
Stickstoffeliminierung aus Betriebsabwässern der Metallverarbeitung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Biol. Ralf Schuch

aus Witten/Ruhr

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.00

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. J. Winter

Korreferent: Prof. H. H. Hahn, Ph.D.

**Angefertigt am Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie
des Abwassers**

Karlsruhe 2000

Die Arbeit wurde im Rahmen eines BMBF-Projektes vom BMBF und der DaimlerChrysler AG finanziert. Hierfür vielen Dank.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Lebensgefährtin Barbara, meinen Freunden und Förderern für die Unterstützung und Anregungen während der Arbeit sowie den Referenten für Durchsicht des Manuskriptes bedanken.

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	EINLEITUNG	4
3	GRUNDLAGEN	6
3.1	ABWASSERANFALLSTELLEN UND BEHANDLUNG.....	6
3.1.1	<i>Sammelkläranlage bei DaimlerChrysler</i>	6
3.1.2	<i>Elektrochemische Entgratung bei DaimlerChrysler</i>	6
3.1.3	<i>Kühlschmierstoffentsorgung bei DaimlerChrysler</i>	7
3.2	ZIELSETZUNG.....	8
3.3	KÜHLSCHMIERSTOFFE (KSS).....	9
3.4	BIOLOGISCHE STICKSTOFFUMSETZUNGEN.....	11
3.4.1	<i>Ammonifikation</i>	11
3.4.2	<i>Nitrifikation</i>	11
3.4.3	<i>Denitrifikation</i>	12
3.4.4	<i>Lachgasbildung</i>	13
3.5	VORGESCHALTETE DENITRIFIKATION.....	14
3.6	BIOFILM- UND SUSPENSIONSVERFAHREN	15
3.7	CHEMISCHE NASSOXIDATION MIT UV/H ₂ O ₂	17
3.8	AUSWAHL EINES ONLINE-MESSYSTEMS ZUR STICKSTOFFBESTIMMUNG	18
4	MATERIAL UND METHODEN	19
4.1	ANALYTIK	19
4.1.1	<i>Chemischer Sauerstoffbedarf (DEV H 41) - CSB</i>	19
4.1.2	<i>Biochemischer Sauerstoffbedarf - BSB_n</i>	20
4.1.3	<i>Organischer Kohlenstoff (DEV H 3)</i>	20
4.1.4	<i>Gebundener Stickstoff (DEV H 27) - TN_b</i>	20
4.1.5	<i>Gebundener Stickstoff (DEV H 28)</i>	20
4.1.6	<i>Kjeldahl-Stickstoff (DEV H 11)</i>	21
4.1.7	<i>Ammonium-Stickstoff (DEV D 5)</i>	21
4.1.8	<i>Nitrat-Stickstoff (DEV D 9)</i>	21
4.1.9	<i>Nitrit-Stickstoff (DEV D 10)</i>	22
4.1.10	<i>Lachgas</i>	22
4.1.11	<i>Bor, Metalle (DEV E 22)</i>	22
4.1.12	<i>Nitrat, Nitrit, Sulfat, ortho-Phosphat mit Ionenchromatograph (DEV D 20)</i>	22
4.1.13	<i>Trockensubstanz, organische Trockensubstanz (DEV H 1)</i>	22
4.1.14	<i>Schlammvolumenindex (DEV S 10)</i>	22
4.1.15	<i>Säure-/Basenkapazität (DEV H 7/8)</i>	23
4.1.16	<i>Sauerstoff (DEV G 22)</i>	23
4.1.17	<i>pH-Wert (DEV C 5)</i>	23
4.1.18	<i>Leitfähigkeit (DEV C 8)</i>	23

4.2	BERECHNUNGSGRUNDLAGEN UND DEFINITIONEN.....	23
4.2.1	DOC-Umsatz.....	23
4.2.2	NO_x -N – zu denitrifizierender Stickstoff.....	23
4.2.3	NO_x -N-Fracht im Zulauf der Denitrifikationsstufe.....	23
4.2.4	NO_x -N Umsatz in der Denitrifikationsstufe.....	24
4.2.5	N_{red} – zu nitrifizierender Stickstoff.....	24
4.2.6	Umgesetzter reduzierter Stickstoff.....	24
4.3	VERSUCHSANLAGEN.....	24
4.3.1	Laboranlage mit zwei submersen Festbettreaktoren.....	24
4.3.2	Technische Versuchsanlage.....	25
4.3.3	Reaktor zur chemischen Nassoxydation.....	27
4.4	VERSUCHSREIHEN	27
5	ERGEBNISSE.....	29
5.1	ABWASSERZUSAMMENSETZUNG.....	29
5.1.1	EC-Abwasser	29
5.1.2	Permeat.....	30
5.1.3	Industrielles Mischabwasser	34
5.2	UNTERSUCHUNGEN ZUR ABWASSERBEHANDLUNG	34
5.2.1	Biologische Denitrifikation von EC-Abwasser mit Essigsäure als Kohlenstoffquelle in der technischen Versuchsanlage	34
5.2.2	Gemeinsame Behandlung von Permeat und EC-Abwasser.....	35
5.2.2.1	Voruntersuchung zum BSB und DOC-Umsatz in den Permeaten (Sapromat)	35
5.2.2.2	Voruntersuchung zur Eignung der Permeate als Kohlenstoffquelle zur Denitrifikation in der technischen Versuchsanlage	37
5.2.2.3	Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als Kohlenstoffquelle und aerobe Nachreinigung in der Technikumsanlage.....	39
5.2.2.4	Oxidation von persistentem DOC mit UV/H ₂ O ₂	44
5.2.3	Nitrifikation und Denitrifikation mit drei Industrieabwasserströmen	45
5.2.3.1	Voruntersuchungen in einer zweistufigen Laboranlage	45
5.2.3.2	Abwasserbehandlung in der technischen Versuchsanlage.....	50
5.3	ERPROBUNG EINES MEßSYSTEMS ZUR BESTIMMUNG DES TN _B	58
6	DISKUSSION.....	65
6.1	ABWASSERBEHANDLUNG	65
6.2	ONLINE-BESTIMMUNG DES TN _B	70
	LITERATUR.....	73
	ANHANG	77

Abkürzungen

A	Fläche des Festbetts
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AOX	Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen
B	Bor
Ba	Barium
B _A	Flächenbelastung
BSB _n	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
C	Kohlenstoff
c	Konzentration
Cd	Cadmium
Cr	Chrom
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cu	Kupfer
D _{NO₃⁻}	Stickstoff, der vorgeschaltet denitrifiziert wird
DN _{red}	Gelöster reduzierter zu nitrifizierender Stickstoff
DOC	Dissolved Organic Carbon
e ⁻	Elektron
EC-Abwasser	Abwasser aus der elektrochemischen Entgratung
EtOH	Ethanol
FB	Festbett
FBR	Festbettreaktor
Fe	Eisen
H ⁺	Proton
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
Hac	Essigsäure
HCl	Salzsäure

hv	Strahlung
H ₂ NSO ₃ H	Amidosulfonsäure
HRT	Hydraulic Retention Time
Hydr.-Ph.	Hydrogenphthalat
K _{B, 8,2}	Basenkapazität bei Titration auf pH 8,2
K _{S, 4,3}	Säurekapazität bei Titration auf pH 4,3
KSS	Kühlschmierstoff
LF	Leitfähigkeit
LHKW	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
Mn	Mangan
n	Anzahl der Proben
N	Stickstoff
N ₂	molekularer Stickstoff
NaH ₂ PO ₄	Natrium-Dihydrogenphosphat
NaOH	Natronlauge
NaR	Nitratreduktase
N _{ges}	Gesamter Stickstoff
NH ₄ ⁺	Ammonium-Ion
NH ₄ -N	Stickstoff aus Ammonium
Ni	Nickel
NiR	Nitritreduktase
NO	Stickstoffmonoxid
N ₂ O	Di-Stickstoffoxid (Lachgas)
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO ₂ [*]	angeregtes Stickstoffdioxid
NO ₂ ⁻	Nitrit-Ion
NO ₂ -N	Stickstoff aus Nitrit
NO ₃ ⁻	Nitrat-Ion
NO ₃ -N	Stickstoff aus Nitrat
N ₂ OR	Di-Stickstoffoxid-Reduktase
N _{org}	organisch gebundener Stickstoff
NOR	Stickstoffmonoxidreduktase
NO _x	Stickoxid (NO, NO ₂)

NO _x -N	Summe aus (NO ₃ -N + 0,6 NO ₂ -N) einer Probe
N _{red}	Reduzierter, zu nitrifizierender Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
OH [*]	Hydroxyl-Radikal
oTS	Organische Trockensubstanz
P	Phosphor
Pb	Blei
PE	Polyethylen
P _{ges}	Gesamter Phosphor
PO ₄ ³⁻	Phosphat
PVC	Polyvinylchlorid
Q	Volumenstrom
RSD	Relative Standardabweichung
RZ	Rezirkulationsrate
SD	Standardabweichung
SVI	Schlammvolumenindex
SO ₄ ²⁻	Sulfat
T	Temperatur
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen
TN _b	Gesamter gebundener Stickstoff
TOC	Total Organic Carbon
TS	Trockensubstanz
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UV	Ultraviolette Strahlung
V _{flüssig}	Flüssigkeitsvolumen
V _{gesamt}	Gesamtvolumen
ZLB	Zulaufbecken
Zn	Zink

Abbildung 1.1: Vorgesehene Verfahrensweise für die gemeinsame Behandlung von Permeaten und EC-Abwasser	9
Abbildung 2.1: Rezirkulationsrate und prozentuale Nitratelimination bei der vorgeschalteten Denitrifikation	15
Abbildung 3.1: Laboranlage zur vorgeschalteten Denitrifikation. Das Volumen des Nitrifikationsreaktors konnte variabel gestaltet werden.	25
Abbildung 3.2: Technische Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau. Die Festbettreaktoren (FBR) waren mit einer optionalen Belüftung ausgestattet. Ebenso konnte die Anlage mit oder ohne Schlammrückführung gefahren werden. Zur Kontrolle des Verfahrensablaufs waren die Festbettreaktoren mit pH- und Sauerstoffmesseinheiten ausgestattet.	26
Abbildung 4.1: Häufigkeitsverteilung von NO _x -N im EC-Abwasser	29
Abbildung 4.2: Häufigkeitsverteilung von DOC im EC-Abwasser	30
Abbildung 4.3: Häufigkeitsverteilung von Bor im Permeat	31
Abbildung 4.4: Häufigkeitsverteilung von DOC im Permeat	32
Abbildung 4.5: Häufigkeitsverteilung von C/N im Permeat	32
Abbildung 4.6: Häufigkeitsverteilung von CSB/DOC im Permeat	33
Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen den Verhältnissen DOC/TKN und CSB/DOC	33
Abbildung 4.8a: Langzeit-BSB in 30fach verdünnten Permeaten.	36
Abbildung 4.8b: Langzeit-BSB in 30fach verdünnten Permeaten.	36
Abb. 4.9: Batch-Versuch zur Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle. Nach einer Adaptationszeit von 10 Tagen wurden 2/3 des DOC zur Denitrifikation genutzt.	38
Abbildung 4.10: Denitrifikation bei pH 8 im PVC-Festbettreaktor. Die unterschiedlichen Flächenbelastungen resultieren aus unterschiedlichen Konzentrationen.	39
Abbildung 4.11: Flächenbelastungen und flächenbezogene Umsätze bei der Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle bei pH 7,8.	42
Abbildung 4.12: Flächenbelastungen und flächenbezogene Umsätze bei der Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle bei pH 8,3.	42
Abbildung 4.13: Flächenbelastungen und flächenbezogene Umsätze bei der Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle bei pH 9,0.	43
Abbildung 4.14: Berechnung des DOC-Umsatzes aus den DOC-Flächenbelastungen und den flächenspezifische Umsatzraten. Es wurden 70 - 75 % umgesetzt. Der Grund für die geringen Unterschiede ist die Behandlung unterschiedlicher Chargen.	43
Abbildung 4.15: Phosphateintrag durch pH-Korrektur im Zulaufbecken der technischen Versuchsanlage.	44
Abbildung 4.16: DOC-Flächenbelastungen und flächenspezifischer Schlammaustrag bei der Reinigung von Permeaten und EC-Abwasser bei pH 9.	44
Abbildung 4.17: Chemische Oxidation von Abläufen aus der Biologie mit UV-aktiviertem H ₂ O ₂ .	45
Abbildung 4.18: Beispiel für DOC-Flächenbelastung und Konzentrationen in Zulauf, Denitrifikation und Ablauf der Anlage über die Zeit.	46
Abbildung 4.19: Beispiel für Gesamtstickstoffflächenbelastung und Stickstoffkonzentrationen im Zu-	

und Ablauf der Anlage über die Zeit. DN_{ges} bedeutet gelöster Gesamtstickstoff. Die Differenz zwischen Gesamtstickstoff und reduziertem Stickstoff der Anlage ergibt NO_x -N. NO_2 -N betrug im Zulauf nicht mehr als 10 mg/l.	47
Abbildung 4.20: DOC-Flächenbelastung der Gesamtanlage und flächenspezifischer Umsatz. Aus der Regression geht ein durchschnittlicher Umsatz von 88 % hervor.	48
Abbildung 4.21: Flächenbelastungen für den reduzierten Stickstoff und flächenspezifische Umsatzraten für die Gesamtanlage. Aus der Regression geht ein durchschnittlicher Umsatz von 92 % hervor.	48
Abbildung 4.22: Flächenbelastung der Nitrifikation mit reduziertem Stickstoff und der prozentuale Nitrat-N-Anteil an dem gesamten Stickstoff aus Nitrat und Nitrit im Ablauf der Anlage.	49
Abbildung 4.23: NO_x -N Flächenbelastung der Denitrifikationsstufe und flächenspezifische Umsatzraten.	49
Abbildung 4.24: DOC-Raumbelastungen und raumspezifische Umsatzraten für die gesamte technische Versuchsanlage bei Festbettbetrieb (FB) und Betrieb mit Schlammrückführung (FBB).	51
Abbildung 4.25: Raumbelastung mit reduziertem Stickstoff und raumspezifische Umsatzrate bei Festbettbetrieb (FB) und kombiniertem Betrieb aus Festbett und Belebung (FBB) in der technischen Versuchsanlage.	52
Abbildung 4.26: Nitrifikation im Festbettbetrieb. Die maximal erreichte Nitrifikationsrate, bei der NH_4 -N < 10 mg/l war, betrug rund 1 g/m ² /d N_{red} bei einer DOC-Flächenbelastung von 1,7 g/m ² /d.	53
Abbildung 4.27: Nitrifikation im Festbettbetrieb mit Schlammrückführung. Die maximal erreichte Nitrifikationsrate, bei der NH_4 -N < 10 mg/l war, betrug rund 80 g/kg TS/d N_{red} bei einer DOC-Schlammbelastung von 160 g/kg TS/d.	53
Abbildung 4.28: Denitrifikation im Festbettbetrieb. Eine sichere Denitrifikation lässt sich allenfalls bis zu Flächenbelastungen von 4 g/m ² /d NO_x -N garantieren.	55
Abbildung 4.29: Denitrifikation im Festbettbetrieb mit Schlammrückführung. Eine sichere Denitrifikation ließ sich bis zu Schlammbelastungen von 250 g/kg TS/d NO_x -N garantieren.	56
Abbildung 4.30: Lachgasemission an 13 Versuchstagen bei Betrieb mit Schlammrückführung. Auch in der aeroben Stufe wurde N_2O gebildet.	57
Abbildung 4.31: Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen an Kaliumhydrogenphthalat, gemessen als TOC auf die Wiederfindungsrate im Standard nach DEV H 27 mit 80 mg/l N. Daneben ist der Einfluss unterschiedlicher Katalysatorchargen (Zahl in Klammern) auf das Ergebnis gezeigt.	61
Abbildung 4.32: Einfluss von 200 mg/l TOC aus Kaliumhydrogenphthalat auf die Wiederfindungsrate (H 27) unterschiedlicher N-Verbindungen. Die Zahlen in Klammern stehen für die eingesetzte Katalysatorcharge.	61
Abbildung 4.33: Einfluss des TOC aus Essigsäure (HAc), Ethanol (EtOH) und Phenol auf Wiederfindungsrate im Mischstandard nach DEV H 27 (80 mg/l N). Die Zahlen in Klammern stehen für die eingesetzte Katalysatorcharge.	62
Abbildung 4.34: Einfluss von 200 mg/l TOC aus Essigsäure auf die Wiederfindung von NH_4 -N und NO_3 -N bei der Bestimmung nach H 27. Die Zahlen in Klammern stehen für die eingesetzte	

Katalysatorcharge.	62
Abbildung 4.35: Wiederfindungsraten bei der Bestimmung von Glycin und 50 mg/l Glycin-N addiert mit definierten Mengen NO ₃ -N nach H 27.	63
Abbildung 4.36: Wiederfindung von Stickstoff aus Amidosulfonsäure als Einzelsubstanz und im Gemisch mit unterschiedlichen Konzentrationen an Nitrat (H 27). Die Zahlen in Klammern stehen für die eingesetzte Katalysatorcharge.	64
Abbildung A1: Entwicklung des DOC in Permeaten während der Ultrafiltration. Der CSB lief parallel hierzu. Die Abnahme der Konzentration ist auf einen Wechsel der Entnahmestelle zurückzuführen.	77
Abbildung A2: Technische Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau (im Bild ZLB und FBR 1 bis 7).	77
Abbildung A3: Technische Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau (im Bild Speichertanks für Permeat und EC-Abwasser, ZLB und FBR 1 bis 3).	78
Abbildung A4: Trägermaterial aus PE/Blähton-Sintermatten (PELIA®) der Firma Herding Abwassertechnik in Amberg.	78
Abbildung A5: Bewachsener Trägermaterial-Block in einem FBR der Technischen Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau.	79
Abbildung A6: Belüfteter FBR in der Technischen Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau.	79

Tabelle 4.1: Fremdeinträge in die Emulsionsspaltanlage (interne Studie der DaimlerChrysler AG).	31
Tabelle 4.2: DOC-Abbau in 1/30 verdünnten Permeaten im aeroben Batch-Versuch. Die Nummern entsprechen den Chargen 1 – 8 in Abbildung 4.8a und b.	37
Tabelle 4.3 Anlagenkonstellation der Denitrifikationsstufe und der nachgeschalteten aeroben Stufe während der unterschiedlichen Versuchsphasen.	40
Tabelle 4.4 Prozessparameter während der Versuche bei unterschiedlichen pH-Werten im ZLB (*N _{ges} wurde nicht täglich gemessen).	41
Tabelle 4.5: Anlagenkonstellation während der unterschiedlichen Versuchsphasen (FB = Festbettbetrieb, FBB = kombinierter Festbett-/Belebtschlammbetrieb).	50
Tabelle 4.6: Prozessparameter während der Versuche ohne Biomasserückführung (FB) und mit Biomasserückführung (FBB); auch Störfälle sind berücksichtigt. (* Stichproben, ¹ filtrierte Probe).	54
Tabelle 4.7 Bestimmung von Einzelsubstanzen nach DEV H 11/28	58
Tabelle 4.8: Stickstoffbestimmung nach DEV H 28 in einigen Stoffgemischen	59
Tabelle 4.9: Wiederfindungsrate für die Kalibrationsstandards bei der Bestimmung nach DEV H 27	59
Tabelle 4.10 Wiederfindungsraten für anorganische N-Verbindungen bei der Bestimmung nach DEV H 27	60
Tabelle 4.11 DOC/N _{ges} -Verhältnisse und prozentuale Wiederfindung bei Messung nach DEV H 27 verglichen mit der Messung nach DEV H 11/28.	64
Tabelle A1	80
Zusammensetzung der Permeatchargen von August 1996 bis Juni 1997, täglich gemessene Parameter.	80
Tabelle A2 Zusammensetzung einzelner Permeatchargen	81
Tabelle A3	
Zusammensetzung des industriellen Mischabwassers. Nitrat und Nitrit stammen aus dem EC-Abwasser.	81

1 Zusammenfassung

Im Werk Gaggenau der DaimlerChrysler AG sollten zwei Abwasserteilströme aus der Produktion in Festbettreaktoren gemeinsam in einem zweistufigen Verfahren mit Nitrifikation und vorgeschalteter Denitrifikation behandelt werden. Hierbei handelte es sich um:

- Vorbehandelte Abwässer aus der elektrochemischen Entgratung mit einer mittleren $\text{NO}_x\text{-N}$ -Konzentrationen von 13,9 g/l und vergleichsweise geringen DOC-Konzentrationen von durchschnittlich 1 g/l. Hiervon fallen durchschnittlich 70 l/d an.
- Alkalische Permeate aus der Ultrafiltration von Kühlschmierstoffen mit einem mittleren DOC von 4,2 g/l und einem C/N-Verhältnis von durchschnittlich 4,1. Der Stickstoff dieser Abwässer stammt vor allem aus Alkanolaminen. Zusätzlich enthielten diese Abwässer durchschnittlich 810 mg/l Bor. Hiervon fielen durchschnittlich 17,3 m³/d an.

Bei pH 9 ließ sich eine Denitrifikation der EC-Abwässer im Festbettreaktor, bei der die organischen Inhaltsstoffe der Permeate als C-Quelle genutzt wurden, im Festbett mit einem maximalen Umsatz von 1,6 g/m²/d $\text{NO}_x\text{-N}$ durchführen. Für die aerobe Nachbehandlung wäre eine maximale Flächenbelastung von 5 g/m²/d vorzusehen. Pro Gramm DOC im Zulauf muss mit einem oTS-Anfall von 0,14 g gerechnet werden. Eine Nitrifikation ließ sich nicht etablieren, weil nach Abbau des metabolisierbaren DOC der Permeate offensichtlich noch zu hohe Konzentrationen an hemmenden Substanzen (z.B. Bor, persistente organische Verbindungen) vorhanden waren. Auch der Versuch, durch eine Absenkung des pH-Wertes und der damit verbundenen Verringerung des Gehalts an freiem Ammoniak ließ keine Nitrifikation im Abwasser zu. Durch Absenkung des pH-Wertes bis 7,8 wurden höhere flächenspezifische Umsatzraten erhalten. Die vergleichsweise geringen Umsätze bei höheren pH-Werten könnten eine Folge der höheren Konzentrationen freien Ammoniaks oder einer Fällung von Spurenelementen bei pH-Werten > 8 sein, aber auch nicht umgesetzte organische Abwasserinhaltsstoffe wurden als Hemmfaktor in Betracht gezogen. Der Überschussschlamm war praktisch nicht absetzbar. Als mögliche Lösung zur Schlammabtrennung käme eine Membranfiltration in Betracht. Eine chemisch-physikalische Nachbehandlung mit UV-aktiviertem H₂O₂ zur Verringerung des per-

sistenten DOC wäre nur mit einem relativ großem Einsatz an Chemikalien und Energie erforderlich. Die gemeinsame biologische Behandlung dieser beiden Abwasserströme ist deshalb nur zur Vermeidung von Starkverschmutzerzuschlägen ohne chemisch-physikalische Nachbehandlung zur DOC-Reduktion vorzusehen.

Durch die Verdünnung der Mischung aus Permeat und EC-Abwasser mit einem weiteren – chemisch-physikalisch vorbehandelten – Abwasser aus der Produktion auf 20 % konnte eine stabile Nitrifikation bei Borkonzentrationen von bis zu 300 mg/l etabliert werden. Der Schlammanfall betrug im Durchschnitt 0,39 g oTS pro Gramm DOC im Zulauf bei SVI-Werten zwischen 70 – 130 ml/g. In der Abwassermischung mit dem auf 20 % verdünnten Permeat konnten 88 % des DOC umgesetzt werden. Eine 90 %ige Abbaubarkeit des DOC des industriellen Mischabwassers vorausgesetzt, bedeutete dies eine Steigerung des Abbaugrades um 12 % im Vergleich zum unverdünnt behandelten Permeat. Die besten Umsatzraten wurden in der Kombination aus Belebungs- und Festbettverfahren erhalten:

- Bei 8 kg TS/m³ in der Reaktorflüssigkeit konnten 1670 g NO_x-N/m³/d denitrifiziert werden. Pro Gramm NO_x-N wurden 1,5 g DOC benötigt und im Mittel wurden 60 % des DOC des Abwassers bereits in der Denitrifikation umgesetzt.
- Ebenfalls bei 8 kg TS/m³ Reaktorflüssigkeit konnten bei einer DOC-Belastung von 900 g/m³/d der aeroben Stufe 450 g N_{red}/m³/d nitrifiziert werden, wobei von den reduzierten Stickstoffverbindungen des Abwassers 93 % umgesetzt werden konnten.

Mit zunehmenden Schlammalter bzw. abnehmender Belastung nahm die Menge des zur Nitrat- bzw. Nitritreduktion benötigten organischen Kohlenstoffs ab. Außerdem konnte ein höherer Prozentsatz des organischen Kohlenstoffs in der Denitrifikation umgesetzt werden. Aus diesen Gründen wurde vor allem das Schlammalter als mögliche Steuerungsgröße zur Effektivierung von Denitrifikationsstufen ausgemacht.

Wegen gelegentlich zu erwartender Überschreitungen des Stickstoffs und CSB im Ablauf ist für eine technische Anlage eine Nachbehandlung vorzusehen. Ebenso müsste die Abluft wegen der zu erwartenden Ammoniak- und Lachgas-Emissionen gereinigt werden.

Aufgrund der zu erwartenden Überschreitungen wurde die Messung des TN_b nach DEV H 27 (oxidativ mit Chemolumineszenzdetektion) in synthetischen Lösungen und

an der technischen Versuchsanlage getestet. Die Methode erwies sich als kritisch zur Überwachung der Ablaufwerte, da im Vergleich zur DEV H11/28 Minderbefunde mit erheblicher Streuung auftraten. Die Gründe für die Minderbefunde bei dieser Methode sind nicht eindeutig geklärt. In synthetischen Lösungen konnte gezeigt werden, dass der TOC einen Einfluss auf das Messergebnis hat, wobei dieser von der Art der Verbindung abhängt. Vor allem organische Säuregruppen wie in Glycin und Hydrogenphthalat führten zu Minderbefunden, während der Einfluss von Phenol und Ethanol eher gering war. Vom Minderbefund war v.a. das Nitrat betroffen, wobei in Mischungen mit Essigsäure folgendes Phänomen beobachtet wurde: im Mischstandard mit Ammonium und Nitrat war der Einfluss gering, während es bei Nitrat als einziger N-Verbindung zu einem erheblichen Minderbefund kam. Die Methode sollte in komplexen Abwassermatrizen also nur dann eingesetzt werden, wenn eine matrixspezifische Kalibration durchgeführt werden kann. Dies lässt sich in einem Großbetrieb mit Abwässern unterschiedlicher Zusammensetzung nur mit vermehrtem personellen Aufwand durchführen.

2 Einleitung

Das Stammwerk Gaggenau der DaimlerChrysler AG betreibt am Ende seines industriellen Kanalnetzes eine chemisch-physikalische Abwasservorbehandlungsanlage mit Fällung und anschließender Flotation und führt das vorgereinigte Abwasser direkt dem Vorfluter Murg zu. Das Abwasser im Werk ist typisch für den Bereich zerspannende Metallverarbeitung und Oberflächentechnik, und stammt z.B. aus Industriewaschmaschinen, Nassabscheidern, Phosphatier- und Lackieranlagen.

Bei der Herstellung von Nutzfahrzeugachsen und Getrieben im Stammwerk Gaggenau und in seinem Werkteil Rastatt werden bestimmte Metallteile vor der Endfertigung elektrochemisch entgratet. Dazu wird in der metallverarbeitenden Industrie eine hochkonzentrierte Lösung von Natriumnitrat verwendet. Die dabei entstehenden sogenannten EC-Abwässer enthalten hohe Konzentrationen an Nitrat-N und Nitrit-N. Nitrit-N wird bisher vor der Einleitung chemisch aus dem Abwasser entfernt. Der Parameter Nitrat-N geht bei der Berechnung der Abwasserabgabe über den Parameter N_{ges} ein und verursacht erhöhte Abgaben. Um diese Kosten zu senken und einer Einführung eines Nitrat-N-Grenzwertes aus wasserrechtlicher Sicht mit den damit verbundenen Konsequenzen für das Werk vorzugreifen, soll der Stickstoff aus dem Abwasserstrom vor Einleitung in den Vorfluter durch Denitrifikation eliminiert werden. Hierfür ist die Zudosierung einer Kohlenstoffquelle erforderlich. Dies kann neben Produkten wie Essigsäure, Methanol, Acetol etc. auch ein Abfallstoff oder ein Abwasser mit hohem C-Gehalt sein.

Ein Großteil der Produktionsmaschinen wird mit wassermischbaren Kühl-schmierstoffen, KSS-Emulsionen genannt, versorgt, die bei der spanenden Metallbearbeitung der Kühlung und Schmierung sowie dem Abtransport der Späne dienen. Im Rahmen der Entsorgung der Altemulsionen nach 4 Wochen bis 12 Monaten Einsatz durch Ultrafiltration entstehen Abwässer, die der kommunalen Abwasseranlage zur Nachreinigung überlassen werden. Für die Weiterbehandlung dieses Abwasserstroms im Werk besteht aus wasserrechtlicher Sicht bisher keine Notwendigkeit. Aufgrund ihrer hohen Belastung könnten die Permeate aber ausreichend organischen Kohlenstoff zur biologischen Denitrifikation des Abwassers aus der Entgratung. Eine wichtige Komponente der Permeate sind allerdings Alkanolamine, bei deren biologischen Umsatz Ammonium freigesetzt wird.

Im Mittelpunkt der hier vorgestellten Untersuchungen stehen die Stickstoffelimination

aus EC-Abwässern und Permeaten der Kühlschmierstoffspaltung und als weiterer Gesichtspunkt spielt die TOC-Reduktion in den Permeaten eine wichtige Rolle. Aufgrund von Ergebnissen, die im Verlauf des Projektes erhalten wurden, wurde in der 2. Phase das Industrieabwasser aus der chemisch-physikalischen Abwasserbehandlung mit in die Untersuchungen einbezogen.

Die hier untersuchten Abwässer können als repräsentativ für die metallverarbeitende Industrie angesehen werden. Folglich kann die vorgestellte Verfahrenskombination im Prinzip auch in anderen Betrieben der Metallver- und bearbeitung eingesetzt werden, in denen Abwässer aus der Kühlschmierstoffspaltung, der elektrochemischen Entgratung und relativ schwach belastete Industrieabwässer unterschiedlicher Herkunft anfallen.

3 Grundlagen

3.1 Abwasseranfallstellen und Behandlung

3.1.1 Sammelkläranlage bei DaimlerChrysler

Die chemisch-physikalische Kläranlage im Stammwerk Gaggenau besitzt als Verfahrensschritte einen Sandfang, eine Fällungs- und Sedimentationstufe sowie eine Elektroflotationsstufe. In dieser Kläranlage werden Abwässer aus Phosphatieranlagen, Lackieranlagen, Industriewaschmaschinen, Abluftwäschern und diversen anderen Anfallorten zusammen gereinigt. Auch die Abwässer aus der elektrochemischen Entgratung werden nach einer spezifischen Vorbehandlung (Nitritentgiftung und Schwermetallabtrennung) über diese Anlage geleitet. Zur Fällung und Flockung werden Kalkmilch, Aluminiumsulfat und organische Flockungshilfsmittel eingesetzt. Das behandelte Abwasser gelangt direkt in den Vorfluter.

3.1.2 Elektrochemische Entgratung bei DaimlerChrysler

Das Verfahren der elektrochemischen Entgratung (EC-Entgratung) beruht darauf, dass die zu bearbeitenden Werkstücke an einen Gleichstromgenerator angeschlossen und als Anode gepolt werden. Das Werkzeug stellt die Kathode dar. Zwischen Anode und Kathode befindet sich der Arbeitsspalt. Dieser wird von einer Natriumnitratlösung als Elektrolyt durchflossen. Durch die elektrische Spannung werden dem Werkstück Elektronen entzogen. Als Folge hiervon gehen insbesondere an den Graten Metallionen in Lösung und Nitrat wird zu Nitrit und Ammonium reduziert. Die Metallionen werden mit den an der Kathode freigesetzten Hydroxyl-Ionen zu Metallhydroxid-Schlamm gefällt, der von der Elektrolytlösung abtransportiert wird. Die Entfernung des Schlammes aus der Lösung erfolgt durch Zentrifugation [22]. Innerhalb der Standzeit von bis zu 2 Monaten werden die Nitratverluste der Lösung durch Zugabe von Salpetersäure ausgeglichen.

Im Stammwerk Gaggenau werden zur elektrochemischen Entgratung von Fahrzeugkomponententeilen - Nutzfahrzeug-Getriebe, Nutzfahrzeug-Achsen- und PKW-Wandler - 2 Maschinen und im Werkteil Rastatt 4 Maschinen eingesetzt. Hinzu kommen Industriewaschmaschinen, um die entgrateten Teile vom Reste elektrolyt zu befreien und eine Korrosion bei der weiteren Bearbeitung zu verhindern.

Als Elektrolyt für die EC-Entgratung dient eine ca. 20 %ige Natriumnitratlösung. Mit zunehmender Einsatzdauer kommt es infolge des elektrochemischen Vorgangs zur o.g. Nitritbildung. Der verbrauchte Elektrolyt, der anfallende Schlamm und die Waschwässer werden im Stammwerk Gaggenau chargenweise entgiftet. Der anfallende Schlamm wird über eine Kammerfilterpresse entwässert. Das Nitrit im EC-Abwasser wird mit Amidosulfonsäure zu Stickstoff reduziert, wobei es zu einer Synproportionierung von Stickstoff kommt:



Der Prozess läuft optimal bei pH-Werten < 4 . Durch die Amidosulfonsäuredosierung wird dem Abwasser allerdings eine zusätzliche Schwefel- und Stickstoffbelastung zugeführt, besonders weil in der Praxis immer mit einer Überdosierung zu rechnen ist.

Durch den nach der Entgiftung einsetzenden unvollständigen mikrobiellen Abbau von Nitrat entsteht nach einer gewissen Zeit erneut Nitrit, dessen Grenzwert regelmäßig überschritten wird. Die entgifteten Abwässer werden mit einem Saugfahrzeug chargenweise zur Sammelkläranlage gebracht, über die sie in den Vorfluter geleitet werden.

3.1.3 Kühlschmierstoffentsorgung bei DaimlerChrysler

Zur Denitrifikation des EC-Abwassers wurde eine externe C-Quelle benötigt, da das Abwasser selbst nur eine geringe organische Verunreinigung aufwies. Einen geeigneten Abwasserstrom stellt das Permeat dar, welches bei der Ultrafiltration nicht mehr gebrauchsfähiger wassermischbarer Kühlschmierstoffe (KSS) entsteht.

Bei der Ultrafiltration werden die Emulsionen in eine Wasserphase - das Permeat - und eine ölangereicherte Phase - das Retentat - aufgetrennt. Zum Einsatz kommen Kapillarmembranen von 10 nm Porenweite bei einem Betriebsdruck von ca. 1 bar und Betriebstemperaturen von ca. 40 °C. Im Jahr fallen ca. 6000 m³ Permeat an, die sich gleichmäßig über die Zeit verteilen. Der C-Gehalt des Permeates besteht zum Großteil aus Alkanolaminen, die biologisch schnell abbaubar sind. Der Rest sind vor allem Sulfonate und Fettsäuren. Zusätzlich enthalten die Altemulsionen Verunreinigungen durch den Produktionsprozess, wie z.B. Fremdöle und Zusätze an Fungiziden und Bor bzw. Borsäurealkanolaminestern zur Vermeidung von Pilz- und Bakterienbefall in den Frischemulsionen. Eine zusätzliche organische Belastung resultiert

aus der täglichen Spülung der Ultrafiltrationsmembranen mit enzymhaltigen Reinigern. Das Permeat wird in den kommunalen Abwasserkanal eingeleitet und gelangt in die Kläranlage Bad Rotenfels des ansässigen Abwasserverbandes Murg.

In Laborversuchen wurden 60 – 70 % des DOC der Permeate zur Denitrifikation genutzt und 60 % des organisch gebundenen Stickstoffs wurden in Biomasse eingebaut oder als Ammonium freigesetzt [62].

Der größte Teil der Maschinen wird über Zentralanlagen mit Emulsion versorgt. Die mittlere Standzeit der KSS in den Zentralanlagen beträgt 12 Monate. Nach dieser Zeit findet ein kompletter Austausch der Emulsion statt. Vor der Neuauffüllung werden alle Anlagen mit Desinfektionsreinigern gespült. Die verschmutzten Reinigungslösungen werden ebenfalls über die Ultrafiltration entsorgt. In den weniger zahlreichen einzelversorgten Anlagen erfolgt der Wechsel der Emulsionen etwa alle 4 bis 6 Wochen

3.2 Zielsetzung

Die beiden abwasserliefernden Verfahren, das Produktionsverfahren der elektrochemischen Metallentgratung und das Aufbereitungsverfahren für Altemulsionen durch Ultrafiltration, entsprechen dem Stand der Technik und finden in der metallverarbeitenden Industrie breite Anwendung. Im Rahmen dieser Arbeit sollten bisher noch nicht gelöste, aber generell in betroffenen Industriezweigen auftretende Abwasserprobleme in einem biologischen Reinigungsverfahren einer umweltgerechten Lösung zugeführt werden. Hierbei sollte das überwiegend als "mineralisch" zu bezeichnende Nitrit-/Nitrat-Abwasser aus der EC-Entgratung und das organisch stark belastete Permeat aus der Ultrafiltration verbrauchter Kühlschmierstoffe gemeinsam in einer Anlage mit vorgeschalteter Denitrifikation gereinigt werden. Zur Verminderung des Chemikalienverbrauchs wurden die EC-Abwässer ohne vorherige Nitritentgiftung der biologischen Reinigung zugeführt. Als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikanten dienten dabei die organischen Kohlenstoffverbindungen des Permeates. Aus den Alkanolaminen freigesetztes Ammonium (Ammonifikation) wurde in einer Nitrifikationsstufe zu Nitrat oxidiert. Um die Biomassekonzentration im System zu erhöhen, sollte diese auf festen Aufwuchsflächen immobilisiert werden. Neben dem Nitrat des EC-Abwassers sollte auch das Nitrat aus der Nitrifikationsstufe in der vorgeschalteten Denitrifikationsstufe zu N_2 reduziert werden.

Für den Fall einer unzureichenden biologischen Abbaubarkeit der organischen Verbindungen wurde die Nachschaltung einer chemischen Reinigungsstufe erwogen. Für Laborversuche wurde deshalb eine Versuchsanlage zur Oxidation mit UV-aktiviertem H_2O_2 vorgesehen.

Aufgrund der Schwankungsbreite der Schmutzstoffkonzentrationen war schon bei Projektbeginn offensichtlich, dass eine Steuerung bzw. kontinuierliche Überwachung der Ablaufwerte zu empfehlen sein wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein on-line-Messsystem zur Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffes (TN_b) auf seine Eignung hin getestet.

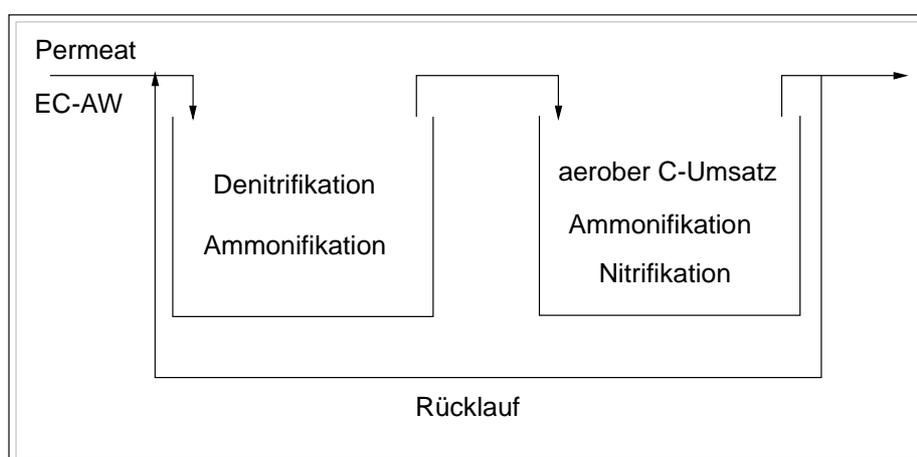


Abbildung 1.1: Vorgesehene Verfahrensweise für die gemeinsame Behandlung von Permeaten und EC-Abwasser

Ein weiterer Aspekt war die Denitrifikation des EC-Abwassers mit käuflich zu erwerbenden organischen Kohlenstoffquellen wie Essigsäure. Hierzu wurden im technischen Maßstab Versuche durchgeführt

3.3 Kühlschmierstoffe (KSS)

Im Jahre 1996 wurden in allen EU-Ländern zusammen 320.000 Tonnen Metallbearbeitungsöle eingesetzt, davon in Deutschland 66.200 Tonnen. Hierbei handelte es sich bei 27.000 Tonnen um Konzentrate wassermischbarer Kühlschmierstoffe, die mit Wasser zu 700.000 Tonnen einer meist fünfprozentigen Emulsion gemischt werden.

Wassermischbare Kühlschmierstoffe müssen im Gegensatz zu den nicht wassermischbaren Anforderungen wie Resistenz gegen Mikroorganismen, Korrosionsschutz, gute Emulsionsstabilität und Hartwasserstabilität aufweisen. Deshalb setzen

sie sich oft aus mehr als zehn Komponenten zusammen. Die Komposition der KSS wird dabei jeweils den Bedingungen an den einzelnen Produktionsstandorten angepasst, so dass die Anzahl der Rezepturen unüberschaubar ist.

Die bei DaimlerChrysler in Gaggenau eingesetzten KSS sind emulgierbar und enthalten Borsäure sowie Borsäurealkanolaminester. Die genaue Zusammensetzung ist nur dem Hersteller bekannt. In Tabelle 2.1 ist ein Beispiel für eine Rezeptur eines semi-synthetischen Kühlschmierstoffs, wie er in Gaggenau eingesetzt wird, gezeigt. Insgesamt werden in Gaggenau drei borsäurehaltige Produkte eingesetzt.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung eines semi-synthetischen emulgierbaren Kühlschmierstoffs; entnommen aus Hübner [36].

Komponente	Massen - %
Grundöl (paraffinbasiert)	Ca. 30
Ethoxylierter Fettalkohol (nichtionischer Emulgator)	10 – 15
Glykolether (Lösungsvermittler)	5
Carbonsäureester (Schmierungsverbesserer)	5 – 10
Borsäurealkanolaminester (Korrosionsschutz, bakteriostatische Wirkung)	20 – 25
Borsäure (bakteriostatische Wirkung)	0 – 3
Carbonsäuren	5 – 15
Aminderivat von Carbonsäuren (Korrosionsschutz)	0 – 10
N-Format (Bakterizid)	0 – 1
S/N-Heterocyclische Verbindung (Fungizid)	0 – 21
Wasser	0 – 10

Als Fungizid kommt in Gaggenau Jodcarbamat zum Einsatz. Zusätzlich ist bekannt, dass als Buntmetallhemmer Tolyltriazol eingesetzt wird. Letzteres ist zu 0,025 % in der Emulsion enthalten. Eine Hemmung des aeroben Kohlenstoffumsatzes durch Tolyltriazol konnte bei nicht adaptiertem Belebtschlamm ab einer Konzentration von 0,01 % beobachtet werden. Als weitere Stoffklasse enthalten die KSS in Gaggenau Sulfonate (anionische Emulgatoren).

Die bakteriostatisch wirkende Borsäure wird in den Kühlschmierstoffen aus mehreren Gründen eingesetzt. Zum einen ist sie sehr stabil gegen Veränderungen durch Oxi-

dations-, Reduktionsmittel oder Mikroorganismen und ist so während der gesamten Lebensdauer einer Emulsion aktiv. In Verbindung mit den Alkanolaminen und anderen basischen Komponenten der Kühlschmierstoffe bildet die Borsäure ein starkes Puffersystem aus, welches zur Stabilität der Emulsionen entscheidend beiträgt. Mit den Alkanolaminen bildet sie Komplexe, die ihrerseits bakteriostatisch sind und durch die Verbindung mit der biologisch nicht zu verwertenden Borsäure stabilisiert werden [35]. Außerdem wirken die Komplexe aus Borsäure und Alkanolaminen als Emulgatoren und helfen so, nicht lösliche Ölkomponenten in Lösung zu bringen [63].

Der jährliche Anfall an Altemulsionen und Öl-Wassergemischen in Deutschland betrug 1995 nach Schätzungen 320.000 Tonnen, die aufbereitet und entsorgt werden mussten [3].

3.4 Biologische Stickstoffumsetzungen

3.4.1 Ammonifikation

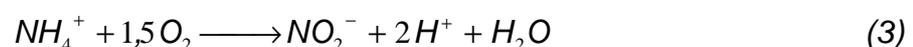
In den Permeaten aus der Spaltung der Kühlschmierstoffe liegt ein großer Teil des Stickstoffes in Form von Alkanolaminestern vor. Heterotrophe Mikroorganismen können diese organischen Stickstoffverbindungen als Energie- und Kohlenstoffquelle für das Zellwachstum nutzen und setzen dabei Ammonium frei, welches z.T. als Stickstoffquelle für das Zellwachstum genutzt wird:



Da die Permeate mehr Stickstoff enthalten als bei vollständigem Abbau ihres organischen Kohlenstoffes in Biomasse eingebaut werden kann, muss das überschüssige Ammonium zunächst nitrifiziert werden, damit es anschließend durch Denitrifikation aus dem Abwasser eliminiert werden kann.

3.4.2 Nitrifikation

Unter Nitrifikation wird die Oxidation von Ammonium zu Nitrat verstanden. Diese läuft optimal bei pH-Werten von 7 - 8 ab. Dabei sind zwei Organismengruppen beteiligt. Im ersten Schritt wird Ammonium zu Nitrit oxidiert. Hierbei werden Protonen freigesetzt.



Ammoniumoxidierende Gattungen (Nitritanten) sind z.B. *Nitrosomonas*, *Nitrosococ-*

cus und *Nitrosolobus*.

Im zweiten Schritt erfolgt die Oxidation des Nitrits zu Nitrat:



Nitritoxidierende Gattungen (Nitratanten) sind z.B. *Nitrobacter* und *Nitrococcus*.

Beide Organismengruppen wachsen unter aeroben Bedingungen chemolithoautotroph, mit verhältnismäßig langen Generationszeiten. Als chemolithoautotroph werden Organismen bezeichnet, die den Kohlenstoff zum Zellaufbau aus Kohlendioxid gewinnen. Die für die Stoffwechselprozesse notwendige Energie gewinnen sie aus der Katalyse von Redoxreaktionen, wobei anorganische Verbindungen wie Ammonium und Nitrit oxidiert werden.

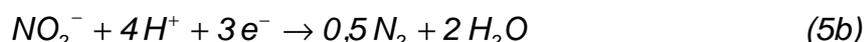
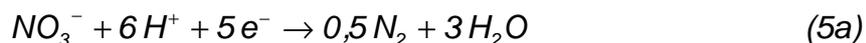
Soll in einen Abwasserreinigungsprozess eine Nitrifikation etabliert werden, muss vorher der biologisch verwertbare organische Kohlenstoff weitestgehend aus dem Abwasser entfernt werden. Andernfalls hätten schnellwachsende heterotrophe Mikroorganismen einen Selektionsvorteil gegenüber den langsam wachsenden autotrophen Nitrifikanten. Heterotrophe Organismen beziehen den Kohlenstoff zum Zellaufbau aus organischen Verbindungen und die Energie für den Zellstoffwechsel aus deren Oxidation.

Unter bestimmten Bedingungen läuft die Nitrifikation nur bis zum Nitrit. Dies beruht unter anderem darauf, dass die *Nitrobacter*-Arten gegenüber freiem Ammoniak empfindlicher sind als die Nitritanten. In Abwässer mit hohem Ammoniumgehalt kann dann die Nitrifikation beim Nitrit stehen bleiben. Der Effekt wird durch hohe pH-Werte gefördert, weil hier das Ammonium/Ammoniak-Gleichgewicht zum freien Ammoniak verschoben ist und vor allem das Gleichgewicht von $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ zum Nitrit-Ion verschoben ist. Das Substrat für die Nitratanten aber ist die salpetrige Säure. In der Abwasserreinigung kann man diesen Effekt nutzen, um in der aeroben Behandlungsstufe Sauerstoff für die Nitratation und in der Denitrifikationsstufe organischen Kohlenstoff zu sparen und somit mehr Stickstoff reduzieren zu können [1, 4, 34].

3.4.3 Denitrifikation

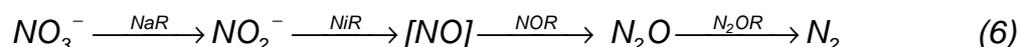
Einige Bakterien sind in der Lage, anstelle von Sauerstoff Nitrat bzw. Nitrit als terminalen Elektronenakzeptor für die Oxidation organischer Verbindungen zu nutzen [14].

Dabei wird Nitrat bzw. Nitrit gemäß 5a und 5b zu molekularem Stickstoff reduziert.



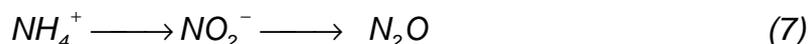
Typische Vertreter nitratreduzierender Bakterien sind *Pseudomonas denitrificans*, *Pseudomonas aeruginosa* und *Paracoccus denitrificans*. Der günstigste pH-Wert für die Denitrifikation liegt zwischen 7 und 8. In der Abwasserreinigung spart der Abbau organischer Verbindungen bei der Denitrifikation Belüftungskosten ein, die für einen aeroben Abbau fällig würden.

Die Nitratreduktion wird von mehreren Enzymen katalysiert. Nitrat wird zunächst von der Nitratreduktase (NaR) zu Nitrit reduziert. Dieses wird dann durch die Nitrit-Reduktase (NiR) zu Stickstoffoxid umgesetzt. Die Stickstoffmonoxid-Reduktase (NOR) katalysiert die Lachgas-Bildung. Letzteres wird dann durch die Di-Stickstoffoxid-Reduktase (N₂OR) zu N₂ umgesetzt:



3.4.4 Lachgasbildung

Sowohl bei der Denitrifikation als auch bei der Nitrifikation kann Lachgas gebildet werden. So ist der Ammonium-Oxidierer *Nitrosomonas europaea* in der Lage bei Sauerstoffmangel Nitrit als Elektronenakzeptor zu nutzen und zu N₂O zu reduzieren [55]:



Bei der Denitrifikation gibt es mehrere Möglichkeiten die zur Bildung von Lachgas führen können [6, 46, 70]. Dies sind:

- Hemmungen der N₂O-Reduktase durch Sauerstoff, Sulfide, Thiocyanide oder andere Stoffe, wobei dieses Enzym stärker als die anderen Enzyme gehemmt wird.
- Niedrige pH-Werte (< 7).
- Mangel an organischen Elektronendonatoren.

- Stoßbelastungen und Stoffwechsellumstellungen in der Biocönose.
- Plötzliche Belastungen mit leicht abbaubarer organischer Substanz und Beschleunigung der Denitrifikation. Da die vorherigen enzymatischen Schritte schneller ablaufen, kommt es zur N₂O-Akkumulation ("Flaschenhalsprinzip").
- Einige Gattungen können nur bis zum N₂O denitrifizieren.

3.5 Vorgeschaltete Denitrifikation

Da die Nitrifikation des Ammoniums erst stattfindet, wenn der Abbau der organischen Verbindungen weitgehend abgeschlossen ist, fehlen eben jene Verbindungen im Abwasser für die Denitrifikation des gebildeten Nitrats oder Nitrits. Dieses kann z.B. in einer nachgeschalteten Denitrifikationsstufe in Form von Essigsäure, Methanol, Acetol etc. dosiert werden. Gegenüber der vorgeschalteten Denitrifikation hat dieses Verfahren den Nachteil, dass die für die Denitrifikation erforderliche organische Kohlenstoffquelle käuflich erworben werden muss. Außerdem muss zur Vermeidung von Grenzwertüberschreitungen sehr genau dosiert werden, wofür eine Automatisierung erforderlich ist.

Alternativ kann man die Verfahrensvariante der vorgeschalteten Denitrifikation wählen. Hierbei wird die organische Belastung des einer Kläranlage zulaufenden Wassers in der vorgeschalteten Denitrifikationsstufe zur Reduktion von Nitrat und Nitrit genutzt.. Bei dem Verfahren, das hier zum Einsatz kommt, wird der Ablauf der aeroben Nitrifikationsstufe mit einer Rezirkulationsrate (RZ), die das Vierfache des Zulaufvolumenstromes erreichen kann, in die Denitrifikationsstufe gepumpt. Der Anteil des nitrifizierten Stickstoffes, der in der Denitrifikation eliminiert wird, kann durch folgende Formel abgeschätzt werden:

$$D_{NO_3^-} = \frac{RZ}{RZ + 1} \cdot 100; [\%] \quad (8)$$

So werden bei einfachem Rücklauf 50 % und bei vierfachem Rücklauf 80 % des Nitrats denitrifiziert (Abbildung 2.1). Höhere Rezirkulationsraten werden in der Praxis nicht eingestellt, weil der Energieaufwand die dann nur noch geringen Verbesserungen der Nitrateliminationsrate nicht gerechtfertigt.

Eine Einsparung von Energie wird dadurch erreicht, dass in der vorgeschalteten Denitrifikationsstufe anstelle von Sauerstoff das Nitrat zur Reduktion der organischen

Verbindungen genutzt wird. Mit einem Gramm $\text{NO}_3\text{-N}$ lässt sich dieselbe Menge an organischer Substanz oxidieren wie mit 2,9 g O_2 .

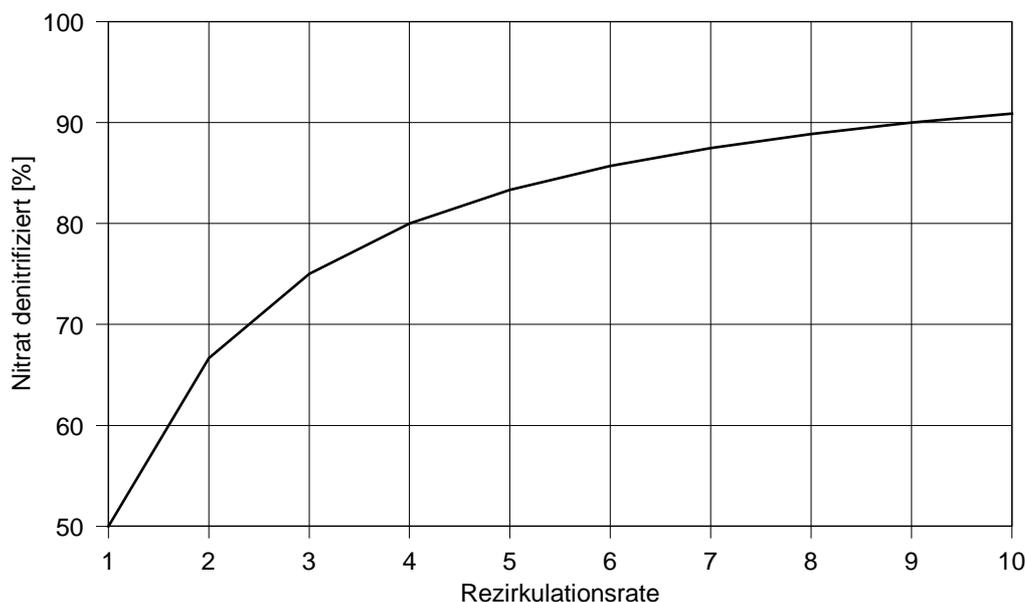


Abbildung 2.1: Rezirkulationsrate und prozentuale Nitratelimination bei der vorgeschalteten Denitrifikation

Die Verfahrensvariante der intermittierenden Denitrifikation, bei der belüftete und unbelüftete Betriebsphasen alternierend geschaltet werden benötigen zwar weder die Zugabe externer Organischer Kohlenstoffquellen noch eine Rezirkulation, doch werden hierbei nicht so hohe Reaktionsgeschwindigkeiten wie bei der vorgeschalteten Denitrifikation erreicht [32, 40, 50, 57].

3.6 Biofilm- und Suspensionsverfahren

Bei Biofilmen handelt es sich um einen Organismenbewuchs auf festen Oberflächen, wobei diese in einer Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) eingebettet sind. Immobilisierte Mikroorganismen haben im technischen Einsatz (Abwasserreinigung, Abluftreinigung) gegenüber suspendierten Zellen Vorteile. So werden Xenobiotika v.a. in Biofilmen umgesetzt, da sich hier Konsortien sequentieller Stoffwechselaktivitäten bilden können. Die Aktivität von Nitrifikanten im Biofilm ist vergleichsweise hoch und Phasen des Nährstoffmangels werden über längere Zeit ohne Verlust der Stoffwechselaktivität überstanden. Die EPS bilden für toxische Stoffe eine Diffusionsbarriere und somit einen Schutz der Organismen vor Schädigungen. Außerdem sind Biofilme in der Lage Kationen (z.B. Metalle) und temporär auch überschüssiges Substrat zu binden. Somit bietet sich der Einsatz von auf Trägern immo-

bilisierten Organismen in der Abwasserreinigung vor allem für die Behandlung von Abwässern mit stark schwankender Nährstoffbelastung sowie mit schwer abbaubaren und toxischen Substanzen an [6, 19, 20, 56].

Biofilmreaktoren gibt es in unterschiedlichen technischen Ausführungen mit verschiedenen Trägermaterialien. Bezüglich des täglichen Betriebsaufwandes und der Betriebssicherheit ist der mit strukturiertem Trägermaterial ausgestattete Festbettreaktor sicher die günstigste Variante. Sie sind im Gegensatz zu Reaktoren mit geschütteten Trägermaterialien verstopfungsfrei, eine Kontrolle der Biofilmdicke wie bei Wirbelbettreaktoren oder der Pellet-Dichte wie bei UASB-Reaktoren ist nicht erforderlich.

Günstig für den Bewuchs auf einem Trägermaterial wirkt sich eine große innere Oberfläche aus: rauhe Materialien mit geladenen Bestandteilen, wie die in dieser Untersuchung eingesetzten PE/Blähton-Sintermatten (PELIA[®]), ermöglichen es, einen festen und dünnen Biofilm auszubilden, der auch den Abscherkräften einer Belüftung und einer Umwälzung der Flüssigkeit standhält. Demgegenüber lassen sich Biofilme auf relativ glatten Oberflächen wie PVC erfahrungsgemäß schon durch geringe mechanische Einflüsse abscheren.

Kombinationen aus Biofilmverfahren und Belebtschlammverfahren werden verschiedentlich ebenfalls eingesetzt. So gibt es kommunale Kläranlagen, die zur Kapazitätserweiterung mit Trägermaterialien ausgestattet worden sind. Hier kann zusätzlich auch mit einer Verbesserung der Schlammabsetzeigenschaften bzw. mit Verringerung der Blähschlamm Bildung gerechnet werden [60, 68].

Eine wichtige verfahrenstechnische Größe ist die Belastung. Diese kann man als Raumbelastung, als Flächenbelastung oder als Schlammbelastung angeben. Die Belastung eines Reaktors errechnet sich aus dem Produkt von Zulaufkonzentration und Volumenstrom - der sogenannten Fracht - geteilt durch eine reaktorspezifische Bezugsgröße.

Die Raumbelastung ist definiert als Fracht bezogen auf das Reaktorvolumen und wird für Verfahren angegeben, bei denen die Biomassekonzentration im Reaktor nicht ermittelt werden kann und auch die zur Verfügung stehende Aufzuchtfläche nicht bekannt ist. Hierbei handelt es sich z.B. um submerse Festbettreaktoren und Tropfkörper, die mit einem unstrukturierten Material wie Lavaschlacke ausgestattet

sind.

Die Flächenbelastung ist definiert als Fracht bezogen auf die Festbettoberfläche und wird für Festbettreaktoren mit definierter Oberfläche angegeben. Dies sind Scheibentauchkörper sowie mit strukturiertem Material ausgestattete submerse Festbettreaktoren und Tropfkörper.

Sofern man die Biomasse im System bestimmen kann, wird die Schlammbelastung (Fracht bezogen auf die Biomasse) als bestimmende Größe angegeben. Dies gilt für das Belebtschlammverfahren, wo als zusätzliche Kenngröße das Schlammalter anzugeben ist. Als Schlammalter wird das Verhältnis der Schlammmenge im Reaktor zur täglich entnommenen Schlammmenge bezeichnet. Mit Zunahme des Schlammalters steigt in Mischpopulationen die Artenvielfalt, weil sich auch Organismen mit geringer Wachstumsrate im System etablieren können. Gleichzeitig sinkt die Überschusschlammproduktion. Kommunale Kläranlagen werden routinemäßig über das Schlammalter gesteuert.

Im kombinierten Verfahren ist es zumindest möglich, die suspendierte Biomasse zu bestimmen. Auch wenn man die auf dem Träger sitzende Biomasse nicht ermitteln kann, sollte man hier die Belastung auf den in Suspension befindlichen Schlamm beziehen, da man dessen Konzentration regulieren und somit entscheidenden Einfluss auf das Verfahren nehmen kann.

Will man die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Reaktorsysteme miteinander vergleichen, so wird man dies immer anhand der erreichbaren Raumbelastung tun, da diese letztlich ausschlaggebend für die Dimensionierung ist.

3.7 Chemische Nassoxidation mit UV/H₂O₂

Verfahren zur Behandlung mit starken Oxidationsmitteln wie Sauerstoff, Ozon oder Wasserstoffperoxid sind im Vergleich zu biologischen Verfahren rückstandsfrei und besonders zur Behandlung von Abwässern mit biologisch nur schwer abbaubaren Substanzen geeignet. Organische Komponenten (z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, Farbstoffe) können ebenso wie anorganische (z.B. Cyanidengiftung) behandelt werden. Ebenso besteht die Möglichkeit schwer abbaubare Verbindungen soweit zu oxidieren, dass die Produkte einem biologischen Abbau zugänglich sind [15, 49, 51, 61, 69].

Bei der UV-aktivierten Oxidation mit Wasserstoffperoxid werden aus dem Was-

Sauerstoffperoxid zunächst OH-Radikale gebildet:



Die OH-Radikale reagieren dann mit den organischen Inhaltsstoffen.



Zur Erzeugung der UV-Strahlung werden Quecksilberstrahler eingesetzt, die im Wellenlängenbereich zwischen 240 und 280 nm emittieren. Die Anwendung der chemischen Nassoxidation zur Behandlung industrieller Wässer ist mit erheblichen Investitions- und Betriebskosten verbunden. So gibt Köppke [44] die spezifischen Behandlungskosten für 1 m³ Abwasser mit einem CSB von 1 - 3 g/l O₂ mit 40 – 50 DM an.

3.8 Auswahl eines Online-Messsystems zur Stickstoffbestimmung

Die zu behandelnden Abwässer enthalten sowohl organische als auch anorganische Stickstoffverbindungen. Die mengenmäßig bedeutendsten Stickstoffverbindungen sind Ethanolamine, Ammonium, Nitrit und Nitrat. Zur kompletten Erfassung des Stickstoffes in einem online-Messsystem kam daher nur eine Methode zur Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs in Frage.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für den effizienten Einsatz stellt die Unabhängigkeit des Analysesystems von Schwankungen der Abwassermatrix dar, die in einem Großbetrieb produktionsbedingt in unregelmäßigen Abständen auftreten und deren zeitliche Erfassung nur mit einem hohen personellen und analytischen Aufwand zu bewerkstelligen ist. Es muß also gefordert werden, dass mit einer Kalibrationskurve der gesamte Stickstoff in allen Abwassermatrizes mit hoher Genauigkeit erfaßt wird.

Die Wahl fiel letztendlich auf die Bestimmung des TN_b nach DEV H 27 mit der oxidativen Variante und Chemolumineszenzdetektion mit dem Meßsystem Dimatoc 200 Online[®] der Firma Dimatec. Mit diesem Gerät kann als zweite wichtige Kenngröße gleichzeitig der TOC bestimmt werden. Der als Alternative in Betracht gezogene online-Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor wurde nicht eingesetzt, da mit diesem von den Stickstoffkomponenten nur Nitrat und Nitrit bestimmt werden konnten.

4 Material und Methoden

4.1 Analytik

Die im Rahmen der Verfahrenssteuerung, Prozeßoptimierung und zur Ermittlung von Frachtganglinien durchgeführten Untersuchungen basierten in der Regel auf den in dem Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung [17] genannten Methoden. Für eine schnelle Vorortinformation über die Funktion wurden für die Untersuchungen auf Ammonium-, Nitrit- und Nitrat-N Schnelltestsysteme - Merckoquant/Reflectoquant - der Firma Merck verwendet. Hiermit konnten innerhalb weniger Minuten Rückschlüsse auf Störungen in der Nitrifikationsstufe und Denitrifikationsstufe gezogen werden. Entsprechend schnell war ein Eingriff in den Betriebsablauf möglich.

Zur analytischen Qualitätssicherung wurden Kontrollproben der Abwässer mit definiertem Analytgehalt (Standardaddition) untersucht und statistisch ausgewertet. Hier nicht aufgeführte Analysen, die in den Tabellen im Anhang zu finden sind und im Rahmen dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle spielen (AOX, LHKW, Fluorid, freies Chlor, Mineralölkohlenwasserstoffe), wurden im Rahmen der Eigenkontrolle von externen Labors bestimmt.

An der technischen Versuchsanlage (Abbildung 3.2) wurden 24h-Mischproben genommen, an der Ultrafiltration wurden Betriebsmischproben des Permeates gezogen und das Abwasser aus der elektrochemischen Entgratung wurde entsprechend dem Chargenanfall beprobt.

In den Laboratoriumsanlagen zur kontinuierlichen Abwasserbehandlung (Abbildung 3.1) wurden definierte Zuläufe eingestellt und die Ablaufkonzentrationen aus der 24h-Mischprobe bestimmt. Bei zweistufiger Reinigung mit Nitrifikation und vorgeschalteter Denitrifikation wurden aus der Denitrifikationsstufe Stichproben gezogen.

Zur Bestimmung der gelösten Abwasserinhaltsstoffe wurden die Proben membranfiltriert (0,45 µ Porenweite).

4.1.1 Chemischer Sauerstoffbedarf (DEV H 41) - CSB

Die organischen Abwasserinhaltsstoffe werden mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel und Silbersulfat als Katalysator in schwefelsaurer Lösung oxidiert. Nicht redu-

ziertes Dichromat wird durch Titration mit Eisen(II)-Sulfat maßanalytisch bestimmt. Als problematisch erwies sich diese Methode bei der Analyse von Proben mit hohem Nitratgehalt. Aufgrund der hohen $\text{NO}_3\text{-N}$ - Konzentration - Bildung von Salpetersäure im Aufschlußgefäß - entsteht vermutlich ein zusätzliches, nicht quantifizierbares Oxidationspotential, das eine Auswertung verhindert.

4.1.2 Biochemischer Sauerstoffbedarf - BSB_n

Der biochemische Sauerstoffbedarf wurde an der technischen Versuchsanlage durch das vereinfachte respirometrische OxiTop-System der Firma WTW bestimmt. Im geschlossenen System wird Sauerstoff zu CO_2 veratmet, das an Natronkalk adsorbiert wird. Aus der Druckdifferenz im System wird der Sauerstoffverbrauch ermittelt. Im Labor der Universität wurde der BSB mit dem Sapromat[®] der Firma Voith gemessen. Im Vergleich zum OxiTop-System wird die Temperatur auf 25°C gehalten und aufgrund der entstandenen Druckdifferenz Sauerstoff nachdosiert und die dosierte Menge gemessen. Auf die Zugabe von Allylthioharnstoff wurde bei der Bestimmung des BSB_n der Permeate verzichtet, weil eine eventuelle Nitrifikation nicht unterdrückt werden sollte.

4.1.3 Organischer Kohlenstoff (DEV H 3)

Die Wasserproben wurden angesäuert und das CO_2 ausgestrippt. Anschließend erfolgte eine Verbrennung bei 850°C auf Platinkatalysatorkugeln. Das entstandene CO_2 wurde mittels Infrarotdetektion bestimmt.

4.1.4 Gebundener Stickstoff (DEV H 27) - TN_b

Hierbei werden die Stickstoffverbindungen in einem Verbrennungsofen bei 850°C mit Platin (auf Al_2O_3) als Katalysator zu NO_x (NO/NO_2) umgesetzt. Das gebildete NO_x durchläuft einen Konverter, in dem NO_2 zu NO reduziert wird. Danach wird das Stickstoffmonoxid mit Ozon zu Stickstoffdioxid oxidiert, von dem ein stöchiometrischer Teil als Radikal (NO_2^*) vorliegt. Dieses emittiert beim Übergang in den energieärmeren Zustand ($\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$) Lichtquanten, die mittels Photomultiplier gemessen werden.

4.1.5 Gebundener Stickstoff (DEV H 28)

Erfasst werden Nitrat, Nitrit, Ammonium und organisch gebundener Stickstoff. Der in der Probe enthaltene Stickstoff wird in schwefelsaurer Lösung mit Devardar'scher

Legierung zu Ammonium reduziert. Nitrit wird vor der Reduktion mit Kaliumpermanganat zu Nitrat oxidiert. Nach der Reduktion wird die Probe in schwefelsaurer Lösung aufgeschlossen. Die weiteren Schritte dieser Analyse sind identisch mit der Ammonium-Bestimmung.

Problematisch erwies sich diese Methode bei der Analyse entgifteter EC-Abwässer. Die Untersuchung ergab in mehr als 90 % der Analysen deutliche Minderbefunde gegenüber der Summe aus NH_4^- , NO_2^- und NO_3^- -Stickstoff. Es wird ein Zusammenhang mit dem Amidosulfonsäuregehalt der entgifteten EC-Abwässer vermutet, d.h. es könnte während des Reduktionsschrittes im sauren Milieu zur Synproportionierung von Stickstoff zu N_2 wie bei der Entgiftung im EC-Abwasser mit Amidosulfonsäure kommen.

Ansonsten wurde diese Methode immer herangezogen, wenn eine Bestimmung nach DEV H 11 nicht möglich war.

4.1.6 Kjeldahl-Stickstoff (DEV H 11)

Erfasst werden reduzierte organische Stickstoffverbindungen und Ammonium. Der Aufschluss erfolgt in schwefelsaurer Lösung mit Kjeldahl-Katalysator. Die weiteren Schritte dieser Analyse sind identisch mit der Ammonium-Bestimmung.

Da Nitrat und Nitrit zu Minderbefunden führen können, wurde diese Methoden nur zur Analyse von Proben mit Nitrat- bzw. Nitritgehalten $< 5 \text{ mg/l}$ herangezogen. Zwischen dieser Methode und der nach H 28 konnte hier kein Unterschied festgestellt werden. In den anderen Fällen wurde die Bestimmung nach DEV H 28 durchgeführt.

4.1.7 Ammonium-Stickstoff (DEV D 5)

Der in der Probe enthaltene Ammonium-Stickstoff wird als Ammoniak/Ammonium abdestilliert, in borsaurer Lösung aufgefangen und durch Rücktitration mit $0,05 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ bestimmt. Da Säureamide in stark alkalischer Lösung durch Abspaltung von Ammoniak stören können, wird bei pH 7.4 (Zugabe von Phosphat-Puffer) destilliert.

4.1.8 Nitrat-Stickstoff (DEV D 9)

Nitrat-Ionen reagieren in schwefel- und phosphorsaurer Lösung mit 2,6-Dimethylphenol zu einem Farbstoff, der bei 324 nm photometrisch nachgewiesen wird. Da Nitrit den Nachweis stören kann, wird dieses mit Amidosulfonsäure zu molekularem Stickstoff reduziert und so aus der Probe entfernt. Die Methode wurde im

Labor der Universität eingesetzt.

4.1.9 Nitrit-Stickstoff (DEV D 10)

Nitrit-Ionen bilden in saurer Lösung (pH 1,9) mit Sulfanilamid und N-(1-Naphtyl)-Ethyldiamin-Dihydrochlorid einen intensiv rosa gefärbten Azo-Farbstoff, der bei 540 nm photometrisch nachgewiesen wird. Die Methode wurde im Labor der Universität eingesetzt.

4.1.10 Lachgas

Lachgas wurde nach Gaschromatographie mit einem ECD (electron capture detector) bestimmt. Nach Durchlaufen der Säule (Trägergas: Helium) wird im Detektor das zu analysierende Gas im elektrischen Feld ionisiert. Dabei erfolgt eine Schwächung des elektrischen Feldes, die gemessen wird.

4.1.11 Bor, Metalle (DEV E 22)

Bor und Metalle wurden atomemissionsspektrometrisch mit induktiv gekoppeltem Plasma gemessen. Die Messlösung wird in einer Kammer zerstäubt und das Aerosol in ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) geleitet, wo die Anregung der Elemente erfolgt. Die emittierte Strahlung wird mittels Photomultiplier gemessen.

4.1.12 Nitrat, Nitrit, Sulfat, ortho-Phosphat mit Ionenchromatograph (DEV D 20)

Nitrat, Nitrit, Sulfat und ortho-Phosphat wurden in Proben aus Zu- und Abläufen der technischen Versuchsanlage mit einem Leitfähigkeitsdetektor nach Ionenchromatographie bestimmt.

4.1.13 Trockensubstanz, organische Trockensubstanz (DEV H 1)

Die Trockensubstanz der suspendierten Biomasse wurde nach Verbrennung im Trockenofen bei 105° C bestimmt. Die organische Trockensubstanz wurde aus dem Glühverlust nach Verbrennung bei 550° C bestimmt.

4.1.14 Schlammvolumenindex (DEV S 10)

Der Schlammvolumenindex wurde aus dem nach einer Absetzzeit von 30 min im Standzylinder vorhandenen Schlammvolumen und dem Trockensubstanzgehalt der Probe errechnet. Er gibt an, welches Volumen ein Gramm Schlamm nach der festgesetzten Absetzzeit von einer halben Stunde hat. Die Maßeinheit ist [ml/g].

4.1.15 Säure-/Basenkapazität (DEV H 7/8)

Die Säurekapazität $K_{S, 4,3}$ wurde maßanalytisch durch Titration der Probe auf einen pH-Wert von 4,3 mit 0,02 N HCl bestimmt. Die Basenkapazität $K_{B, 8,2}$ wurde durch Titration auf einen pH-Wert von 8,2 mit 0,02 N NaOH bestimmt. Angegeben wird, wieviel Mol Protonen bzw. Hydroxyl-Ionen pro Liter Probevolumen bis zum Erreichen von pH 4,3 bzw. 8,2 dosiert werden können.

4.1.16 Sauerstoff (DEV G 22)

Der Sauerstoff des Abwassers wurde elektrochemisch mit Silber/Gold-Sonden mit Temperaturfühler zur Temperaturkompensation bestimmt.

4.1.17 pH-Wert (DEV C 5)

Der pH-Wert wurde elektrochemisch mit einer Einstabmessketten mit Temperaturfühler zur Temperaturkompensation ermittelt.

4.1.18 Leitfähigkeit (DEV C 8)

Die Leitfähigkeit wurde elektrochemisch mit einer Platinelektrode bestimmt.

4.2 Berechnungsgrundlagen und Definitionen

4.2.1 DOC-Umsatz

Der DOC-Umsatz ist der Verringerung des DOC im Abwasser gleichzusetzen. Der Begriff „Abau“ wurde nicht gewählt, da nicht auszuschließen war, dass ein Teil der organischen Moleküle nur partiell biologisch abbaubar ist.

4.2.2 NO_x -N – zu denitrifizierender Stickstoff

Der zu denitrifizierende Stickstoff des Abwassers wird als NO_x -N bezeichnet. Er errechnet sich aus der NO_3 -N-Konzentration und 3/5 der NO_2 -N -Konzentration einer Probe, weil zur Reduktion des NO_2 -N zu atmosphärischem Stickstoff lediglich 3/5 der Elektronen benötigt werden, die bei der Reduktion von NO_3 -N zu N_2 benötigt werden.

$$NO_x - N = NO_3 - N + 3/5 NO_2 - N \quad (11)$$

4.2.3 NO_x -N-Fracht im Zulauf der Denitrifikationsstufe

Die NO_x -N-Flächenbelastung der Denitrifikationsstufe wurde unter Einbeziehung der Zulauffracht und der Rücklauffracht aus der Nitrifikationsstufe wie folgt errechnet:

$$B_A = \frac{[c_{\text{zu}}(\text{NO}_x\text{-N}) \cdot Q_{\text{zu}}] + [c_{\text{rück}}(\text{NO}_x\text{-N}) \cdot Q_{\text{rück}}]}{A} \quad (12)$$

Entsprechend wurden auch die Raum- und Schlammbelastung errechnet.

4.2.4 NO_x-N Umsatz in der Denitrifikationsstufe

Lachgas konnte nur in einer zeitlich begrenzten Phase des Projektes bestimmt werden. Für die Denitrifikation von NO_x-N wurde deshalb die Annahme getroffen, dass sie vollständig bis zum molekularen Stickstoff abläuft. Eine Berechnung, die bei der Denitrifikation die Bildung von N₂O-N ebenso berücksichtigt wie die des Nitrits, wurde deshalb auch nicht vorgenommen. Der Begriff Umsatz wurde gewählt, weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch ein Teil des Nitrats zu Nitrit reduziert wurde, wenn letzteres im Ablauf vorlag.

4.2.5 N_{red} – zu nitrifizierender Stickstoff

Der zu nitrifizierende Stickstoff eines Abwassers wird als N_{red} bezeichnet. Er errechnet sich aus der Differenz von N_{ges} (TN_b) und NO_x-N.

$$N_{\text{red}} = N_{\text{ges}} - \text{NO}_x - N \quad (13)$$

4.2.6 Umgesetzter reduzierter Stickstoff

Der umgesetzte reduzierte Stickstoff wurde aus der Differenz des gesamten reduzierten Stickstoffs im Zulauf und des gelösten reduzierten Stickstoffs im Ablauf der Anlagen bestimmt.

$$N_{\text{red, umg.}} = N_{\text{red, zu}} - DN_{\text{red, ab}} \quad (14)$$

4.3 Versuchsanlagen

4.3.1 Laboranlage mit zwei submersen Festbettreaktoren

Die in Abbildung 3.1 gezeigte Anlage war mit Blöcken aus PE/Blähton-Sintermatten (PELIA[®], dunkel schraffiert) als Trägermaterial ausgestattet. Der Denitrifikationsreaktor hatte ein Gesamtvolumen von 5,5 l, während das Flüssigkeitsvolumen ohne Bewuchs 4,4 l betrug. Das Festbett bot eine Aufzuchtfläche von 0,3 m². Bei einem Durchmesser von 6,5 cm und einer Höhe von 80 cm hatte das Festbett somit eine spezifische Oberfläche von 110 m²/m³.

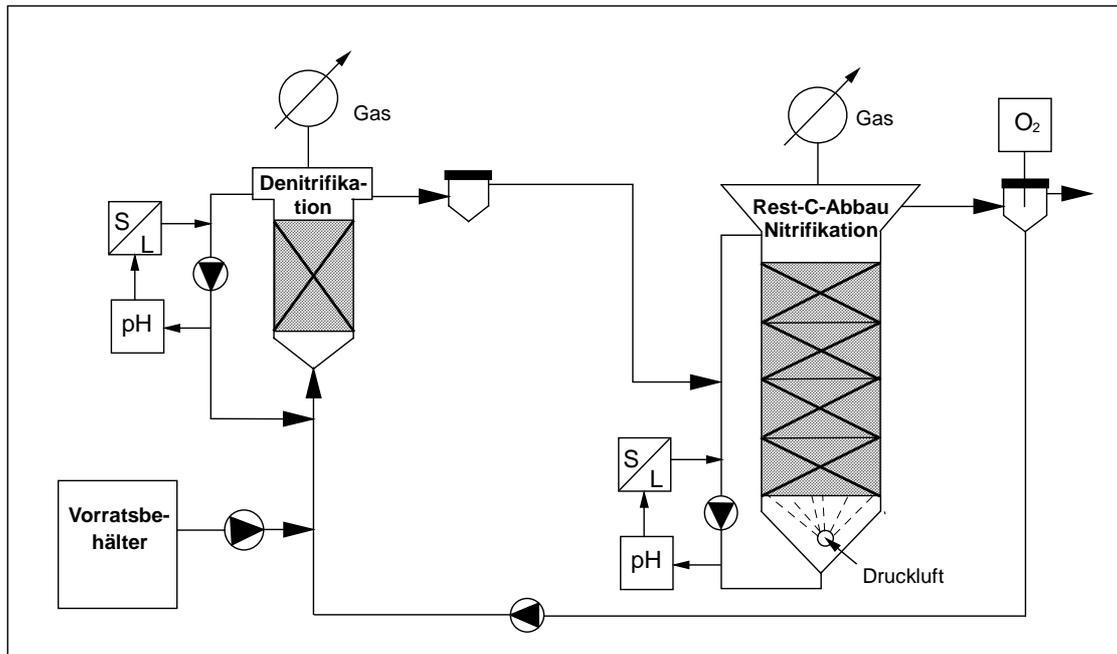


Abbildung 3.1: Laboranlage zur vorgeschalteten Denitrifikation. Das Volumen des Nitrifikationsreaktors konnte variabel gestaltet werden.

Das Volumen und die Aufwuchsfläche des Nitrifikationsreaktors der Laboranlage konnten durch Versetzung des Ablaufes variabel gestaltet werden. Sein Inhalt bestand aus 4 Festbettblöcken von 19 cm Höhe und mit einem Durchmesser von 19 cm mit jeweils 0,6 m² Aufwuchsfläche. Die spezifische Oberfläche betrug 110 m²/m³. Die maximal zur Verfügung stehende Oberfläche betrug somit 2,4 m² bei einem Flüssigkeitsvolumen von 23,5 l und einem Gesamtvolumen von 28 l. Der pH-Wert konnte bei Bedarf mit 30 %iger NaOH und 30 %iger H₃PO₄ reguliert werden, in der aeroben Stufe war eine Sauerstoffmessung integriert. Im aeroben Reaktor wurde der Sauerstoffgehalt entsprechend den Ergebnissen von Çeçen et. al. [11] über 5 mg/l O₂ gehalten. Der Reaktorinhalt wurde in beiden Behältern 5mal pro Stunde umgewälzt. Zur Umsatzberechnung wurden Gleichgewichtsdaten herangezogen.

4.3.2 Technische Versuchsanlage

Die in Abbildung 3.2 gezeigte Anlage bestand aus einem volldurchmischten Behälter zur pH-Kontrolle (ZLB) und einer Kaskade von sieben nachfolgenden Festbettreaktoren (FBR). Das Volumenverhältnis Aerobie/Denitrifikation ließ sich frei einstellen, ebenso konnte der Ablauf vorverlegt werden. Der Betrieb erfolgte mit und auch ohne Schlammrückführung. Das Abwasser in der Denitrifikationsstufe wurde mit einem Volumenstrom von 40 m³/d umgewälzt. Als Trägermaterial kamen Blöcke aus PE/Blähton-Sintermatten (PELIA[®]) mit einer spezifischen Oberfläche von 180 m²/m³

zum Einsatz.

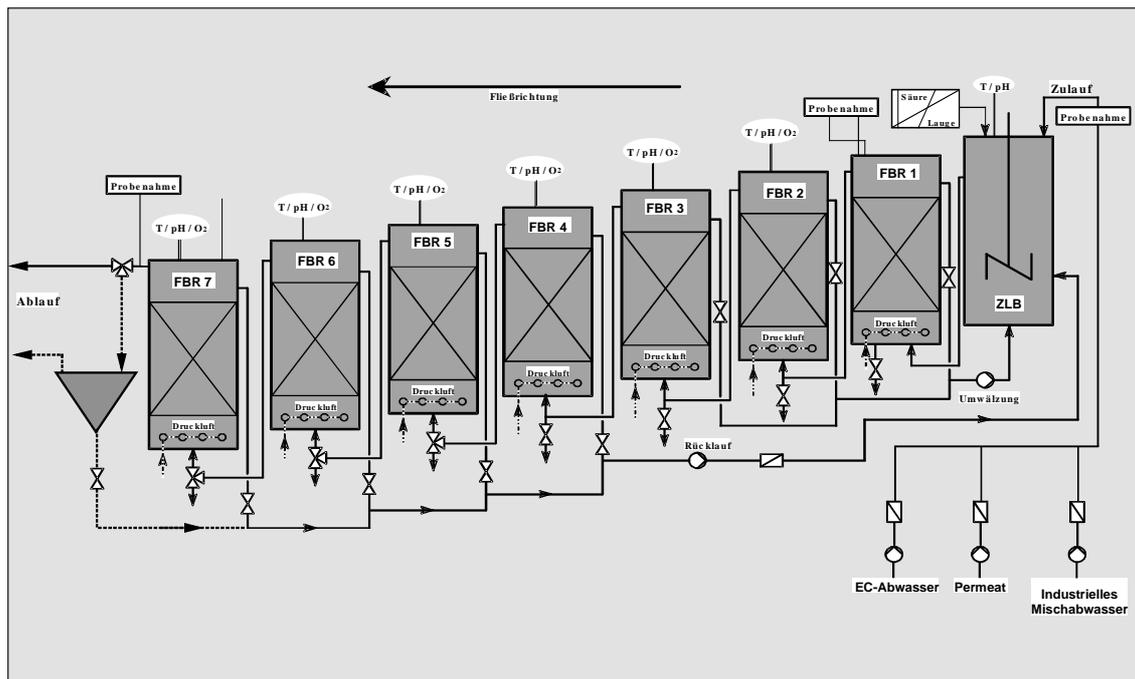


Abbildung 3.2: Technische Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau. Die Festbettreaktoren (FBR) waren mit einer optionalen Belüftung ausgestattet. Ebenso konnte die Anlage mit oder ohne Schlammrückführung gefahren werden. Zur Kontrolle des Verfahrensablaufs waren die Festbettreaktoren mit pH- und Sauerstoffmessseinheiten ausgestattet.

Jeder der in Abbildung 3.2 gezeigten Reaktoren war 2 m hoch, 1,2 m tief und 0,6 m breit. Das ZLB hatte ein Flüssigkeitsvolumen von 1,2 m³. Die Festbettblöcke waren 1,4 m hoch, 1,0 m tief und 0,6 m breit. Die fehlenden 20 cm der Tiefe wurden mit einem PE-Dachdämmplatten gefüllt und standen nicht als Reaktionsraum zur Verfügung. In jedem FBR standen 150 m² Aufwuchsfläche zur Verfügung. Das Gesamtvolumen eines FBR betrug 1,13 m³ mit einem Flüssigkeitsvolumen von 800 l. Das Absetzbecken besaß ebenfalls 800 l. Im aeroben Bereich der Anlage wurde der Sauerstoffgehalt entsprechend den Ergebnissen von Çeçen et. al. [11] über 5 mg/l O₂ gehalten. Belastungen und Umsätze wurde aus Daten ermittelt, in denen die Anlage sich nahe einem Fließgleichgewicht befand.

In Vorversuchen zur Denitrifikation mit Essigsäure und später mit Permeat als Kohlenstoffquelle waren die Reaktoren FBR 1 – 4 noch mit PVC-Blöcken mit einer spezifischen Oberfläche von 150 m²/m³ ausgestattet. Die restlichen Reaktoren waren leer und wurden nicht eingesetzt. Insgesamt standen 650 m² Festbettoberfläche zur Anzucht der Biomasse zur Verfügung.

4.3.3 Reaktor zur chemischen Nassoxidation

Für die Versuche zur chemischen Nassoxidation wurde ein mit Wasserkühlung ausgestatteter, volldurchmischter 300 ml-Reaktor (Haereus Noblelight) mit einem 150 W-Quecksilber-Mitteldruckstrahler eingesetzt. Das Gefäß war mit Wasserkühlung ausgestattet. Die Versuche hierin wurden im Batchmodus durchgeführt.

4.4 Versuchsreihen

Im Verlauf der Arbeit wurden mehrere Versuchsreihen parallel zur Untersuchung der Abwässer durchgeführt.

1. Zunächst wurde in der technischen Versuchsanlage (PVC-Festbett) geklärt, ob das hochkonzentrierte EC-Abwasser mit Essigsäure als organischer Kohlenstoffquelle denitrifiziert werden kann (Kapitel 4.2.1).
2. Dieser Reihe schlossen sich Untersuchungen zum biologischen Abbau der organischen Inhaltsstoffe des Permeates im Sapromat (Kapitel 4.2.2.1) und eine Voruntersuchung zur Eignung der Permeate als organische Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation des EC-Abwassers in der mit PVC-Festbetten ausgestatteten technischen Versuchsanlage (Kapitel 4.2.2.2) an.
3. Anschließend wurde die Denitrifikation mit Permeat als C-Quelle bei verschiedenen pH-Werten und eine aerobe Nachbehandlung des Ablaufes aus der Denitrifikationsstufe in der mit PELIA[®] ausgestatteten technischen Versuchsanlage untersucht. Es wurde anfangs eine pH-Wert-Absenkung durchgeführt, um den Gehalt an freiem Ammoniak zu verringern und so eine Nitrifikation etablieren zu können. Dabei wurden an (Kapitel 4.2.2.3). Außerdem wurde versucht, persistente organische Inhaltsstoffe durch chemische Nassoxidation in dem dafür vorgesehenen Laborreaktor abzubauen (Kapitel 4.2.2.4).
4. Zur Nitrifikation und vorgeschalteten Denitrifikation eines aus den drei Abwasserströmen des Werkes zusammengesetzten Mischabwassers wurden in der zweistufigen, mit PELIA[®] ausgestatteten Laboranlage Vorversuche durchgeführt (Kapitel 4.2.3.1).
5. Die drei Abwasserströme des Werkes wurden anschließend in der technischen Versuchsanlage (Festbett: PELIA[®]) behandelt, wobei zur Umsatzoptimierung auch eine Schlammrückführung eingesetzt wurde (Kapitel 4.2.3.2).
6. Ein Online-Messsystem zur Bestimmung des TN_b wurde an synthetischen Lösungen und später an den Zu- und Abläufen der technischen Versuchsanlage bei der

gemeinsamen Behandlung der drei Abwasserströme getestet (Kapitel 4.3).

Die unterschiedlichen Anlagenkonstellationen in den einzelnen Versuchsreihen dienten zur Anpassung der Größe der Denitrifikationsstufe (Kapitel 4.2.2.3) bzw. der Nitrifikationsstufe (Kapitel 4.3.2.3) an die aktuellen Umsatzgeschwindigkeiten und die Förderleistung der Pumpen.

5 Ergebnisse

5.1 Abwasserzusammensetzung

5.1.1 EC-Abwasser

Zur Charakterisierung der entgifteten EC-Abwässer wurden 123 Chargen aus den Jahren 1995 bis 1997 mit insgesamt 450 m³ ausgewertet. Es handelte sich hierbei um neutrales bis leicht alkalisches Abwasser mit einem pH-Wert von 7,1 bis 8,7. In der Regel lag er bei 8. Die Säurekapazität $K_{S\ 4,3}$ lag zwischen 6 und 20 mmol/l und die Basenkapazität $K_{B\ 8,2}$ zwischen 1,08 und 4,65 mmol/l. Als Hauptkomponente enthielt dieses Abwasser 1 – 40 g/l Nitrat-N und in vernachlässigbarer Konzentration auch Nitrit (< 70 mg/l N). Als weitere Stickstoffkomponente waren 300 ± 125 mg/l NH₄-N enthalten.

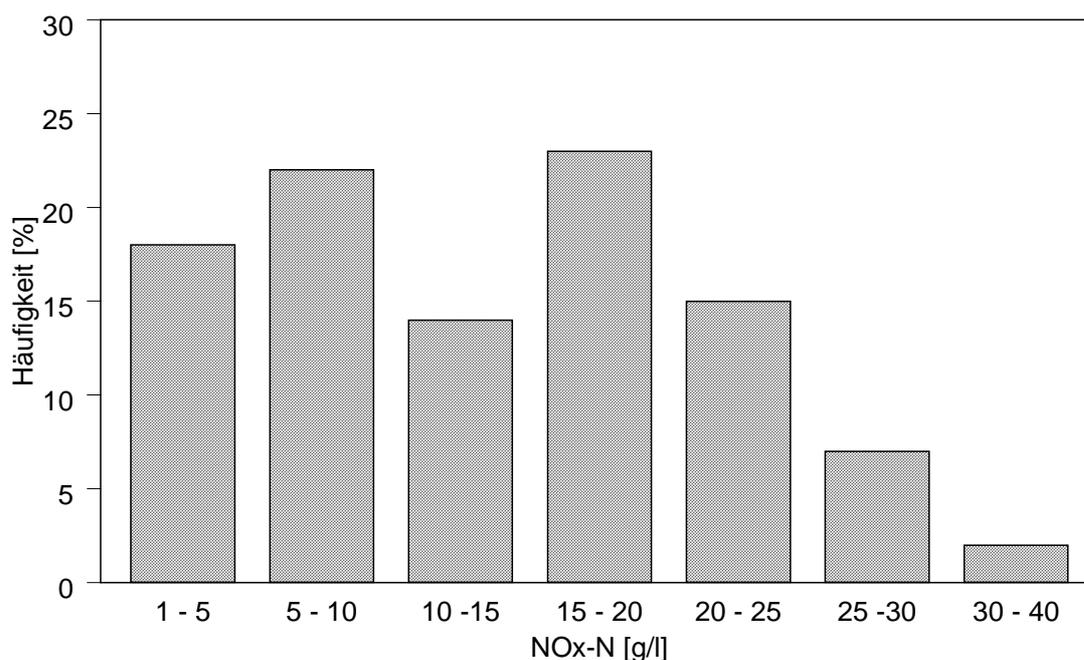


Abbildung 4.1: Häufigkeitsverteilung von NO_x-N im EC-Abwasser

Die nicht entgifteten Abwässer enthielten bis zu 560 mg/l NO₂-N, was gegenüber der hohen Nitratkonzentration immer noch gering war und die zu denitrifizierende Fracht so gut wie nicht beeinflusste. Im Mittel fielen im Jahr 255 m³ mit einem durchschnittlichen Gehalt von 13,9 g/l NO_x-N an, wobei die Gehalte stark schwanken (Abbildung 4.1). Die mittlere Chargenmenge betrug $3,5 \pm 0,4$ m³.

Der DOC-Gehalt betrug durchschnittlich 1 g/l und schwankte recht stark, wie man

Abbildung 4.2 entnehmen kann. In Stichproben entgifteter Chargen wurden als zusätzliche Verschmutzung 0,98 bis 3,2 g/l Sulfat gemessen.

Im Mittel fielen täglich 700 l Abwasser mit rund 10 kg zu denitrifizierenden Stickstoff und 700 g DOC an.

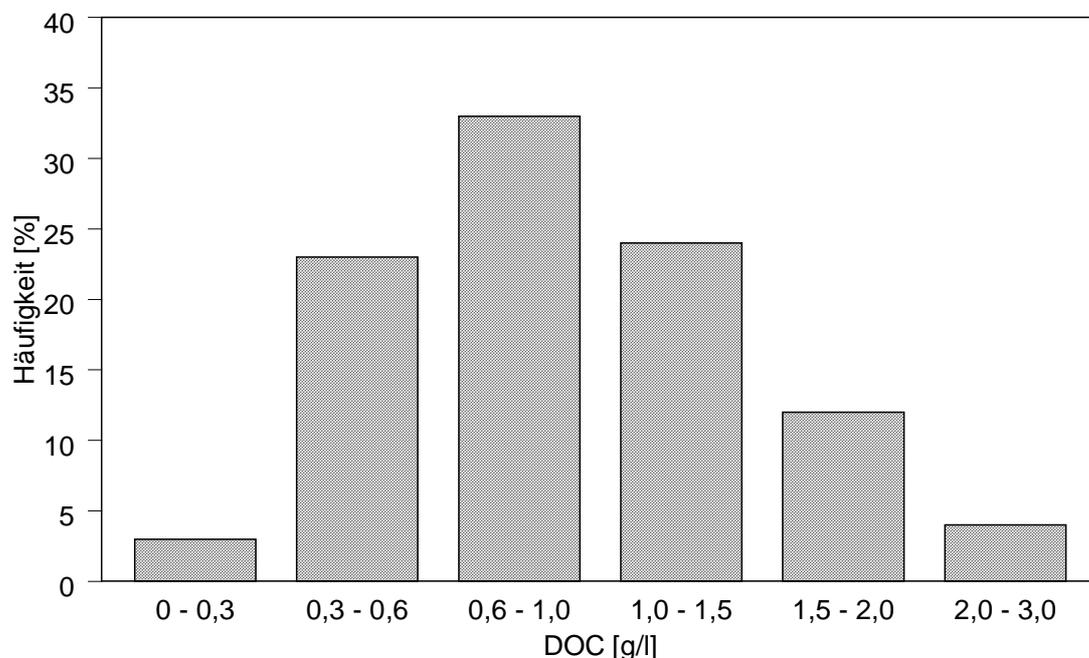


Abbildung 4.2: Häufigkeitsverteilung von DOC im EC-Abwasser

5.1.2 Permeat

Die Einträge in die Emulsionsspaltanlage umfassen eine große Palette an Stoffgemischen. Neben der Altemulsion sind dies Öle, Konservierungsstoffe, Desinfektionsreiniger (nur bei Kühlschmierstoffwechsel) und Waschwässer. Daneben tragen auch Zigarettenkippen und andere Abfälle zur Fremdverschmutzung der Emulsionen bei. Tabelle 4.1 gibt für Fremdeinträge den Anteil am Gesamteintrag in die Spaltanlage an. Inwieweit sich diese Fremdeinträge auf die Permeatzusammensetzung auswirken, ist nicht bekannt. Insgesamt ist der Anteil an persistenten Stoffen, die durch Fremdeinträge in die Permeate gelangen, jedoch gering.

Die Permeate (Betriebsmischproben) variierten in ihren Konzentrationen beträchtlich. Ausgewertet wurden 183 Chargen aus 11 Monaten mit insgesamt 5760 m³. Im Jahr kann demnach mit 6300 m³ Permeat gerechnet werden. Der pH-Wert schwankte zwischen 8,8 und 9,2 und die Leitfähigkeit zwischen 2,3 und 6,4 mS/cm. Der mittlere Borgehalt betrug 810 mg/l und der durchschnittliche DOC 4,2 g/l. Das C/N-Verhältnis

lag im Mittel bei 4,1, wobei der organische Stickstoff rund 90 % des Gesamtstickstoffs ausmachte. Während der Arbeitstage fielen die Chargen in einer mittleren Menge von $31 \pm 7 \text{ m}^3$ an. Von Samstag Mittag bis Montag Morgen wurde die Ultrafiltration in der Regel nicht betrieben und die anfallenden Altemulsionen gespeichert. Über die Häufigkeitsverteilung der Parameter Bor, DOC und C/N geben die Abbildungen 4.3 bis 4.5 Aufschluss.

Tabelle 4.1: Fremdeinträge in die Emulsionsspaltanlage (interne Studie der DaimlerChrysler AG).

Stoffgemisch	Anteil am Eintrag
Öle	3,10 %
Systemreiniger	0,11 %
Waschmittel	0,04 %
Entschäumer	0,03 %
Stabilisierungsmittel, Fungizide	0,01 %

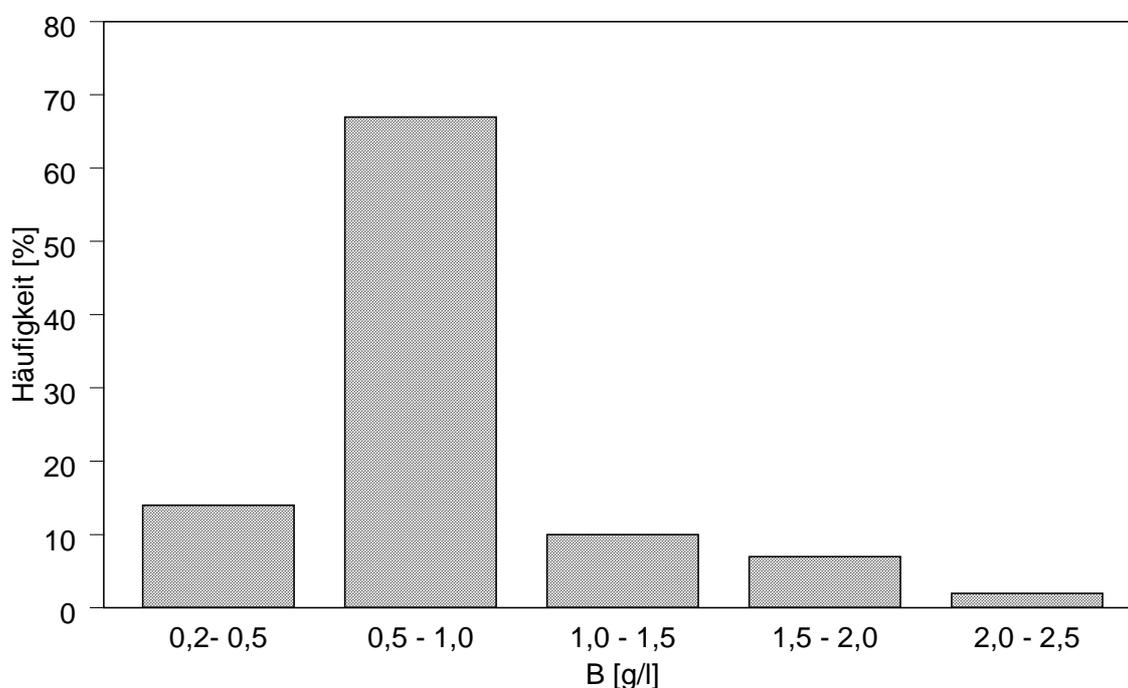


Abbildung 4.3: Häufigkeitsverteilung von Bor im Permeat

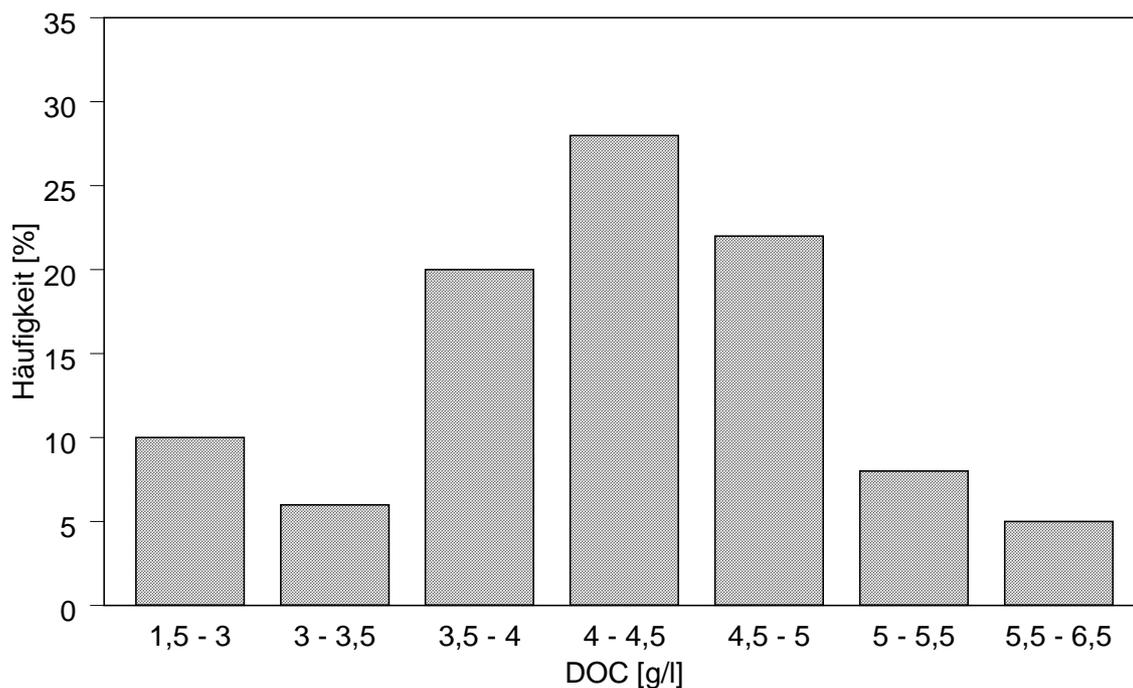


Abbildung 4.4: Häufigkeitsverteilung von DOC im Permeat

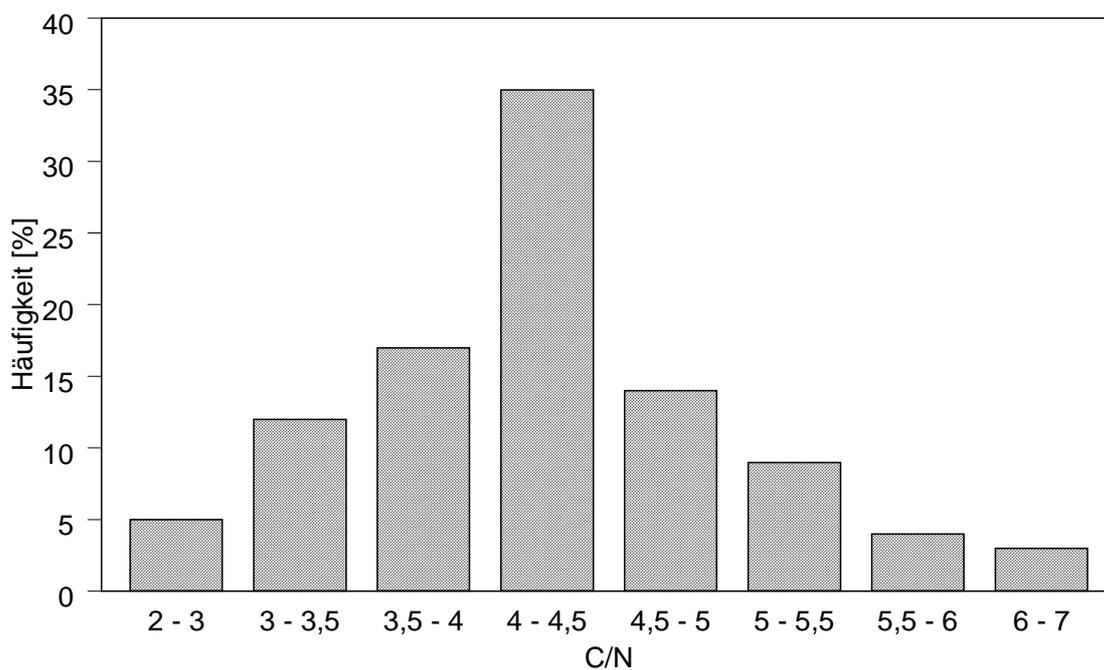


Abbildung 4.5: Häufigkeitsverteilung von C/N im Permeat

Die CSB-Werte lagen zwischen 6 und 16 g/l O₂ (Abbildung 4.6) bei einem mittleren CSB/DOC-Verhältnis von 2,6. Anhand von Abbildung 4.7 kann man erkennen, dass das Verhältnis CSB/DOC in den Permeaten mit steigendem DOC/TKN-Verhältnis

abnahm. Je geringer der Aminanteil an der organischen Belastung war, desto oxidiert war die Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffes.

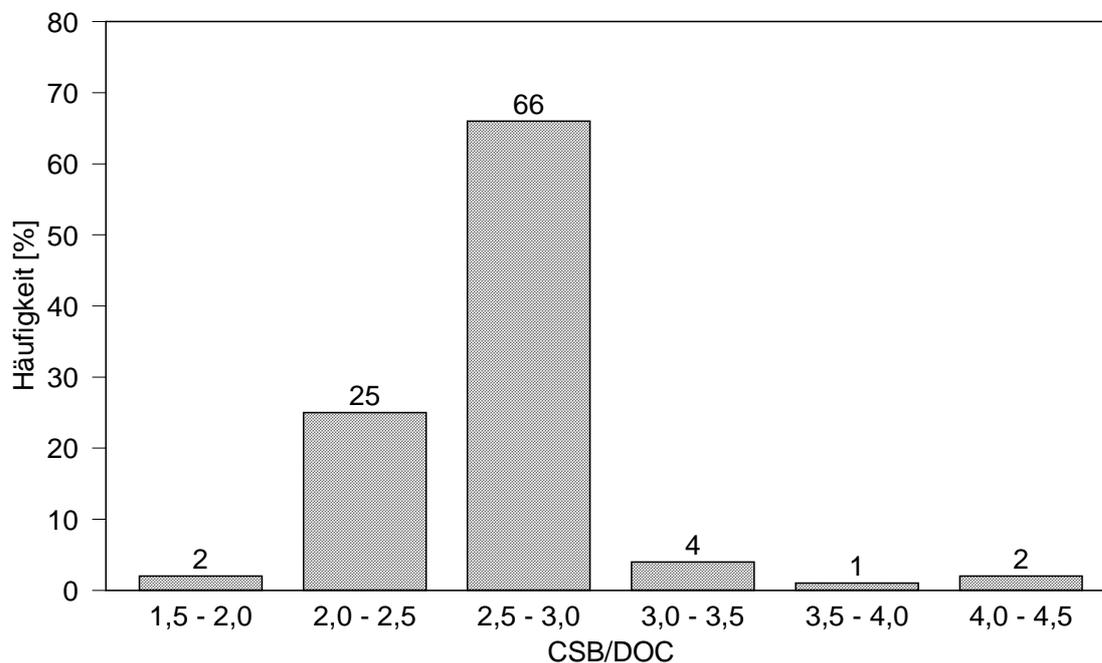


Abbildung 4.6: Häufigkeitsverteilung von CSB/DOC im Permeat

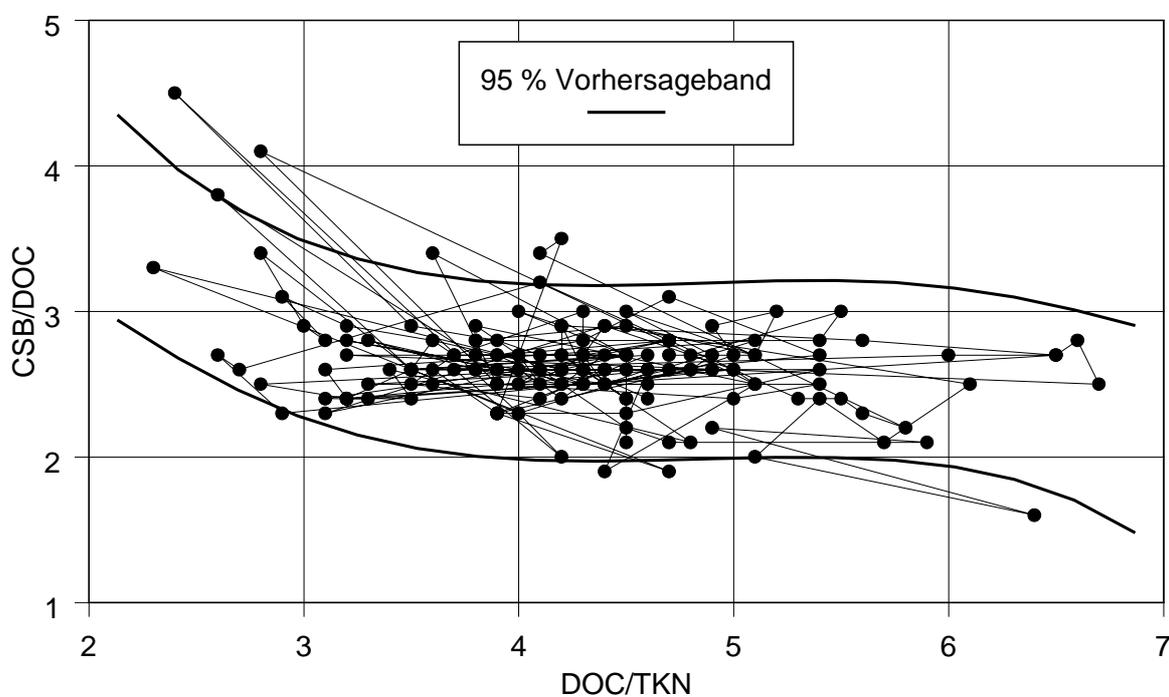


Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen den Verhältnissen DOC/TKN und CSB/DOC

Die Tabelle A1 im Anhang zeigt die unterschiedliche Zusammensetzung der Permeate im Verlauf der Monate. Sie gibt auch über die Konzentrationen der Metalle Aluminium (bis 0,35 mg/l), Zink (bis 2,2 mg/l) und Mangan (bis 1,4 mg/l) Aufschluss. Weitere Parameter (Metalle, AOX, LHKW und BSB₅) sind der Tabelle A2 im Anhang zu entnehmen. So schwankt z.B. das Verhältnis BSB₅/CSB von 0,32 bis 0,81 und das BSB₅/TKN-Verhältnis von 3,4 bis 9,8.

Im Tagesdurchschnitt sind 17,3 m³ Permeat mit 73 kg DOC bzw. 190 kg CSB und 17,3 kg TKN zu erwarten.

5.1.3 Industrielles Mischabwasser

Das zur Verdünnung mikrobiozider Stoffe im Permeat eingesetzte vorgereinigte Industrieabwasser entstammt verschiedenen Anfallorten, wie z.B. Abluftwäschern, Waschmaschinen, Phosphatieranlagen, Lackieranlagen und anderen Anfallstellen. Zur Zusammensetzung soll nur gesagt werden, dass nach Phosphatfällung und Elektroflotation des Abwassers der CSB im Mittel 300 mg O₂/l und das Verhältnis CSB/DOC im Durchschnitt 3 beträgt. Der Stickstoffgehalt liegt bei maximal 30 mg/l N, sofern kein EC-Abwasser mit eingeleitet wird. Aus Voruntersuchungen war bekannt, dass der DOC dieses Abwassers zu 90 % abbaubar ist, und dass 80 % des DOC für die Denitrifikation des EC-Abwassers genutzt werden können. Der mittlere Anfall dieses Abwassers betrug 500 m³/d. Eine Frachtganglinie wurde hierfür nicht erstellt. Die im Rahmen der Eigenkontrolle erhobenen Daten sollten zusammen mit denen, die in den Versuchen zur biologischen Behandlung ermittelt wurden, für eine spätere Anlagendimensionierung ausreichen. Tabelle A3 im Anhang gibt einen Überblick über die wichtigsten Parameter dieses Teilstroms.

5.2 Untersuchungen zur Abwasserbehandlung

5.2.1 Biologische Denitrifikation von EC-Abwasser mit Essigsäure als Kohlenstoffquelle in der technischen Versuchsanlage

In der in Abbildung 3.2 gezeigten technischen Versuchsanlage wurden in den beiden rechten Behältern, im Zulaufbecken - ZLB - und dem Festbettreaktor 1 - FBR 1 -, der zu Beginn des Vorhabens mit einem Festbett aus PVC - spezifische Oberfläche 150m²/m³ - ausgestattet war, Versuche zur Denitrifikation mit Essigsäure als C-Quelle durchgeführt. Zur pH-Kontrolle - pH 7 bis 7,6 - wurden 35 %ige H₂SO₄ und 30 %ige NaOH eingesetzt. Das gesamte Volumen der Versuchsanordnung betrug 2,56

m³, wovon 1,1 m³ mit dem Festbettmaterial gefüllt waren. Dem Abwasser wurden zur Nährstoffaufstockung 22 mg PO₄³⁻/g NO₃-N in Form von NaH₂PO₄ zugesetzt. Für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors wurden diesem 60 %ige technische Essigsäure und das EC-Abwasser so zudosiert, dass der Zulauf 1,5 g DOC aus Essigsäure pro Gramm NO₃-N enthielt. Der Reaktor wurde vor dem Betriebsbeginn mit Wasser und 60 l Schlamm aus einer kommunalen Kläranlage gefüllt. Der Betrieb erfolgte in den ersten 40 Tagen mit verdünnten Chargen im Zulauf, wobei die Verdünnungsstufen von 10 auf 80 % EC-Abwasser gesteigert wurden. Dabei wurden 50 bis maximal 300 g/m³/d zugegeben. Anschließend wurde unverdünntes, entgiftetes EC-Abwasser gereinigt, das 25 g/l NO₃-N und zusätzlich 20 mg/l NO₂-N enthielt. In der letzten Versuchsphase wurden nicht entgiftete Abwasserchargen denitrifiziert, die bis zu 25 g/l NO₃-N und 250 mg/l NO₂-N enthielten.

Im Versuchsverlauf zeigte sich, dass sowohl aus entgiftetem als auch aus nicht entgiftetem Abwasser 1 kg NO_x-N/m³/d bzw. 15,75 g NO_x-N/m²/d denitrifiziert werden können. Aufgrund der geringen Pufferkapazität des Abwassers wurde, wegen der notwendigen Zudosierung von Schwefelsäure für die Aufrechterhaltung eines für die Denitrifikation günstigen pH-Wertes, rund 1 g SO₄²⁻/g denitrifiziertem NO_x-N in das Wasser eingetragen. Dabei kam es aufgrund der anoxischen Bedingungen zur Sulfatreduktion und den damit verbundenen Geruchsbelästigungen. Weitere Versuche wurden hierzu nicht durchgeführt, weil der Untersuchung der Permeate als Kohlenstoffquelle bei DaimlerChrysler Priorität eingeräumt wurde.

5.2.2 Gemeinsame Behandlung von Permeat und EC-Abwasser

5.2.2.1 Voruntersuchung zum BSB und DOC-Umsatz in den Permeaten (Sapromat)

Die Messungen hierzu wurden mit 8 Chargen von 1/30 verdünnten Permeaten im Sapromat[®] durchgeführt. Die Angaben der Messergebnisse beziehen sich auf das unverdünnte Abwasser.

Wie man aus Abbildung 4.8 (4.8 a und 4.8 b) erkennen kann, gab es keine feste Korrelation zwischen BSB₅ und dem BSB₂₁. Ebenso gab es keine Korrelation zwischen BSB₅ und dem CSB (siehe auch Tabelle A2 im Anhang). Im Mittel konnten 69 % des DOC der Permeate umgesetzt werden (Tabelle 2) und pro Gramm oxidiertem DOC wurden 2,4 g O₂ benötigt.

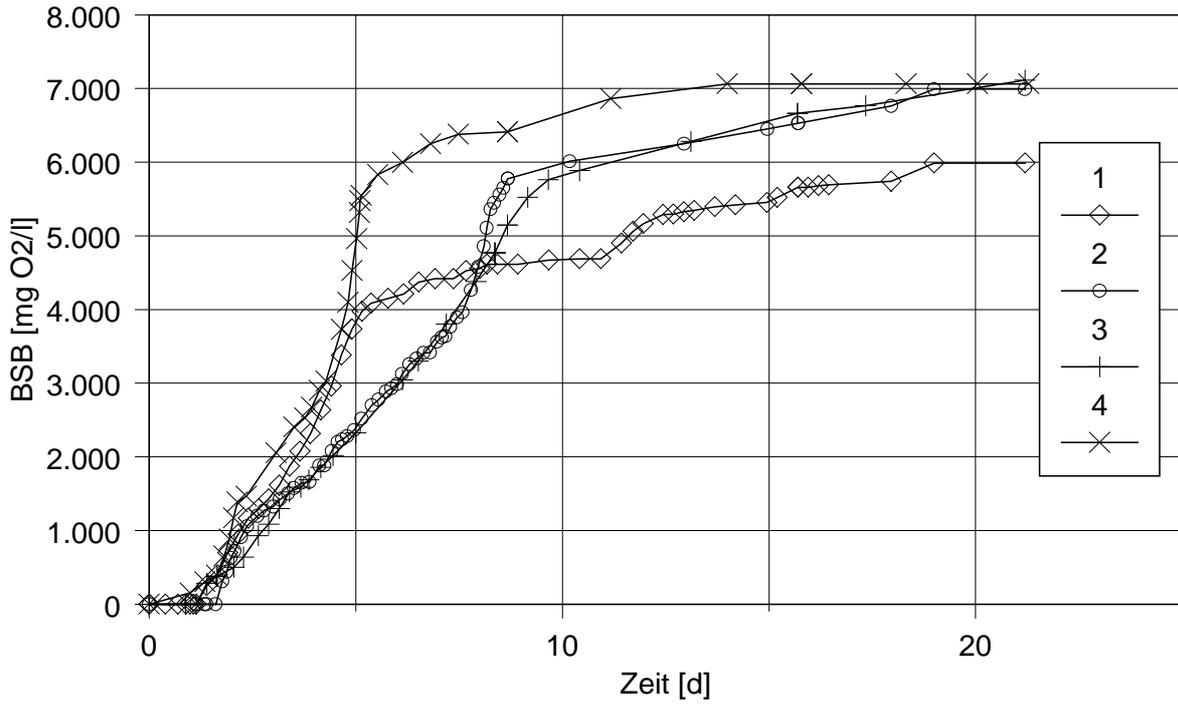


Abbildung 4.8a: Langzeit-BSB in 30fach verdünnten Permeaten.

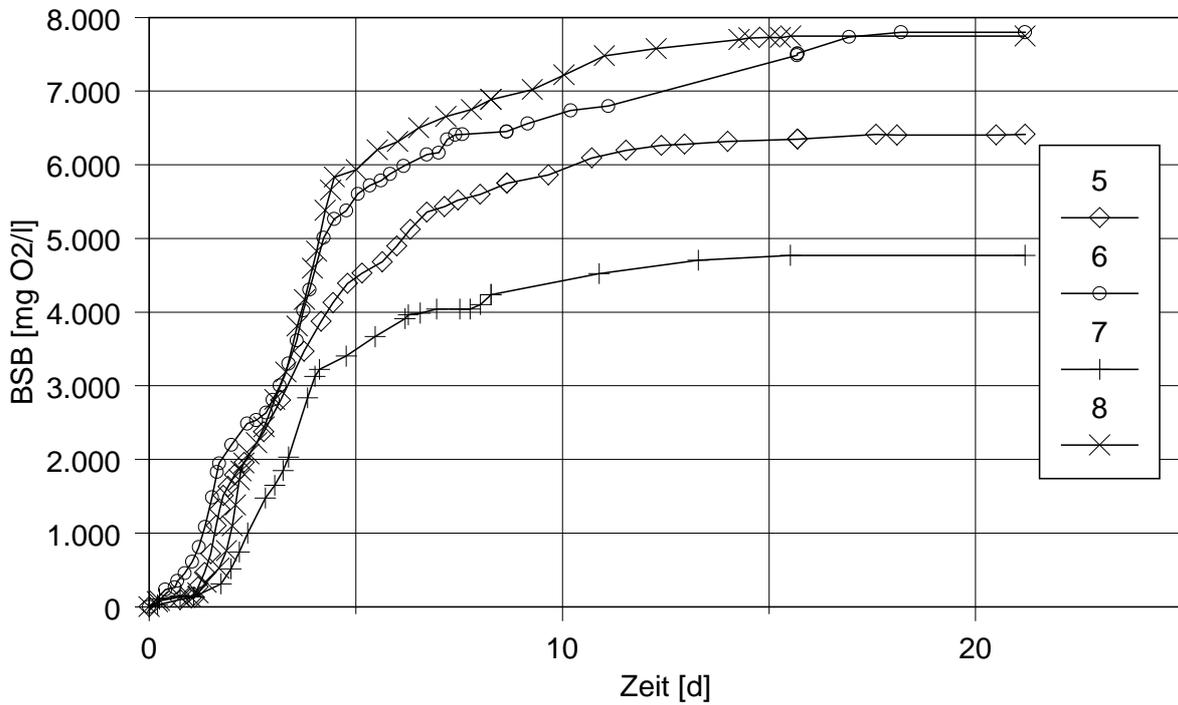


Abbildung 4.8b: Langzeit-BSB in 30fach verdünnten Permeaten.

Tabelle 4.2: DOC-Abbau in 1/30 verdünnten Permeaten im aeroben Batch-Versuch. Die Nummern entsprechen den Chargen 1 – 8 in Abbildung 4.8a und b.

Permeate Nr.	Anfangswert		Endwert (nach 21 d)		
	CSB/DOC	DOC [mg/l]	CSB/DOC	DOC [mg/l]	η DOC [%]
1	3,2	3.650	3,1	1.120	69
2	3,2	4.520	3,1	1.710	62
3	3,2	4.670	3,1	1.510	67
4	3,2	4.610	3,0	1.110	76
5	3,4	4.280	3,4	1.410	67
6	3,3	4.640	3,0	1.535	67
7	3,1	3.210	4,1	810	75
8	3,3	4.240	3,7	1.330	69
\emptyset	3.2	---	3.3	---	69
SD	---	---	---	---	4,57

Als Parameter zur Bestimmung der biologisch abbaubaren organischen Verbindungen in den Permeaten war der BSB₅ somit nicht geeignet, weshalb in den weiteren Untersuchungen nur der Abbau des DOC betrachtet wurde.

5.2.2.2 Voruntersuchung zur Eignung der Permeate als Kohlenstoffquelle zur Denitrifikation in der technischen Versuchsanlage

Um zu überprüfen, welcher Anteil des DOC einer Permeatcharge als Kohlenstoffquelle zur Denitrifikation geeignet ist, wurde in der technischen Versuchsanlage ein Batch-Versuch durchgeführt. Als Festbett dienten in diesem Versuch noch PVC-Blöcke mit einer spezifischen Oberfläche von 150 m²/m³. Eingesetzt wurden ZLB und FBR 1 – 4, in denen ein Mischungsverhältnis von Permeat/EC-Abwasser = 4:1 hergestellt wurde. Zur Beimpfung wurden 20 l einer voradaptierten denitrifizierenden Biozönose und 60 l Belebtschlamm aus der kommunalen Kläranlage Bad Rotenfels dazugegeben. Das Abwasser wurde mit 40 m³/d über die Reaktoren ZLB bis FBR 4 zirkuliert. Im ZLB wurde der pH-Wert mit 35 % H₂SO₄/30 % NaOH auf pH 8,0 eingestellt.

Wie man Abbildung 4.9 entnehmen kann, kam es nach einer Adaptationszeit von 10 Tagen erstmals zu einer Abnahme von DOC und NO₃-N, wobei im Reaktorsystem immer Nitritkonzentrationen größer 2 mg/l nachgewiesen werden konnten. Spitzenkonzentrationen von fast 1 g/l NO₂-N traten zwischen dem vierzigsten und fünfzig-

ten Versuchstag auf. Nach dem fünfundfünfzigsten Versuchstag fand, trotz vorhandenem DOC und $\text{NO}_2\text{-N}$ praktisch kein Umsatz mehr im Reaktorsystem statt. Der während des C-Abbaus zu beobachtende Anstieg der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration beruhte auf der Ammonifizierung der Amine des Permeates. Im Verlauf dieser Versuchsreihe wurden pro Gramm denitrifiziertem $\text{NO}_3\text{-N}$ 1,1 g DOC umgesetzt. Insgesamt konnten damit 66 % des DOC zur Denitrifikation genutzt werden. Daraus resultierend sollte bei einer Nutzung von Permeaten als C-Quelle für die Denitrifikation ein C/ $\text{NO}_3\text{-N}$ -Verhältnis größer 1,7 im Zulauf eingehalten werden.

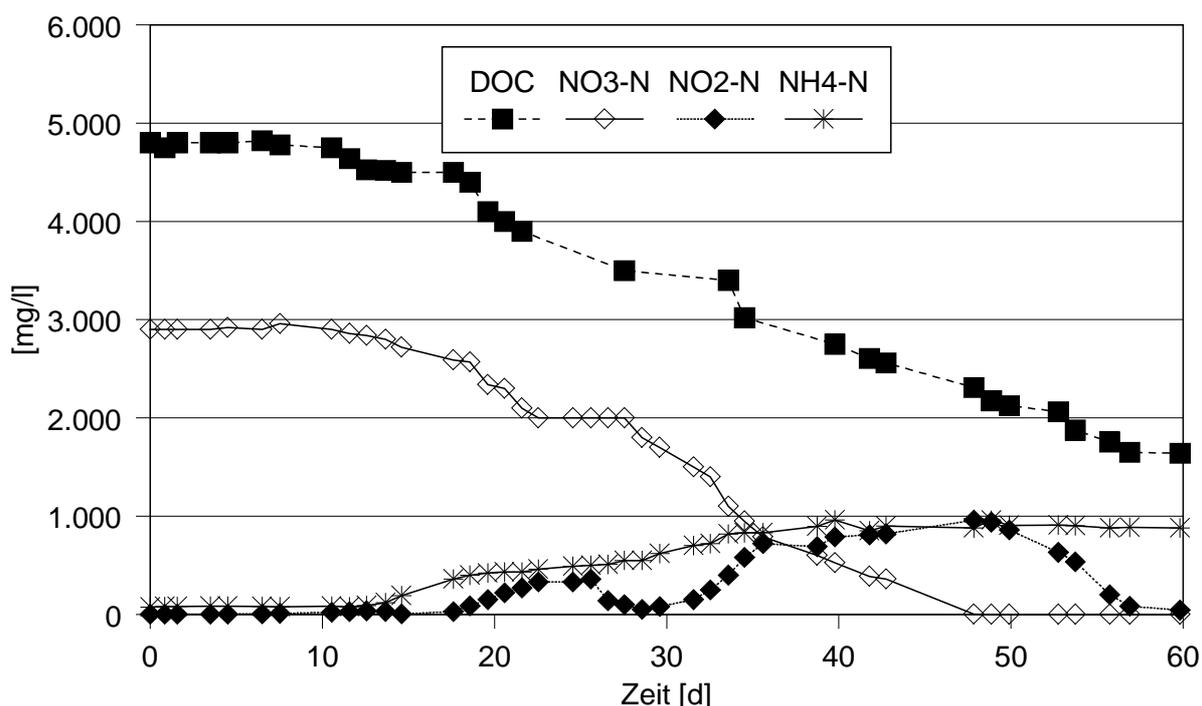


Abb. 4.9: Batch-Versuch zur Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle. Nach einer Adaptationszeit von 10 Tagen wurden 2/3 des DOC zur Denitrifikation genutzt.

Direkt nach Abschluss des Batch-Ansatzes wurde der Reaktor auf kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Im Rahmen dieser Versuchsreihe verblieb der pH-Wert im Zulaufbecken bei pH 8,0. Die Abwasserströme wurden vor der Beschickung der Anlage in einem Vorratsbecken gemischt, wobei die Mischungsverhältnisse zwischen 6 und 33 Teilen Permeat auf ein Teil EC-Abwasser lagen. Es wurden 14 Mischungsladungen untersucht. Die Temperaturen im Reaktor bewegten sich während der Versuche um 25 °C. Während der hier vorgestellten Versuchsphase wurde mit hydraulischen Aufenthaltszeiten um 1,6 d gearbeitet. Die Zulaufkonzentrationen schwankten zwischen 790 und 2.000 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$, bei $\text{NO}_2\text{-N}$ Konzentrationen kleiner 20 mg/l und

DOC/NO_x-N-Verhältnissen größer 1,6.

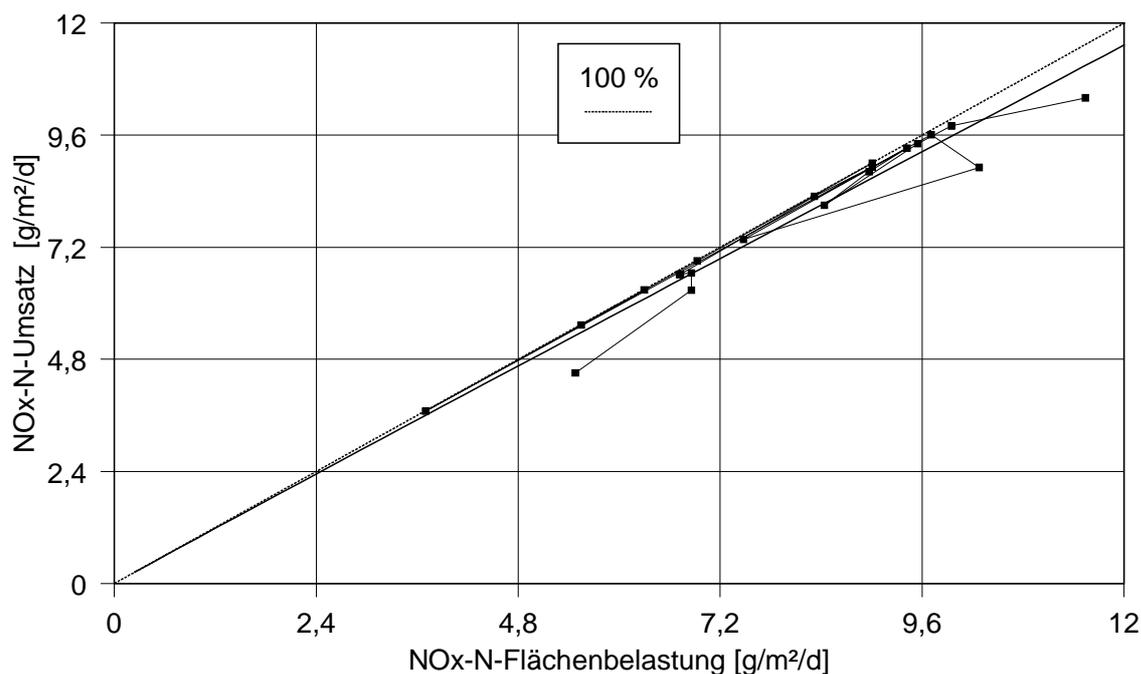


Abbildung 4.10: Denitrifikation bei pH 8 im PVC-Festbettreaktor. Die unterschiedlichen Flächenbelastungen resultieren aus unterschiedlichen Konzentrationen.

Abbildung 4.10 zeigt, dass bei Belastungen von knapp 10 g/m²/d NO_x-N (1000 g/m³/d NO_x-N) noch nahezu vollständig denitrifiziert werden konnte. Das Verhältnis von umgesetztem DOC zu denitrifiziertem NO_x-N lag in dieser Periode im Mittel bei 1,3. Der NH₄-N im Ablauf der Anlage lag, wie bei dem vorangegangenen Batchversuch, um 500 mg/l. Durch die pH-Einstellung mit Schwefelsäure wurde der Sulfatgehalt von in der Regel 300 mg/l im Zulauf auf bis zu 2,5 g/l SO₄²⁻ im Ablauf erhöht, was eine erhebliche Neuverschmutzung bedeutete.

Aufgrund der Ergebnisse aus diesen Versuchen wurde die bestehende Versuchsanlage umgebaut bzw. derart erweitert, dass mit ihr ein zweistufiges Verfahren zur Abwasserbehandlung mit Nitrifikation und vorgeschalteter Denitrifikation getestet werden konnte.

5.2.2.3 Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als Kohlenstoffquelle und aerobe Nachreinigung in der Technikumsanlage

Im Zulauf wurde ein Volumenverhältnis für Permeat zu EC-Abwasser von 20 : 1 entsprechend dem Anfallverhältnis der beiden Teilströme eingestellt. Vom Permeat wurde jeweils ein Wochenbedarf vorgehalten. In der mit PE/Blähton-Sintermatten

ausgestatteten Anlage sollte außer der Denitrifikation auch eine Nitrifikation etabliert werden. Um dies zu erreichen wurde im ZLB der Zulauf-pH von in der Regel 9 zunächst auf für die Nitrifikation günstige Werte eingestellt. Zu Beginn wurde der maximale pH-Wert im Zulaufbecken auf 7,8 begrenzt, später auf 8,3 und schließlich auf 9,0 ansteigen lassen. Über die Anlagenkonstellation bei den verschiedenen Versuchen gibt Tabelle 4.3 Aufschluss.

Tabelle 4.3 Anlagenkonstellation der Denitrifikationsstufe und der nachgeschalteten aeroben Stufe während der unterschiedlichen Versuchsphasen.

Reinigungsstufe	Anlagenparameter	pH 7,8	pH 8,3; 9,0
Denitrifikation	Reaktoren	ZLB – FBR1	ZLB – FBR2
	V_{gesamt} [m ³]	2,3	3,5
	$V_{\text{flüssig}}$ [m ³]	2,0	2,8
	FB-Fläche [m ²]	150	300
Aerobie	Reaktoren	FBR 2 - 7	FBR 3 - 7
	V_{gesamt} [m ³]	6,8	5,6
	$V_{\text{flüssig}}$ [m ³]	4,8	4,0
	FB-Fläche [m ²]	900	750

Tabelle 4.4 gibt einen Überblick der wichtigsten Prozessparameter. Bei den Versuchen nahm die maximale Belastung, bei der noch ein vollständiger Stickstoffumsatz in der Denitrifikation erreichbar war, mit zunehmendem pH-Wert deutlich ab. Waren es bei pH 7,8 mehr als 9 g NO_x-N/m²/d (= 590 g /m³/d), so konnten bei pH 8,3 noch 3,2 g/m²/d (=280 g/m³/d) und bei pH 9 gerade noch 1,6 g/m²/d zu 100 % umgesetzt werden, was einer Raumbelastung von 140 g/m³/d NO_x-N entsprach (Abbildungen 4.11 – 4.13). Der DOC-Bedarf für die Stickstoffreduktion war mit 1,8 g C pro Gramm NO_x-N bei pH 7,8 und den entsprechend großen Belastungen am höchsten. Sonst war das Verhältnis 1,3 (Tabelle 4.4).

Der Anteil des umsetzbaren DOC blieb vom pH-Wert unbeeinflusst. Abbildung 4.14 zeigt die DOC-Flächenbelastungen und die flächenbezogenen Umsatzraten für Denitrifikation und Aerobie bei den verschiedenen pH-Werten. Aus der Regression gehen Umsätze von 70 – 75 % hervor, wie sie für das verdünnte Permeat im Sapromat ermittelt wurden. Ein höherer Umsatz scheint nicht möglich zu sein: der DOC Abbau war in der Regel schon auf der Hälfte der Reaktorkaskade bei einem maximalen DOC-Umsatz von 5 g/m²/d. abgeschlossen. Trotzdem konnte auch bei pH-Werten

unter 8 keine Nitrifikation etabliert werden.

Der Eintrag von Phosphor durch die pH-Einstellung nahm mit steigendem pH-Wert extrem ab (Abbildung 4.15). Bei pH 7,8 wurden 836 mg/l Phosphor eingetragen, bei pH 9,0 waren es gerade noch 13 mg/l.

Abbildung 4.16 zeigt die DOC-Flächenbelastungen für die Gesamtanlage (Denitrifikation und Aerobie) bei pH 9 und den Ablauf von TS und oTS pro Quadratmeter Festbettoberfläche. Aus den Regressionen geht hervor, dass pro Gramm zugeführtem DOC 170 mg TS bzw. 140 mg oTS im Ablauf der Anlage auftraten.

*Tabelle 4.4 Prozessparameter während der Versuche bei unterschiedlichen pH-Werten im ZLB (*N_{ges} wurde nicht täglich gemessen).*

Messstelle	Parameter	pH 7,8	PH 8,3	pH 9,0
	pH	8,9 – 9,4	8,7 - 8,9	8,9 – 9,1
Zulauf	Ø DOC [mg/l]	4210	3510	4120
	Ø N _{ges} [mg/l]	2080	2000*	1920*
	Ø NO ₃ -N [mg/l]	1120	1140	1050
	max. NO ₂ -N [mg/l]	6,7	13	64
	Ø B [mg/l]	560	480	470
	HRT [d]	1,3 – 3,6	1,2 – 3,6	1,2 – 2,9
	T [° C]	28	28	28
Ablauf	pH	7,8 – 8,0	8,2 – 8,3	8,7 – 9,0
Denitrifikation	Ø DOC [mg/l]	2360	2230	2870
	Ø DOC/NO _x -N umg.	1,8	1,3	1,3
	Ø NO ₃ -N [mg/l]	98	80	110
	max. NO ₂ -N [mg/l]	0	5,7	26
	Ø NH ₄ -N [mg/l]	530	460	440
	HRT [d]	3,3 – 9,9	1,7 - 5,2	1,7 - 4,2
Ablauf	T [° C]	19	24	26
Nitrifikation	pH	8,7 – 9,0	8,5 – 8,8	8,7 – 9,0
	Ø DOC [mg/l]	1220	920	1130
	Ø N _{ges} [mg/l]	810	900*	860*
	Ø NH ₄ -N [mg/l]	580	570	610
		HRT [d]	4,9 – 13,5	3,9 – 8,8
Gesamtanlage	HRT [d]	4,9 – 13,5	3,9 – 8,8	3,9 – 7,1

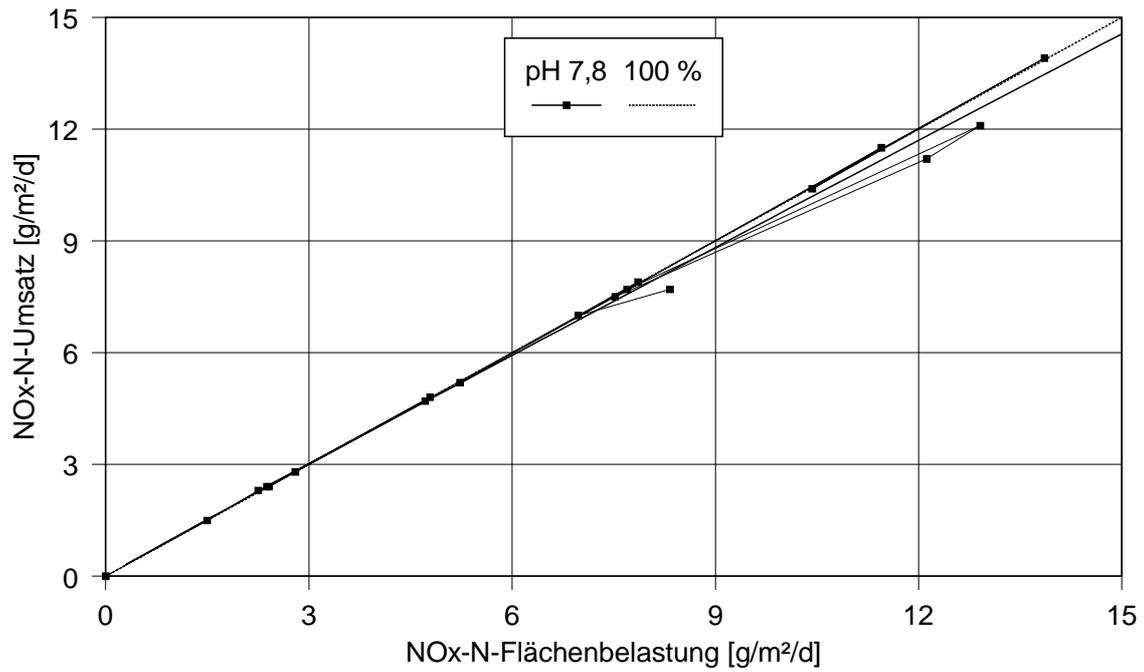


Abbildung 4.11: Flächenbelastungen und flächenbezogene Umsätze bei der Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle bei pH 7,8.

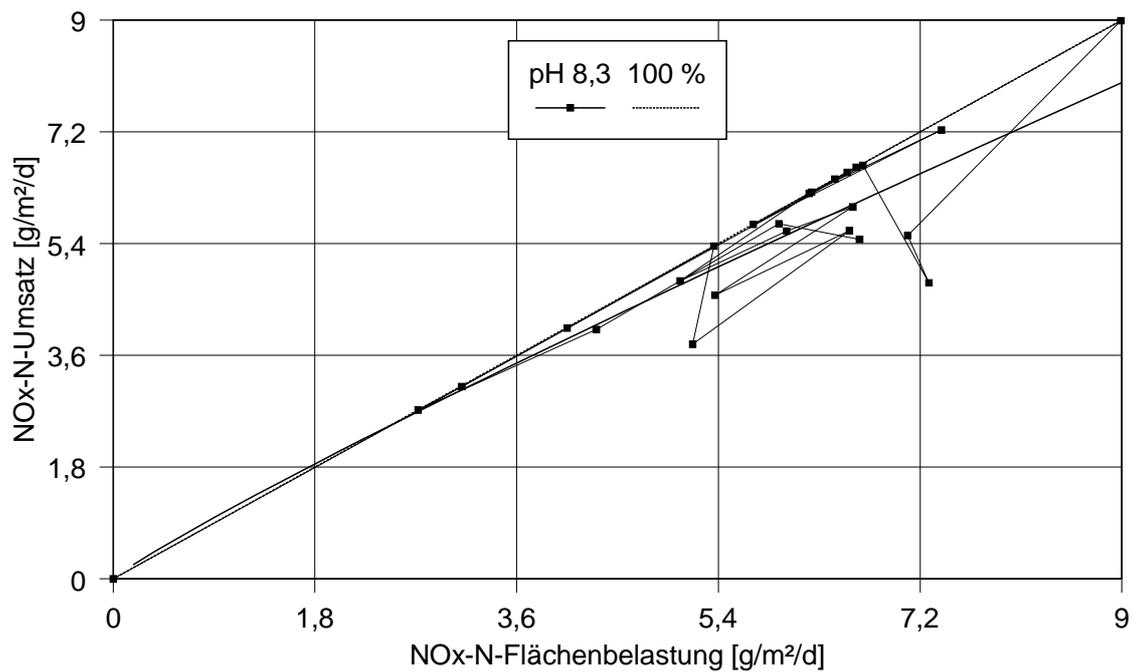


Abbildung 4.12: Flächenbelastungen und flächenbezogene Umsätze bei der Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle bei pH 8,3.

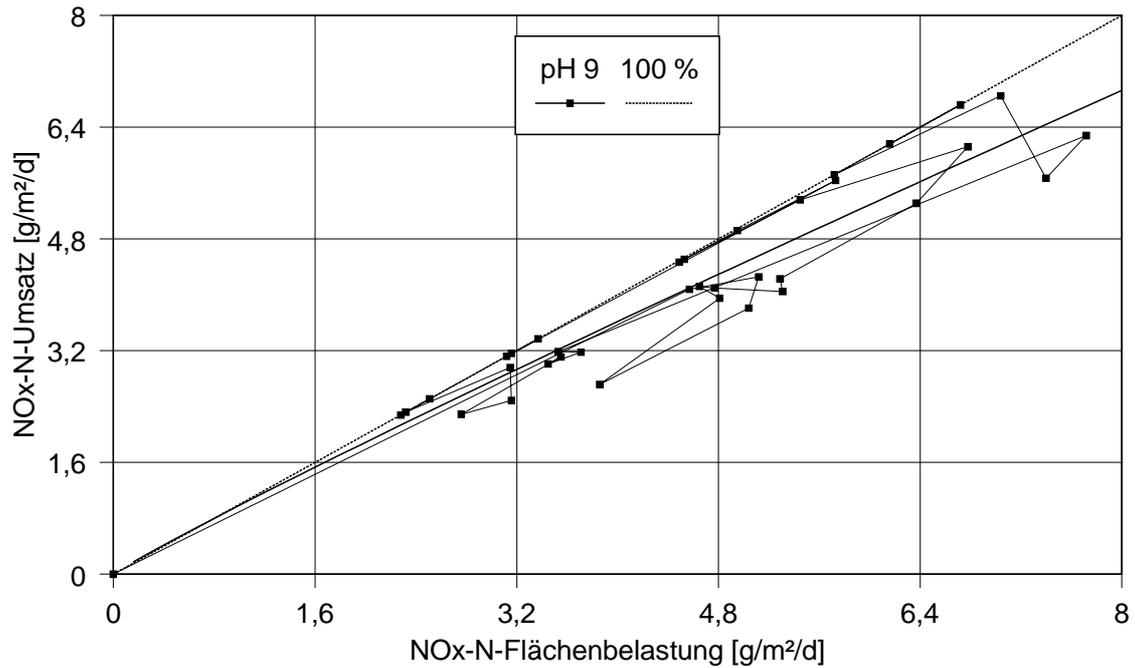


Abbildung 4.13: Flächenbelastungen und flächenbezogene Umsätze bei der Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle bei pH 9,0.

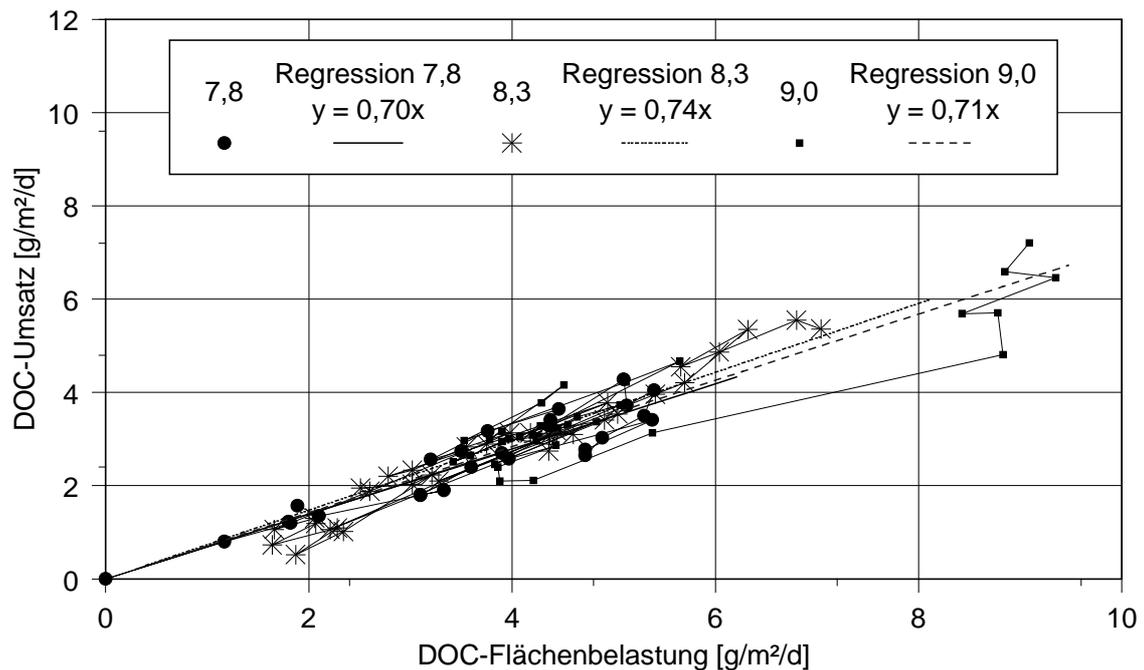


Abbildung 4.14: Berechnung des DOC-Umsatzes aus den DOC-Flächenbelastungen und den flächenspezifische Umsatzraten. Es wurden 70 - 75 % umgesetzt. Der Grund für die geringen Unterschiede ist die Behandlung unterschiedlicher Chargen.

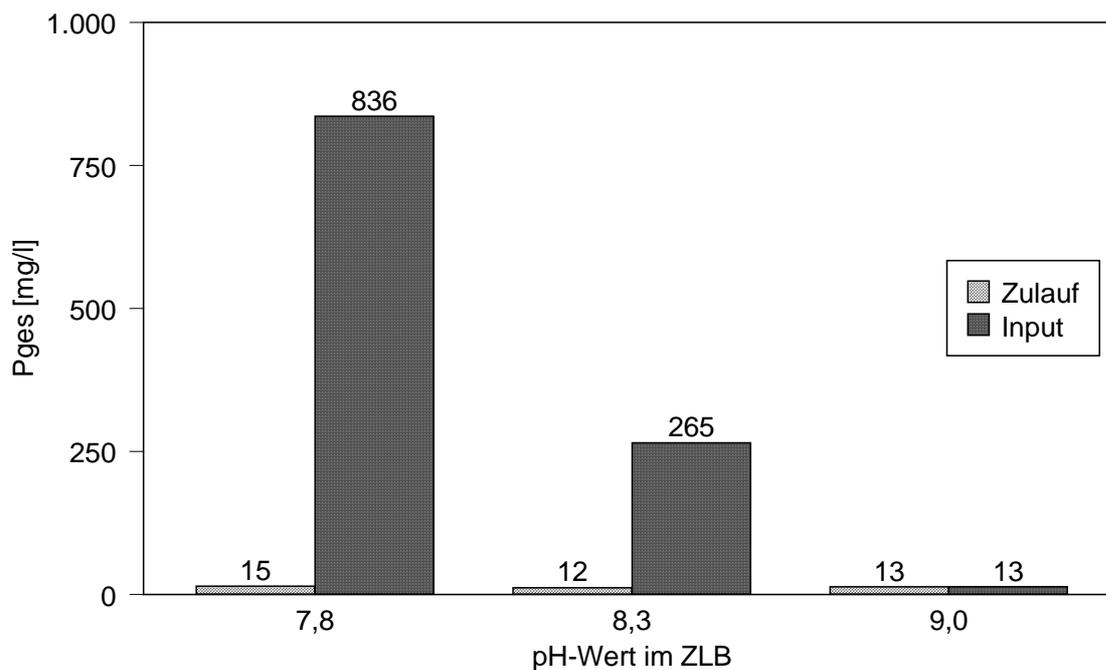


Abbildung 4.15: Phosphateintrag durch pH-Korrektur im Zulaufbecken der technischen Versuchsanlage.

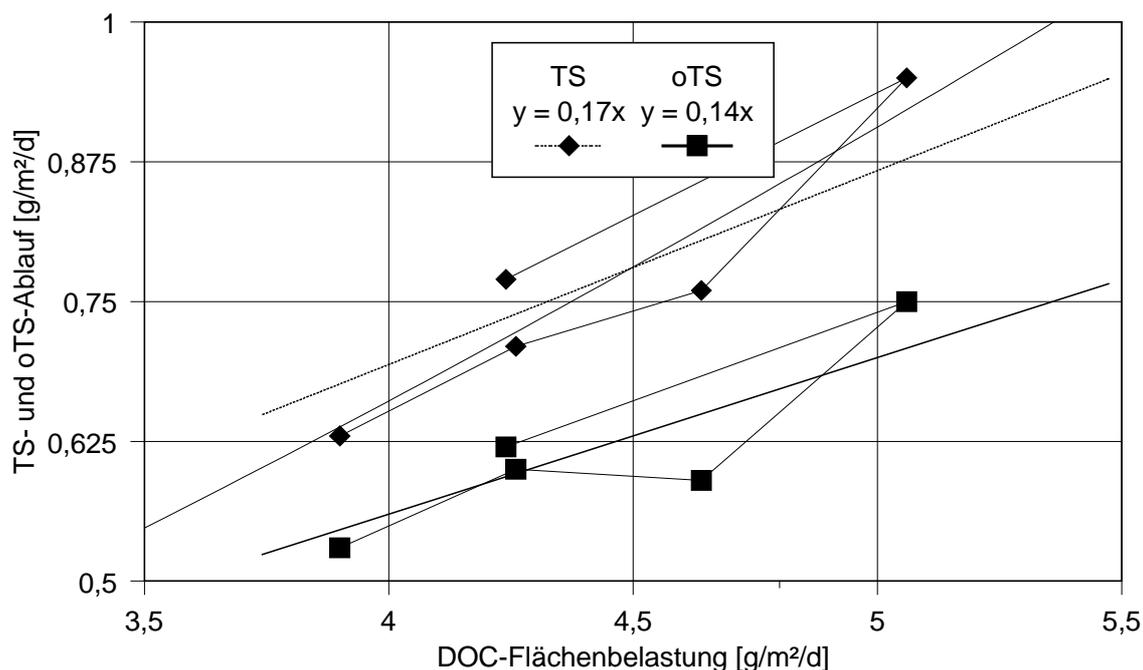


Abbildung 4.16: DOC-Flächenbelastungen und flächenspezifischer Schlammaustrag bei der Reinigung von Permeaten und EC-Abwasser bei pH 9.

5.2.2.4 Oxidation von persistentem DOC mit UV/H₂O₂

Abläufe aus der Versuchsanlage und einem weiteren Festbettreaktor zur aeroben Permeatbehandlung ohne pH-Regulation (d.h. bei pH ca. 9) wurden nach Abtren-

nung der Biomasse durch Zentrifugation und Filtration in einem 300 ml Laborreaktor chemisch-physikalisch durch Zusatz von H_2O_2 und UV-Bestrahlung nachhandelt.

Abbildung 4.17 zeigt die Ergebnisse dieser Behandlung von aerob weitestgehend gereinigten Abläufen, wobei die Konzentration von H_2O_2 auf 1 bis 3 Prozent im Abwasser eingestellt wurde. Der DOC konnte in keinem der Versuche unter einen Wert von 100 mg/l gebracht werden, wobei die CSB-Werte bei Abschluss der Oxidation deutlich über 300 mg/l O_2 lagen. Um den DOC weiter zu senken, müsste demnach noch größere Mengen H_2O_2 zugesetzt werden.

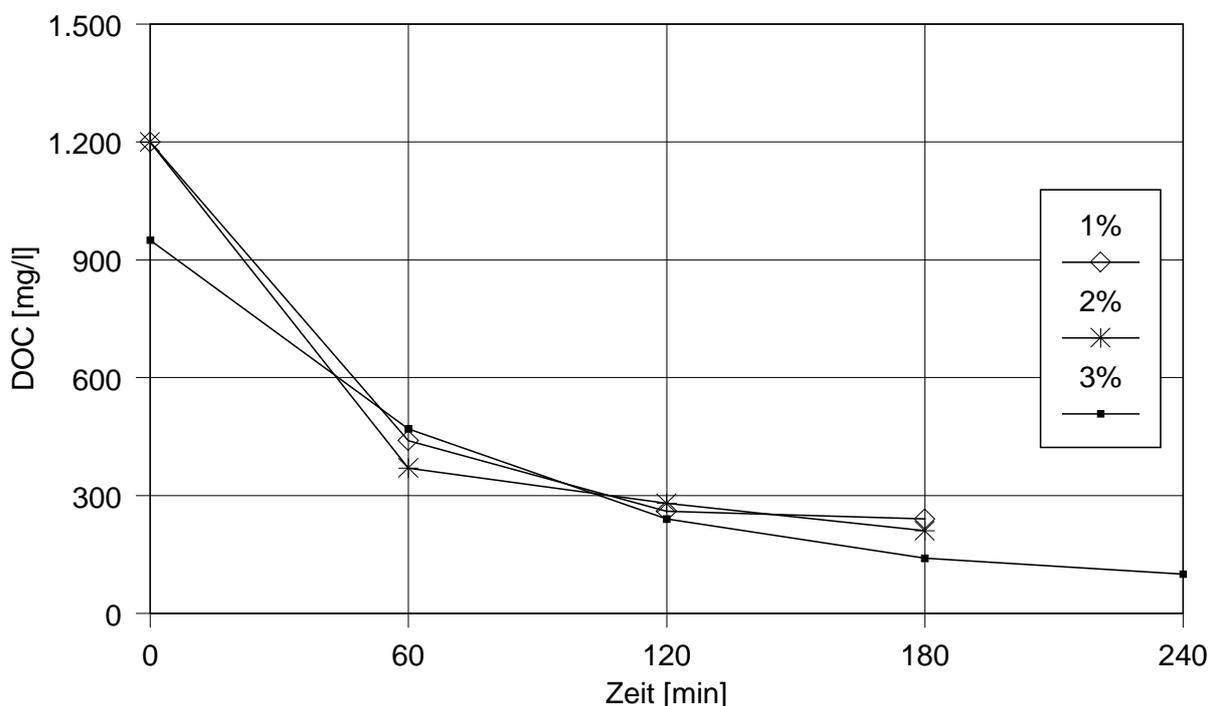


Abbildung 4.17: Chemische Oxidation von Abläufen aus der Biologie mit UV-aktiviertem H_2O_2 .

5.2.3 Nitrifikation und Denitrifikation mit drei Industrieabwasserströmen

5.2.3.1 Voruntersuchungen in einer zweistufigen Laboranlage

Der in Abbildung 3.1 gezeigten Versuchsanlage wurde ein Gemisch aus industriellem Mischabwasser und Permeat im Verhältnis 4 : 1 zugeleitet. Die Verdünnung ist das Ergebnis von Vorversuchen, in denen gezeigt wurde, dass bis zu 20 % Permeat (in Wasser verdünnt) eine Nitrifikation möglich ist. Die Zudosierung des nicht entgifteten EC-Abwassers wurde variabel gehalten, so dass im Zulauf der Anlage $\text{DOC}/\text{N}_{\text{ges}}$

Verhältnisse zwischen 1,6 und 2,3 vorlagen. Das Verhältnis Rücklauf/Zulauf betrug 4/1. Der Sauerstoffgehalt wurde durch Belüften über am Boden gleichmäßig verteilte Belüfterplattenelemente auf Werte $> 5 \text{ mg/l O}_2$ gehalten. Die pH-Werte der Zuläufe lagen zwischen 8,4 und 9,0. Der pH-Wert wurde in beiden Reaktoren zunächst auf 8,0 geregelt. In diesen ersten drei Monaten wurde die hydraulische Verweilzeit im gesamten Reaktorsystem von 11 auf 3 Tage gesenkt. Danach wurde dann der maximal zulässige pH-Wert in der Anlage auf 8,8 hochgesetzt. Insgesamt wurde die Anlage bei Verweilzeiten zwischen 2,0 und 5,5 Tagen über eineinhalb Jahre betrieben.

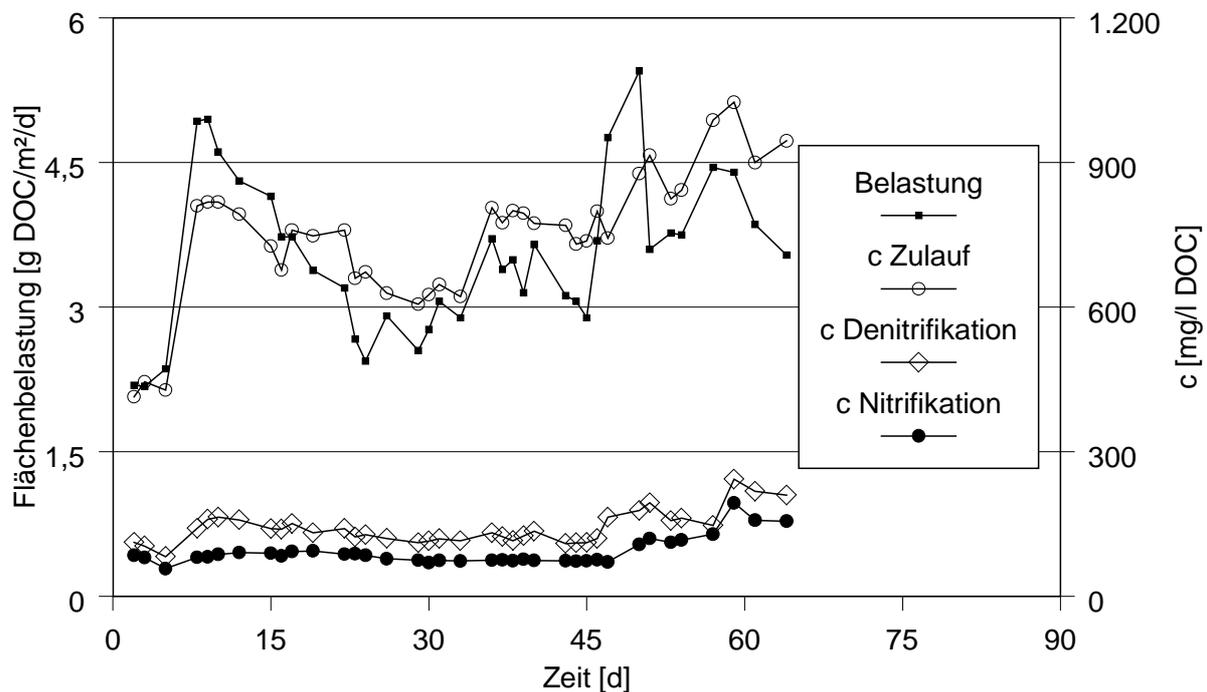


Abbildung 4.18: Beispiel für DOC-Flächenbelastung und Konzentrationen in Zulauf, Denitrifikation und Ablauf der Anlage über die Zeit.

Nach Erhöhung des maximal zulässigen pH-Wertes auf 8,8 wurden keine pH-Korrekturmittel mehr benötigt. Es stellten sich pH-Werte zwischen 8,0 und 8,6 in der Denitrifikation und zwischen 8,0 und 8,4 in der Nitrifikation ein. In den Abbildungen 4.18 und 4.19 kann man die Konzentrationen des DOC und des Stickstoffes in Zu- und Abläufen in der Phase der höchsten Belastungen des Systems erkennen. Die Nitrifikationsstufe hatte hierbei eine Aufwuchsfläche von $1,2 \text{ m}^2$ bei einem Flüssigkeitsvolumen von 15 l und einem Gesamtvolumen von 18 l . Die schon am 4. Betriebstag aufgetretene Störung der Nitrifikation hielt bis zum 20. Betriebstag an, bevor die Oxidation des Ammoniums wieder vollständig verlief. Der Grund hierfür dürfte die erhöhte Belastung des Systems gewesen sein.

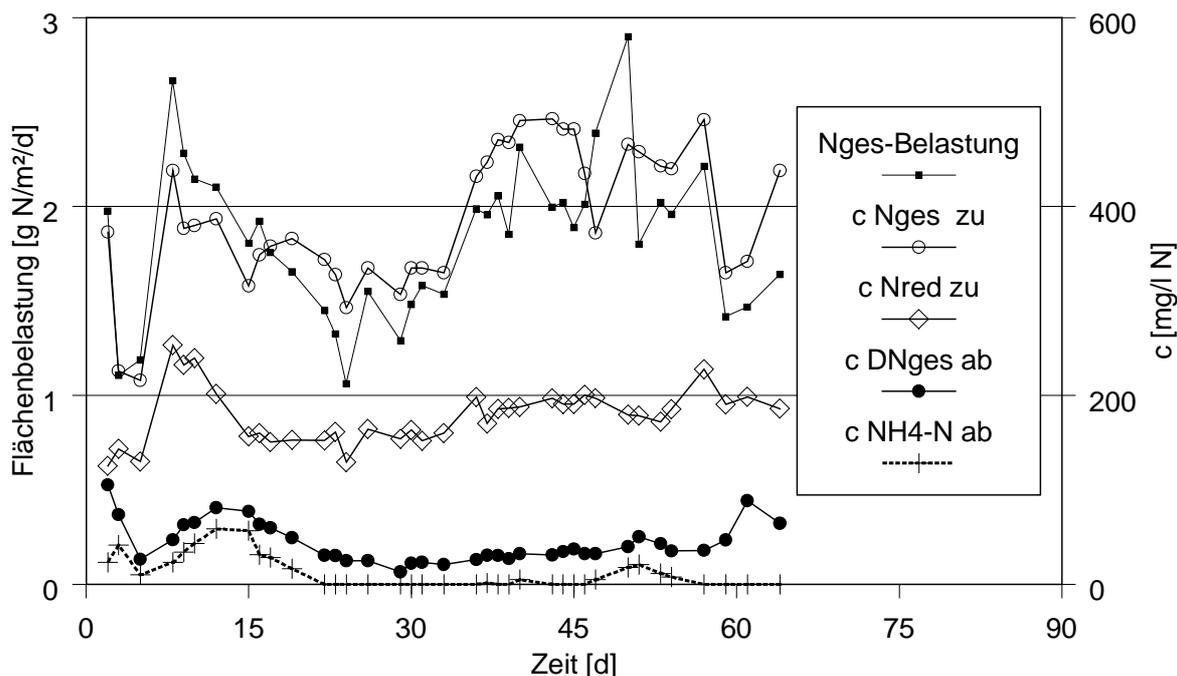


Abbildung 4.19: Beispiel für Gesamtstickstoffflächenbelastung und Stickstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Anlage über die Zeit. DN_{ges} bedeutet gelöster Gesamtstickstoff. Die Differenz zwischen Gesamtstickstoff und reduziertem Stickstoff der Anlage ergibt NO_x -N. NO_2 -N betrug im Zulauf nicht mehr als 10 mg/l.

In den Abbildungen 4.20 und 4.21 sind die flächenspezifischen Umsatzraten für DOC und reduziertem Stickstoff gegen die entsprechende Flächenbelastung bezogen auf die gesamte Anlage aufgetragen. Aus den Daten geht hervor, dass aus dem Abwassergemisch 88 % des DOC (Abbildung 4.20) und 92 % des reduzierten Stickstoffes umsetzbar sind (Abbildung 4.21). Bezüglich des Stickstoffes ist mit Umsetzbarkeit die Möglichkeit gemeint, diesen zu nitrifizieren bzw. zu assimilieren. Da die meisten der Daten bei funktionierender Nitrifikationsstufe gewonnen wurden, kann angenommen werden, dass der biologische Abbau der organischen Verbindungen im wesentlichen abgeschlossen war. Es konnten Nitrifikationsraten von 1,8 g N/m²/d (bzw. 120 mg N/l/d) erreicht werden, wobei im Ablauf der Anlage kein Ammonium nachweisbar war. Mit zunehmender Flächenbelastung wurde allerdings nicht mehr vollständig bis zum Nitrat oxidiert, folglich trat vermehrt Nitrit im Ablauf der Nitrifikationsstufe auf (Abbildung 4.22). Es wurden bis zu 20 mg/l NO_2 -N gemessen. Die Schwankungsbreite beruhte auf unterschiedlichen Abwassermatrices und DOC-Belastungen.

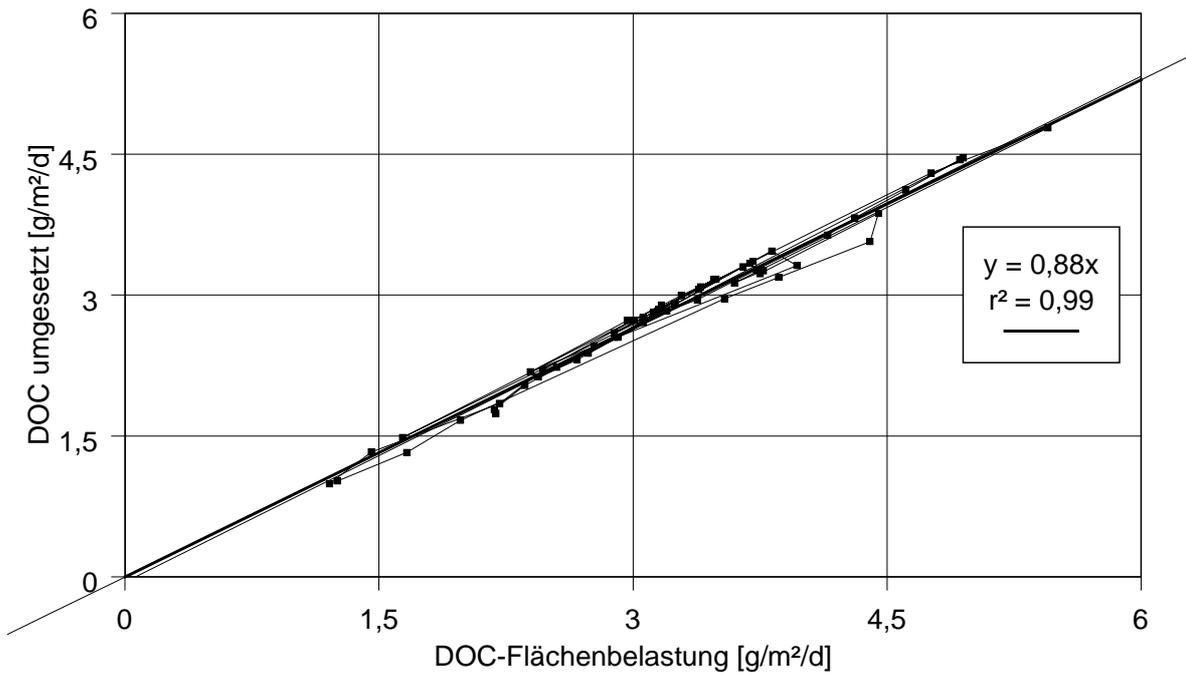


Abbildung 4.20: DOC-Flächenbelastung der Gesamtanlage und flächenspezifischer Umsatz. Aus der Regression geht ein durchschnittlicher Umsatz von 88 % hervor.

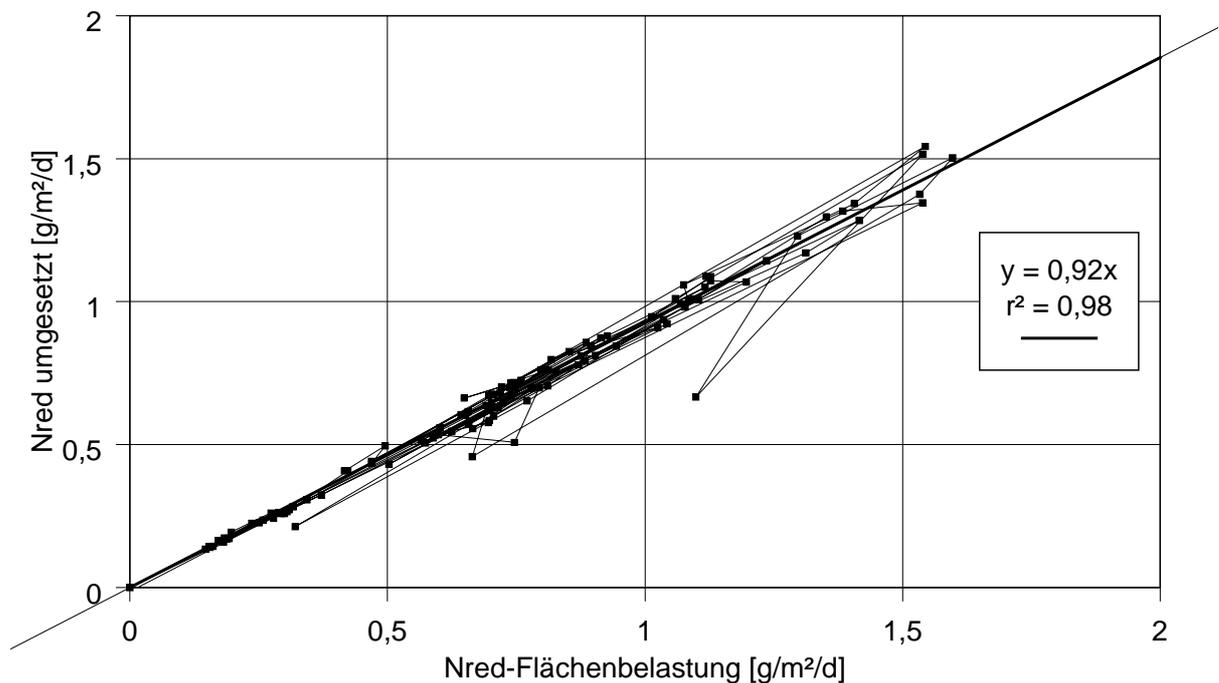


Abbildung 4.21: Flächenbelastungen für den reduzierten Stickstoff und flächenspezifische Umsatzraten für die Gesamtanlage. Aus der Regression geht ein durchschnittlicher Umsatz von 92 % hervor.

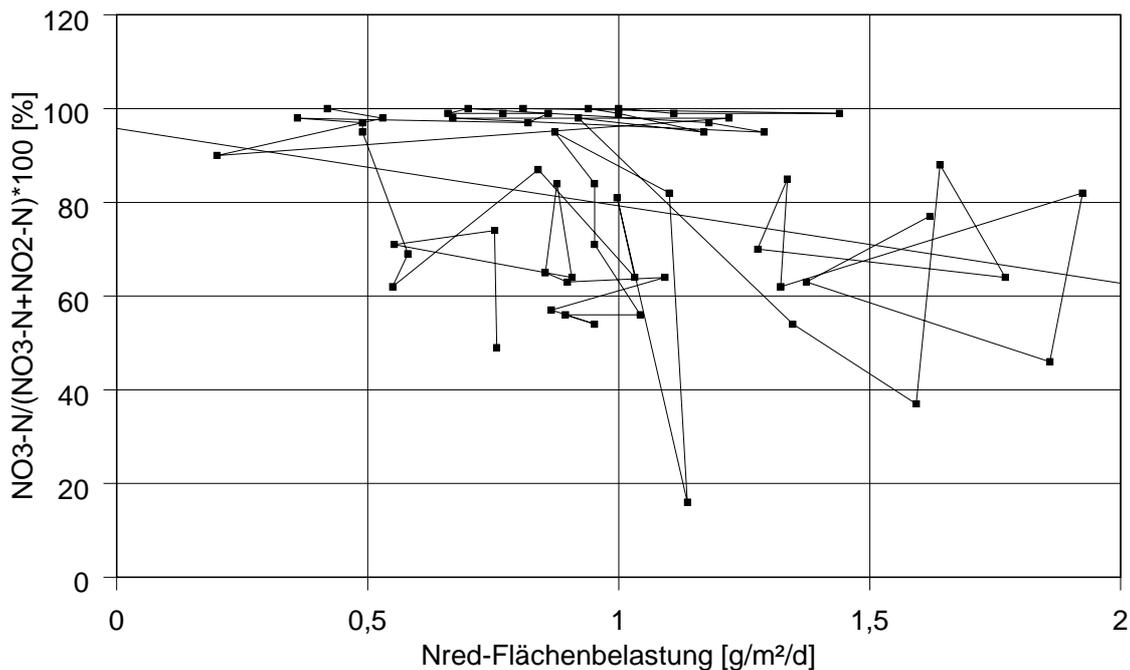


Abbildung 4.22: Flächenbelastung der Nitrifikation mit reduziertem Stickstoff und der prozentuale Nitrat-N-Anteil an dem gesamten Stickstoff aus Nitrat und Nitrit im Ablauf der Anlage.

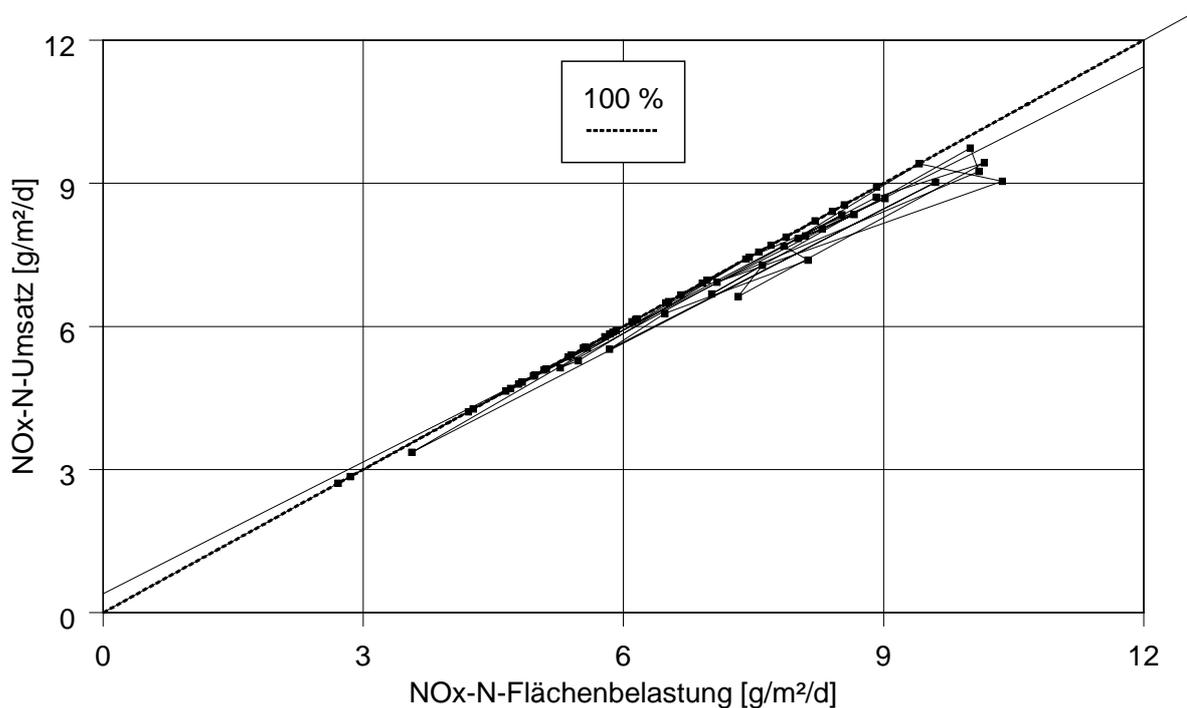


Abbildung 4.23: $\text{NO}_x\text{-N}$ Flächenbelastung der Denitrifikationsstufe und flächenspezifische Umsatzraten.

Die Denitrifikationsstufe ließ sich bis zu einer Flächenbelastung von $10 \text{ g NO}_x\text{-N/m}^2\text{/d}$ (bzw. $550 \text{ mg NO}_x\text{-N/l/d}$) sicher betreiben (Abbildung 4.23). Störungen des Systems gab es in erster Linie bei Kohlenstoffmangel. Es wurden im Mittel $1,2 \text{ g DOC/g NO}_x\text{-N}$

in der Denitrifikation benötigt. Von der DOC-Zulaufkraft konnten im Durchschnitt 50 % umgesetzt werden.

An einzelnen Tagen des Betriebes konnte auch Lachgas in der Abluft der Reaktoren gemessen werden, wobei in der aeroben Stufe bis zu 5 % der aktuellen Gesamtstickstoffzulaufkraft als N_2O emittiert wurden. Die Gründe hierfür schienen Chargenwechsel und/oder Belastungserhöhungen zu sein. Eine Regelmäßigkeit konnte allerdings nicht festgestellt werden, meistens war die Abluft frei von Lachgas.

5.2.3.2 Abwasserbehandlung in der technischen Versuchsanlage

Die drei bereits genannten Abwässer wurden der in Abbildung 3 gezeigten Versuchsanlage zugeführt. Das Permeat wurde hierbei durch den Zusatz des industriellen Mischabwassers wiederum auf 20 % verdünnt. Beide Abwasserströme wurden täglich dem laufenden Betrieb entnommen. Die Dosierung des nicht entgifteten EC-Abwassers erfolgte nach Bedarf bzw. der zu erwartenden DOC-Fracht. Der pH-Wert im ZLB wurde auf maximal 9,0 und minimal 8,0 begrenzt. Die Rückführung aus der Nitrifikation zur Denitrifikation erfolgte im Verhältnis 4 : 1 zum Zulaufvolumenstrom.

Tabelle 4.5: Anlagenkonstellation während der unterschiedlichen Versuchsphasen (FB = Festbettbetrieb, FBB = kombinierter Festbett-/Belebtschlammbetrieb).

Reinigungsstufe	Anlagenparameter	FB	FBB
Denitrifikation	Reaktoren	ZLB – FBR1	ZLB – FBR1
	$V_{\text{gesamt}} [m^3]$	2,3	2,3
	$V_{\text{flüssig}} [m^3]$	2,0	2,0
	FB-Fläche [m²]	150	150
Nitrifikation	Reaktoren	FBR 2 - 7	FBR 2 - 4
	$V_{\text{gesamt}} [m^3]$	6,8	3,4
	$V_{\text{flüssig}} [m^3]$	4,8	2,4
	FB-Fläche [m²]	900	450
Absetzbecken	$V_{\text{gesamt}} [m^3]$	0,8	0,8

Die Anlage wurde als reines Festbettsystem und auch als Kombination aus Festbett- und Belebtschlammssystem betrieben. Während des kombinierten Betriebes wurde die Rückführung aus dem Absetzbecken im Verhältnis 4 : 1 zum Zulaufvolumenstrom eingestellt. In der Aerobie wurde die Sauerstoffkonzentration auf Werte größer als 5

mg/l O₂ eingestellt. Die Anlagenkonstellation wurde variiert. Hierüber gibt Tabelle 4.5 Aufschluss.

Für den prozentualen Anteil an umsetzbarem DOC und reduzierten Stickstoffverbindungen wurden die Ergebnisse aus dem Laborbetrieb bestätigt. In den Abbildungen 4.24 und 4.25 sind die Raumbelastungen und Umsätze für den Festbettbetrieb (FB) und den Betrieb mit Schlammrückführung (FBB) aufgetragen. Der DOC wurde zu 88 % umgesetzt (Abbildung 4.24), vom reduzierten Stickstoff konnten 93 % umgesetzt werden (Abbildung 4.25).

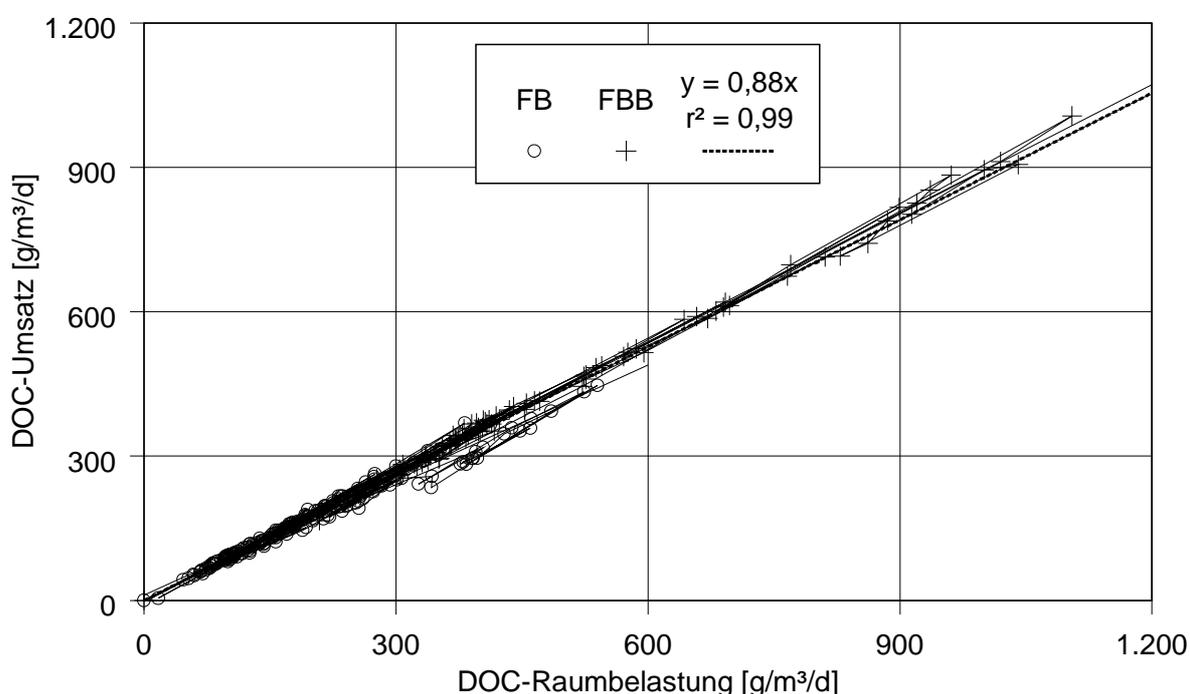


Abbildung 4.24: DOC-Raumbelastungen und raumspezifische Umsatzraten für die gesamte technische Versuchsanlage bei Festbettbetrieb (FB) und Betrieb mit Schlammrückführung (FBB).

Tabelle 4.6 gibt einen Überblick über die Betriebsparameter während der unterschiedlichen Messphasen. Während des Reaktorbetriebes wurde bei beiden Betriebsweisen der größte Teil des Ammoniums in der Nitrifikation zu Nitrat umgesetzt. Nitrit erschien zumeist bei Störungen und in der Anfahrphase des Betriebes, wo zunächst kein Nitrat gebildet wurde. Bis zum vollständigen Ammoniumumsatz bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 4 - 5 d in der Gesamtanlage wurden 40 Tage benötigt. Die flächen- und raumspezifischen Umsätze konnten in der Anlage durch die

Schlammrückführung deutlich erhöht werden. Abbildung 4.26 zeigt, in welchem Arbeitsbereich die Nitrifikationsstufe im Festbettbetrieb gefahren werden sollte. Um im Ablauf weniger als 10 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ zu haben, sollte eine Flächenbelastung von 1 $\text{g/m}^2/\text{d}$ N_{red} bei einer gleichzeitigen DOC-Flächenbelastung von 1,6 $\text{g/m}^2/\text{d}$ nicht überschritten werden. Dies entspricht Raumbelastungen von 130 $\text{g/m}^3/\text{d}$ N_{red} bzw. 210 $\text{g/m}^3/\text{d}$ DOC.

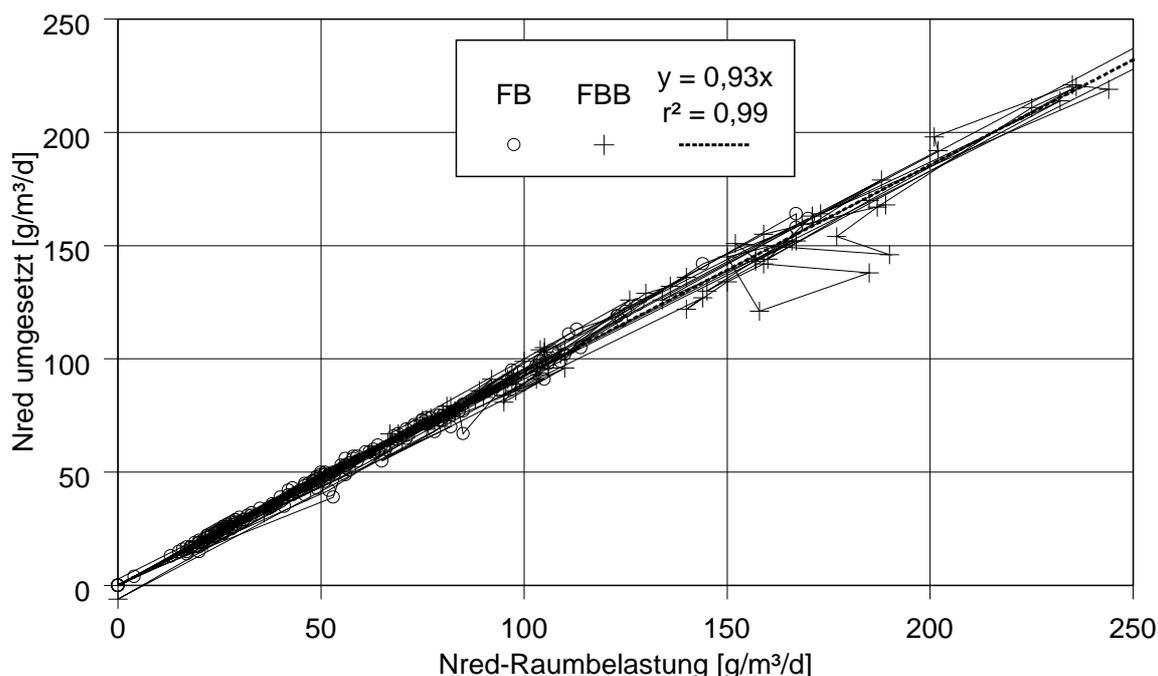


Abbildung 4.25: Raumbelastung mit reduziertem Stickstoff und raumspezifische Umsatzrate bei Festbettbetrieb (FB) und kombiniertem Betrieb aus Festbett und Belebung (FBB) in der technischen Versuchsanlage.

Abbildung 4.27 zeigt den Arbeitsbereich der Nitrifikation für den Betrieb mit Schlammrückführung. Die höchste Schlammkonzentration in der flüssigen Phase lag bei 9,6, in der Regel waren es 8 kg/m^3 TS. Die Schlammbelastung bezieht sich allein auf den in Suspension befindlichen Schlamm, der Schlamm auf dem Festbett konnte nicht berücksichtigt werden. Bei DOC-Schlammbelastungen von 160 g/kg/d und N_{red} -Schlammbelastungen von 80 g/kg/d konnte noch ein Ablauf von < 10 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ erreicht werden. Bei 8 kg TS/m^3 Flüssigkeitsvolumen, die 5,66 kg TS/m^3 Gesamtvolumen entsprechen, ist in der Festbetтанlage somit eine Raumbelastung von 450 $\text{g/m}^3/\text{d}$ ($= 3,39$ $\text{g/m}^2/\text{d}$) N_{red} bei einer gleichzeitigen DOC-Belastung von 900 $\text{g/m}^3/\text{d}$ ($= 6,78$ $\text{g/m}^2/\text{d}$) möglich. Der raumspezifische (flächenspezifische) Umsatz konnte somit auf das 3,4- bis 4-fache gesteigert werden, höhere Umsätze sind denkbar.

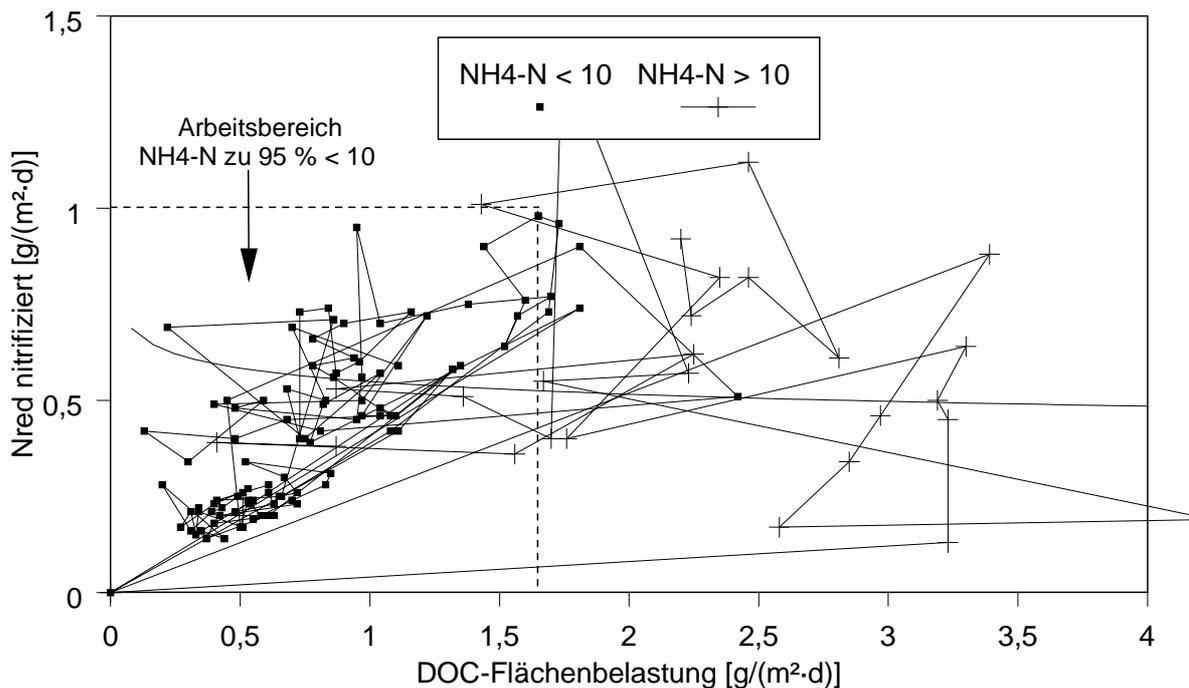


Abbildung 4.26: Nitrifikation im Festbettbetrieb. Die maximal erreichte Nitrifikationsrate, bei der $\text{NH}_4\text{-N} < 10 \text{ mg/l}$ war, betrug rund $1 \text{ g/m}^2/\text{d}$ N_{red} bei einer DOC-Flächenbelastung von $1,7 \text{ g/m}^2/\text{d}$.

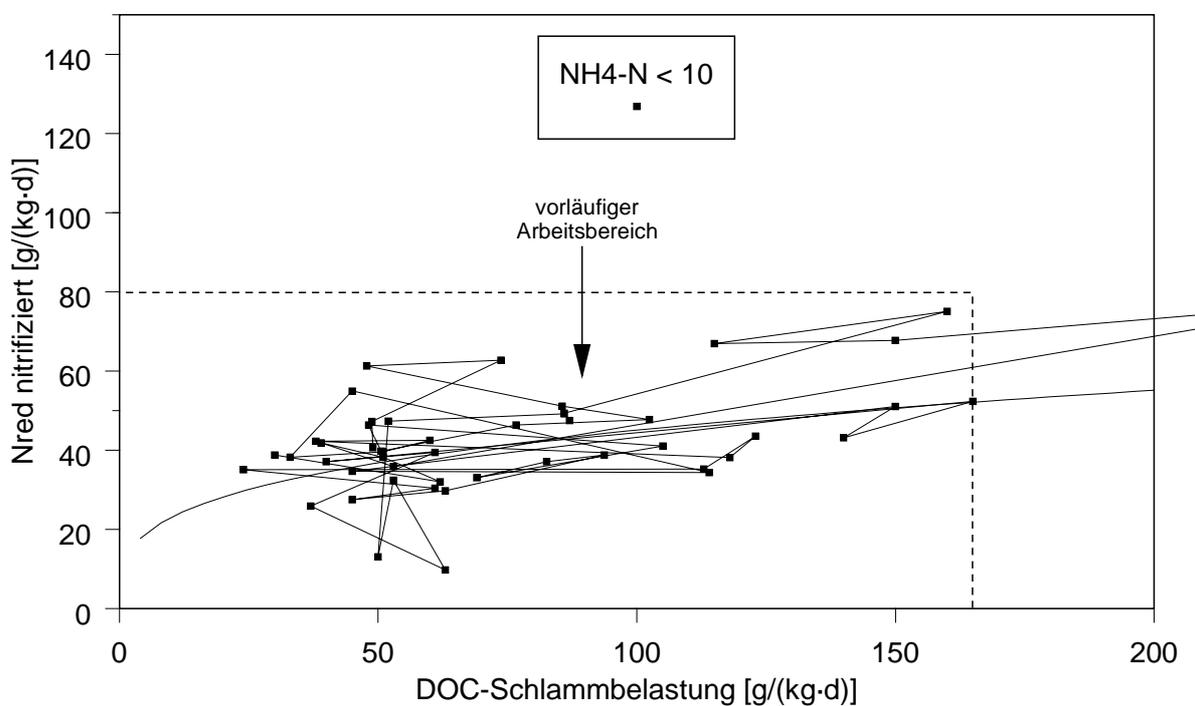


Abbildung 4.27: Nitrifikation im Festbettbetrieb mit Schlammrückführung. Die maximal erreichte Nitrifikationsrate, bei der $\text{NH}_4\text{-N} < 10 \text{ mg/l}$ war, betrug rund 80 g/kg TS/d N_{red} bei einer DOC-Schlammbelastung von 160 g/kg TS/d .

Tabelle 4.6: Prozessparameter während der Versuche ohne Biomasserückführung (FB) und mit Biomasserückführung (FBB); auch Störfälle sind berücksichtigt. (* Stichproben, ¹filtrierte Probe).

Messstelle	Parameter	FB	FBB
Zulauf	pH	8,6 - 9,0	8,4 - 9,2
	DOC [mg/l]	400 - 1.200	360 - 1.500
	N _{ges} [mg/l]	270 - 850	250 - 1180
	N _{red} [mg/l]	100 - 471	50 - 456
	NO ₃ -N [mg/l]	65 - 620	140 - 780
	NO ₂ -N [mg/l]	4,0 - 27	3,0 - 24
	P _{ges} [mg/l]	0,32 - 11	0,85 - 13
	SO ₄ ²⁻ [mg/l]*	160 - 350	230 - 510
	B [mg/l]	95 - 370	50 - 340
Ablauf Denitrifi- kation	PH	8,2 - 8,6	7,8 - 8,6
	DOC [mg/l]	57 - 490	65 - 240
	Ø DOC/NO _x -N umg.	2,0	1,5
	Ø DOC umg. [%]	48	62
	NO ₃ -N [mg/l]	0 - 180	0 - 140
	NO ₂ -N [mg/l]	0 - 56	0 - 130
Ablauf Nitrifi- kation	PH	8,0 - 8,5	8,2 - 8,6
	BSB ₅ [mg/l O ₂]* ¹	< 3 - 95	10 - 85
	DOC [mg/l]	40 - 200	50 - 150
	N _{ges} , [mg/l] ¹	23 - 250	20 - 160
	NO ₃ -N	0 - 180	0 - 120
	NO ₂ -N	0 - 52	5,0 - 130
	NH ₄ -N [mg/l]	0 - 230	0 - 130
	P _{ges} ¹	0 - 3,1	0,2 - 2,4
	SO ₄ ²⁻ [mg/l]*	190 - 300	200 - 420
B [mg/l]	96 - 330	60 - 270	
Gesamte Anlage	HRT [d]	1,4 - 5,5	0,72 - 3,5
	TS [kg/m ³ V _{flüssig}]	0,05 - 1,4	1,5 - 9,6

Die Denitrifikationsstufe konnte ohne Schlammrückführung bis zu einer Flächenbelastung von höchstens 4 g/m²/d NO_x-N noch sicher betrieben werden, auch wenn nicht immer 100 % des Stickstoffes denitrifiziert wurden (Abbildung 4.28). Dies entsprach einer Raumbelastung von 260 g/m³/d NO_x-N. Im Schnitt wurden 2 g DOC/g NO_x-N benötigt, wobei rund 50 % der DOC-Zulaufmenge in der Denitrifikation genutzt

werden konnten. Hierbei war die Stickstoffelimination sehr oft unvollständig. Im kombinierten Betrieb konnte bis zu einer Schlammbelastung von wenigstens 240 g $\text{NO}_x\text{-N/kg TS/d}$ ein 100 %iger Umsatz erreicht werden (Abbildung 4.29). Bei 8 kg/m³ TS im Flüssigkeitsvolumen, die auf das gesamte Volumen der Denitrifikationsstufe bezogen eine Schlammkonzentration von 6,96 kg/m³ bedeuten, entspricht dies einem raumspezifischen Umsatz von 1.670 g/m³/d $\text{NO}_x\text{-N}$ (= 26 g/m²/d). Der Umsatz in der Denitrifikationsstufe wurde demnach versechsfacht. Hier wurden im Mittel 1,5 g DOC/g $\text{NO}_x\text{-N}$ umgesetzt und 62 % der DOC-Zulaufracht wurden in der Denitrifikation bei meistens 100 % Stickstoffelimination genutzt.

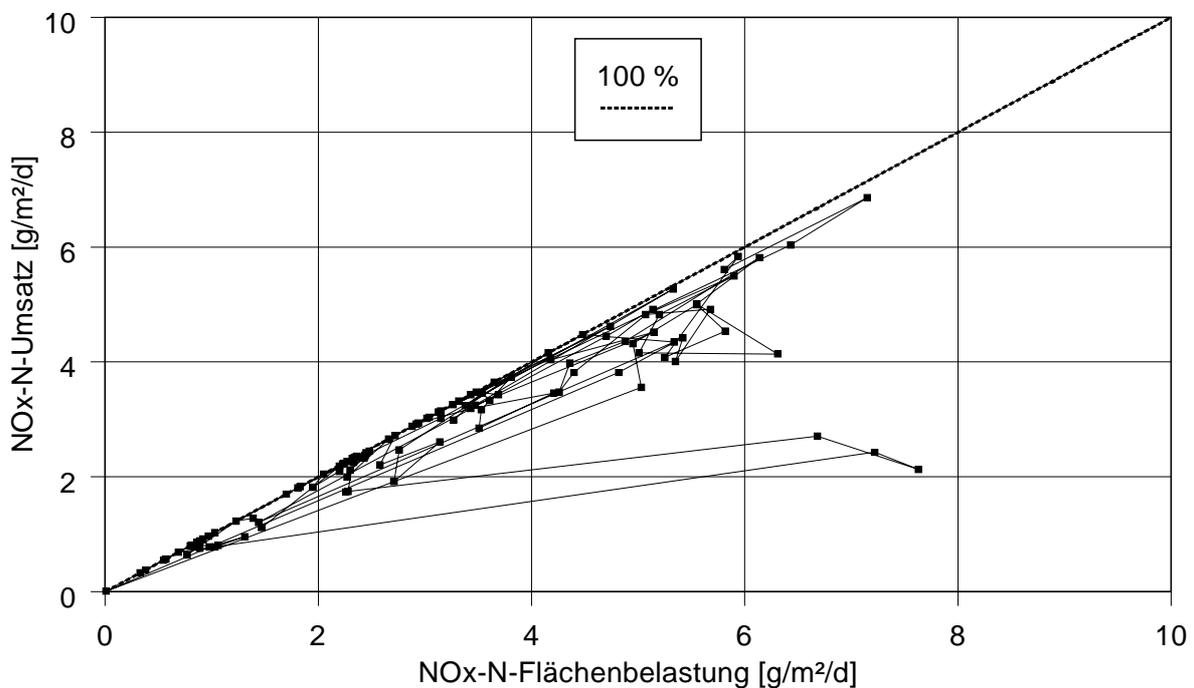


Abbildung 4.28: Denitrifikation im Festbettbetrieb. Eine sichere Denitrifikation lässt sich allenfalls bis zu Flächenbelastungen von 4 g/m²/d $\text{NO}_x\text{-N}$ garantieren.

Die Lachgaskonzentration wurde während des Betriebes mit Schlammrückführung untersucht. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen bestand die Nitrifikationsstufe aus FBR 2 - 4. Aufgrund der Häufigkeit der N_2O -Emissionen in FBR 4 im Vergleich zu denen in FBR 1 (Abbildung 4.30) kann auf eine Lachgasbildung in der Denitrifikation wie auch in der Nitrifikationsstufe geschlossen werden.

Nitrit wurde – wie bereits erwähnt - in der Nitrifikationsstufe nur in der Einarbeitungsphase und nach Störungen gebildet. In der Zeit des störungsfreien Betriebes war im

aeroben Teil der Kaskade weder im reinen Festbettbetrieb noch im kombinierten Betrieb mit Schlammrückführung in keinem der Behälter Nitrit nachzuweisen, sondern nur Ammonium und Nitrat.

Pro Gramm DOC im Zulauf wurden im Mittel 460 mg TS bzw. bei einem Anteil von 85 % 390 mg oTS gebildet. Der Stickstoffanteil an der TS betrug 10 %. Die SVI-Werte bewegten sich zwischen 70 und 130 ml/g, der Ablauf des Sedimentationsbeckens war in der Regel klar.

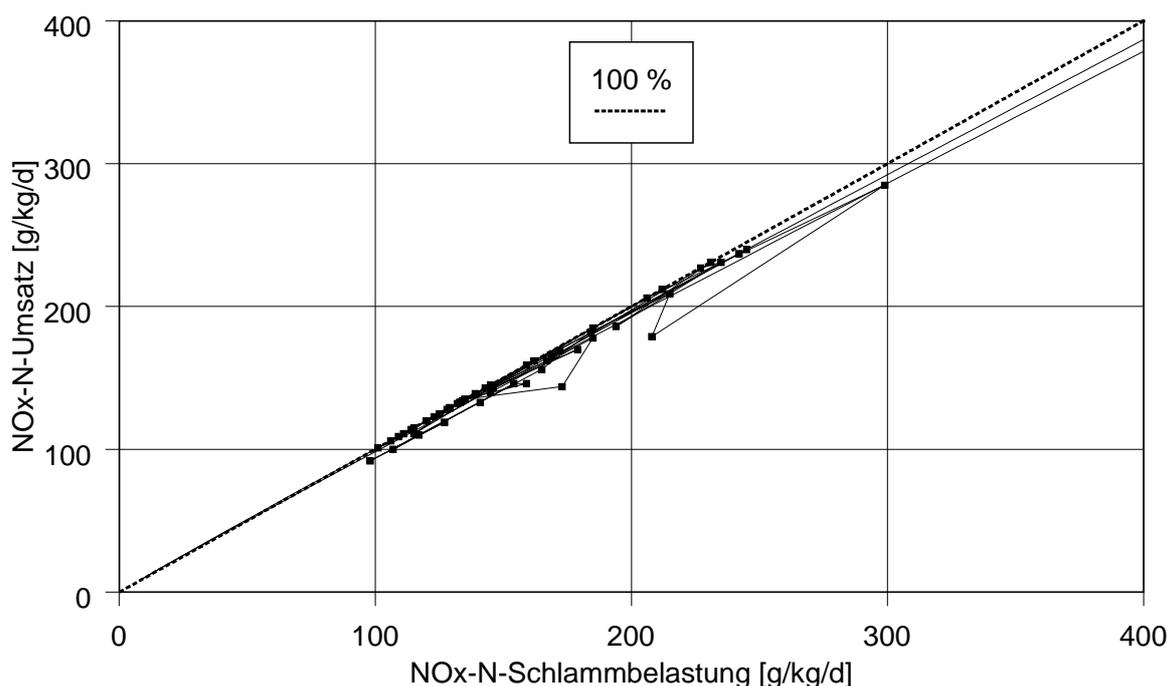


Abbildung 4.29: Denitrifikation im Festbettbetrieb mit Schlammrückführung. Eine sichere Denitrifikation ließ sich bis zu Schlammbelastungen von 250 g/kg TS/d $\text{NO}_x\text{-N}$ garantieren.

Die Anlage lief in beiden Betriebsweisen zumeist stabil. Im Festbettbetrieb konnte bis zu einer Borkonzentration von 300 mg/l im Reaktor über mehrere Tage sicher nitrifiziert werden. Im kombinierten Verfahren betrug die höchste erreichte Borkonzentration 250 mg/l. Auch hier wurde noch vollständig nitrifiziert.

Zwei Abwasserströme im Werk haben sich als störend für den biologischen Prozess herausgestellt. Zum einen sind dies Permeate, die nach Kühlschmierstoffwechseln mit anschließender Desinfektionsreinigung der Anlagen anfallen. Dies ist erfahrungsgemäß auch mit erhöhten Bor- und DOC-Konzentrationen verbunden. In einem Fall stiegen im Festbettbetrieb die Borkonzentrationen bis zu 330 mg/l und die Belastung der Nitrifikationsstufe lag deutlich außerhalb des empfohlenen Arbeitsbereiches. Die

Nitrifikation kam hier fast vollständig zum Erliegen und die Denitrifikation war deutlich gehemmt, obwohl die $\text{NO}_x\text{-N}$ -Belastungen unter $4 \text{ g/m}^2\text{/d}$ lagen.

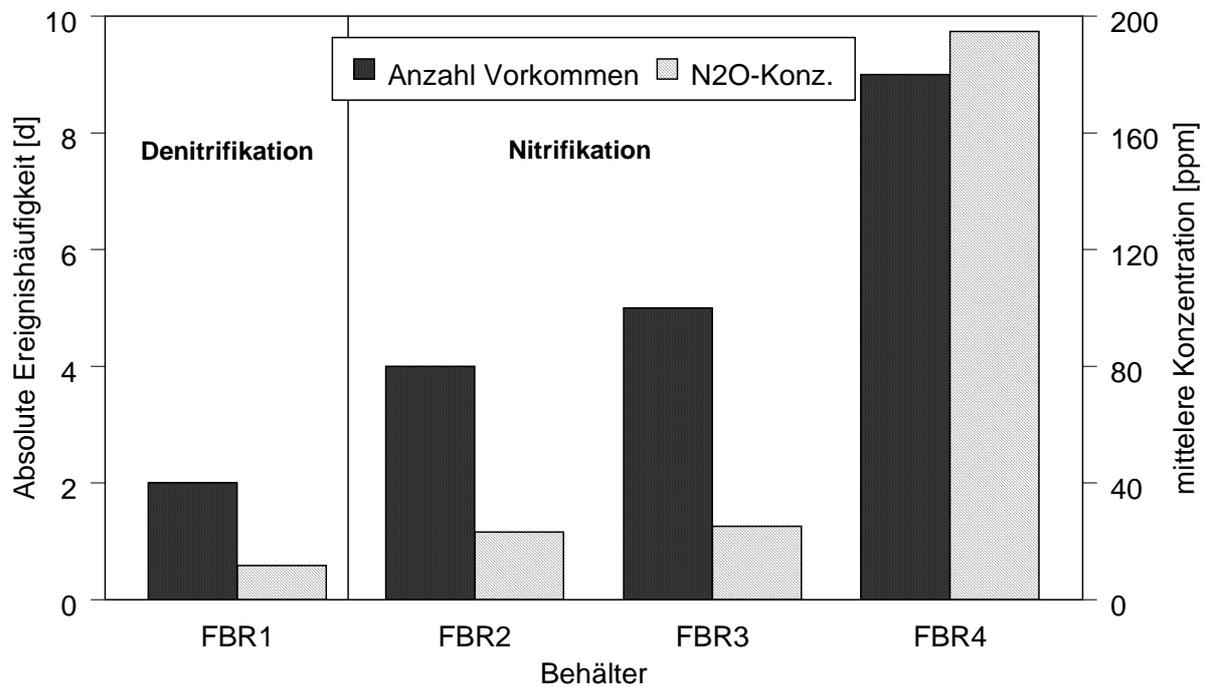


Abbildung 4.30: Lachgasemission an 13 Versuchstagen bei Betrieb mit Schlammrückführung. Auch in der aeroben Stufe wurde N_2O gebildet.

Abwässer aus der Reinigung der Phosphatieranlagen wirkten sich ebenfalls störend auf die Biologie aus. Im kombinierten Betrieb kam es zu einer erheblichen und längerfristigen Störung der Nitrifikation, obwohl die Belastungen nur kurz geringfügig außerhalb des bisherigen Arbeitsbereiches lagen.

5.3 Erprobung eines Meßsystems zur Bestimmung des TN_b

Die zu analysierenden Wasserproben wurden bei 850 °C unter oxidierenden Bedingungen (in Sauerstoffatmosphäre) zersetzt. Das gebildete NO_x wurde in einem Konverter zu NO reduziert und dieses mit Ozon zu NO₂^{*} angeregt. Die Bestimmung der Stickstoffkonzentration erfolgte mit Chemolumineszenzdetektion. Zum Vergleich werden Ergebnisse einer Untersuchung nach DIN 38409 Teil 11 und Teil 28 (DEV H 11 und H 28). dargestellt, die zu Projektbeginn gemessen wurden und deshalb in anderen Konzentrationsbereichen lagen. Zusätzlich wurden Proben aus dem Betrieb der technischen Versuchsanlage mit den drei Abwasserströmen industrielles Mischabwasser, Permeat und EC-Abwasser nach H 27 und H 11/28 gemessen. Die DEV H 11 und H 28 brachten bei der Messung in den Abwässern identische Ergebnisse, sofern kein NO_x-N vorhanden ist. Für die Nitrat- und Nitritbestimmung wurden Natrium- bzw. Kaliumsalze eingesetzt, für die Ammoniumbestimmung Sulfat bzw. Chlorid. Der Mischstandard nach DEV H 27 enthielt zu je 50 % Stickstoff aus Ammonium und Nitrat.

Tabelle 4.7 Bestimmung von Einzelsubstanzen nach DEV H 11/28

Stoff	Soll [mg/l N]	Methode	n	Mittel [mg/l N]	SD [mg/l N]	RSD [%]	Wiederfind. [%]
NO ₃ ⁻	100	H28	23	96,8	3,35	3,46	96,8
NO ₃ ⁻	1000	H28	33	958	18,45	1,93	95,8
NH ₄ ⁺	1000	H11	10	989	4,04	0,41	98,9
H ₂ NSO ₃ H	1000	H11	2	982	--	--	98,2
N-2-(2-Aminoethylamino)- Ethanol	1000	H11	10	1005	3,95	0,39	101
N-Ethanolamin	1000	H11	2	1010	--	--	101
N-Diethanolamin	1000	H11	2	987	--	--	98,7
N-Triethanolamin	1000	H11	2	972	--	--	97,2
Glycin	100	H11	34	101	1,79	1,77	101
Glycin	1000	H11	64	997	11,46	1,15	99,7
Harnstoff	1000	H11	10	995	4,05	0,41	99,5

In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse aus den Bestimmungen nach H 11/28 für Einzelsubstanzen angegeben. die Wiederfindungsraten lagen im Mittel immer über 95 %. Nitrit wurde nicht nach H 28 bestimmt, weil es vor der Reduktion mit Kaliumpermanganat zu Nitrat oxidiert werden muss.

Tabelle 4.8 zeigt Wiederfindungsraten in einigen Stoffgemischen nach DEV H 28.

Besonders auffällig ist der Minderbefund im Gemisch Amidosulfonsäure und Nitrat, bzw. Harnstoff und Nitrat. Die Werte liegen deutlich unter denen der Einzelsubstanzen.

Tabelle 4.8: Stickstoffbestimmung nach DEV H 28 in einigen Stoffgemischen

Stoffgemisch	Soll [mg/l N]	n	Mittel [mg/l N]	SD [mg/l N]	RSD [%]	Wiederf. [%]
NO₃⁻ 800 mg/l N	1000	10	565	14,32	2,53	56,5
H₂NSO₃H 200 mg/l N						
NO₃⁻ 800 mg/l N	1000	5	914	8,29	0,91	91,4
Harnstoff 200 mg/l N						
NO₃⁻ 800 mg/l N	1000	2	959	--	--	95,9
N-Ethanolamin 200 mg/l N						
NO₃⁻ 250 mg/l N	500	131	487	8,12	1,67	97,4
Glycin 250 mg/l N						

Die Überprüfung der Wiederfindungsraten im Mischstandard gemäß DEV H 27 (NH₄-N/NO₃-N) ergab im Kalibrationsbereich 10 - 100 mg/l N eine Abnahme der Wiederfindungsrate bei Konzentrationszunahme (Tabelle 4.9). Das Phänomen war darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Verschmutzung des Katalysators im Betrieb zuerst im oberen Kalibrationsbereich die Messgenauigkeit abnahm.

Tabelle 4.9: Wiederfindungsrate für die Kalibrationstandards bei der Bestimmung nach DEV H 27

Soll [mg/l N]	n	Mittel [mg/l N]	SD [mg/l N]	RSD [%]	Wiederf. [%]
30	88	29,7	1,94	6,54	99,1
50	76	48,5	2,37	4,90	96,9
80]	69	76,9	3,83	4,98	96,1

In Tabelle 4.10 ist die Wiederfindungsrate (H 27) für unterschiedliche N-Verbindungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen dargestellt. In der Regel ist diese größer als 97 %. Ausnahmen stellen Amidosulfonsäure, Glycin und Harnstoff dar.

Kaliumhydrogenphthalat erzeugte bei der Messung des Standards mit 80 mg/l N nach DEV H 27 Minderbefunde, die vom jeweiligen TOC abhängig waren. Zusätzlich hing der Effekt auch mit der eingesetzten Charge des Aluminium/Platinkatalysators zusammen (Abbildung 4.31). Laut Hersteller haben die Katalysatorchargen keine

gleichbleibende Qualität.

Tabelle 4.10 Wiederfindungsraten für anorganische N-Verbindungen bei der Bestimmung nach DEV H 27

Stoff	Soll [mg/l N]	n	Mittel [mg/l N]	SD [mg/l N]	RSD [%]	Wiederf. [%]
NO₂⁻	30	10	30,8	1,32	4,29	103
NO₂⁻	60	10	60,4	1,79	2,96	101
NO₃⁻	30	10	29,7	0,72	2,41	99,1
NO₃⁻	60	10	58,7	1,05	1,79	97,8
NH₄⁺	30	10	29,5	0,89	3,02	98,2
NH₄⁺	60	10	58,5	1,51	2,58	97,4
H₂NSO₃H	30	10	20,3	0,48	2,38	67,8
H₂NSO₃H	60	10	40,1	1,06	2,64	66,9
N-2-(2-Aminoethylamino)- ethanol	30	10	29,4	1,08	3,67	98,1
N-2-(2-Aminoethylamino)- ethanol	60	10	59,9	0,86	1,43	99,8
N-Ethanolamin	30	10	29,8	1,12	3,74	99,4
N-Ethanolamin	60	10	60,5	1,73	2,86	101
N-Diethanolamin	30	10	29,8	0,86	2,88	99,3
N-Diethanolamin	60	10	58,3	1,49	2,55	97,2
N-Triethanolamin	30	10	29,1	0,89	3,06	97,0
N-Triethanolamin	60	10	58,9	1,38	2,34	98,2
Glycin	30	10	27,1	0,63	2,31	90,5
Glycin	60	10	54,3	1,45	2,67	90,4
Harnstoff	30	10	22,3	0,60	2,67	74,4
Harnstoff	60	10	43,0	1,48	3,43	71,7

Bei 200 mg/l TOC aus Kaliumhydrogenphthalat und unterschiedlichen Stickstoffkonzentrationen war der Minderbefund besonders bei Nitrit und Nitrat zu sehen, ein Einfluss auf die Ammoniumbestimmung war nicht festzustellen. Der Einfluss der Katalysatorcharge auf die Wiederfindung ist auch hier bei der Nitrat-N-Bestimmung zu erkennen (Abbildung 4.32).

Weitere organische Verbindungen, die im Standard nach H 27 (80 mg/l N) zu Minderbefunden führten, waren Essigsäure, Ethanol und Phenol. Allerdings waren die Verluste hier nicht so hoch wie im Fall des Kaliumhydrogenphthalats (Abbildung 4.33).

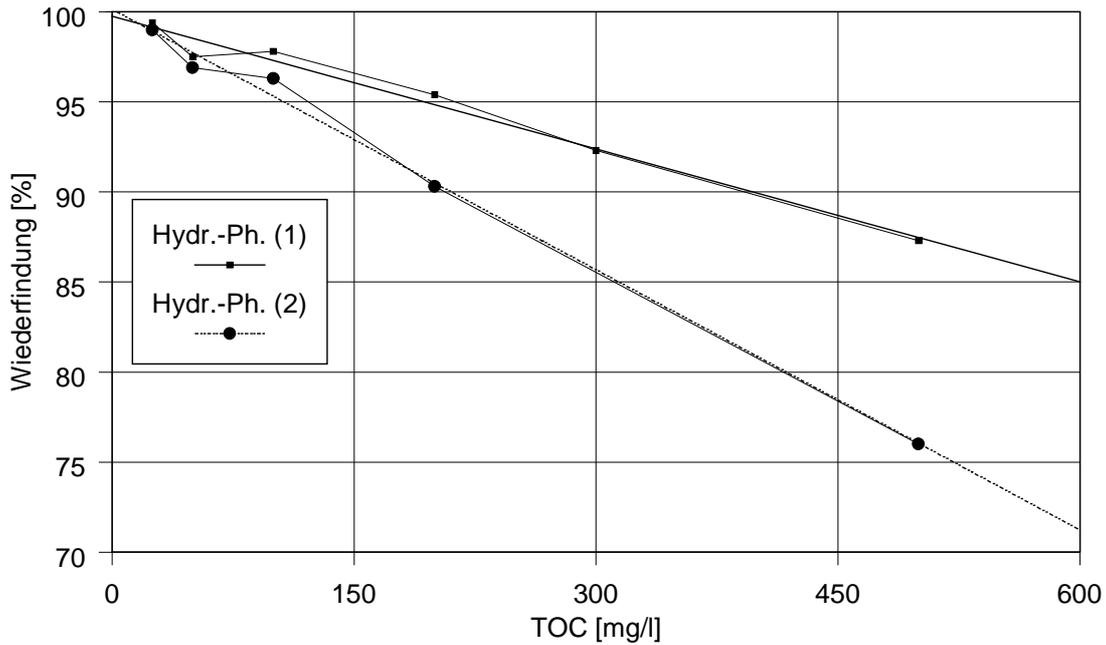


Abbildung 4.31: Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen an Kaliumhydrogenphthalat, gemessen als TOC auf die Wiederfindungsrate im Standard nach DEV H 27 mit 80 mg/l N. Daneben ist der Einfluss unterschiedlicher Katalysatorchargen (Zahl in Klammern) auf das Ergebnis gezeigt.

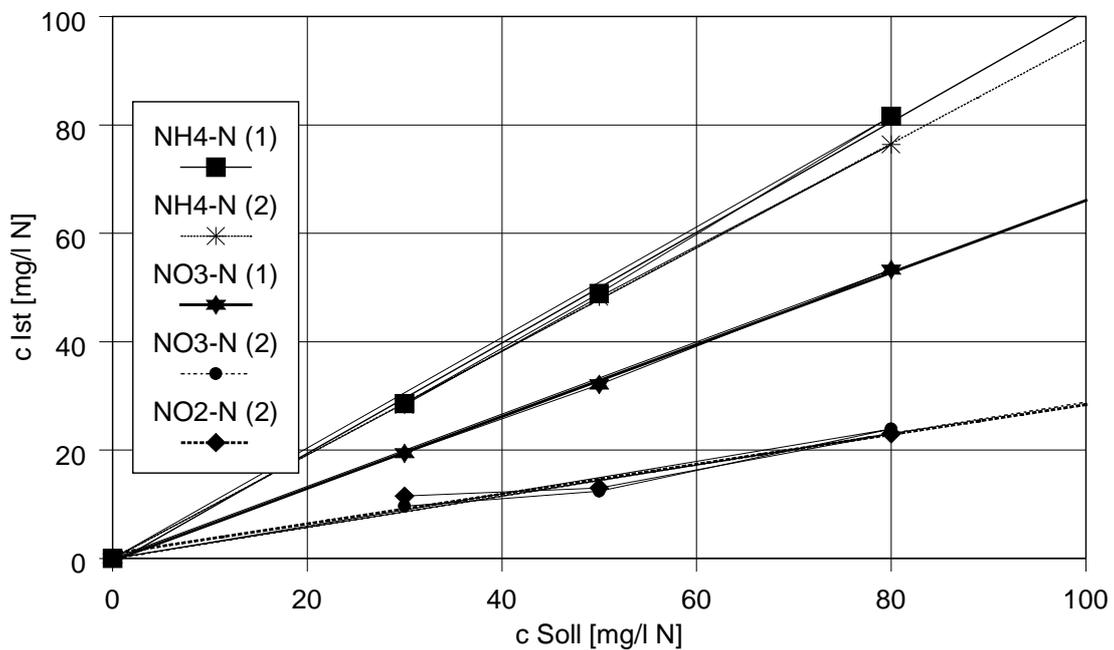


Abbildung 4.32: Einfluss von 200 mg/l TOC aus Kaliumhydrogenphthalat auf die Wiederfindungsrate (H 27) unterschiedlicher N-Verbindungen. Die Zahlen in Klammern stehen für die eingesetzte Katalysatorcharge.

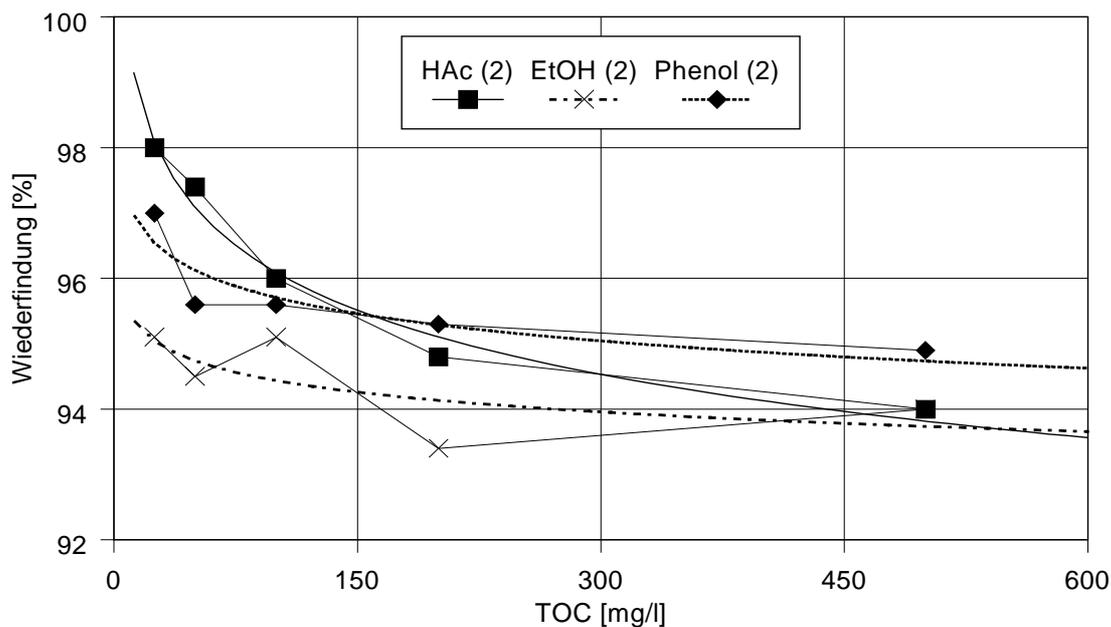


Abbildung 4.33: Einfluss des TOC aus Essigsäure (HAc), Ethanol (EtOH) und Phenol auf Wiederfindungsrate im Mischstandard nach DEV H 27 (80 mg/l N). Die Zahlen in Klammern stehen für die eingesetzte Katalysatorcharge.

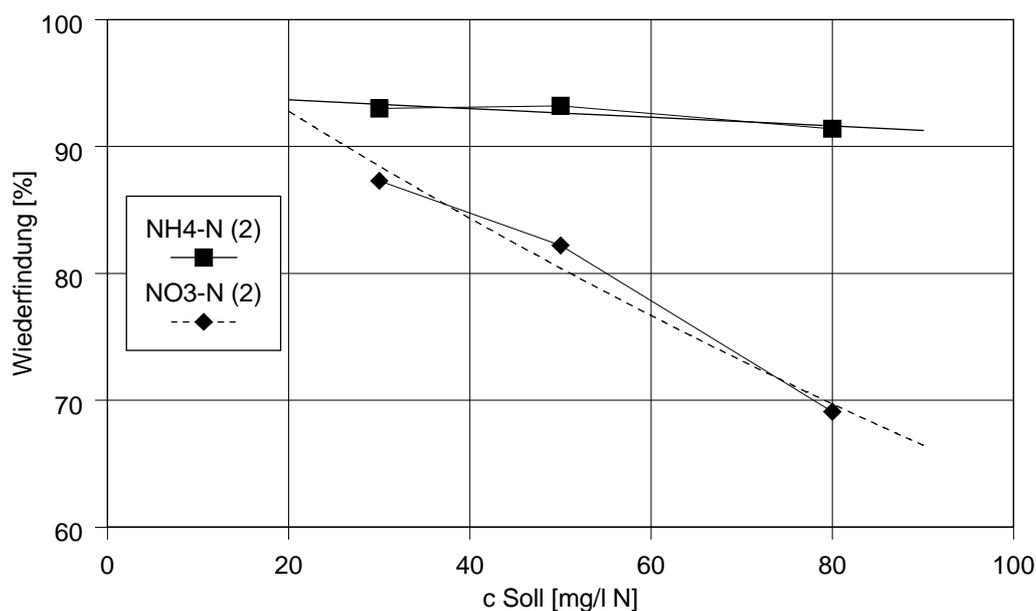


Abbildung 4.34: Einfluss von 200 mg/l TOC aus Essigsäure auf die Wiederfindung von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ bei der Bestimmung nach H 27. Die Zahlen in Klammern stehen für die eingesetzte Katalysatorcharge.

Im Falle der Essigsäure war es auffällig, dass die Wiederfindungsraten für Ammonium und besonders Nitrat als Einzelsubstanzen unter denen für den Mischstandard lagen (Abbildung 4.34).

Die Bestimmung des Stickstoffes aus Glycin brachte grundsätzlich Minderbefunde. Die Wiederfindungsrate bei Addition definierter Mengen von Nitrat-N zu einer Glycinlösung mit 50 mg/l N brachte nahezu identische Wiederfindungsraten wie bei der Messung des Glycins als Einzelsubstanz (Abbildung 4.35).

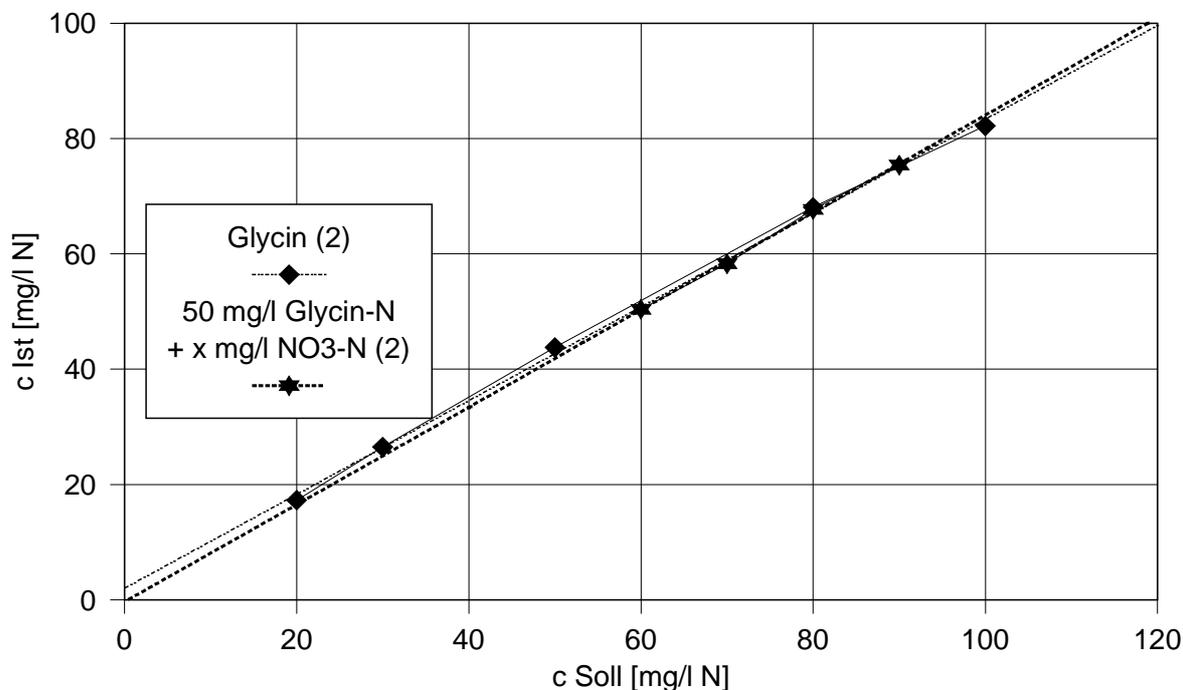


Abbildung 4.35: Wiederfindungsraten bei der Bestimmung von Glycin und 50 mg/l Glycin-N addiert mit definierten Mengen $\text{NO}_3\text{-N}$ nach H 27.

Im Fall der Amidosulfonsäure erbrachte die gleiche Vorgehensweise zwar höhere Wiederfindungsraten als bei der Messung der Einzelsubstanz, doch konnte das addierte Nitrat nicht zu 100 % nachgewiesen werden (Abbildung 4.36).

Bei den Messungen an der Versuchsanlage wurden je nach Messstelle im Vergleich zur DEV H 11/28 unterschiedliche Ausbeuten erhalten. Die Anlage wurde hier im Festbettbetrieb mit dem industriellen Mischabwasser, dem Permeat und dem EC-Abwasser betrieben. Die Proben wurden nach Filtration durch 0,45 μ Membranfilter untersucht. Im Zulauf wurde der TN_b nur aus der Mischung industrielles Mischabwasser/Permeat gemessen, EC-Abwasser wurde hier gesondert zudosiert. Tabelle 11 zeigt, dass gegenüber der Bestimmung nach H11/28 mit Minderbefunden zu rechnen ist, die beste Übereinstimmung bestand im Zulauf der Anlage. Allerdings war die Schwankungsbreite doch verhältnismäßig hoch. Das Verhältnis DOC/N (N nach H 11/28) betrug während der Messungen im Zulauf 3,76 (EC-Abwasser wurde nicht mitgemessen, s.o.), im Ablauf der Denitrifikation im Mittel 1,53 und im Ablauf

der Nitrifikation noch 0,87. Zwischen $\text{NO}_x\text{-N}$ -Anteil am TN_b und der Wiederfindungsrate ließ sich keine eindeutige Korrelation herstellen.

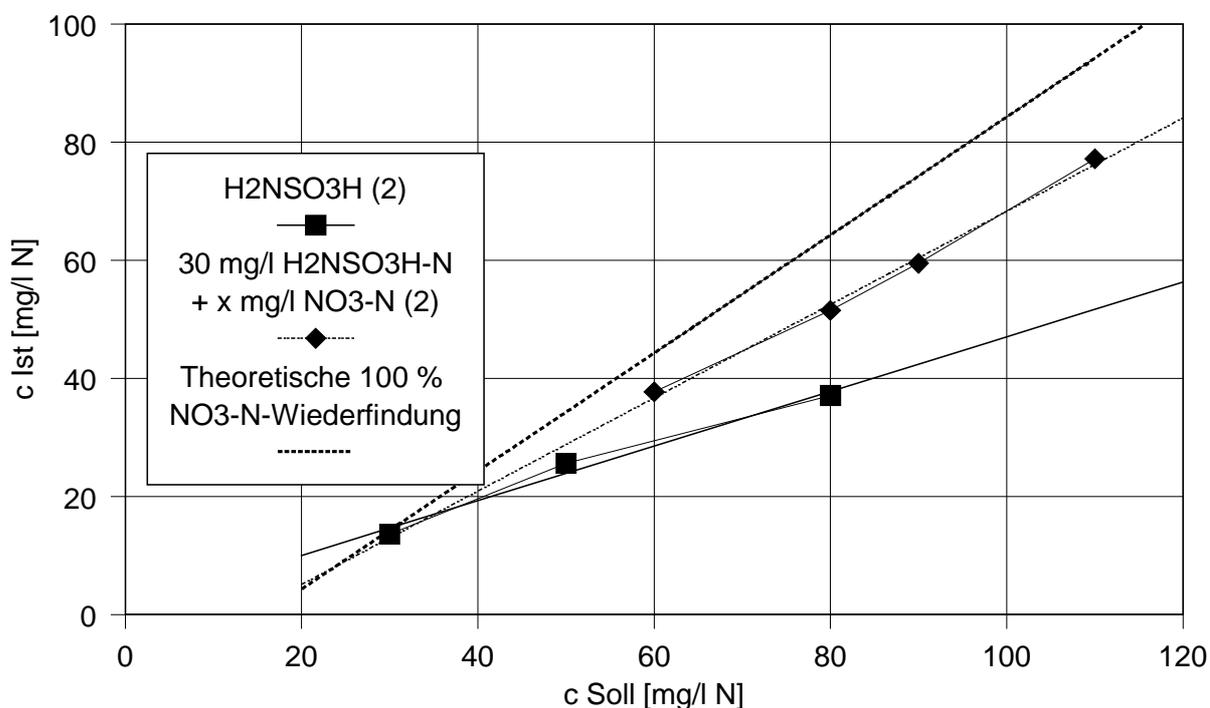


Abbildung 4.36: Wiederfindung von Stickstoff aus Amidosulfonsäure als Einzelsubstanz und im Gemisch mit unterschiedlichen Konzentrationen an Nitrat (H 27). Die Zahlen in Klammern stehen für die eingesetzte Katalysatorcharge.

Tabelle 4.11 $\text{DOC}/\text{N}_{\text{ges}}$ -Verhältnisse und prozentuale Wiederfindung bei Messung nach DEV H 27 verglichen mit der Messung nach DEV H 11/28.

Messstelle	n	$\text{DOC}/\text{N}_{\text{ges}}$ (H 11/28)			Wiederfindung H27/(H11/28)		
		Mittel [mg/mg]	SD	RSD [%]	Mittel	SD	RSD [%]
Zulauf	29	3,76	1,14	30,32	0,99	0,09	9,57
Denitrifikation	18	1,53	0,1	6,67	0,90	0,08	8,74
Nitrifikation	18	0,87	0,61	70,11	0,93	0,10	10,59

6 Diskussion

6.1 Abwasserbehandlung

Die biologische Stickstoffeliminierung aus Abwässern der elektrochemischen Metallbearbeitung kann ohne eine vorherige Nitritentgiftung durch Zugabe von Amidosulfonsäure durchgeführt werden. Mit Essigsäure als Kohlenstoffquelle konnte im PVC-Festbettreaktor bei pH 8 ein maximaler Umsatz von 15,75 g/m²/d NO_x-N (1 kg/m³/d NO_x-N) erreicht werden. Versuche zur Denitrifikation bei höheren pH-Werten zwecks Verminderung der Neuverschmutzung durch pH-Korrekturmittel konnten aufgrund der betrieblichen Erfordernisse nicht mehr durchgeführt werden. Aufgrund der Erfahrungen der Denitrifikation bei pH 9 mit den Permeaten der Kühlschmierstoffspaltung ist aber anzunehmen, dass auch mit Essigsäure oder einer anderen käuflich zu erwerbenden Kohlenstoffquelle bei größeren pH-Werten eine stabile Denitrifikation möglich ist. Der wichtigste Aspekt dieser Voruntersuchung war, dass schon in dem nicht verdünnten EC-Abwasser hohe Denitrifikationsraten erreicht werden können.

Permeate aus der Ultrafiltration bor- und aminhaltiger Kühlschmierstoffe eignen sich als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation, wobei beim Abbau der Alkanolamine Ammonium in Konzentrationen von 500 mg/l N und darüber freigesetzt wird. Der Prozess sollte bei pH-Werten um 9 stattfinden, weil bei geringeren pH-Werten die Neuverschmutzung durch das pH-Korrekturmittel unverhältnismäßig bis zu 2 g/l Phosphor betrug und der vermehrte Chemikalienverbrauch nur mit einer erhöhten Umsatzrate in der Denitrifikationsstufe begründet werden könnte. Die Abnahme der Denitrifikationsrate bei Erhöhung des pH-Wertes könnte eine Folge der zunehmenden Konzentration an freiem Ammoniak, einer stärkeren Hemmwirkung persistenter organischer Verbindungen oder der Ausfällung von Spurenelementen bei pH-Werten > 8 sein. Zunehmende Nitritkonzentrationen oder ein direkter Einfluss des alkalischen pH-Wertes auf die adaptierte Biomasse sollten als Ursache ausgeschlossen werden können [25 – 27].

Die Absenkung des pH-Wertes auf 7,8 ließ außerdem in einer nachgeschalteten aeroben Stufe weder die Etablierung einer Nitrifikation zu, noch konnte der Abbau des DOC verbessert werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Nitrifikation von Abwässern bei NH₄-N-Konzentrationen über 0,5 g/l und pH-Werten > 8 erfolgreich durchgeführt werden kann, sofern keine Hemmstoffe im Abwasser sind [12, 39].

Nitrifikanten lassen sich außerdem an Borkonzentrationen von bis zu 700 mg/l adaptieren, allerdings sind hierfür mehrere Wochen erforderlich [62]. Die Etablierung der Nitrifikation wurde vermutlich von wenigstens 4 Faktoren unterdrückt: (I) hohen Konzentrationen freien Ammoniaks, (II) nicht abgebautem DOC, (III) hohe Borkonzentrationen und (IV) häufig wechselnden Abwassermatrices, die die Etablierung von Spezialisten ausschließen. Ein zusätzlicher Hemmeffekt durch die Aufsalzung bei der pH-Absenkung ist nicht auszuschließen [37, 38, 59].

Der durchschnittliche DOC-Umsatz von 70 % in den Permeaten entspricht dem von Martiensen und Simon [49] bei der biologischen Behandlung von gespaltenen Emulsionen beobachteten TOC-Umsatz. Die in Langzeit-Batch-Versuchen mit verdünnten Permeat erhaltenen DOC-Umsätze wurden im kontinuierlichen System bestätigt. Außerdem war zwischen BSB_5 und BSB_{21} bzw. CSB kein festes Verhältnis festzustellen. Der BSB_5 ist also nicht als Bezugsgröße für die organische Verschmutzung geeignet. Der ermittelte spezifische Sauerstoffbedarf von 2,4 g O_2 pro Gramm umgesetzten DOC kann als Bemessungsgrundlage für die Belüftungseinrichtung einer technischen Anlage genutzt werden.

Einen Beitrag zur Hemmung der Biologie könnten auch Verbindungen geliefert haben, die nicht Bestandteil der Emulsionen sind und als Fremdeintrag in die Ultrafiltration gelangen, wobei die abschätzbaren Mengen hier eher gering waren.

Als problematisch erwies sich die Abtrennung des Überschussschlammes, weil dieser nicht absetzbar war. Hierfür könnten durch die hohe Salzfracht bedingte elektrostatische Kräfte verantwortlich sein, die ein Zusammenlagern der Flocken verhindern. Abhilfe könnte hier durch eine Membranfiltration geschaffen werden, womit sich auch die Biomasse im System weiter aufkonzentrieren ließe.

Die weitere Oxidation des persistenten DOC mit UV/ H_2O_2 würde bis zu 30 g/l H_2O_2 bei 4 Stunden Behandlungszeit mit 500 W/l benötigen, um einen DOC von 100 mg/l zu erhalten. Für 18 m³ täglich zu behandelndem Abwasser wären somit 540 kg H_2O_2 und 36 MWh elektrische Energie erforderlich. Eine biologische Behandlung der Permeate zusammen mit dem EC-Abwasser in Festbettreaktoren sollte somit nur zur Vermeidung bzw. Verringerung evtl. erhobener Starkverschmutzerzuschläge in Betracht gezogen werden. Die Denitrifikation ist hierbei für eine maximale Flächenbelastung von 1,6 g/m²/d und die Aerobie für eine Flächenbelastung von 5 g/m²/d DOC

auszulegen. Auf die chemisch-physikalische Nachbehandlung zur Reduktion des persistenten DOC sollte verzichtet werden.

Ein möglicher Ansatz zur Etablierung einer Nitrifikation in unverdünnten Permeaten ist eine Verfahrenskombination aus Adsorption und biologischem Abbau. In einer Diplomarbeit wurden hierzu bereits erfolgversprechende Versuche durchgeführt. Allerdings musste der pH-Wert noch immer durch Säuredosierung reguliert werden [28].

Durch Verdünnung der Permeate auf 20 % mit einem weniger belasteten, vorbehandelten industriellen Abwasser konnte ohne Einsatz von pH-Korrekturmitteln sowohl im Labor als auch unter technischen Bedingungen eine stabile Nitrifikation bei Bor-konzentrationen von bis zu 300 mg/l etabliert werden. Hübner [35] bzw. Gerike et. al. [24] geben an, dass ab 100 mg/l Bor mit einer deutlichen Hemmung der Aktivität im Belebtschlamm gerechnet werden muss. Es wurden von diesen Autoren allerdings keine Versuche zur Adaptation von Biomasse an Bor durchgeführt.

Vom DOC des zur Verdünnung eingesetzten industriellen Abwassers waren 90% abbaubar, in der Mischung mit dem Permeat konnten jeweils 88 % des DOC abgebaut werden. Dies weist auf eine Verbesserung des Abbaus des DOC im Permeat von 12 % hin. Durch Mischung von Abwasserströmen wurde somit eine Verbesserung der Ablauffrachten erreicht. Da nicht immer der für die Direkteinleitung erforderliche CSB von 300 mg/l O₂ eingehalten werden konnte und im Ablauf der Nitrifikation mit mehr als 50 mg/l NO₃-N gerechnet werden muss, ist für eine Anwendung eine Nachreinigung vorzusehen.

Obwohl in den Laborreaktoren erwartungsgemäß höhere flächenspezifische Umsätze als unter technischen Bedingungen im Festbettbetrieb erreicht wurden, waren die Anteil des abbaubaren DOC und des maximal umsetzbaren reduzierten Stickstoffs identisch mit den unter technischen Bedingungen erreichten Werte. Dies kann als Folge der ständigen Wechsel der Zulaufchargen im Labor (ca. 1mal pro Woche) angesehen werden. Der mittlere Kohlenstoffbedarf in der Denitrifikationsstufe war im Labor geringer als unter technischen Bedingungen, was wiederum auf häufigere Zulaufwechsel in der technischen Versuchsanlage zurückzuführen ist. Die Erhöhung des Kohlenstoffbedarfes in der Denitrifikation bei Wechseln der Abwassercharge wurden in Laboruntersuchungen mehrmals beobachtet [62]. Der Grund hierfür

könnte eine Adaptation der Biocönose durch vermehrtes Wachstum von Organismen sein, die zum Abbau der Hauptinhaltsstoffe des neuen Abwasserstromes fähig sind, wie schon von Hallin et al. [30] beobachtet. Somit müsste ein erhöhter Bedarf an organischem Kohlenstoff gedeckt werden. Dieser Befund wird auch von dem geringen DOC-Bedarf im Batchversuch zur Denitrifikation von EC-Abwasser mit Permeat als C-Quelle gestützt, wo bloß eine Abwassercharge behandelt wurde. Die im Laborsystem beobachtete Zunahme der Nitritbildung in der einstufigen Nitrifikation bei erhöhter Belastung konnte unter technischen Bedingungen nach der Einfahrphase nicht mehr beobachtet werden, in der aeroben Behandlungsstufe wurde unabhängig von der Betriebsweise nur die Abnahme von Ammonium bei gleichzeitiger Zunahme der Nitratkonzentration beobachtet. Eine plausible Erklärung für diese unterschiedliche Entwicklung der Biocönosen ist derzeit nicht möglich. Die Steuerung einer gezielten Nitrifikation bis zum Nitrit ist unter technischen Bedingungen als nur schwer möglich.

Die Verfahrenskombination aus Festbett- und Belebtschlammverfahren brachte die höchsten raumspezifischen Umsätze. In der Denitrifikation konnte zusätzlich ein höherer Prozentsatz des DOC genutzt werden, wobei der nötige DOC-Bedarf für die Denitrifikation geringer war. In einer technischen Anwendung ließe sich somit eine größere Menge Stickstoff denitrifizieren bei gleichzeitig geringerem Sauerstoffbedarf in der aeroben Stufe. Das Ergebnis weist darauf hin, dass in denitrifizierenden Mischkulturen der DOC/NO_x-N-Bedarf mit sinkender Belastung – siehe auch oben – und steigendem Schlammalter abnimmt, weil ein geringerer Teil des DOC zur Zellsynthese genutzt wird. Gleichzeitig schien durch die Erhöhung des Schlammalters auch die Konzentration solcher Organismen zu steigen, die verhältnismäßig schwer metabolisierbare C-Verbindungen in der Denitrifikation nutzen können oder zu einfacheren Bausteinen zerlegen. Vermutlich wurden durch das Absterben von Bakterien leicht abbaubare Verbindungen frei. Um hier genauere Erkenntnisse zu erhalten, müssten weitergehende Versuche zum Einfluss des Schlammalters auf den Prozess gemacht werden. So wäre es denkbar, dass bereits bestehende Denitrifikationsstufen, denen extern Kohlenstoff zugeführt werden muss, durch Erhöhung des Schlammalters optimiert werden. Damit verbunden wäre ein geringerer Anfall an Überschussschlamm.

Die erreichbaren Umsätze von 1,67 kg NO_x-N/m³/d in der Denitrifikation und 450 g

$N_{\text{red}}/\text{m}^3/\text{d}$ in der Nitrifikationsstufe bei einer gleichzeitigen DOC-Belastung von $900 \text{ g}/\text{m}^3/\text{d}$ mit dem kombinierten Verfahren und $8 \text{ kg TS}/\text{m}^3$ Reaktorflüssigkeit sind vergleichsweise hoch:

- So erreichten z.B. Çeçen und Gönenç. [9, 10] im submersen gepackten Festbett (Pall Ringe, $190 \text{ m}^2/\text{m}^3$) bei der Behandlung eines synthetischen Abwassers $1,82 \text{ g NH}_4\text{-N}/\text{m}^2/\text{d}$ in der Nitrifikationsstufe. Hieraus errechnet sich ein raumspezifischer Umsatz von ca. $350 \text{ g NH}_4\text{-N}/\text{m}^3/\text{d}$. Der Ablauf der Nitrifikationsstufe wurde mit Melasse als C-Quelle und Umsatzraten von bis zu $2,6 \text{ g NO}_x\text{-N}/\text{m}^2/\text{d}$ (umgerechnet ca. $500 \text{ g NO}_x\text{-N}/\text{m}^3/\text{d}$) denitrifiziert, ohne hierbei 100 % Stickstoffelimination zu erreichen.
- Çeçen et al. [11] geben für die Nitrifikation eines Abwassers der Düngemittelindustrie im submersen Festbett eine Umsatzrate von $0,41 \text{ kg NH}_4\text{-N}/\text{m}^3/\text{d}$ an.
- Rusten [58] konnte im aufwärtsdurchströmten Festbett ($230 \text{ m}^2/\text{m}^3$) bei zweistufiger Behandlung von abgesetztem kommunalen Abwasser $66 \text{ mg NH}_4\text{-N}/\text{m}^2/\text{h}$ in der zweiten Stufe umsetzen, was umgerechnet etwa $365 \text{ g}/\text{m}^3/\text{d}$ entspricht.
- Falter und Müller [18] geben für die vorgeschaltete Denitrifikation von kommunalem Abwasser in einem Festbettreaktor eine Denitrifikationsleistung von $2,5 \text{ g N}/\text{m}^2/\text{d}$ (entsprechend $0,3 \text{ kg}/\text{m}^3/\text{d}$) an.
- Polprasert und Park [54] nennen für die Denitrifikation eines im Teich vorbehandelten Campus-Abwassers mit Methanol im Filter eine Umsatzrate von $550 \text{ g}/\text{m}^3/\text{d}$ Stickstoff aus Nitrat und Nitrit.

Lachgasemissionen wurden in der Denitrifikationsstufe und der Nitrifikationsstufe festgestellt. Zusätzlich ließen sich NH_3 -Emissionen nachweisen. Eine Abluftreinigung wird also in einer technischen Anwendung zu empfehlen sein, auch wenn die Emissionen durch eine Sauerstoffregulierung bzw. eine Steuerung des DOC/ NO_x -N-Verhältnisses im Zulauf der Denitrifikation noch vermindert werden könnten.

Im Verhältnis zur biologischen Reinigung häuslichen Abwassers im Belebtschlammverfahren fiel sowohl bei der Reinigung der Permeate mit dem EC-Abwasser als auch bei der gemeinsamen Reinigung der drei Abwasserteilströme relativ wenig Schlamm an. Bei der Reinigung mit Nitrifikation muss in der kommunalen Abwasserreinigung mit $0,5 - 0,7 \text{ g TS}$ gerechnet werden, die pro Gramm umgesetzten BSB_5

anfallen. Bei einem Umrechnungsfaktor von TOC/BSB₅ von 0,7 [40] und einem Verhältnis von oTS/TS von 0,7 [32] erhält man einen Schlammanfall von 0,5 – 0,7 g oTS/g TOC. Bei der Behandlung von Permeat mit EC-Abwasser wurden pro Gramm DOC im Zulauf 0,14 g oTS gebildet. Bei einem abbaubaren DOC-Anteil von 70 % ergeben sich 0,2 g oTS/g abgebautem DOC. Die Reinigung der drei Abwasserteilströme brachte einen oTS-Anfall von 0,39 g/g DOC im Zulauf, was bei 90 %iger Abbaubarkeit einen Schlammanfall von 0,43 g oTS pro abgebautem Gramm DOC ergibt. Das verhältnismäßig geringe Zellwachstum kann auf Hemmeffekten beruhen oder aber das Ergebnis des Abbaus schwer metabolisierbarer organischer Substanzen sein. Der SVI lag bei der gemeinsamen Reinigung der drei Teilströme zwischen 70 und 130 ml/g, die Absetzbarkeit entsprach also der von kommunalem Belebtschlamm. Mit einem oTS-Anteil von 85 % und einem N-Anteil von 10 % an der Trockensubstanz enthält der mit industriellem Abwasser selektionierte Schlamm einen größeren organischen Anteil als kommunaler Belebtschlamm, der etwa 70 % oTS und 4 –8 % organischen Stickstoff enthält. Dies mag an der im kommunalen Abwasser größeren Fracht an festen mineralischen Stoffen liegen. Die hier eingesetzten Industrieabwässer waren praktisch frei von Feststoffen.

Die für die Biologie kritischen Abwasserströme aus der Reinigung von Anlagen müssen in Zukunft näher untersucht werden, um zu entscheiden, inwieweit sie in einer technischen Anlage gereinigt werden können. Besonders für die Mitbehandlung solcher Abwasserströme bietet sich ein kombiniertes Verfahren an, da man bei bekanntem Hemmeffekt diesen durch kurzfristige Erhöhung der Biomasse im Reaktor evtl. aufheben könnte.

Aufgrund der für den Standort Gaggenau spezifischen Abwasserzusammensetzung ist eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf andere Abwässer der Metallverarbeitung ohne Vorversuche nicht möglich. Besonders im Fall der Permeate aus der Kühlschmierstoffspaltung ist dies zu erwarten, da die Zusammensetzung der Kühlschmierstoffe in Abhängigkeit von den Standortbedingungen stark schwanken kann.

6.2 Online-Bestimmung des TN_b

Die Methode zur Bestimmung des TN_b nach DEV H 27 wurde auf ihre Eignung hin überprüft, als Online-Messsystems zur Kontrolle komplexer industrieller Abwässer eingesetzt zu werden. Hierzu wurden den Messwerten Ergebnisse aus Bestimmung-

gen nach DEV H11/28 gegenübergestellt. Die beiden zuletzt genannten Methoden brachten bei der Stickstoffbestimmung in Lösungen von Einzelsubstanzen und Stoffgemischen meistens Wiederfindungsraten $> 95 \%$, wohingegen es in einem Gemisch aus $800 \text{ mg/l NO}_3\text{-N}$ und 200 mg/l Stickstoff aus Amidosulfonsäure zu einem etwas mehr als 40% igen Minderbefund bei der Bestimmung nach H 28 kam. Hier liegt der Verdacht nahe, dass unter den sauren Bedingungen eine Stickstoffsynproportionierung zu N_2 wie bei der reduktiven Nitritentgiftung mit Amidosulfonsäure kam. Einen weiteren Minderbefund von diesmal 10% gab es im Gemisch aus $800 \text{ mg/l NO}_3\text{-N}$ und 200 mg/l N aus Harnstoff. Auch der Harnstoff kommt bei der reduktiven Nitritentgiftung zum Einsatz [31]. Diese beiden als problematisch zu betrachtenden Stoffe kommen allerdings in den zu behandelnden Abwässern nicht vor, da auf die Nitritentgiftung vor der biologischen Behandlung verzichtet wird.

Die Methode nach DEV H 27 offenbarte einige Schwächen, die Ihre Integration als Online-Methode zur Ablaufkontrolle kritisch erscheinen lässt, besonders wenn mit wechselnden Abwassermatrices gerechnet werden muss. Abnehmende Wiederfindungsraten würden eine häufigere Kalibration erforderlich machen, für die der Messbetrieb eingestellt werden müsste. Weiterhin gab es erhebliche Minderbefunde bei der Detektion von Glycin, Amidosulfonsäure und Harnstoff, die aber in unserem Fall keine Rolle spielen. In Lösungen aus Glycin addiert mit unterschiedlichen Mengen an Nitrat wurden die gleichen Wiederfindungsraten wie in reinen Glycin-Lösungen erhalten, während bei der Addition von Amidosulfonsäure mit Nitrat die Wiederfindung gegenüber reinen Amidosulfonsäure-Lösungen verbessert wurde. Ethanolamin demgegenüber hatte fast keinen Einfluss auf die Wiederfindungsrate.

Nachgewiesen werden konnte ein z.T. erheblicher Einfluss des TOC auf die Stickstoffwiederfindungsrate im Mischstandard, wobei offensichtlich das Nitrat stärker betroffen war als das Ammonium. Der TOC-Einfluss hing wiederum von der eingesetzten Verbindung ab. Große Verluste wurden in der Mischung mit Kaliumhydrogenphthalat gemessen, wobei diese mit zunehmendem TOC anstiegen. Bei steigenden Stickstoffkonzentrationen und gleichbleibenden TOC-Gehalten blieben die Wiederfindungsraten hingegen konstant. Essigsäure brachte im Mischstandard demgegenüber nur geringe Verluste, während im Gemisch mit Nitrat bei zunehmender Stickstoffkonzentration die Wiederfindungsrate deutlich geringer wurde. Phenol und Etha-

nol wirkten sich ebenso vergleichsweise gering auf die Wiederfindungsrate aus. Der Trend geht also dahin, dass bevorzugt Verbindungen mit Säuregruppe bzw. C=O-Bindung zu Minderbefunden führen.

Eine weitere Problematik bestand in dem Einfluss der eingesetzten Katalysatorcharge auf das Messergebnis. Die Ursachen hierfür sind wohl in der unterschiedlichen Qualität des gelieferten Materials zu suchen.

Die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass zur Stickstoffbestimmung in hochkonzentrierten Abwässern nach H 27 matrixspezifische Kalibrationskurven erforderlich sind, und dass zur Qualitätssicherung der Analytik in einem Großbetrieb mit nicht vorhersagbaren Wechseln der Abwassermatrix ein sehr hoher personeller Aufwand erforderlich ist. Die zusätzlichen Minderbefunde gegenüber H 11/28 mit den entsprechenden Schwankungsbreiten in den Proben aus Zu- und Abläufen der biologischen Versuchsanlage lassen den alleinigen Einsatz dieser Methode in hochkonzentrierten und komplexen Abwässern nur nach eingehender Prüfung zu, will man z.B. den Ablauf einer Nitrifikationsstufe kontrollieren. Die Zusammenhänge zwischen Minderbefunden und deren Ursache konnten nicht im Detail untersucht werden, doch sollten die hier vorgestellten Ergebnisse deutlich die Komplexität der Problematik aufzeigen.

Eine Erhöhung der Ofentemperatur auf 1000 °C, wie dies in der ENV 12260 (DEV H 34) vorgesehen ist bringt laut Hersteller auch keine besseren Wiederfindungsraten. Ebenso wurde bei ersten Versuche mit Infrarotdetektion (anderer Gerätehersteller) im Konzentrationsbereich von 0,1 - 1 g/l N keine repräsentativen Ergebnisse erhalten.

Literatur

- [1] Abeling U. (1994) Stickstoffelimination aus Industrieabwässern - Denitrifikation über Nitrit. Veröffentlich. Inst. für Siedlungswasserwirtschaft Uni Hannover, Heft 86.
- [2] Æsøy, A., Ødegaard, H., Bach, K., Pujol, R., Hamon, M. (1998) Denitrification in a packed bed biofilm reactor (biofor) – experiments with different carbon sources. *Water Research* 32, 1463 – 1470.
- [3] Anonymus (1998) Kühlschmierstoffe. *Industrieanzeiger* 120, Heft 9, 43 – 56.
- [4] Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., Sinrath; E. G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal WPCF* 48, 835 – 852.
- [5] Betlach M.R., Tiedje J.M. (1981) Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide and nitrous oxide during bacterial denitrification, *Appl. Env. Microbiol.* 42, 1074 – 1084.
- [6] Blenkinsopp, S. A., Costerton, J. W. (1991) Understanding bacterial biofilms. *TIBTECH* 9, 137 - 143.
- [7] Bosse, K. (1996) Neue geplante Regelungen und Richtlinien zur Vermeidung und Verwertung von Kühlschmierstoffen. *Umwelt Technologie Aktuell* 7, 376 – 380.
- [8] Braun, M., Hoffmann, K., Müller, M., Rinne, D., Seckert-Knopp, W. (1991) Beitrag zur Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs und Ermittlung des organisch gebundenen Stickstoffs in der Wasseranalytik. *Z. Wasser- Abwasser- Forsch.* 24, 135 - 147.
- [9] Çeçen, F., Gönenç, I.E. (1992) Nitrification-denitrification of high-strength nitrogen wastes in two up-flow submerged filters. *Water Science Technology* 26, 2225 - 2228.
- [10] Çeçen, F., Gönenç, I.E. (1994) Nitrogen removal characteristics of nitrification and denitrification filters. *Water Science Technology* 29, 409 – 416
- [11] Çeçen, F., Orak, E., Gökçin, P. (1996) Nitrification studies on fertilizer wastewaters in activated sludge and biofilm reactors. *Water Science Technology* 32, 141 - 148.
- [12] Chen S-K., Juaw. C.-K. and Cheng S.-S. (1991) Nitrification and denitrification of high-strength ammonium and nitrite wastewater with biofilm reactors. *Water Science Technology* 23, 1417 – 1425.
- [13] Constantin, H., Fick, M. (1997) Influence of C-sources on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater. *Water Research* 31, 583 – 589.
- [14] Dott, W. (1989) Physiologie und Taxonomie denitrifizierender Bakterien. Aktuelle Probleme des Gewässerschutzes, 148 – 170. Hrsg.: Bayerische Landesanstalt für Gewässerschutz.
- [15] Drescher, H.-J.; Hickmann A., Lenkeit, D., Pfeiffer, W. (1994) Neue Verfahren der chemischen Oxidation in der Abwassertechnik. *Wasser Abwasser Praxis*, Heft 5, 33 – 39.
- [16] Elling, W. (1990) Gesamtstickstoffbestimmung - Ein Methodenvergleich. 14. Aachener Werkstattgespräch vom 27. - 28. September.
- [17] Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, Normenausschuss Wasserwesen im DIN (1999). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 44. Lieferung.
- [18] Falter, R., Müller G. (1994) Hydrochemische Untersuchungen an einer biologischen Container-Kläranlage zur dezentralen Abwasserreinigung in Mecklenburg-Vorpommern. *Heidelb. Geowiss. Abhandlungen*, Bd. 76.
- [19] Flemming, H.-C. (1991) Biofilme und Wassertechnologie, Teil I: Entstehung, Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften von Biofilmen. *gwf-Wasser/Abwasser* 132, 197 – 207.
- [20] Flemming, H.-C. (1992) Biofilme und Wassertechnologie, Teil 2: Unerwünschte Biofilme - Phänomene und Mechanismen. *gwf-Wasser/Abwasser* 133, 119 - 130.
- [21] Friedrich J. (1988) Elektrochemische Metallbearbeitung. Diss. TH Aachen.

-
- [22] Friedrich, J. (1987) Untersuchung der Schadstoffbildung bei der elektrochemischen Metallbearbeitung. *Industrieanzeiger* 109, Heft 11, 28 – 29.
- [23] Gensicke, R. (1994) Emulsions- und Waschwasserbehandlung bei der Mercedes-Benz AG. Münchner Verfahrenstechnik-Seminare 16. - 17.3.1994. In: Wiederverwendung und Entsorgung von verbrauchten Hilfsstoffen in der metallverarbeitenden Industrie, 121 - 146, MWS Dr. Schreiner VDI München (Hrsg.).
- [24] Gerike P., Fischer W. K., Holtmann W. (1976) Der Einfluß von Bor auf die aerobe biologische Abwasserreinigung. *Tenside Detergents* 13, 249 – 252.
- [25] Glass Ch. and Silverstein J. (1998) Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH-effect on inhibition and nitrate accumulation. *Water Research* 32, 831 - 839.
- [26] Glass Ch., Silverstein J. and Oh J. (1997) Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. *Water Environment Research* 69, 1086 - 1093.
- [27] Glass, C., Silverstein, J. (1999) Denitrification of a high-nitrate, high-salinity wastewater. *Water Resarch* 33, 223 – 229.
- [28] Grabner, W. (1999) Biologische Reinigung organisch stark verschmutzter Abwässer aus der metallverarbeitenden Industrie unter Einsatz von Aktivkohle. Diplomarbeit, angefertigt am Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers der Universität Karlsruhe (TH).
- [29] Guhl W. (1992) Ökologische Aspekte von Bor. *SÖFW-Journal* 18, 1159 – 1168.
- [30] Hallin, S., Rothman, M., Pell, M. (1996) Adaption of denitrifying bacteria to acetate and methanol in activated sludge. *Water Resarch* 30, 1445 – 1450.
- [31] Hartinger, L. (1991) *Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik*, Carl Hanser Verlag München Wien, 2. Auflage.
- [32] Hartmann L. (1992) *Biologische Abwasserreinigung*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [33] Hippen, A., Helmer, C., Scholten, E., Kunst, S.; Diekmann H., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C. F. (1998) Neue Möglichkeiten der Stickstoffelimination bei Abwässern mit niedrigem C/N-Verhältnis: Aerobe Deamonifikation. *Korrespondenz Abwasser* 45, 2287 - 2293.
- [34] Holiecen, A., Gujer, W. (1996) Produktion von Nitrit in der Nitrifikation. *Gas/Wasser/Abwasser* 76, 841 – 846.
- [35] Hübner J. (1990) Borhaltige oder borfreie wassermischbare Kühlschmierstoffe - Anmerkungen zu einer Kontroverse. *Mineralöl Technik* 35, Heft 6.
- [36] Hübner J. (1994) Aufbau moderner Kühlschmierstoffe. *Tribologie und Schmierungstechnik* 41, 97 – 104.
- [37] Hunik, H. J., Meijer; H. J. G., Tramper, J. (1992) Kinetics of *Nitrosomonas europaea* at extreme substrate, product and salt concentrations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37, 802 – 807.
- [38] Hunik, H. J., Meijer; H. J. G., Tramper, J. (1993) Kinetics of *Nitrobacter agilis* at extreme substrate, product and salt concentrations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40, 442 – 448.
- [39] Hutton W. C., LaRocca S. A. (1975) Biological treatment of concentrated ammonia wastewaters. *Journal WPCF* 47, 989 - 997.
- [40] Imhoff, K., Imhoff K. R. (1993) *Taschenbuch der Stadtentwässerung*. 28. Auflage, R. Oldenbourg Verlag München Wien.
- [41] Jackwerth, H.; Kaufmann-Helwes, E., Schneiderwind, A., Schöneborn, C., Hemrich, H., Rinne D.; Seckert-Knopp, W. (1998) Eignung von Betriebsverfahren zur Gesamtstickstoffbestimmung in Abwasser - ein Vergleich zum Referenzverfahren TN_b . *Korrespondenz Abwasser* 45, 1115 – 1121.
- [42] Kampert, H., Sprinkhuizen, Q., van Strien, A. (1998) Innovative und automatisierte Analyse des TN_b in Wasser. *Labor Praxis* 22, Nov., 84 - 87.
- [43] Kliegel, W. (1980) *Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie*. Springer-Verlag, Heidelberg.
-

-
- [44] Köppke, K.-E. (1993) Industrielle Abwasserreinigung mit chemischer Na₂O₂-Oxidation - Ein Verfahrensüberblick. Korrespondenz Abwasser, 40, 62 - 67.
- [45] Körner, R., Benckiser, G., Ottow, J. C. G. (1993) Quantifizierung der Lachgas (N₂O)-freisetzung aus Kläranlagen unterschiedlicher Verfahrensführung. Korrespondenz Abwasser 40, 514 – 525.
- [46] Krauth, Kh. (1993) N₂O in Kläranlagen. Korrespondenz Abwasser 40, 1777 – 1791.
- [47] Lazarova, V., Manem, J. (1995) Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. Water Research 29, 2227 – 2245.
- [48] Lehmann, B., Litzinger, U. (1995) Vom Kühlschmierstoff zum Abwasser. Tribologie und Schmierungs-technik 42, 14 – 19.
- [49] Martienssen M., Simon J. (1997) Reinigung von Abwasser aus Emulsionsspaltanlagen durch kombinierten Einsatz von biologischer Behandlung und chemischer Na₂O₂-Oxidation. Korrespondenz Abwasser 44, 110 - 114.
- [50] Mudrack, K., Kunst, S. (1994) Biologie der Abwasserreinigung. 4. Auflage, Gustav Fischer Verlag – Stuttgart.
- [51] Otto, P., Hemmi, M., Krull, R., Hempel D. C. (1998) Partielle Ozonierung recalcitranter Azofarbstoff-Spaltprodukte zur Initiierung der biologischen Abbaubarkeit. gwf-Wasser/Abwasser 139, 579 – 585.
- [52] Passmann, F. J. (1997) Biocides for lubricant rancidity and biofouling prevention. Iron and Steel Engineer 74, Heft 10, 41 – 45.
- [53] Paul, H. (1994) Entsorgung wassergemischter Kühlschmierstoffe. Tribologie und Schmierungs-technik 41, 256 – 262.
- [54] Polprasert, C., Park H. S. (1986) Effluent Denitrification with anaerobic Filters. Water Research 20, 1015 - 1021.
- [55] Poth, M., Focht, D. D. (1985) ¹⁵N Kinetic Analysis of N₂O Production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification. Appl. Environ. Microbiol. 49, 1134 – 1141.
- [56] Rehm, H.-J. (1990) Besondere Eigenschaften immobilisierter Mikroorganismen beim Abbau von Problemsubstanzen. gwf-Wasser/Abwasser 131, 46 – 51.
- [57] Rheinheimer G., Hegemann W., Raff J., Sekoulov I. (1998) Stickstoffkreislauf im Wasser. R. Oldenbourg Verlag München - Wien.
- [58] Rusten, B. (1984) Wastewater treatment with aerated submerged biological filters. Journal WPCF 56, 424 – 431.
- [59] Schenk H., Hegemann W. (1995) Nitrifikationshemmung durch hohe Salzkonzentrationen bei der aeroben biologischen Behandlung von Gerbereiabwasser. gwf-Wasser/Abwasser 136, 9, 465 - 470.
- [60] Schlegel, S. (1986) Der Einsatz von getauchten Festbettkörpern beim Belebungsverfahren: gwf-Wasser/Abwasser 127, 421 – 428.
- [61] Schmidt, M., Seikel, K., Brückmann, G., Trageser, M. (1993) CKW-Eliminierung aus Grundwässern mit UV-aktivierter Oxidation. Wasser, Luft und Boden, Heft 1 – 2, 48 – 51.
- [62] Schuch, R., Gensicke, R., Merkel, K., Buchheister, F., Winter, J. (1999) Entwicklung von Verfahrensgrundlagen zur biologischen Stickstoffeliminierung aus Betriebsabwässern der Metallverarbeitung, Teile A und B, BMBF-Förderkennzeichen 02-WA9575/6, Abschlussbericht.
- [63] Schuster, D. (1989) Die Boresteramide – Umweltaspekte aus geochemischer, biologischer und humanmedizinischer Sicht. Seifen – Öle – Fette - Wachse 115, 17 – 20.
- [64] Simon H. (1979) Aufbereitung der ECM – Elektrolyte. Werkstatt und Betrieb 112, 19 - 23.
- [65] Studt P., Kerner W. and Win T. (1989) Deterioration of important compounds in waterbased metalworking lubricants by microorganisms. Proceedings 5th International Congress on Tribology. Eurotrieb 89 Helsinki 1, 382 - 387.
-

- [66] Thörn, M., Sörensson, F. (1996) Variations of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal. *Water Research* 30, 1543 - 1547.
- [67] Voxall-VanAken S., Brown J. A. JR., Young W., Salmeen I., McClure T., Napier S. JR. and Olsen R. H. (1986) Common components of industrial metal-working fluids as sources of carbon for bacterial growth. *Appl. Environ. Microbiol* 51, 1165 - 1169.
- [68] Wartchow, D. (1988) Untersuchungen zur Anwendung des kombinierten Festbett-Belebungsverfahrens zur Nitrifikation. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Bd. 102.
- [69] Weichgrebe, D., Vogelpohl, A. (1994) Oxidative Abwasserbehandlung. *Wasser Abwasser Praxis*, Heft 3, 46 – 51.
- [70] Wicht, H, Beier, M. (1995) N₂O-Emissionen aus nitrifizierenden und denitrifizierenden Kläranlagen. *Korrespondenz Abwasser* 42, 404 - 413.
- [71] Yao, J., Dong, J. (1995) Improvement of hydrolytic stability of borate esters used as lubricant additives. *Lubrication Engineering* 51, 475 – 479.

Aus dieser Arbeit sind bisher folgende Publikationen hervorgegangen:

- [72] Gensicke R., Merkel K., Schuch R., Winter J. (1998) Biologische Behandlung von Permeaten aus der Ultrafiltration zusammen mit nitrathaltigen Abwässern aus der elektrochemischen Entgratung in submersen Festbettreaktoren. *Korrespondenz Abwasser* 45, 86 - 91.
- [73] Schuch, R., Winter, J. (1999) Nitrifikation und vorgeschaltete Denitrifikation von Nitrat und Amine enthaltenden Industrieabwässern in Festbettreaktoren. *gwf-Wasser/Abwasser* 140, 490 – 495.
- [74] Gensicke R., Merkel K., Schuch R., Winter J. (1999) Entwicklung von Verfahrensgrundlagen zur biologischen Stickstoffeliminierung aus Betriebsabwässern der Metallverarbeitung – Betrieb einer technischen Versuchsanlage. In: *Verfahrenstechnik der Abwasser und Schlammbehandlung – additive und prozessintegrierte Maßnahmen*. 4. GVC-Abwasser Kongress 1999, 399 – 403.
- [75] Schuch, R., Gensicke, R., Merkel, K., Winter, J. (2000) Nitrogen and DOC removal from wastewater streams of the metal-working industry. *Water Research* 34, 295 – 303.
- [76] Schuch, R., Winter, J., Gensicke, R., Merkel, K. (2000) Reinigung eines Industrieabwassers im Festbett und in einem kombinierten Festbett-/Suspensionsverfahren. *Korrespondenz Abwasser* 47, 97 – 102.
- [77] Buchheister, F., Schuch, R., Winter, J. (2000) Biologische Stickstoffeliminierung aus Betriebsabwässern der Metallverarbeitung. *Chemie Ingenieur Technik* 72, 277 – 280.
- [78] Merkel, K., Gensicke, R., Schuch, R., Winter, J. (2000) Bestimmung des TN_b in synthetischen Lösungen und in einer industriellen Versuchskläranlage. *Korrespondenz Abwasser* 47, 540 – 545.

Anhang

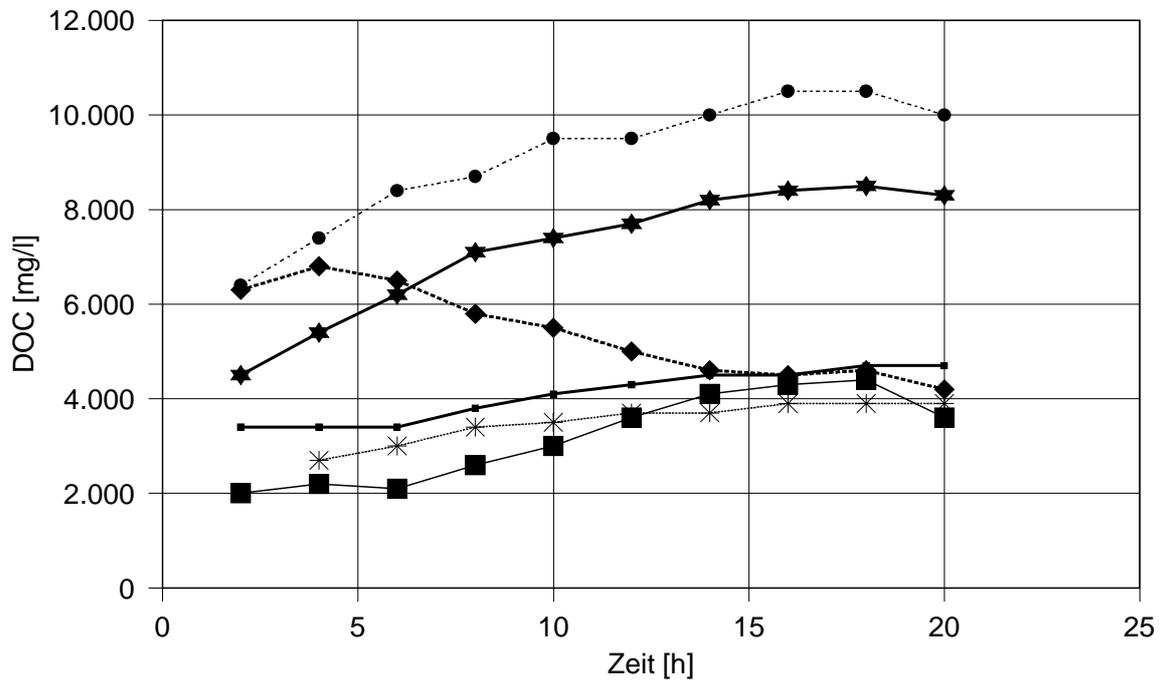


Abbildung A1: Entwicklung des DOC in Permeaten während der Ultrafiltration. Der CSB lief parallel hierzu. Die Abnahme der Konzentration ist auf einen Wechsel der Entnahmestelle zurückzuführen.



Abbildung A2: Technische Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau (im Bild ZLB und FBR 1 bis 7). Die Breite war 5,60 m bei einer Tiefe von 1,6 m (mit Pumpen). Die Oberkante des ZLB (rechts) war ca. 3,50 m über dem Boden.



Abbildung A3: Technische Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau (im Bild Speichertanks für Permeat und EC-Abwasser, ZLB und FBR 1 bis 3).

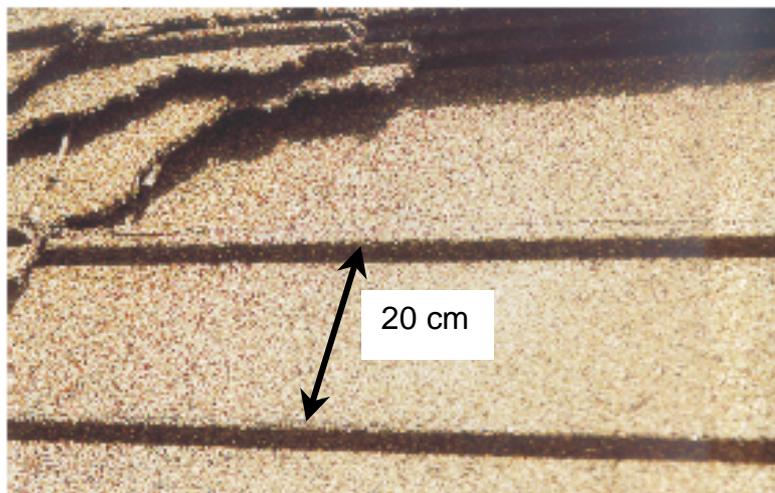


Abbildung A4: Trägermaterial aus PE/Blähton-Sintermatten (PELIA®) der Firma Herding Abwassertechnik in Amberg.

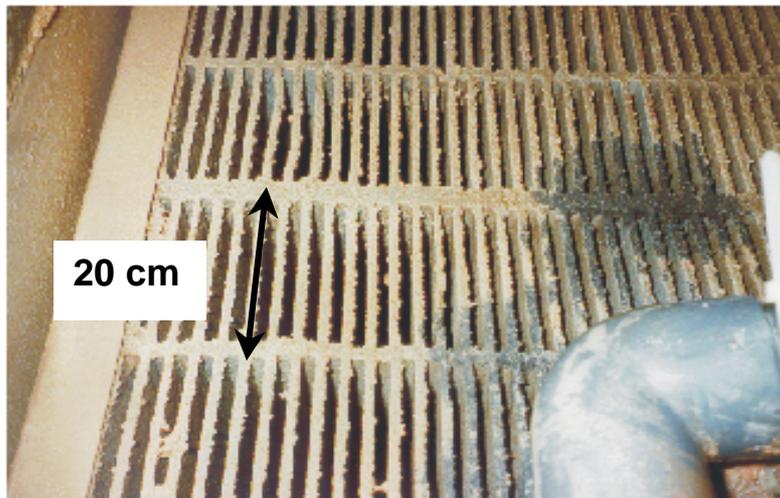


Abbildung A5: Bewachsener Trägermaterial-Block in einem FBR der Technischen Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau.



Abbildung A6: Belüfteter FBR in der Technischen Versuchsanlage bei DaimlerChrysler in Gaggenau.

Tabelle A1

Zusammensetzung der Permeatchargen von August 1996 bis Juni 1997, täglich gemessene Parameter.

	Aug.			Sep.			Okt.			Nov.		
	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø
Menge [m³/d]	-	-	16	-	-	16	-	-	15	-	-	17
LF [mS/cm]	2,3	3,9	-	2,9	3,9	-	2,5	4,6	-	2,9	5,2	-
Al [mg/l]	< 0,1	0,17	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
B [mg/l]	340	1500	708	660	900	710	620	1200	760	570	1000	750
Zn [mg/l]	0,5	1,8	1,0	0,56	1,7	1,1	0,66	1,8	1,2	0,77	1,9	1,1
CSB [mg/l]	6900	15000	11000	6900	14000	10600	9400	16000	12700	7800	12000	10900
DOC [mg/l]	1700	6100	4600	2000	5800	3960	3200	6000	4640	2800	5000	4190
TKN [mg/l]	610	1300	960	820	1200	1000	880	1400	1050	870	1200	1000
CSB/DOC	1,6	4,1	2,8	1,9	4,5	2,7	2,5	3,4	2,7	2,4	3,0	2,6
DOC/TKN	2,8	6,4	4,8	2,3	5,8	4,0	3,2	6,7	4,4	3,2	4,5	4,2
	Dez.			Jan.			Feb.					
	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø
Menge [m³/d]	-	-	17	-	-	19	-	-	17			
LF [mS/cm]	2,7	5,4	-	2,3	4,2	-	2,9	4,1	-			
Al [mg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,01	0,35	< 0,1			
B [mg/l]	470	1.500	910	280	900	740	580	1.200	930			
Zn [mg/l]	0,65	1,7	1,1	0,83	1,9	1,1	0,65	1,7	1,2			
CSB [mg/l]	9.000	13.000	11.400	6.900	16.000	11.300	8.700	12.000	10.400			
DOC [mg/l]	3.900	5.000	4.490	2.900	4.300	4.350	2.700	4.800	3.910			
TKN [mg/l]	900	1.700	1.210	590	1.100	1.030	770	1.200	1.000			
CSB/DOC	1,9	3,2	2,5	2,1	3,0	2,6	2,4	3,4	2,7			
DOC/TKN	2,6	5,1	3,7	3,5	5,0	4,2	2,8	5,4	3,9			
	März			Apr.			Mai			Juni		
	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø
Menge [m³/d]	-	-	24	-	-	28	-	-	19	-	-	17
LF [mS/cm]	2,8	5,5	-	2,3	6,4	-	3,1	5,9	-	2,7	4,2	-
Mn [mg/l]	0,41	1,4	0,71	0,2	0,65	0,38	0,23	0,5	0,36	0,2	0,6	0,34
B [mg/l]	490	1500	920	400	2.100	760	580	1.900	1.080	310	1.100	650
Zn [mg/l]	0,53	1,9	1,0	0,36	2,2	1,3	0,43	1,2	0,77	0,33	1,3	0,76
CSB [mg/l]	8.700	12.000	10.200	6.200	14.400	9.370	9.000	13.000	11.100	9.600	14.000	12.300
DOC [mg/l]	3.400	5.000	4.110	2.500	5.800	3.530	3.700	5.400	4.460	3.300	4.900	4.450
TKN [mg/l]	830	1.500	1.070	590	1.800	870	890	1.900	1.170	700	1.200	950
CSB/DOC	2,1	2,6	2,5	2,3	3,1	2,7	2,0	2,8	2,5	2,6	3,0	2,8
DOC/TKN	3,2	4,8	3,9	3,1	6,5	4,1	2,8	4,8	3,8	3,8	5,5	4,7

Tabelle A2
Zusammensetzung einzelner Permeatchargen

Charge	pH	LF [ms/cm]	AOX [mg/l]	LHKW [mg/l]	AL [mg/l]	B [mg/l]	Cd [mg/l]	Cr [mg/l]	Cu [mg/l]	Mn [mg/l]	Ni [mg/l]	Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	BSB ₅ [mg/l]	CSB [mg/l]	DOC [mg/l]	TKN [mg/l]	BSB ₅ /CSB	BSB ₅ /TKN
1	9,1	3,2	< 1	-	< 0,1	830	-	-	-	-	< 0,01	-	0,9	7.600	12.000	5.700	1.000	0,63	7,6
2	9,0	3,4	-	-	0,17	560	< 0,01	0,035	0,33	-	-	-	1,2	-	13.000	5.000	1.000	-	-
3	9,0	3,3	-	-	< 0,1	770	-	-	-	-	-	-	0,84	6.000	13.000	5.800	1.000	0,46	6,0
4	9,1	3,5	3,1	< 0,005	< 0,1	850	-	-	-	-	-	-	1,3	8.100	10.000	3.600	1.100	0,81	7,4
5	9,2	3,2	-	-	< 0,1	810	< 0,01	< 0,02	0,11	-	0,01	< 0,1	0,97	-	10.000	3.900	1.100	-	-
6	8,9	4,1	-	-	0,1	970	-	-	-	-	-	-	4.400	13.000	4.500	1.300	0,34	3,4	
7	9,1	4,1	-	-	< 0,1	740	-	-	-	-	-	-	1,5	6.400	13.000	4.900	1.200	0,49	5,3
8	9,1	3,6	-	-	< 0,1	680	< 0,01	< 0,02	0,08	-	< 0,02	< 0,1	1,1	-	16.000	6.000	920	-	-
9	9,0	4,2	-	-	< 0,1	700	< 0,01	0,02	0,07	-	< 0,02	< 0,1	1,2	-	12.000	5.000	1.000	-	-
10	9,0	3,7	-	-	< 0,1	530	-	-	-	-	-	-	0,99	6.000	13.000	5.200	1.000	0,46	6
11	8,9	4,5	-	-	< 0,1	1.000	< 0,01	< 0,02	< 0,01	-	< 0,02	< 0,1	1,1	-	12.000	5.000	1.200	-	-
12	8,9	3,3	2,2	-	< 0,1	720	-	-	-	-	-	-	1,1	9.700	11.000	4.200	990	0,88	9,8
13	8,9	5,2	-	-	< 0,1	770	< 0,01	0,03	0,01	-	< 0,02	< 0,1	1,0	-	11.000	4.500	990	-	-
14	8,8	3,2	-	-	< 0,1	570	< 0,01	< 0,02	0,14	-	< 0,02	< 0,1	1,6	-	11.000	4.100	920	-	-
15	9,0	3,6	-	-	< 0,1	590	-	-	-	-	-	-	1,2	5.900	11.000	4.300	940	0,54	6,3
16	9,0	5,4	< 1	< 0,005	< 0,1	1.500	< 0,01	< 0,02	0,07	-	0,02	< 0,1	0,77	6.500	12.000	4.400	1.700	0,54	3,8
17	9,1	2,8	< 1	-	< 0,1	470	< 0,01	< 0,02	0,07	-	< 0,02	< 0,1	1,0	4.300	9.100	3.400	760	0,47	5,7
18	8,9	2,8	< 1	-	< 0,1	620	-	-	-	-	-	-	1,1	4.700	9.900	3.600	840	0,47	5,6
19	9,0	3,2	-	-	< 0,1	780	-	-	-	-	-	-	1,1	5.000	9.800	3.600	890	0,51	5,6
20	9,0	3,1	< 1	-	< 0,1	800	< 0,01	0,03	0,08	-	< 0,02	< 0,1	1,2	6.200	10.000	4.100	900	0,62	6,9
21	9,0	3,2	-	< 0,005	0,29	900	-	-	-	-	-	-	1,7	-	11.000	4.500	100	-	-
22	9,0	3,7	-	-	0,35	870	< 0,01	0,03	0,09	-	< 0,02	< 0,1	1,3	-	12.000	4.700	1.000	-	-
23	9,1	3,2	-	-	-	760	-	-	-	0,7	-	-	0,53	8.000	10.000	3.800	920	0,8	8,7
24	9,0	4,3	-	-	-	1.200	< 0,01	< 0,01	0,049	0,58	< 0,02	< 0,1	1,3	-	9.900	3.900	1.200	-	-
25	9,0	4,1	-	-	-	900	< 0,01	< 0,01	0,089	0,54	< 0,02	< 0,1	1,4	5.500	8.700	3.500	960	0,63	5,7
26	9,2	2,9	-	-	-	530	-	-	-	0,37	-	-	2,2	3.200	7.900	2.900	750	0,41	4,3
27	9,2	2,3	-	< 0,01	-	400	-	-	-	0,2	-	-	1,0	-	6.600	2.500	590	-	-
28	8,9	3,2	-	-	-	770	< 0,01	0,02	0,08	0,5	< 0,02	< 0,1	1,2	5.100	13.000	4.600	900	0,39	5,7
29	8,9	4,8	-	-	-	1.700	-	-	0,43	-	-	-	0,68	8.900	11.000	5.400	900	0,81	9,9
30	8,9	5,0	< 1	-	-	1.800	-	-	0,43	-	-	-	0,78	-	12.000	5.100	1.600	-	-
31	8,9	3,3	-	-	-	640	-	-	0,36	-	-	-	0,79	3.800	11.000	4.100	900	0,35	4,2
32	8,8	3,4	-	-	-	580	< 0,01	< 0,02	0,39	0,28	< 0,02	< 0,1	0,67	-	12.000	4.400	940	-	-
33	8,8	2,8	1,9	-	-	340	-	-	0,6	-	-	-	1,3	3.050	9.600	3.500	700	0,32	4,4
34	8,8	2,7	-	< 0,01	-	310	-	-	0,51	-	-	-	0,98	-	9.800	3.600	710	-	-
35	9,2	3,3	-	-	-	330	-	-	0,25	-	-	-	0,4	5.300	12.000	4.300	800	0,44	6,6

Tabelle A3
Zusammensetzung des industriellen Mischabwassers. Nitrat und Nitrit stammen aus dem EC-Abwasser.

Monat	pH-Wert 20°C	Leitf. 25°C mS/cm	N-NO2 mg/l	N-NO3 mg/l	N-NH4 mg/l	anorg. N mg/l	Min.-KW's mg/l	freies Chlor mg/l	Fluorid mg/l	AOX mg/l	LHKW mg/l	ungel. Stoffe mg/l	dissol. Stoffe mg/l	CSB Abl. mg C2/L	BSB5 Abl. mg C2/L	Metalle										ges.P mg/l
																Al mg/l	Ba mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	Hg mg/l	
Januar	7,9	1,2	3,49	6,8	7,42	19,1	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	22	< 0,1	335	149	1,71	< 0,005	< 0,005	0,076	< 0,01	0,065	0,238	< 0,02	0,025	< 0,001	0,43
Februar	7,7	1,4	3,47	12,1	5,36	19,9	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	25,2	0,32	298	86	3,68	0,036	< 0,005	0,248	0,062	0,251	0,288	< 0,02	0,157	< 0,001	0,68
März	7,7	1,3	3,14	4,3	4,88	9,2	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	21,2	0,2	344	86	2,15	0,006	< 0,005	0,116	< 0,01	0,078	0,113	< 0,02	0,038	< 0,001	0,28
April	7,8	1,3	2,80	59,4	7,19	65,4	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	30,5	0,2	329	93	2,02	0,009	< 0,005	0,100	0,011	0,127	0,125	< 0,02	0,077	< 0,001	0,50
Mai	7,6	1,6	2,85	5,5	9,51	20,7	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	25,4	0,1	350	115	0,97	0,007	< 0,005	0,134	0,013	0,138	0,140	< 0,02	0,282	< 0,001	0,24
Juni	7,6	1,3	2,66	15,6	7,31	22,4	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	26,5	0,2	404	131	2,65	0,014	< 0,005	0,069	< 0,01	0,090	0,200	< 0,02	0,087	< 0,001	0,59
Juli	7,5	1,5	2,36	3,1	7,25	9,3	1,3	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	25,0	0,2	344	50	1,06	< 0,005	< 0,005	0,078	< 0,01	0,048	0,142	< 0,02	0,052	< 0,001	0,25
August	7,5	1,4	2,05	6,6	10,95	26,8	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	23,0	0,1	337	109	1,00	0,011	< 0,005	0,070	< 0,01	0,067	0,188	< 0,02	0,109	< 0,001	0,28
September	7,5	1,2	2,60	3,3	7,75	13,5	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	24,3	0,1	280	54	0,69	< 0,005	< 0,005	0,093	0,015	0,043	0,264	< 0,02	0,093	< 0,001	0,23
Oktober	7,4	1,2	3,01	8,0	5,62	16,3	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	17,9	0,1	274	75	1,83	< 0,005	< 0,005	0,168	< 0,01	0,176	0,255	< 0,02	0,104	< 0,001	0,27
November	7,5	1,1	1,58	1,2	4,55	4,7	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	19,8	0,1	153	83	2,45	< 0,005	< 0,005	0,079	< 0,01	0,185	0,133	< 0,02	0,135	< 0,001	0,26
Dezember	7,4	1,1	1,36	1,7	5,72	7,4	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	20,3	0,1	187	63	1,56	0,041	< 0,005	0,146	< 0,01	0,053	0,132	< 0,02	0,078	< 0,001	0,15
Mittelwert Stcbw.	7,6	1,3	2,62	10,6	6,96	19,5	< 1	< 0,5	< 5	< 0,3	< 0,01	23,4	0,2	303	91	1,8	0,011	< 0,005	0,115	0,012	0,110	0,185	< 0,02	0,103	< 0,001	0,35
	0,2	0,2	0,65	15,24	1,81	15,26				0,0		3,3	0,1	68	29	0,8	0,013		0,051	0,015	0,063	0,060		0,065		0,16

anorg. N: Summe N aus NO2, NO3 u. NH4 LHKW: Summe Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan