	0,08	37,5	60

¹⁾berechnet für die beiden angegebenen Carbonylverbindungen

Zur weiteren Aufklärung wurden die Hydrazone-Niederschläge aus Versuchsserie 1 dünnschichtchromatographisch untersucht.

Abbildung 28 zeigt, daß mit einem polaren Laufmittel der Niederschlag aus dem Bioablauf 12 deutlich erkennbare Flecken (A₁ bis A₁₂) erscheinen. Für den Zulauf findet man nur acht Flecken (P₁ bis P₈). Die Vielfalt der Carbonylverbindungen hat sich bei der Passage durch das biologische System vergrößert.

Einige Flecken weisen bei beiden Proben gleiche Retentionskoeffizienten auf, und zwar die Nummern A₄/P₂, A₅/P₃, A₁₁/P₇ und A₁₂/P₈. Von diesen sind von Joy und Gilbert (31) in der ozonten p-TS folgende identifiziert worden:

- P₂ Brenztraubensäure
- P₃ und P₄ Mesoxalsäuresemialdehyd
- P₈ Methylglyoxal

Die Flecken P₅ und P₇ konnten bisher nicht zugeordnet werden.

Im folgenden wird diskutiert, inwieweit man nun daraus den Schluß ziehen darf, daß im Bioablauf die gleichen Carbonylverbindungen vorliegen wie im Zulauf.

Fleck P₂ (Brenztraubensäure) ist gelb, Fleck A₃ rot; diese beiden stammen also nicht von derselben Verbindung.

Der Mesoxalsäuresemialdehyd ergibt immer zwei Flecken. Der erste

davon (P_3) stimmt lagenmäßig mit A_4 überein, aber der zweite (P_4) hat kein Äquivalent beim Bioablauf. Diese Verbindung ist also nicht nachgewiesen.

Fleck P_8 stammt von Methylglyoxal, wie auch der Vergleich mit dem Hydrazone dieser Verbindung beweist. Zu beiden gibt es lagegleiche Flecken im Bioablaufchromatogramm. Um die Identifizierung abzusichern, wurden Chromatogramme mit zwei weniger polaren Laufmitteln gemacht (Abbildung 28). Dabei erscheinen in einem Laufmittel P_7 und A_{12} an derselben Stelle und in dem anderen nicht. Bei beiden Chromatogrammen liegen P_7 und Methylglyoxal-Hydrazone gleich. Das bedeutet, daß A_{12} nicht von Methylglyoxal herrührt und dieses nicht nachgewiesen ist.

Gleiche Lage bei allen drei Laufmitteln zeigen nur P_7 und A_{11} . Die zugrundeliegende Verbindung ist jedoch nicht bekannt. So darf nicht als gesichert gelten, daß hier dieselbe Verbindung vorliegt. Dazu wären weitere Beweise erforderlich.

Die im Bioablauf vorliegenden Carbonylverbindungen sind, von der möglichen Ausnahme des Fleckes A_{11} abgesehen, nicht identisch mit den im Zulauf nachgewiesenen.

- Schlußbemerkung zu den Sonderuntersuchungen

Bei Beginn der Arbeit konnte nicht ausgeschlossen werden, daß einzelne Ozonungsprodukte in dem biologischen System nicht verwertet werden oder dessen Wirkung sogar beeinträchtigen. Es wäre eine Teilaufgabe gewesen, die betreffenden Verbindungen zu identifizieren. Als sich zeigte, daß eine derartige Beeinträchtigung nicht deutlich erkennbar vorliegt, erschienen die geplanten Untersuchungen weniger informativ und notwendig. Sie wurden daher nur bis zu dem o.g. Punkt geführt, der erkennen läßt, daß die Aufklärung der Verbindungen in dem Bioablauf nicht nebenbei zu schaffen wäre und sicher mehr Zeit in Anspruch nähme als im Rahmen dieser Arbeit dafür verfügbar war.

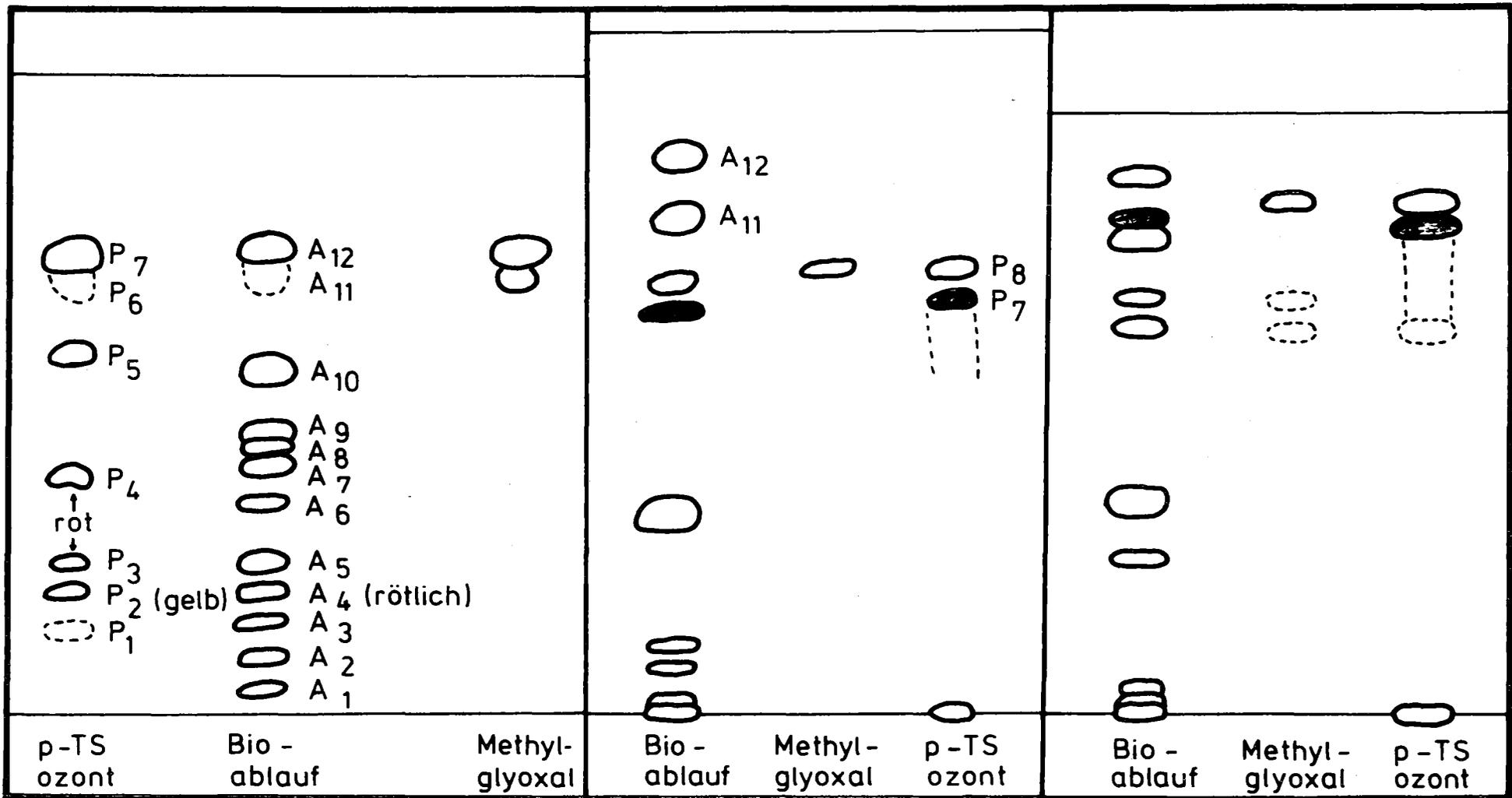


Abbildung 2E Dünnschichtchromatogramme der 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Fällungen der ozonten p-TS und des Bioablaufs

Laufmittel: Benzol 60
 Methanol 30
 Chloroform 10
 Aceton 10

Benzol 80
 Essigester 20

Chloroform
 Methanol 0,2 %

3.5. Diskussion zu den Versuchen über Kombination Ozonung und Biologie

3.5.1. Vergleich der hier angewandten biologischen Verfahren

Zuerst seien die angewandten biologischen "Verfahren" der Reihe nach nochmals erwähnt: Die BSB₅-Bestimmung, das Rieselrohr und die zweistufige Laborbelebtschlammanlage (die beiden letzteren seien hier als Bioreaktoren bezeichnet). Obgleich in jedem Fall Mikroorganismen den biochemischen Teil des Abbaus besorgen, ist der Vergleich der Ergebnisse nur bedingt möglich. Zur Begründung ist eine Aufzählung der unterschiedlichen äußeren Bedingungen nötig, da diese unterschiedliche Lebensmöglichkeiten, d.h. Entstehungs- und Nahrungsaufnahmemechanismen der Mikroorganismen nach sich ziehen.

Die BSB₅-Bestimmung kann eigentlich gar nicht als Verfahren im engeren Sinn angesehen werden. Sie hat eher den Charakter einer Messung, ähnlich dem DOC oder besser dem CSB und liefert einen Zahlenwert, der die untersuchte Substanz charakterisiert, jedoch mit der Einschränkung, daß die sich ausbildende Biomasse von den Impfkulturen und der Natur des Substrates abhängt und eine gezielte Adaption nicht erfolgt. Je höher die Zahl für den biochemischen Sauerstoffbedarf ausfällt, desto eher ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß die vorliegende Substanz in einem biologischen System veratmet werden kann.

Die Rohrversuche wurden mit einer Biologie gemacht, die adaptiert gezogen wurde. Der Aufwuchs bildete sich nämlich dem Nahrungsangebot entsprechend erst aus (45). Nur der Grundfilm, die Haftschiicht sozusagen, wurde allein mit Nährsubstanz-Lösung aufgebaut. Da die Mikroorganismen nicht ausgeschwemmt werden, ist die Chance und das Ausmaß der Adaption groß. Damit ist bei diesem Verfahren jede Verbindung, wenn sie überhaupt Biomasse bildet, abbaubar und der Wirkungsgrad hoch.

Bei der Belebtschlammanlage wurde die biologisch aktive Masse - bis auf eine Ausnahme - "eingeführt" und diese langsam mit einem Gemisch aus Nährsubstanz und der zu untersuchenden Lösung an die experimentellen Bedingungen gewöhnt. Grundsätzlich wäre auch hier die Möglichkeit gegeben, den Schlamm selbst zu ziehen. Dies würde jedoch einen Zeitraum von mindestens drei bis sechs Monate in Anspruch nehmen. (58, 66).

Der Hauptunterschied zum Rieselrohr ist, daß ständig ein Teil der Mikroorganismen ausgetragen wird, und zwar wegen des nicht vollständigen Absetzens. An manchen Tagen war die Produktion an Biomasse so groß, daß Überschußschlamm abgezogen werden mußte. In der Regel hielten sich aber ausgetragene Biomasse und nachproduzierte die Waage. Jedenfalls können hier nur Mikroorganismen (im stationären Zustand) zum Abbau beitragen, deren Wachstumsrate mindestens gleich der Austragsrate ist.

3.5.2. Adaption der Bioreaktoren an das Substrat

Das Einfahren neuer Rieselrohre erforderte etwa 20 Tage, unabhängig von der Natur des Substrates. In einem Fall (3.3.4.3., Abbildung 10) wurde ein Rohr allmählich von Nährsubstanz auf ozonte p-TS umgestellt, wobei die Adaption jeweils nach 10 Tagen abgeschlossen war, wie sich an den anschließenden weiteren Beobachtungen ergibt. Der gleiche Wirkungsgrad sowie die gleiche Leistung wurde erreicht, als die gleiche ozonte Lösung direkt auf das Rohr, in dem nur der dünne Primärfilm gezogen worden war, gegeben wurde (2×10^{-3} m p-TS, 50 % oxidiert). Bei allen anderen Versuchen wurden jeweils frische Rieselrohre verwendet.

Die Belebtschlammanlage hingegen wurde zu Beginn mit Klärschlamm gefüllt, mit Nährsubstanz-Lösung angefahren und langsam an die ozonte Substanz "gewöhnt". Die unterschiedlich ozonten Lösungen wurden nach und nach zugespeist. Über 33 Wochen hinweg wurde die Anlage ohne Unterbrechung und ohne Wechsel der Biomasse gefahren. Abbildung 29 gibt ein Resume der Ablaufdaten, woran zu erkennen ist, daß die Zeit zum Einstellen eines stationären Zustandes - wenn er überhaupt existiert - sich zunehmend verkürzt.

Der Adaptionsvorgang verläuft grundsätzlich bei allen Experimenten nach dem gleichen Schema, nur die Dauer variiert (70) (zwischen fünf und 21 Tagen). Zunächst nimmt der DOC und die untersuchte Schadstoffkonzentration immer ab, um dann nach Durchlaufen eines Minimalwertes auf ein Maximum im Kurvenzug anzusteigen. Erst im Anschluß daran verläuft der Versuch differenziert je nach eingesetztem Substrat: Entweder erscheinen "Oszillationen" der Ablaufkonzentrationen oder es wird ein stationärer Endwert erreicht. Bei den Versuchsreihen, wo das erste DOC-Maximum nicht sichtbar ist, wie beim Umschalten von ozonter 4×10^{-3} m p-TS auf nicht ozonte

1×10^{-3} m p-TS verminderte sich der Zulauf-DOC so stark, daß das Anfangsmaximum verdeckt wurde.

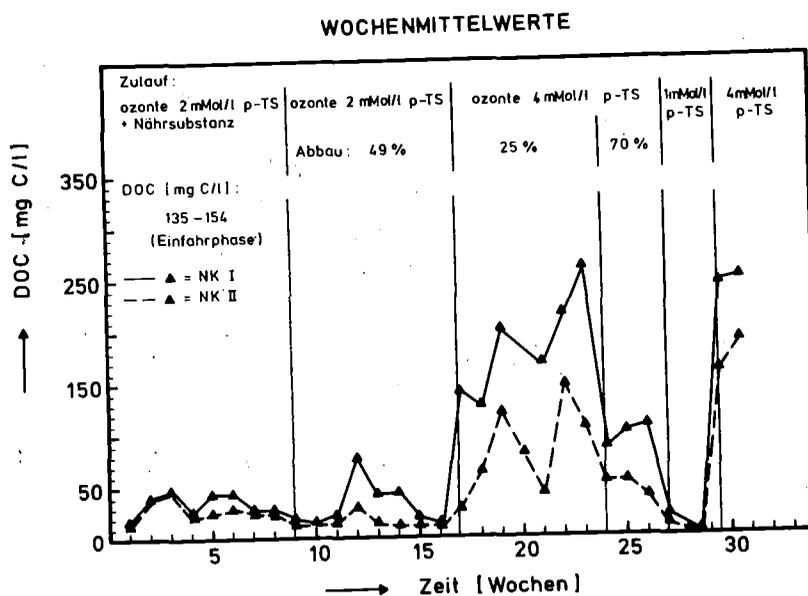


Abbildung 29 Wochenmittelwerte des DOC über den gesamten Versuchsverlauf in beiden Becken der Labor-ARA mit Einfahrphase, ozonter und nicht ozonter p-TS in verschiedenen Konzentrationen

3.5.3. Oszillationen der Ablaufkonzentration

Dieser Effekt wurde beobachtet bei 4×10^{-3} m p-TS zu 25 % oxidiert, 4×10^{-3} m p-TS zu 75 % oxidiert und bei 4×10^{-3} m p-TS nicht ozont. Nach Abschluß der Experimente zu dieser Dissertation wurde im Institut für Radiochemie die Anlage neu angefahren mit 4×10^{-3} m p-TS zu 50 % oxidiert. Auf die Ergebnisse dieses Versuches wird hier und nachfolgend kurz Bezug genommen. Wie Abbildung 30 zeigt, treten die Oszillationen wieder auf. Ihre Periode nimmt zunehmend ab, von ca. 20 Tagen am Anfang auf 13 Tage.

Beim Schlammvolumenindex und bei der Biomassekonzentration machen sich die Oszillationen nicht bemerkbar, sie hängen also nicht mit der "Schlammbelastung" zusammen.

Die Rest-p-TS läuft dem DOC parallel, es scheint also, daß die p-TS abbauende Teil der Biomasse betroffen zu sein. Man kann diese Erscheinung als "alternierende" Adaption bezeichnen (59, 60, 61).

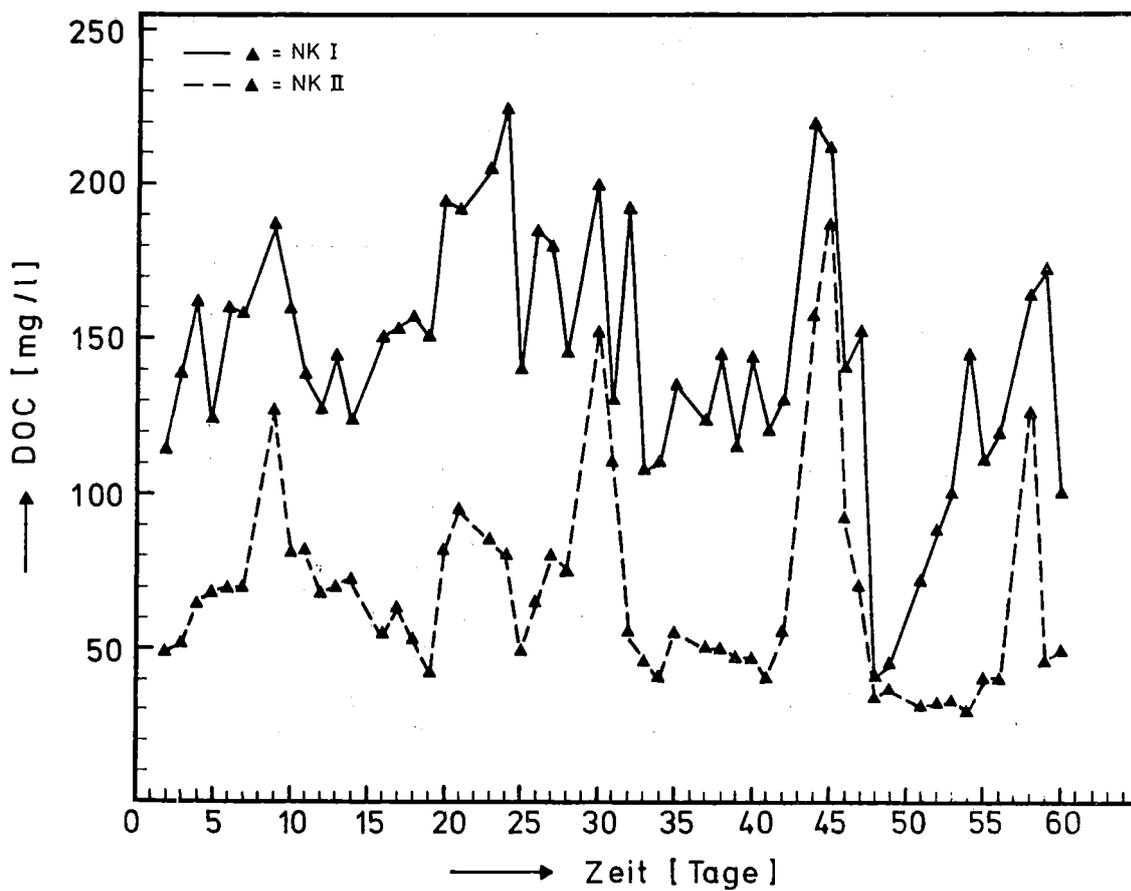


Abbildung 30 DOC in beiden Nachklärbecken der Labor-ARA bei einer Versuchsserie mit 4×10^{-3} m p-TS (50 % oxidiert)
(zur Verfügung gestellt von E. Gilbert, Institut für Radiochemie)

3.5.4. Leistung und Wirkungsgrad der Belebungsanlage

Alle angewandten Substrate wurden in der Belebtschlammanlage in gewissem Umfang abgebaut. Die Leistungsdaten seien nachfolgend zunächst für nicht ozonte und dann für ozonte p-TS diskutiert. Die der Diskussion zugrunde gelegten Meßdaten sind in Tabelle 27 und die Belastungs- bzw. Leistungsdaten in Tabelle 28 zusammengestellt.

Tabelle 27 Meßdaten für den "stationären" Zustand der Versuche mit der Labor-ARA

Versuchs-Nr. Ausgangskonz. Ozonungsgrad	Versuchstag	DOC Zulauf		p-TS Zulauf		Biomasse	
		NK I NK II		NK I NK II		NK I NK II	
		mg C/l		mMol/l		g/l	
(1) 2×10^{-3} m 50% oxidiert	26-31	146 \pm 8 15 \pm 3 11 \pm 2		1,2 0 0		8,1 \pm 2,6 1,6 \pm 0,5	1)
(2) 4×10^{-3} m 25% oxidiert	24-38	315 \pm 4 200 \pm 30 96 \pm 48		3,27 \pm 0,61 2,06 \pm 0,50 0,89 \pm 0,64		5,14 \pm 2,81 2,42 \pm 0,67	
4×10^{-3} m 50% oxidiert	10-20	279 \pm 21 125 \pm 43 60 \pm 40		1,99 \pm 0,19 1,10 \pm 0,54 0,32 \pm 0,47		5,1 2,2	
(3) 4×10^{-3} m 75% oxidiert	10-20	289 \pm 9 110 \pm 10 50 \pm 3		1,01 \pm 0,14 0,60 \pm 0,15 0,2 \pm 0,4		0,76 \pm 0,13 2,64 \pm 0,27	
(4) 1×10^{-3} m 0% oxidiert	8-14	84 6,5 \pm 1,7 5,2 \pm 2,8		1,00 0,05 \pm 0,06 0		0,9 \pm 0,4 1,2 \pm 0,3	
(5) 4×10^{-3} m 70% oxidiert	8-13	336 254 \pm 5 189 \pm 7		4 2,90 \pm 0,1 2,17 \pm 0,06		1,5 \pm 0,5 1,6 \pm 0,2	
(6) 2×10^{-3} m 0% oxidiert frischer Schlamm	9-22	168 112 \pm 23 41 \pm 26		2 1,3 \pm 0,26 0,38 \pm 0,36		4,2 \pm 1,1 2,9 \pm 0,2	

1) 21.-31. Meßtag

Da die Auswahl der Meßtage verschieden ist von derjenigen im vorherigen Text, können sich geringe Unterschiede der Zahlenwerte zwischen hier und dort ergeben.

Tabelle 28 Belastungs- und Leistungsdaten der Versuche mit der Labor-ARA

Versuchs-Nr. Ausgangskonz. Ozonungsgrad	B _{TS}		B _R		L _R	
	kg DOC/Tag	kg p-TS/Tag	kg DOC/Tag m ³	kg p-TS/Tag m ³	DOC kg/Tag m ³	p-TS Mol/Tag m ³
	Mol DOC	Mol p-TS	Mol DOC	Mol p-TS		
	NK I NK II	NK I NK II	NK I NK II	NK I NK II	NK I NK II	NK I NK II
(1) 2 x 10 ⁻³ m 50% oxidiert	0,09 -	0,71 -	0,70 -	5,78 -	0,63 -	5,76 -
(2) 4 x 10 ⁻³ m 25% oxidiert	0,29 0,40	3,05 4,1	1,51 0,96	15,7 9,9	0,55 0,50	5,81 5,62
4 x 10 ⁻³ m 50% oxidiert	0,26 0,27	1,9 2,5	1,34 0,6	9,5 5,2	0,74 0,36	4,3 3,7
(3) 4 x 10 ⁻³ m 75% oxidiert	1,83 0,33	6,38 1,09	1,39 0,86	4,85 2,88	0,86 0,29	1,97 1,92
(4) 1 x 10 ⁻³ m 0% oxidiert	0,44 -	5,33 -	0,40 -	4,8 -	0,37 -	4,8 -
(5) 4 x 10 ⁻³ m 0% oxidiert	1,07 0,87	12,8 9,9	1,61 1,22	19,2 14,5	0,24 0,26	5,23 3,5
(6) 2 x 10 ⁻³ m 0% oxidiert frischer Schlamm	0,19 0,18	2,3 2,2	0,81 0,54	9,6 6,2	0,27 0,34	3,4 4,3

- nicht ozonate p-TS

Es wurden Lösungen mit einem (Versuch 4), zwei (Versuch 6) und mit vier (Versuch 5) Millimol p-TS je Liter eingesetzt. Die jeweiligen Raumbelastungen und Abbauleistungen im stationären oder Endzustand des Versuches sind:

Versuch	Stufe	Raumbelastung kg DOC/Tag m ³	DOC-Abbauleistung kg DOC/Tag m ³	p-TS-Abbauleistung Mol/Tag m ³
4	I	0,40	0,37	4,8
6	II	0,54	0,34	4,4
6	I	0,86	0,27	3,4
5	II	1,22	0,31	3,5
5	I	1,61	0,39	5,3
Mittel:			0,34±0,05	4,3±0,8

Es besteht offensichtlich keine Korrelation zwischen Belastung und Leistung; die letztere ist konstant. Die Anlage vermag in jedem Becken 4,3 Mol p-TS je Tag und Kubikmeter abzubauen. Auch mit den anderen gemessenen Kenngrößen, wie Schlamminde- oder Trockenmasse, besteht keinerlei erkennbarer Zusammenhang.

Für diesen Sachverhalt gibt es zunächst keine voll befriedigende Erklärung. Zwar ist es nicht unüblich, daß Systeme einem Umsatzgrenzwert zustreben, aber hier ist eben keine allmähliche Annäherung an einen Endwert zu registrieren.

- ozonte p-TS

Der hier mit in die Betrachtung einbezogene Versuch mit 50 % oxidierter 4×10^{-3} m p-TS, der später von E. Gilbert gemacht wurde, hatte folgende Belastungs- und Leistungsdaten:

		Stufe I	Stufe II
Spez. Schlammbelastung	kg DOC/Tag kg TS	0,26	0,27
	Mol p-TS/Tag kg TS	1,9	2,5
Spez. Raumbelastung	kg DOC/Tag m ³	1,4	0,6
	Mol p-TS/Tag m ³	9,5	5,2
DOC-Wirkungsgrad	%	54	45
p-TS-Wirkungsgrad	%	60	70
DOC-Abbauleistung	kg/Tag m ³	0,74	0,36
p-TS-Eliminationsleistung	Mol/Tag m ³	4,3	3,7

Bei der Suche nach Korrelationen zwischen Leistung und Belastung auf Basis des DOC oder der p-TS-Konzentration ergab sich kein sinnvoller Zusammenhang. Dies ist damit zu erklären, daß bei den Versuchen zwei Parameter variiert wurden - die Anfangskonzentration an p-TS und der Oxidationsgrad.

Ein besser verständliches Ergebnis wurde erhalten bei der Korrelationsbetrachtung des partiellen DOC der noch vorhandenen p-TS (p-TS-DOC) und des DOC der Oxidationsprodukte (o-DOC). Es gilt die Definition: o-DOC = DOC - (p-TS-DOC), wobei p-TS-DOC der der p-TS entsprechende Kohlenstoff (DOC) ist. Der o-DOC stammt von den Oxidationsprodukten und kann als biologisch leicht abbaubar angesehen werden.

Diese Betrachtungsweise wurde sowohl auf die ozonten Zuläufe zur Biologie als auch auf die Bioabläufe angewandt. Für beide Summanden wurde getrennt die Belastung und die Abbauleistung ausgerechnet. In Abbildung 31 wurden diese Wertepaare in Relation gesetzt.

Diese Abbildung zeigt, daß die O-DOC-Abbauleistung linear mit der O-DOC-Belastung ansteigt. Dieses Verhalten ist normal, wenn auch in Gegenwart einer schwer abbaubaren Verbindung und einer adaptierten Biozönose nicht unbedingt zu erwarten. Es besteht der Zusammenhang: $L_R (O-DOC) = 0,7 B_R (O-DOC)$,

wobei L_R die Leistung und B_R die Belastung, bezogen auf kg pro Tag und Kubikmeter, ist. Die Steigung gibt den partiellen Wirkungsgrad an und charakterisiert somit die Abbaubarkeit in dem gegebenen System.

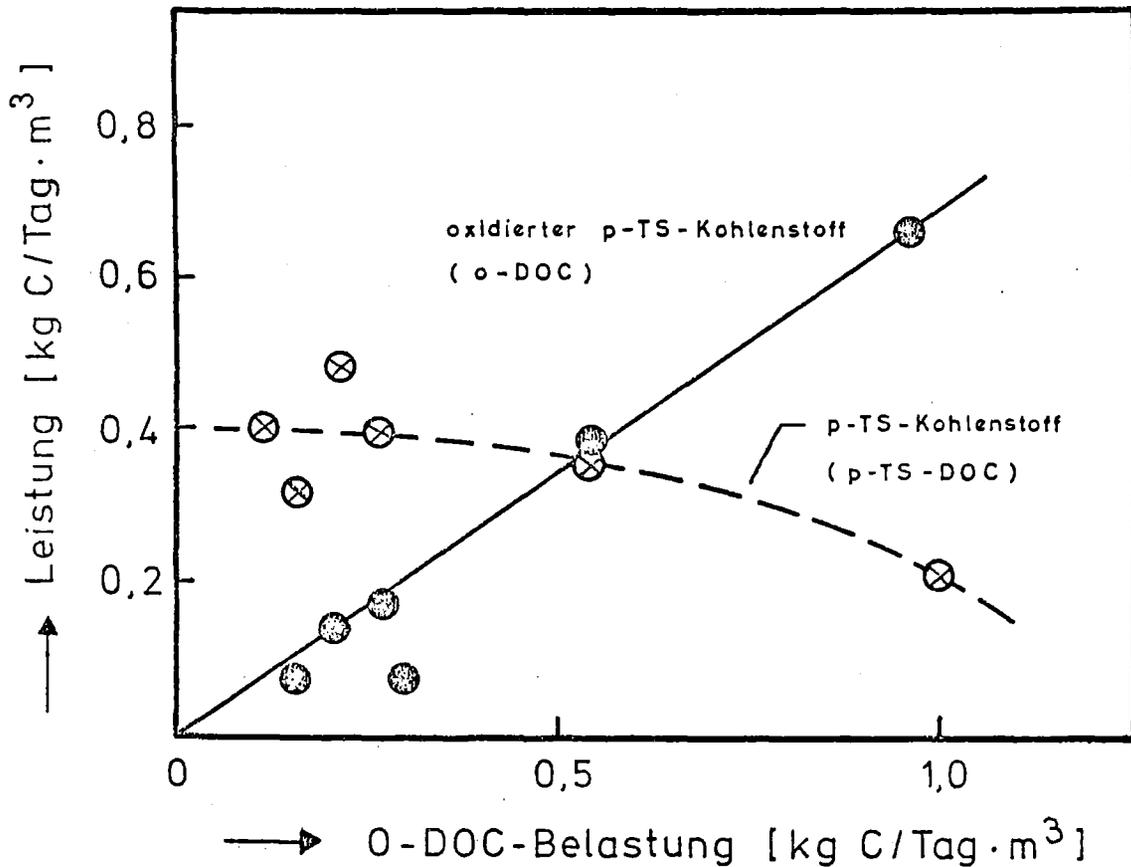


Abbildung 31 Korrelation von Leistung und Belastung für die Versuche mit ozonter p-TS
(O-Belastung: Raumbelastung mit dem bei der Ozonung entstandenen Kohlenstoff der Oxidationsprodukte)

Ein Vergleich mit Nährsubstanz-Lösung wird hier mit Hilfe des Rieselrohres gezogen, da aus Zeitgründen kein entsprechender Versuch mit der Belebtschlammanlage durchgeführt werden konnte. Abbildung 30 zeigt, daß ebenfalls Proportionalität zwischen Belastung und Leistung besteht. Die Steigung ist mit 0,78 nur wenig größer als bei dem DOC der Ozonungsprodukte. Das heißt, daß diese etwa gleich gut biologisch "verwertet" werden wie Nährsubstanz. Die p-TS-Abbauleistung ist bei niedriger O-DOC-Belastung konstant

und beträgt $0,4 \text{ kg p-TS-DOC/Tag m}^3$, d.h. etwa ebensoviel wie bei den Versuchen mit nicht ozonter p-TS gefunden wurde. Bei höherer O-DOC-Belastung nimmt jedoch die p-TS-Eliminationsleistung ab.

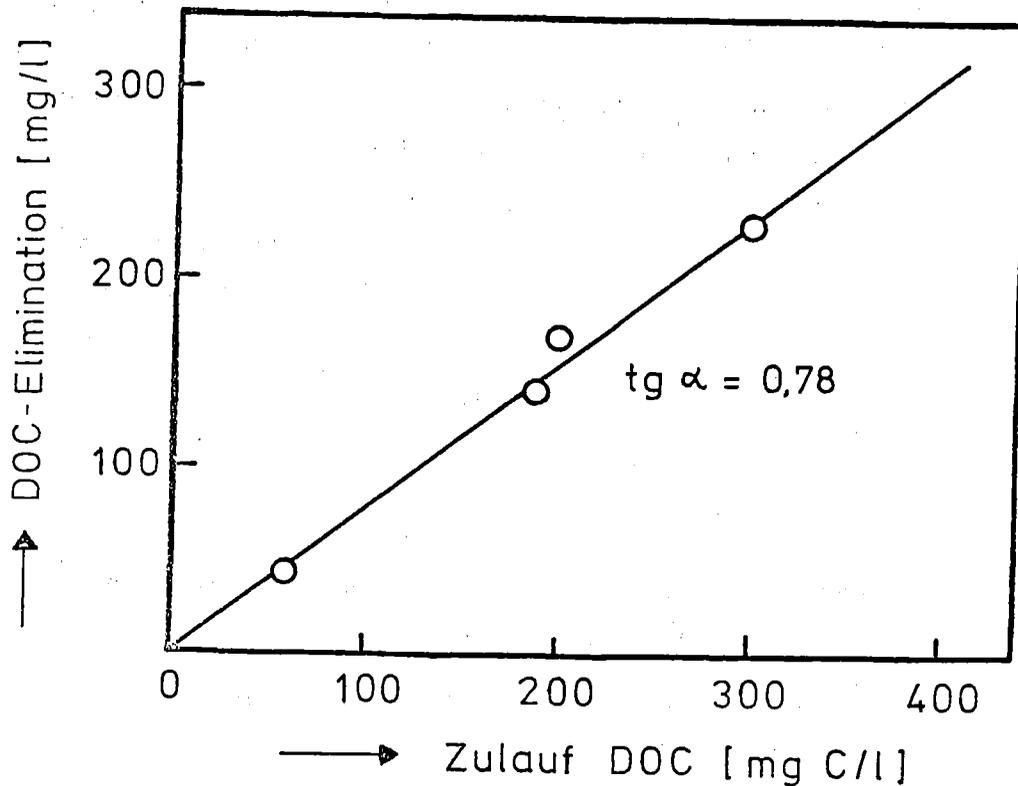


Abbildung 32 Zu- und Ablauf-DOC des Rieselrohrversuches mit Nährsubstanz-Lösung

3.5.5. Kostenabschätzung der Kombination Ozonung und Biologie

Ein Teilaspekt dieser Arbeit war es, zu einer Meinung über die Kostenabgrenzung der Kombination Ozonung und Biologie zu kommen, also festzustellen, ob sie von der Wirtschaftlichkeit her überhaupt denkbar ist. Das wird im folgenden versucht zu berechnen, wobei von Annahmen und Voraussetzungen ausgegangen werden muß, die zunächst zusammengestellt seien:

- Der Ablauf soll einen DOC von höchstens 50 mg/l haben
- Die Kosten für Ozon betragen einschließlich des Eintragens $3.- \text{ DM/kg}$

c) Die Kosten der Biologie betragen 0,50 DM je Kubikmeter zu behandeltes Wasser für jede Belebungsstufe (man rechnet für kommunales Abwasser mit $0,30 \text{ DM/m}^3$; da die p-TS als schwer abbaubar angesehen werden muß, ist eine erhöhte Kontaktzeit erforderlich, die auch in die Kostenbetrachtung miteinbezogen werden muß.)

d) Man kann jede DOC-Belastung durch eine entsprechende Anzahl von Belebungsbecken abbauen (s. unten). Die Leistung L_R einer Stufe beträgt:

für ozonte p-TS: $0,55 \text{ kg C/Tag m}^3$

für nicht ozonte p-TS: $0,34 \text{ kg C/Tag m}^3$

Der Wert für ozonte p-TS ist das Mittel aus den Meßdaten. Die Zahl der Stufen (N_S) ergibt sich:

$$N_S = \frac{B_R - 0,25}{L_R}$$

Darin ist 0,25 die einem Rest-DOC von 50 mg/l entsprechende Ablaufbelastung.

e) Die Kosten ergeben sich damit nach folgender Beziehung (in DM/m^3):

$$K = 0,5 N_S + 3 \text{ kg O}_3/\text{m}^3$$

Insbesondere die Annahmen zu d) können Anlaß zur Kritik geben. Es wird dabei von dem Befund bei dem Versuch mit nicht ozonter 4×10^{-3} molarer p-TS ausgegangen, der ja ergeben hatte, daß in jeder Stufe die gleiche Fracht an Substrat entfernt wird und sich nur unwesentlich Artefakt-DOC bildet. Man darf daher vermuten, daß weitere Stufen die gleiche Abbauleistung haben, da ja die Natur des zulaufenden Substrates die gleiche ist. Die gleiche Argumentation gilt für die ozonte p-TS.

Ohne Zweifel kann das nicht bis ins letzte stimmen, da in jeder biologischen Stufe Artefakte der Mikroorganismen ausgeschieden werden, die nur schwer einem weiteren Abbau unterliegen. Dem soll durch den zugelassenen Ablauf-DOC Rechnung getragen werden. Der Wirkungsgrad der Behandlung ist damit auf 85 % festgelegt.

Die folgende Rechnung zeigt, daß die Kombination von Ozonung und Biologie bei einem Ozonpreis von $3,- \text{ DM/m}^3$ stets teurer herauskommt als die alleinige biologische Behandlung. Erst wenn der Preis für Ozon unter $3,- \text{ DM}$ pro Kubikmeter fällt, wird die Kombination günstiger.

Die Rechnung für eine 4×10^{-3} m p-TS (DOC = $0,336 \text{ kg/m}^3$) stellt sich wie folgt dar:

Oxidationsgrad	0	25 %	50 %	75 %
Ozonverbrauch kg/m^3 (s. S.12/13)	0	0,36	0,60	0,82
DOC-Belastung der Biologie kg/Tag m^3	1,61	1,51	1,43	1,38
NS	4	2,3	2,1	2,0
Ozonkosten DM/m^3	0	1,08	1,80	2,4
Bio-Kosten DM/m^3	2,0	1,15	1,05	1,0
Gesamtkosten DM/m^3	2,0	2,2	2,8	3,4

Dieses Bild ändert sich jedoch dann, wenn ein Stoff wesentlich schlechter abbaubar ist als die p-TS, z.B. schon bei der BS. Deren Abbauleistung liegt bei ca. $0,28 \text{ kg C/Tag m}^3$, was rechnerisch eine fünfte Belebungsstufe ergibt (bzw. eine entsprechend vergrößerte Aufenthaltszeit). In diesem Falle bringt schon die 25-%ige Oxidation das Kostenminimum.

Generell läßt sich feststellen, daß der optimale Oxidationsgrad für jedes Substrat experimentell ermittelt werden muß, denn eine Faustregel - wie etwa 25 % Oxidation - läßt sich nicht angeben.

Wenn jedoch das Ozon billiger angesetzt wird, z.B. für 2,- DM/kg, was technisch möglich erscheint, wird die Kombination Ozonung und Biologie zunehmend günstiger. Schon bei dem relativ einfachen Fall der p-TS liegt dann das Optimum bei ca. 40 % Oxidation.

3.5.6. Absatzverhalten der Biomasse

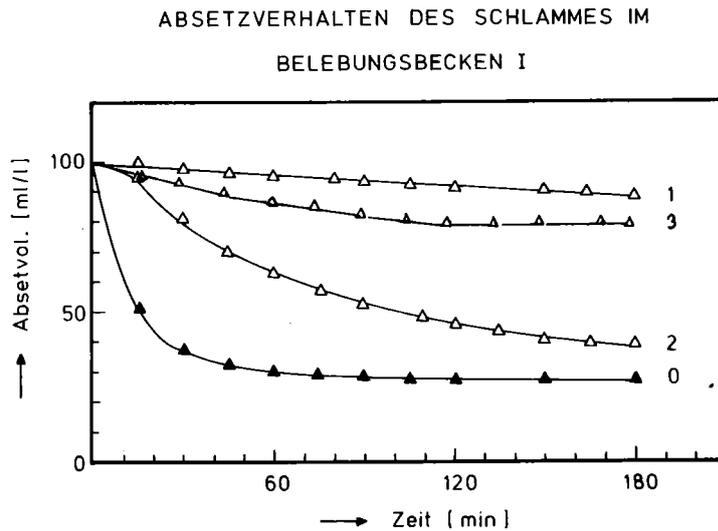


Abbildung 33 Absatzverhalten des Schlammes im Belebungsbecken I der Labor-ARA mit Zulauf:

- 1 1×10^{-3} m p-TS am 9. Versuchstag (Serie 4)
- 2 4×10^{-3} m p-TS (70 % oxidiert) am 17. Versuchstag (Serie 3)
- 3 4×10^{-3} m p-TS am 6. Versuchstag (Serie 5)
- 0 als Vergleich frischer Klärschlamm aus der kommunalen Kläranlage

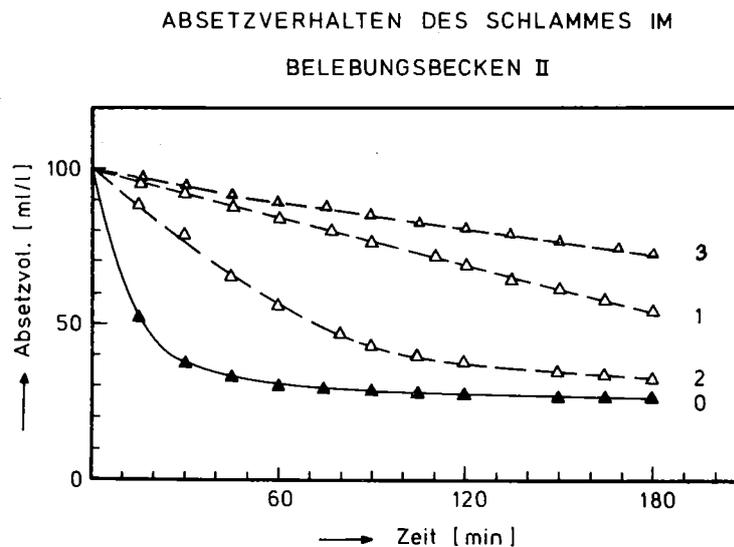


Abbildung 34 Absatzverhalten des Schlammes im Belebungsbecken II der Labor-ARA mit Zulauf:

- 1 1×10^{-3} m p-TS am 9. Versuchstag (Serie 4)
- 2 4×10^{-3} m p-TS (70 % oxidiert) am 17. Versuchstag (Serie 3)
- 3 4×10^{-3} m p-TS am 6. Versuchstag (Serie 5)
- 0 als Vergleich frischer Klärschlamm aus der kommunalen Kläranlage

Das Absetzverhalten der Biomasse für den stationären Betrieb einer Belebtschlammanlage soll gesondert besprochen werden. Für die Aufnahme des Absetzverhaltens wurde bei den betrachteten Versuchsserie jeweils der Zeitpunkt der vollzogenen "Um-adaption" gewählt, d.h. nach Passieren des ersten Maximums in der DOC- bzw. p-TS-Abbaukurve.

Abbildung 33 und 34 zeigen die Absetzkurven in den beiden Belebungsbecken. Man erkennt, daß die Biomasse bei Zulauf ozonter p-TS sich schon wesentlich schlechter absetzt als der Vergleichswert von Klärschlamm aus der kommunalen Anlage. Ersterer benötigt etwa zwei Stunden, um den Endzustand zu erreichen, und zwar in beiden Belebungsstufen. Der Wert für den Vergleichsschlamm liegt zwischen 30 und 60 min Absetzdauer. Die Biomasse bei Zulauf nicht ozonter p-TS setzt sich sehr schlecht ab, der Vorgang ist nach drei Stunden deutlich noch nicht zu Ende. Je nach Zulaufkonzentration ist dabei ein unterschiedliches Verhalten in den beiden Stufen zu beobachten. Bei der hohen Zulaufkonzentration (4×10^{-3} m p-TS) zeigt das erste Becken ein leicht besseres Absetzverhalten als bei nur einem Millimol p-TS pro Liter. Für die zweite Stufe ergibt sich gerade das umgekehrte Verhalten.

Das bedeutet, daß die Nachklärbecken für lange Aufenthaltszeiten ausgelegt werden müssen (≥ 5 h) und daß die Labor-ARA mit 6 Stunden Aufenthaltsdauer den Verhältnissen entsprechend richtig betrieben wurde.

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, zu zeigen, inwieweit das durch partielle Ozonung aromatischer Modellverbindungen in Wasser entstehende Oxidationsproduktgemisch in einem biologischen Abwasserbehandlungssystem abgebaut werden kann, wenn keine andere Kohlenstoffquelle vorhanden ist. Der Hauptteil der Experimente wurde mit p-Toluolsulfonsäure, einige spezielle Messungen mit Anilin und Benzolsulfonsäure ausgeführt.

Die Ozonung der Substratlösungen (1 - 4 mMol/l) wurde diskontinuierlich und kontinuierlich in Glasapparaturen von 1,5 bzw. 4 Litern Inhalt durchgeführt. Als Bioreaktoren kamen Rieselföhre und eine zweistufige Laborbelebtschlammanlage zum Einsatz.

- Ergebnisse der chemischen Untersuchungen zur Ozonung

Als Reaktionsprodukte von Ozon mit p-Toluolsulfonsäure wurden Methylglyoxal, Brenztrauben- und Oxalsäure, sowie Essig- und Ameisensäure quantitativ bestimmt. Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise ist der auf den eliminierten Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) bezogene Ozonverbrauch mit 3 mg O_3 /mg CSB höher als bei der kontinuierlichen Fahrweise, die 2,6 mg Ozon pro mg CSB erforderte. Aus der Konzentration der Produkte ist zu erkennen, daß im Durchlaufsystem die Weiteroxidation der anfänglichen Produkte geringer ist. Im Durchlaufsystem beträgt der Ozonverbrauch für den Abbau von 1 mMol p-Toluolsulfonsäure je Liter 5 bis 7 mMol Ozon. Bei gleicher Substratkonzentration war der Ozonverbrauch bei höherer Ozonleistung niedriger.

- Ergebnisse der Abbaubarkeitstests mittels des Biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB)

p-Toluolsulfonsäure erscheint im BSB₅-Test in verdünnter Lösung (1×10^{-3} m) gut und in konzentrierteren Lösungen schlecht biologisch abbaubar. Nach der Oxidation mit Ozon von 25 bis 75 % der Säure erweckt das Gemisch den Eindruck, bei allen untersuchten Konzentrationen gut biologisch abbaubar zu sein. Bei Anilin dagegen verschlechtert die Ozonung den Biochemischen Sauerstoffbedarf auf 5 %. Selbst bei

100-%igem oxidativen Abbau der Verbindung beträgt der BSB_5 nur 10 % des Wertes für die nicht ozonte Verbindung.

- Ergebnisse der Rieselfrohrversuche

Sowohl mit ozonter p-Toluolsulfonsäure als auch mit ozontem Anilin bildet sich im Rieselfrohr ein Bio-Aufwuchs mit guter und stationärer Abbauleistung aus. Dieses Ergebnis entspricht nicht dem Befund der BSB_5 -Messung, obwohl diese die Tendenz richtig angibt. Bei p-Toluolsulfonsäure wird nämlich im Rieselfrohr durch die Ozonung die Wirkung wesentlich verbessert und bei Anilin geringfügig verschlechtert.

- Ergebnisse der Versuche mit der Laborbelebtschlammanlage

Sowohl mit ozonter als auch mit nicht ozonter p-Toluolsulfonsäure stellte sich ein aktives biologisches System mit im Mittel mehr als 50-%igem DOC-Wirkungsgrad ein. Es wurde neben den Ozonungsprodukten auch die bei der Oxidation nicht umgesetzte p-Toluolsulfonsäure biologisch verwertet. Chemische Umsetzungen, insbesondere Stoffbilanzen am Ablauf der Bioreaktoren bewiesen, daß die eliminierte p-Toluolsulfonsäure tatsächlich abgebaut und nicht nur an die Belebtschlammflocke adsorbiert wurde. Von den identifizierten Ozonungsprodukten konnte im Ablauf keines mehr sicher nachgewiesen werden.

Die Adaption bei Zulaufänderung erforderte fünf bis 20 Tage. Bei partiell oxidiertem p-Toluolsulfonsäure und hoher DOC-Belastung der Anlage treten Oszillationen des Wirkungsgrades auf; deren Ausmaß ist bei 25 % Oxidation größer als bei 75-%iger Ozonung der p-Toluolsulfonsäure. Man kann den Effekt als eine periodische Umadaption interpretieren.

Bei allen angewandten Konzentrationen der p-Toluolsulfonsäure zeigten beide Stufen der Belebungsanlage die gleiche biologische Eliminationsleistung für die Sulfonsäure von $4,3 \text{ Mol/Tag m}^3$ ($= 0,34 \text{ kg p-TS/Tag m}^3$). Bei hohem Oxidationsgrad allerdings sinkt die Eliminationsleistung für p-Toluolsulfonsäure ab, obwohl die DOC-Gesamtleistung etwa gleich bleibt. Der Wirkungsgrad des Abbaues der Ozonungsprodukte war im Gegensatz dazu bei allen Belastungen konstant 70 % und die

Gesamtleistung etwa 0,55 kg DOC/Tag m³. Eine hohe Belastung mit den biologisch gut verwertbaren Oxidationsprodukten verminderte also die Eliminationsleistung für die schlechter verwertbare p-Toluolsulfonsäure.

Nicht ozonte Benzolsulfonsäure wurde zwar wesentlich schlechter eliminiert als nicht ozonte p-Toluolsulfonsäure, jedoch viel besser als aufgrund der BSB₅-Messung zu erwarten war.

- Kostenbetrachtung

Eine Abschätzung ergab, daß die Kombination Ozonung und Biologie bei einem Ozonpreis von weniger als 3.- DM/kg kostengünstiger erscheint als es die Rechnung für eine vielstufige, rein biologische Behandlung ergibt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Beschreibung der Bestimmungsmethoden

4.1.1. Spektralphotometrische Bestimmungen

- Bestimmung von p-TS, BS und A

Alle drei Modellsubstanzen haben zwei Absorptionsmaxima im UV-Bereich:

p-TS bei 220 nm	(molarer Extinktionsmodul: 10 770)
und bei 260 nm	(" " 342)
BS bei 210 nm	(" " 7 625)
und bei 270 nm	(" " 405)
A bei 230 nm	(" " 10 000)
und bei 280 nm	(" " 15 500)

Die 2×10^{-3} m Lösungen wurden auf das 20-fache verdünnt und in 1 cm Küvetten gegen Wasser als Vergleich gemessen. Die konzentrierteren Ausgangslösungen wurden entsprechend verdünnt.

- Extraktion mit Alamin (57)

Zu den Schlammproben (auf pH 4 gebracht) wurden 10 ml voräquilibriertes TOA gegeben und 20 min gerührt (der Vorgang wurde ein zweites Mal wiederholt). Anschließend wurde durch zweimaliges Ausschütteln mit 0,5 n NaOH extrahiert und die vereinigten Extrakte auf 25 ml aufgefüllt. Davon 5 ml entnommen und im Trockenschrank bei 80°C 5 min lang getrocknet. Diese Proben kamen zur spektralphotometrischen Untersuchung.

- Voräquilibrieren des TOA

50 ml 10-%iges TOA/ CHCl_3 -Gemisch 10 min lang mit 50 ml 0,1 n HCl rühren.

4.1.2. Gaschromatographische Bestimmungen

- Bestimmung von p-TS

50 ml der Probelösung wurden zur Trockene eingeeengt und in 5 ml Äthanol aufgenommen. Nach Zugabe von Diazomethan bis sich die Lösung nicht mehr verfärbte, wurde auf 2 ml eingeeengt und mit Äthanol auf 5 ml aufgefüllt. Diese Methylester-Lösung kam zur gaschromatographischen Bestimmung.

- Bestimmung von Ameisen und Essigsäure (74)

Zu den 20 ml Probelösung wurden 50 μ l Capronsäure (1×10^{-2} m) als interner Standard gegeben, mit 0,03 n Tetrabutylammoniumhydroxid auf pH 8 - 9 gebracht und zur Trockene eingengt. Dem Rückstand (in 2 ml Aceton aufgenommen) wurden 20 μ l Benzylbromid zugegeben. Nach 2 h stehenlassen konnten die Ester gaschromatographisch bestimmt werden.

Für diese Bestimmung konnte die ozonte p-TS-Lösung nur dann eingesetzt werden, wenn die bei der Ozonung nicht umgesetzte Restmengen an p-TS 1 mMol/l nicht überstieg. Ansonsten mußten Ameisen- und Essigsäure erst durch eine Wasserdampfdestillation abgetrennt werden.

- Bestimmung von Oxalsäure (75)

Die zur Trockene eingedampften 50 ml Probelösung wurden in 5 ml Äthanol aufgenommen und mit 5 ml wasserfreiem Äther und 0,1 ml Schwefelsäure (konz.) geschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Ester in 5 ml Wasser aufgenommen und mit 3 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die abgetrennte organische Phase kam zur gaschromatographischen Bestimmung. Als interner Standard diente Malonsäurediäthylester.

4.1.3. Polarographische Bestimmungen

- Bestimmung von Brenztraubensäure

5 ml der Probelösung wurden mit 5 ml Acetat-Puffer versetzt und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Die mit Argon begaste Lösung wurde differential-pulspolarographisch bestimmt.

4.1.4. Fällung der Hydrazone mit 2,4-DNPH

- Herstellung des 2,4-DNPH-Reagenzes

0,1 g 2,4-DNPH wurden in 50 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 4 ml HCl (konz.) mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

- Bestimmung von Methylglyoxal (76)

Zu 1,5 ml Probelösung wurden 1 ml 10-%ige Schwefelsäure und 1 ml 2,4-DNPH-Reagenz gegeben. Nach 30 min Wasserbad (90°C) Zugabe von 3 Tropfen Pentadion und nach Abkühlen wurde mit 40 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Davon wurden 10 ml zur Trockene eingedampft, in 10 ml Diäthanolamin/Pyridin aufgenommen und

die Blaufärbung des Hydrazons ab 750 nm spektralphotometrisch bestimmt.

- Dünnschichtchromatographische Auftrennung der Hydrazone

Zu einem Liter der ozonten p-TS-Lösung bzw. des Bioablaufs der ARA wurden 50 ml 2,4-DNPH-Reagenz gegeben und am Rotationsverdampfer auf 150 ml eingengt. Das beim Stehen über Nacht ausgefallene Hydrazongemisch wurde abfiltriert und ein Teil davon in Dioxan/Pyridin (3:1 V/V) aufgelöst. Auftrennt wurde auf Kieselgel-Platten unter Benutzung folgender Laufmittel:

Benzol (60), Methanol (30), Chloroform (10), Aceton (10)	I
Benzol (80), Essigester (20)	II
Chloroform, 0,2 % Methanol	III

Zur quantitativen Bestimmung der gefällten Menge wurde das Filtrat noch zweimal 24 h stengelassen. Die erneut ausgefallenen Mengen an Hydrazongemisch wurden wieder abfiltriert und zur Hauptmenge addiert.

4.1.5. Titrationsen

- Sulfatbestimmung (77)

10 ml der Probelösung wurden zu 100 ml i-Propanol gegeben und mit Perchlorsäure (1:25 verd.) angesäuert. Als Indikator fanden Verwendung: 5 Tropfen 0,2-%ige Thorinlösung in Wasser (rot) und 5 Tropfen 0,0125-%ige Methylenblaulösung in Wasser (eher etwas mehr, um die Farbmischung deutlicher zu machen); dies ergibt eine grüne Farbe. Titriert wird mit einer 0,01 n $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung nach rosa.

- Herstellung der Bariumperchlorat-Lösung

1,7 g wasserfreies Bariumperchlorat wurden in 200 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 2 ml Perchlorsäure (konz.) mit i-Propanol auf 1 l aufgefüllt.

- CSB-Bestimmung (78)

Die organischen Wasserinhaltsstoffe wurden mit Chromschwefelsäure oxidiert (in stark schwefelsaurer Lösung, in Gegenwart von Ag_2SO_4 als Katalysator und von Hg_2O zur Maskierung eventuell vorhandenen Chlorids). Nach Beendigung der Oxidation wurde der Dichromatüberschuß mit Ammoniumeisen(II)sulfat-

Lösung mit Ferroin als Indikator zurücktitriert.

- Ozon-Bestimmung (78)

Eine gepufferte Kaliumjodid-Lösung wurde mehrer Minuten lang mit dem Sauerstoff/Ozon-Gemisch begast. Das sich bildende Jod wurde mit 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Zur quantitativen Jod-Bestimmung war es erforderlich, die Lösung mit 1 n Schwefelsäure anzusäuern, damit auch eventuell entstehendes Jodat miterfaßt wurde

- Herstellung der Kaliumjodid-Lösung

20 g KJ, 13,6 g KH_2PO_4 und 14,2 g Na_2HPO_4 wurden in 1 l Wasser gelöst.

- BSB₅-Bestimmungen (42)

Nach dem Warburg-Verfahren wird die neutralisierte Probelösung (je nach zu erwartendem BSB₅-Wert bis zu 300 ml) mit verkeimtem Wasser (Ablauf der biologischen Stufe einer Kläranlage) unter Zusatz von Phosphatpuffer und anorganischen Salzen angeimpft und im Kontakt mit einem geschlossenen Luftvolumen zur Zehrung stehengelassen. Das entstehende CO_2 wird in Kaliumhydroxid absorbiert. Aus dem Druckabfall wird der Sauerstoffverbrauch bestimmt.

4.2. Chemikalien

Die verwendeten anorganischen Salze und Harnstoff wurden von der Fa. MERCK geliefert. Die p-TS zum kleineren Teil ebenfalls, den Hauptanteil lieferte die Fa. ROTH. Anilin und Benzolsulfonsäure kamen von der Fa. FLUKA.

4.3. Geräte

4.3.1. Ozon-Erzeugung

Ozon wurde im FISCHER-Generator OZ II durch stille elektrische Entladung aus Sauerstoff erzeugt.

4.3.2. Sauerstoffmessung

Die Konzentration an gelöstem elementarem Sauerstoff in den Belebungsbecken der ARA wurde kontinuierlich membran-polarometrisch mit Elektroden der Fa. WTW gemessen und mit der Sauerstoffmeßgerät OXI 39 registriert.

4.3.3. pH-Messung

Die pH-Werte wurden mit einer Glaselektrode und einem pH-Meter der Fa. KNICK gemessen.

Von der Fa. Cfg HEIDELBERG stammte das pH-Steuerungsgerät zur Neutralisation bei den kontinuierlichen Ozonungsversuchen (Gelelektrode).

4.3.4. UV-Messung

Für die Aufnahme der UV-Spektren wurde ein Spektralphotometer CARY 14 benutzt.

4.3.5. DOC-Messung

Zur Messung wurde ein Gerät der Fa. BECKMANN eingesetzt. Das durch Verbrennen entstehende CO_2 wurde mit einem IR-Detektor registriert. 15 μ l der Probe wurde direkt eingespritzt und bei 900°C im Verbrennungsrohr verbrannt.

4.3.6. Gaschromatographie

Alle veresterten Säuren wurden mit einem VARIAN 1800 mit FID-Detektor nachgewiesen. Als Säule diente eine 10 % Diäthylenglycolsuccinat auf Chromosorb WHP 80/100. Es wurde 10 min lang bei 100°C isotherm gefahren und dann mit einer Programmrate von $6^\circ/\text{min}$ bis auf 180°C erhitzt.

4.3.7. Polarographie

Die Polarogramme wurden mit dem Modell 174 der Fa. PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR) aufgenommen.

5. Literatur

- 1) Ohlmüller
Über die Einwirkung des Ozons auf Bakterien
Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte Bd. 8 229 (1892)
- 2) é
De la sterilisation des eaux par l'ozone
Ann. de l'Inst. Pasteur Tome IIX 673 (1895)
- 3) Schönbein
Pogg. Ann. 50 616-635 (1884)
- 4) Eberle S.H.
Neuere Verfahren zur Physikalisch-chemischen Abwasserreinigung
Vorlesungskriptum WS 76/77
- 5) Kurz R., Maier D.
Untersuchungen zur Optimierung des Ozonverfahrens bei der Trinkwasser-
wasseraufbereitung
Gemeinsamer Forschungsbericht (Vorhaben 02 WA 70) Engler-Bunte-
Insitut/Universität Karlsruhe und Zweckverband Bodenseewasser-
versorgung Überlingen
- 6) Walter R.H., Sherman R.M.
Efficiency of Oxygen Demand Reduction of Sauerkraut Brine by Ozone
Proceedings of the 2nd International Symposium on Ozone Technology
Montreal May 1975
- 7) Furgason R.R.
Ozone treatment of Waste Effluent
Research Technical Completion Report OWRR Project No A-037
IDA April 1973

- 8) Furgason R.R. et al.
Ozone Treatment of Kraft Mill Effluent
AIChE Symposium Series No. 139 Vol. 70 32
- 9) Baumann H.D., Lutz L.R.
Ozonation of a Kraft mill effluent
Tappi 57 116 (1974)
- 10) Thirumurthi D.
Ozone in Water Treatment and Waste Water Renovation
Water a. Sewage Works 115 R-106-114 (1968)
- 11) Davis C.M.
Ozonation of Waste Waters from Organic Chemicals Manufacture
Proceedings of the 2nd Int. Symposium on Ozonetechnology
Montreal, May 1975 421
- 12) Smith M.A., Furgason R.R.
Use of Ozone in the Treatment of Kraft Pulp Mill Liquid Wastes
Proceedings of the 2nd International Symposium on Ozone Technology,
Montreal 1975
- 13) Imhöff K.
Die Geschichte der biologischen Abwasserreinigung
GWf 12 343 (1953)
- 14) Gilbert E., Joy P.
Untersuchungen über die Wirkung des Ozons auf ABS und Waschmittel
in wässriger Lösung
8. Folge Vortragsreihe mit Erfahrungsaustausch "Organische
Verunreinigungen im Wasserkreislauf, Erkennen, Bewerten, Vermindern"
Inst. f. WaBoLu Berlin Oktober 1976
- 15) Gilbert E.
Reaction of Ozone with Substituted Aromatics and with their
Oxidationsproducts
Proceedings of the Workshop: Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation-
products of Organic Materials
International Ozone Institut Cincinnati/Ohio November 1976

- 16) Gilbert E.
Investigations on the Changes of biological Degradability of
Single Substances Induced by Ozonanalysis
Proceedings of the Ozone Technology Symposium
Los Angeles May 1978
- 17) Niegowski S.J.
Destruction of Phenols by Oxidation with Ozone
Industrial and Engineering Chem. 45 3 632-634 (1953)
- 18) Bischoff Ch.
Versuche zur Feinreinigung von schwachbelasteten Abwässern
durch Ozon
Fortschr. der Wasserchem. 9 121-130 (1968)
- 19) Bauch H., Burchard H., Arsovic H.M.
Ozon als oxidatives Abbaumittel für Phenol in wäßrigen Lösungen
Gesundheits-Ingenieur 9 91 258-261 (1970)
- 20) Eisenhauer H.R.
The Ozonation of Phenolic Wastes
J. Wat. Poll. Contr. Federation 40 1887-1899 (1968)
- 21) Gould J.P., Weber W.J.
Oxidation of Phenol by Ozone
J. Wat. Poll. Contr. 49 47 ff (1976)
- 22) Wako H.
Nippon Kagaka Kaishi 1530-1534 (1976)
- 23) Niki E., Yamamoto Y.
Ozonation of Organic Compounds - Ozonation of Phenol in Water
Proceedings of the Ozone Technology Symposium
Los Angeles May 1978
- 24) Walter R.W., Sherman R.M.
Ozonation of Lactic Acid Fermentation Effluent
J. Wat. Poll. Contr. Fed. 46 1800 ff (1974)

- 25) Struif B., Weil L., Quentin K.E.
Verhalten herbizider Phenoxy-alkan-carbonsäuren bei der Wasseraufbereitung mit Ozon
Z.f.Wasser- u. Abwasserforschung 3/4 118 (1978)
- 26) Shapiro R.
Ozonisationsproducts from Coffeine in aqueous Solution
Ozone/Chlorine Dioxide Oxidationsproducts of Organic Materials
Proceedings of a Conference in Cincinnati/Ohio Nov. 1976
- 27) Gilbert E.
Ozonolysis of Chlorophenols and Maleic Acid in Aqueous Solution
2nd International Symposium on Ozone for Water and Waste Water
Treatment Montreal May 1975
- 28) Gilbert E.
Chemische Vorgänge bei der Ozonanwendung
Internationales Symposium Ozon und Wasser
Berlin Mai 1977
- 29) Gilbert E.
Über den Abbau von organischen Schadstoffen im Wasser durch Ozon
Vom Wasser 43 275 (1974)
- 30) Gilbert E.
Über die Wirkung von Ozon auf Maleinsäure, Fumarsäure und deren
Oxidationsprodukte in wässriger Lösung
Z. Naturforsch. 32 1303 (1977)
- 31) Joy P.
Über die Einwirkung von Ozon auf p-TS und NBS in wässriger Lösung
Dissertation Universität (TH) Karlsruhe, Inst. f. Radiochem. (1976)
- 32) Shechter H.
Spectrophotometric Method for the Determination of Ozone in
Aqueous Solution
Wat. Res. J. 7 729 (1973)

- 33) Stumm W.
Der Zerfall von Ozon in wässriger Lösung
Helv. Chim. Acta XXXVIII No. 93/94 773 (1954)
- 34) Gorbenko-Germanow D.S., Kozlowa I.V.
Mechanism of Ozone Decomposition in Alkaline Aqueous Media
Proceedings of Academy of Sciences of the USSR - Chemistry
Section - Doklady Akademij nauk SSSR IChimiija
4 851-854 (1973)
- 35) Czapski G., Yellin R.
The Disappearance of Ozone in Alkaline Solution
Israel J. of. Chem. Vol. 6 969-971 (1968)
- 36) Römpf H.
Chemie Lexikon
Bd. 1 Stuttgart, Franckh
- 37) Schlegel H.G.
Allgemeine Mikrobiologie
Stuttgart (1976), Georg Thieme
- 38) Wuhrmann K.
Biologische und biochemische Grundlagen der biologischen Ab-
wasserreinigung
Vortragsveröffentlichung Haus der Technik/Essen (1964)
- 39) Fischer W.K.
Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von synthetischen Ver-
bindungen z.B. Detergentien
Vom Wasser 40 (1973)
- 40) Wuhrmann K.
Hauptwirkungen und Wechselwirkungen einiger Betriebsparameter
im Belebtschlamm-System (Ergebnisse mehrjähriger Großversuche)
S. Hydrol. XXVI 218 (1964)
- 41) Mangold K.-H., Kaeding J., Lorenz K., Schuster H.
Abwasserreinigung in der chemischen und artverwandten Industrie
VEB, Deutscher Verlag Grundstoffindustrie Leipzig (1973)

- 42) Leithe W.
Die Analyse der organischen Verunreinigungen in Trink-,
Brauch- und Abwässern
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart (1972)
- 43) Hartmann L., Laubenberger G.
Speicherung von Schwermetallsalzen in Flußsedimenten und ihr
Einfluß auf die Biozönose
Wasserwirtschaft 11 372 (1970)
- 44) Hoffmann U.
Beiträge zur Biologie eines von thermophilen Chlamydobakterien
gebildeten Bewuchses
Wiss. Z. Univ. Leipzig Math.-Nat. R. 117 (1958)
- 45) Schmidt K.
Die Abbauleistung der Bakterienflora bei der Langsamfil-
tration und ihre Beeinflussung durch die Rohwasserqualität
und andere Umweltchemikalien
Veröff. Hydrol. Forschungsabt. Dortmunder Stadtwerke
Dissertation (1963)
- 46) Bundesgesetzblatt
Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch-
und Reinigungsmitteln
1962 Teil I
- 47) Fastabend W., Handloser M.
Elektrochemische O_2 -Messung mit membranbedeckter Elektrode in
Gewässern sowie in Kläranlagen und Laborbetrieb
Vom Wasser 33 142 (1966)
- 48) Nösel H.
Kritische Untersuchungen über die Genauigkeit und Zuverlässig-
keit membranpolarometrischer O_2 -Messung in der Abwasserpraxis
Wasserwirtschaft 9 260 (1969)

- 49) Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz - AbwAG -)
Gesetzesbeschluß Deutscher Bundestag (1976)
- 50) Betriebsanleitung der Labor-ARA (nova System Attisholz)
Fa. Cellulose Attisholz AG, CH - Luterbach (1976)
- 51) Mohlmann F.W.
The Sludge Index
Sew. Works J. 6 1, 119 (1974)
- 52) Stobbe G.
Über den Schlammindex
Städtehygiene 9 222 (1969)
- 53) Imhoff K. u. K.R.
Taschenbuch der Stadtentwässerung
23. Aufl. R. Oldenbourg-Verlag München
- 54) Randolf
Kanalisation und Abwasserbehandlung
VEB Verlag f. Bauwesen Berlin (1975)
- 55) Tillinghast J.T.
Blähschlamm bekämpfung und Erhöhung der Nutzleistung von Kläranlagen
Korrespondenz Abwasser 1 20 (1978)
- 56) Dick R.I., Vesiliud P.A.
The Sludge Volume Index - What is it ?
J. Water Poll. Control Federation 1285 (1969)
- 57) Hoyer O.
Extraktion organischer Säuren durch TOA/CHCl₃
(unveröffentlichte Ergebnisse, 1976)

- 58) Fischer W.K.
Praktische Erfahrung und apparative Ausnutzung beim Detergentientest
Vom Wasser 32 1965

- 59) Hartmann L.
Kapitel im Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik Bd. II
Verlag Wilhelm Ernst u. Sohn Berlin-München 1969

- 60) Martini V.
Trattamento delle acque di scarico di una grande industria
produttrice di saponi e detergenti
Inquinamento Sep. 1977

- 61) Frenzel H., Safert F.
Schwankungen der Abläufe zweier Schlammbelebungsanlagen und
ihre Konsequenz für die Einhaltbarkeit von Grenzwerten
gwf/abwasser 3 123 (1976)

- 62) Linder W.
Das zweistufige Belebungsverfahren in der Abwasserreinigung
TH Hannover Dissertation (1957)

- 63) Arbeitsausschuß Technische Biochemie der DECHEMA
Biotechnologie - eine Studie über Forschung und Entwicklung
Möglichkeiten, Aufgaben und Schwerpunkte der Förderung
März 1976

- 64) Busch A.W.
An Improved Short-Term, BOD-Test
Res. Progress Report Water a. Sewage Works 256 (1961)

- 65) Busch A.W., Hiser L.L.
An 8-Hour Biological Oxygen Demand Test using mass Culture
Aeration and COD
J. of Water Pollution Control Federation 36 505 (1964)

- 66) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung
Verlag Chemie
- 67) Doedens H.
Die optimale Schlammrockensubstanz in Belebungsanlagen
Wasserwirtschaft 59 S. 1 (1969)
- 68) Illic P., Wolters N.
Die Beseitigung schwer abbaubarer Verbindungen in biologischen
Anlagen
Vortrag auf der Mannoverschen Industrie-Abwasser-Tagung (1977)
- 69) Illic P.
Untersuchungen zum Verhalten schwer abbaubarer Modellsub-
stanzen bei der biologischen Reinigung
Dissertation TH Darmstadt, Fachbereich Wasser u. Verkehr (1977)
- 70) Janicke W.
Über die Adaptionszeit beim amtlichen deutschen Meßverfahren
zur Ermittlung des biologischen Abbaugrades von Tensiden
Fette, Seifen, Anstreichmittel 10 843 (1969)
- 71) Liebmann H.
Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie Bd. I
R. Oldenbourg Verlag München (1962)
- 72) Lindner W.
Schlammproduktion und Schlammalter beim Belebungsverfahren
in ein- und zweistufiger Betriebsweise
Gesundheits-Ing. 9 271 (1958)
- 73) Wilderer P., Dietzel F., Hartmann L.
Zur Biotechnologie des Belebtschlammverfahrens
gwf/abwasser 7 315 (1975)
- 74) Bethge P.O., Lindström K.
Determination of Organic Acids of Low Relative Molecular Mass
(C₁-C₄) in Dilute Aqueous Solution
Analyst. 99, 137-142 (1974)

- 75) Duburque M.Th., Melon J.M., Thomas J.
Carbonsäurebestimmung als Äthylester
Ann. Biol. Clin. 28 95-100 (1970)
- 76) Johnson D.P., Critchfield F.E., Ruch J.E.
Spectralphotometric Determination of Trace Quantities of
Alpha-dicarbonyl- and Quinone-type conjugated Dicarbonyl
Compounds
Anal. Chem. 34, 11 1389-1391 (1962)
- 77) Wagner H.
Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen
Substanzen
Mikrochim. Acta 1 19-23 (1957)
- 78) Wagner R.
Eine Modifikation der Kaliumdichromatmethode zur Bestimmung
des totalen Sauerstoffbedarfs organischer Stoffe
Vom Wasser 41 26 (1973)