

KARLSRUHER

BERICHTE

ZUR INGENIEURBIOLOGIE

Heft 39

Biologische Stickstoffeliminierung
mittels Permeaten aus der
Metallverarbeitung

Frank Buchheister

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

Verlag: Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie
des Abwassers
Universität Karlsruhe

Biologische Stickstoffeliminierung mittels Permeaten aus der Metallverarbeitung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Frank Buchheister

aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2002

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

Korreferenten: Prof. Dr.-Ing. E.h. H.H. Hahn, Ph.D.

Prof. Dr. rer.nat. R. Köster

Karlsruhe 2002

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers der Universität Karlsruhe im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekts.

Ich danke meinen Freunden, Förderern und allen, die direkt oder indirekt zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, für die Unterstützung während der Arbeit sowie den Referenten für die Durchsicht des Manuskripts.

Frank Buchheister

Zusammenfassung

In Betrieben der metallverarbeitenden Industrie entstehen bei der elektrochemischen Metallbearbeitung mit Natriumnitrat-Elektrolytlösungen sogenannte ECM-Abwässer. Diese Abwässer mit vorwiegend mineralischem Charakter enthalten als Hauptkomponente Nitrat und in geringen Mengen auch Nitrit, der NO_x -N-Gehalt der Abwässer beträgt durchschnittlich 13,9 g/l. Der Gehalt an organischen Inhaltsstoffen ist vergleichsweise gering, der durchschnittliche Gehalt an DOC beträgt etwa 1 g/l. So ist für die biologische Stickstoffelimination in diesen Abwässern (Denitrifikation) eine externe C-Quelle nötig.

Im ersten Abschnitt der Arbeit (Kapitel 3.1) wurde die Denitrifikation der ECM-Abwässer im Fermenter mit den synthetischen C-Quellen Essigsäure, Methanol, Glukose und Melasse sowie einem Permeat aus der Spaltung wasserlöslicher Kühlschmierstoffe untersucht. Mit allen verwendeten C-Quellen wurde eine vollständige Elimination des Stickstoffs aus den nicht entgifteten, also nitrithaltigen, ECM-Abwässern nachgewiesen. Die maximalen DOC-Umsätze mit Essigsäure und Methanol hatten 99,3 bzw. 98,5 % betragen, 1,17 bzw. 1,96 % des DOC stammten jeweils aus dem ECM-Abwasser. Daraus wurde unter der Annahme eines vollständigen Essigsäure- und Methanol-Umsatzes geschlossen, daß maximal 40 % des DOC des ECM-Abwassers in der Denitrifikation umgesetzt werden konnten.

Die insgesamt höchsten DOC-Umsätze wurden mit Essigsäure (99,3 %) und mit Methanol (98,5 %) als C-Quelle gemessen. Mit Melasse als C-Quelle konnten maximal 94 % des DOC umgesetzt werden, mit Permeat lag der DOC-Umsatz bei 50 bis 60 %. Mit Essigsäure und Melasse konnte auch ohne pH-Regulierung stabil denitrifiziert werden, mit Methanol und Permeat war der pH-Wert ohne Regulierung auf Werte über 9 angestiegen und es kam zu deutlichen Umsatzrückgängen und zu erheblicher Akkumulation von Nitrit. Das Verhältnis an umgesetzten C/N schwankte insbesondere bei Schwankungen von Belastung und pH-Wert teilweise erheblich, sodaß zur sicheren Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser entsprechend eine ausreichende Menge DOC vorhanden sein muß, der Reaktor also bei DOC-Überschuß zu betreiben ist. Damit laufen entsprechend schwankende Konzentrationen an DOC aus den Reaktoren ab (bis zu 35 % des zugesetzten DOC). Mit Methanol als C-Quelle schwankte das C/N-Verhältnis am wenigsten, doch auch hier muß ein leichter DOC-Überschuß eingestellt werden und mit bis zu 10 % des zugesetzten DOC im Ablauf gerechnet werden. Somit ist, unabhängig von der verwendeten C-Quelle, eine aerobe Nachreinigung der Abläufe erforderlich.

Mit Glukose konnte ein maximaler DOC-Umsatz von 98,5 % erreicht werden. Allerdings war es offensichtlich regelmäßig zu einer Versäuerung im Reaktor mit erheblicher Akkumulation von Nitrit gekommen. Damit konnte mit Glukose auf Dauer keine stabile Denitrifikation etabliert werden.

Da die organisch belasteten Permeate im selben Betrieb als Abwasser anfallen und sich somit als kostenfreie C-Quelle für die Denitrifikation anbieten, sollte im zweiten Abschnitt der Arbeit (Kap. 3.2) deren Eignung als C-Quelle zur Denitrifikation genauer untersucht werden und versucht werden, die Umsätze so zu optimieren, daß eine Direkteinleitung der gereinigten Abwässer möglich wird. Die Permeate entstehen bei der Ultrafiltration verbrauchter wasserlöslicher Kühlschmierstoffe und enthalten durchschnittlich 4,2 g/l DOC, 1 g/l DON sowie 810 mg/l Bor.

Bereits in den Batchversuchen zur biologischen Abbaubarkeit hatte sich gezeigt, daß hemmende bzw. toxische Effekte in den Permeaten zu erwarten sind. Dementsprechend konnten dann in der kontinuierlichen Denitrifikation nur etwa 50 bis 70 % des organischen Kohlenstoffs umgesetzt werden, in verdünnten Abwässern waren es bis zu 86 %. In unverdünnten Abwässern wurden 61 % des DON umgesetzt und 58 % des DON waren als Ammonium im Ablauf der Denitrifikation nachweisbar. Diese Umsätze konnten bei einer DOC-Raumbelastung von maximal 2,9 g/l/d sowie einer Verweilzeit von

mindestens 0,3 Tagen erzielt werden. Dazu war je nach DOC-Konzentration des Permeates eine Adaptationszeit in verdünnten Abwässern von 30 bis 60 Tagen nötig gewesen. Bei unzureichender Adaptation waren die Umsätze in der Denitrifikation deutlich tiefer gelegen. Neben dem nicht umgesetzten DOC und DON wurde in der Denitrifikation Ammonium aus dem Umsatz organischer Stickstoffverbindungen freigesetzt, was in der aeroben Nachbehandlung zu nitrifizieren war. In der aeroben Nachbehandlung konnten dann weitere 50 bis 70 % des DOC eliminiert werden, in unverdünnten Abwässern konnte jedoch keine stabile Nitrifikation etabliert werden. In unverdünnten Permeaten kam es also offensichtlich zu einer Hemmung der biologischen Umsätze. Um zu klären, ob als Ursache toxische Stoffe der Permeate selber oder Fremdeinträge beim Bearbeitungsprozeß in Frage kommen, wurde einer der verwendeten Haupt-Kühlschmierstoffe (Rondocor® MB40) als Original-Permeat, also unverbraucht, untersucht.

Die Permeate des bor- und aminhaltigen Originalkühlschmierstoffs Rondocor® MB40 waren wesentlich schlechter biologisch abbaubar als die Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe, was aber auf den höheren DOC-Gehalt des Original-Permeates zurückzuführen war. Bei gleichen DOC-Konzentrationen konnten in den Batch-Ansätzen in beiden Permeaten etwa die gleichen Umsätze erzielt werden. In den Batchversuchen konnte ferner gezeigt werden, daß im Verlauf der Ultrafiltration einer Kühlschmierstoffcharge mit der Zeit Permeate mit steigenden DOC-Konzentrationen sowie unterschiedlich abbaubaren DOC-Fractionen abgelaufen waren. In der kontinuierlichen Denitrifikation konnte gezeigt werden, daß stabile und optimale Umsätze nur erreicht wurden, nachdem sich die Biomasse in einer Verdünnung des Permeates adaptieren konnte, in der in den Batch-Versuchen ungehemmte Umsätze ermittelt werden konnten. In Permeat MB40 konnte eine Adaptation, d.h. eine stetige Steigerung der Umsätze, in 12,5 %igem Permeat über einen Zeitraum von 300 Tagen beobachtet werden. Danach konnten ähnlich wie in den Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe DOC-Umsätze von bis zu 86 % in verdünnten und 60 bis 70 % in unverdünnten Permeaten nachgewiesen werden, sofern die DOC-Raubelastung unter 2,9 g/l/d und die Verweilzeit über 0,3 Tagen gelegen hatte. Der DON-Umsatz in unverdünntem Permeat hatte 57 % betragen und 52 % des DON waren als Ammonium im Ablauf der Denitrifikation nachweisbar. In der aeroben Nachbehandlung konnten in verdünnten Permeaten DOC-Umsätze von 74 –90 %, in unverdünntem Permeat von 92-94 % gemessen werden. Die Gesamt-Umsätze über Denitrifikation und aerober Nachbehandlung hatten stets 96 bis 97 % betragen. Die niedrigeren DOC-Umsätze in der Denitrifikation in unverdünnten Permeaten konnten also durch höhere Umsätze in der aeroben Stufe ausgeglichen werden. In unverdünnten Permeaten konnte jedoch auch hier keine stabile Nitrifikation etabliert werden. Somit konnten die angestrebten Grenzwerte zur Direkt-Einleitung der gereinigten Abwässer mit einer rein biologischen Behandlung ohne weitergehende Maßnahmen nicht erreicht werden.

Sowohl in Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe als auch im Permeat des Original-Kühlschmierstoffs konnten bei gleicher DOC-Konzentration ähnliche Umsätze nachgewiesen werden. Damit stammen die potentiell toxisch oder hemmend wirkenden Inhaltsstoffe aus den Permeaten bzw. den Kühlschmierstoffen selber. Daher wurden im dritten Abschnitt der Arbeit (Kap. 3.3) bekannte Inhaltsstoffe der Permeate auf ihre hemmende Wirkung auf biologische Umsätze hin untersucht. Diese waren Bor als Korrosions-Inhibitor sowie zur Hemmung bakteriellen Wachstums, Tolyltriazol als Buntmetall-Inhibitor sowie Jodcarbammat als Fungizid. Neben Hemmtests in der Karlsruher Flasche wurden auch biologische Abbauprobversuche mit Permeaten durchgeführt, in denen jeweils einer der betroffenen Inhaltsstoffe fehlte. Zum Einfluß von Bor auf die Nitrifikation wurden zusätzlich kontinuierliche Versuche durchgeführt.

Die stärkste hemmende Wirkung wurde von Tolyltriazol auf die Stickstoff-Umsetzungen beobachtet. Sowohl die Denitrifikation als auch die Nitrifikation waren bei den im Permeat zu erwartenden Konzentrationen um mehr als die Hälfte gehemmt. Der aerobe C-Umsatz war nur zu etwa 30 % gehemmt und Tolyltriazol konnte in geringen Konzentrationen offensichtlich veratmet werden. Bor hemmte die Nitrifikation in den im Permeat zu erwartenden Konzentrationen zwischen 20 und 40 %. Im kontinuierlichen Maßstab konnte jedoch bei Konzentrationen von mehr als 700 mg/l keine Nitrifikation mehr etabliert werden. Der Einfluß des Jodcarbammat, der nur indirekt über Abbauprobversuche ermittelt

werden konnte, war erwartungsgemäß gering, nachdem über 99 % des im Kühlschmierstoff enthaltenen Jodcarbamates durch die Ultrafiltration zurück gehalten wurden.

Es waren jedoch nicht alle Inhaltsstoffe der Permeate und damit alle potentiell toxischen Stoffe bekannt. Ob der Ersatz der toxisch wirkenden Stoffe durch andere Substanzen die biologische Abbaubarkeit der Permeate verbessert, erschien zumindest fraglich. Außerdem sollte die Arbeit einen allgemeingültigen Lösungsansatz für die Behandlung der im betreffenden Industriezweig anfallenden Abwässer liefern. Daher wurde im vierten Abschnitt der Arbeit untersucht, ob sich die biologischen Umsätze durch physikalisch-chemische Methoden, namentlich den Einsatz von Aktivkohle als Festbettmaterial, entsprechend optimieren lassen.

Beim Einsatz von Aktivkohle bei der Denitrifikation konnten gegenüber dem Festbettreaktor, der mit demselben Abwasser unter den gleichen Bedingungen betrieben wurde, nur geringfügig höhere DOC-Umsätze gemessen werden, die insgesamt aber innerhalb der üblichen Schwankungsbreite beider Reaktoren lagen. Bei der biologischen Abbaubarkeit der Abläufe aus beiden Reaktoren konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Beim Einsatz der Aktivkohle im Wirbelbettreaktor bei der aeroben Nachbehandlung konnte zwar ein deutlich höherer DOC-Umsatz gemessen werden, eine stabile, vollständige Nitrifikation konnte jedoch auch hier nicht etabliert werden. In beiden Aktivkohle-Wirbelbettreaktoren hatte es große Schwierigkeiten bereitet, die bewachsene Aktivkohle im System zurückzuhalten. Bewachsene Aktivkohlekörner konnten nur durch Siebe im Reaktor zurückgehalten werden, die aber sehr schnell zugewachsen waren. Insgesamt war das „Wirbelbett“ bei der Denitrifikation nach etwa 10 Wochen zu einer puddingartigen Masse aus Aktivkohlekörner und Biomasse zusammengewachsen. Für die weiteren Versuche wurde ein spezielles Festbett gefertigt, bei dem die Aktivkohlekörner auf PU-Platten aufgeklebt wurden.

Damit konnte dann bei der aeroben Nachreinigung sowohl von Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffen als auch von Permeaten des Originalkuschmierstoffes Rondacor[®] MB40 in unverdünnten Abwässern bis zu einer Belastung von 0,15 g DOC/l/d eine stabile und vollständige Nitrifikation etabliert werden. In beiden Abwässern waren die DOC-Umsätze jeweils so hoch, daß Gesamt-DOC-Umsätze inklusive Denitrifikation von 98 bis 99 % erreicht werden konnten. Um ein Absinken der Umsätze nach etwa 40 Tagen durch einen zu dicken Biofilm auf der Aktivkohle zu verhindern, waren alle 14 Tage die oberen 25 % des Festbettes entnommen und unter fließendem Wasser abgespült worden. Damit kann von einer sicheren Einhaltung des angestrebten Grenzwertes für die Direkt-Einleitung von 300 mg CSB/l ausgegangen werden. Im Ablauf der aeroben Nachbehandlung ist durch die Nitrifikation des Ammoniums aus der Denitrifikation mit 50 bis 80 % des DON des Permeates als Nitrat-Stickstoff zu rechnen. Ein Großteil dieses Nitrats kann über eine Rückführung wieder der vorgeschalteten Denitrifikation zugeführt werden, wodurch die erforderliche Menge an DOC zur vollständigen Stickstoffelimination in der Denitrifikation entsprechend steigt. Muß für die eventuelle Einhaltung eines Grenzwertes für Gesamt- oder Nitrat-Stickstoff die Menge an Nitrat im Ablauf der aeroben Stufe weiter reduziert werden, ist eine weitere Denitrifikationsstufe nachzuschalten, in der das restliche Nitrat durch exaktes dosieren einer leicht verwertbaren C-Quelle denitrifiziert wird.

Der Verbleib des organischen Stickstoffs der Permeate konnte nicht vollständig geklärt werden. In Permeat MB 40 konnte im Ablauf der aeroben Stufe kein DON mehr nachgewiesen werden, es waren aber nur 50 % des DON als NO_x-N nachweisbar gewesen. Es hatte sich im Laufe der Versuche gezeigt, daß es bei der Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs nach Devarda bei hohen Nitrat-Konzentrationen zu erheblichen Minderbefunden kam. Anhand der Anteile des DON, der als Nitrat in der aeroben Stufe freigesetzt sowie in Biomasse eingebaut wird, muß damit gerechnet werden, daß bis zu 41 % des DON der Permeate die aerobe Stufe unumgesetzt verlassen.

In Kapitel 5 werden schließlich auf der Basis der Ergebnisse dieser Arbeit allgemeine Empfehlungen für die gemeinsame biologische Behandlung von ECM-Abwässern und Permeaten wasserlöslicher Kühlschmierstoffe sowie Angaben zur Auslegung einer entsprechenden Anlagen gegeben. Der Stickstoff des ECM-Abwassers wird zunächst in einem vorgeschalteten vollaufmischtem Festbett-Reaktor mit dem DOC des Permeates denitrifiziert. Das Festbettmaterial kann frei gewählt werden, es ist aber darauf

zu achten, daß der Plattenabstand im Festbett nicht unter 2 cm liegt, da sonst das Festbett mit Biomasse zuwächst. Die Organismen in der Denitrifikation müssen ausreichend an das Abwasser adaptiert werden. Dazu ist der Reaktor in einer Verdünnung, in der ungehemmte Umsätze stattfinden, solange zu betreiben, bis keine Steigerung der Umsätze mehr feststellbar ist. Die erforderliche Verdünnung kann über Batch-Versuche z.B. im Sapromat ermittelt werden. Die aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Abwässer findet ebenfalls im volldurchmischten Festbettreaktor statt. Das Festbett muß in irgend einer Form Aktivkohle enthalten. Toxische Inhaltsstoffe der Abwässer adsorbieren an die Aktivkohle und ermöglichen so ungehemmte Umsätze im Reaktor. An der Aktivkohle anhaftende Organismen werden durch die lange Kontaktzeit mit den adsorbierten Stoffen in die Lage versetzt, diese größtenteils umzusetzen. Damit die Adsorption nicht durch zu dicke Biofilme auf der Aktivkohle behindert wird, sollte alle 14 Tage $\frac{1}{4}$ des Festbettes unter fließendem Wasser abgespült werden.

In der so konzipierten Verfahrenskombination konnten im Labor in allen untersuchten Permeaten ausreichend hohe und stabile Umsätze etabliert werden, die eine sichere Einhaltung des Grenzwertes für die Direkteinleitung von 300 mg/l CSB garantieren.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	1
Inhaltsverzeichnis	5
Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis	12
Abkürzungen.....	14
1 EINFÜHRUNG	16
1.1 Einleitung.....	16
1.2 Zielsetzung der Arbeit	17
1.3 Theoretische Grundlagen und Literaturüberblick	18
1.3.1 Biologische Stickstoffelimination.....	18
1.3.1.1 Stickstoffverbindungen in aquatischen Systemen	18
1.3.1.2 Stickstoffkreislauf.....	18
1.3.1.3 Nitrifikation	19
1.3.1.4 Denitrifikation (heterotroph).....	22
1.3.1.5 Verfahren zur biologischen Stickstoff-Elimination.....	24
1.3.2 Hemmung biologischer Umsetzungen.....	25
1.3.3 Adsorption an Aktivkohle	26
1.3.3.1 Adsorptionsgleichgewichte für Einzelsubstanzen.....	27
1.3.3.2 Adsorptionsgleichgewichte für Mehrstoffgemische.....	28
1.3.3.3 Desorption	28
1.3.3.4 Einsatz von Aktivkohle in der Abwasserreinigung.....	29
1.3.4 Abwässer aus der metallverarbeitenden Industrie	29
1.3.4.1 ECM-Abwässer.....	29
1.3.4.2 Permeate aus der Spaltung wasserlöslicher Kühlschmierstoffe	30
2 MATERIAL UND METHODEN	32
2.1 Analytik.....	32
2.1.1 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	32
2.1.2 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC).....	32
2.1.3 Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)	32
2.1.4 Gebundener Stickstoff (TN _b), Bestimmung nach Kjeldahl.....	32
2.1.5 Gebundener Stickstoff (TN _b), Bestimmung nach Devarda.....	33
2.1.6 Ammonium-Stickstoff.....	33
2.1.7 Nitrat-Stickstoff.....	33
2.1.8 Nitrit-Stickstoff	33
2.2 Berechnungsgrundlagen.....	34
2.2.1 Gelöster organischer Stickstoff (DON)	34
2.2.2 Biomasse-Stickstoff.....	34
2.2.3 NO _x -N	34
2.2.4 Hydraulische Verweilzeit (HRT).....	34
2.2.5 Raumbelastung (B _{R,X}).....	34
2.2.6 C/N-Verhältnis	35
2.3 Versuchsanlagen	35
2.3.1 Batch-Versuche im Sapromat	35
2.3.2 Hemmtests in der Karlsruher Flasche.....	36
2.3.3 Anlage zur Durchführung anoxischer Hemmtests	36

2.3.4	Fermenter	37
2.3.5	Festbettreaktoren	38
2.3.6	Wirbelbettreaktoren	39
2.3.7	Scheibentauchkörper	39
2.4	Verwendete Abwässer	40
2.4.1	ECM-Abwasser	40
2.4.2	Permeate	41
3	ERGEBNISSE	43
3.1	Denitrifikation von ECM-Abwasser mit verschiedenen C-Quellen.....	43
3.1.1	Stickstoff-Elimination aus dem ECM-Abwasser im Fermenter	43
3.1.2	DOC-Elimination aus dem ECM-Abwasser im Fermenter	44
3.1.3	Weitere Umsätze im Fermenter	44
3.1.3.1	Essigsäure	45
3.1.3.2	Methanol	46
3.1.3.3	Melasse	46
3.1.3.4	Permeat	47
3.1.3.5	Glucose	47
3.1.4	Einsatz von Essigsäure und Methanol im Festbettreaktor	48
3.2	Einsatz von Permeaten wassergemischter Kühlschmierstoffe als Kohlenstoff-Quelle zur Denitrifikation	50
3.2.1	Einsatz von Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe	51
3.2.1.1	Biologische Abbaubarkeit im Batch-Ansatz	51
3.2.1.2	Denitrifikation im kontinuierlichen Maßstab mit NaNO ₃	51
3.2.1.3	Aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate	55
3.2.2	Einsatz von Permeaten des Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40	59
3.2.2.1	Biologische Abbaubarkeit im Batch-Ansatz	59
3.2.2.2	Denitrifikation im kontinuierlichen Maßstab mit NaNO ₃	62
3.2.2.3	Aerobe Nachbehandlung des denitrifizierten Permeates	65
3.3	Einflüsse bekannter Inhaltsstoffe der Permeate auf die biologischen Umsetzungen.....	67
3.3.1	Bor	67
3.3.1.1	Einfluß auf die Nitrifikation, Batch	67
3.3.1.2	Einfluß auf die kontinuierliche Nitrifikation	71
3.3.1.3	Einfluß auf die Denitrifikation	74
3.3.2	Tolyltriazol	74
3.3.2.1	Einfluß auf Nitrifikation und aeroben C-Abbau, Batch	74
3.3.2.2	Einfluß auf die Denitrifikation, Batch	75
3.3.3	Jodcarbamat	76
3.3.4	Biologische Abbaubarkeit der Permeate mit und ohne Hemmstoff	77
3.4	Einsatz von Aktivkohle.....	78
3.4.1	Voruntersuchungen	78
3.4.2	Einfluß der Aktivkohle F400 in der Denitrifikation	80
3.4.3	Einfluß der Aktivkohle F400 bei der aeroben Nachbehandlung	83
3.4.3.1	Einsatz eines F400-Wirbelbettreaktors zur aeroben Nachbehandlung von denitrifizierten Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau	83
3.4.3.2	Einsatz eines F400-Festbettreaktors zur aeroben Nachbehandlung von denitrifizierten Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau	85
3.4.3.3	Einsatz eines F400-Festbettreaktors zur aeroben Nachbehandlung von denitrifizierten Permeaten des Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40	88
4	DISKUSSION	92
4.1	Denitrifikation von ECM-Abwasser mit verschiedenen C-Quellen.....	92
4.1.1	Essigsäure	94
4.1.2	Methanol	96
4.1.3	Melasse	98
4.1.4	Permeat	98
4.1.5	Glukose	99

4.1.6	Kosten	99
4.2	Einsatz von Permeaten wassergemischter Kühl-schmierstoffe als Kohlenstoff-Quelle zur Denitrifikation	100
4.2.1	Biologische Abbaubarkeit im Batch-Ansatz.....	101
4.2.2	Kontinuierliche Denitrifikation	104
4.2.3	Aerobe Nachbehandlung	106
4.3	Einflüsse bekannter Inhaltsstoffe der Permeate auf die biologischen Umsetzungen.....	108
4.3.1	Bor.....	109
4.3.2	Tolyltriazol.....	111
4.4	Einsatz von Aktivkohle.....	111
5	VERFAHRENSTECHNISCHE UMSETZUNG DER ERGEBNISSE	116
5.1	Voruntersuchungen	116
5.2	Vorgeschaltete Denitrifikation.....	117
5.3	Aerobe Nachbehandlung	118
5.4	Nachgeschaltete Denitrifikation.....	120
5.5	Gemeinsame Behandlung von ECM-Abwässern und Permeaten der Daimler-Chrysler AG, Gaggenau	120
6	LITERATUR	123
7	ANHANG: BILDER DER FESTBETTEN UND BIOFILME.....	128

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1. Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufs.

Abbildung 2.1. Prinzip der Messung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) im Sapromat.

Abbildung 2.2. Prinzip der Messung der Sauerstoffzehrung in der Karlsruher Flasche.

Abbildung 2.3. Schematische Darstellung der Versuchsanlage für die anoxischen Hemmtests.

Abbildung 2.4. Schematische Darstellung eines von sechs Fermentern aus der Fermenter-Anlage.

Abbildung 2.5. Volldurchmischte Festbettreaktoren für die kontinuierliche Behandlung der Abwässer im Labor: anoxischer Festbettreaktor zur Denitrifikation sowie belüfteter Festbettreaktor zur aeroben Nachbehandlung und Nitrifikation

Abbildung 2.6. Wirbelbettreaktoren für die kontinuierliche Behandlung der Abwässer im Labor mit Aktivkohle: anoxisch betriebener Reaktor (Denitrifikation) sowie belüfteter Schlaufenreaktor (aerobe Nachbehandlung, Nitrifikation).

Abbildung 2.7. Schematische Darstellung eines Scheibentauchkörpers.

Abbildung 3.1. NO_x -N-Umsätze über der NO_x -N-Raumbelastung für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit verschiedenen C-Quellen im Fermenter, jeweils bei C-Überschuß

Abbildung 3.2. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure, Methanol, Melasse und Permeat im Fermenter bei Stickstoff-Überschuß

Abbildung 3.3. Umgesetzte C/N-Verhältnisse über der Zeit für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure, Methanol, Melasse und Permeat im Fermenter

Abbildung 3.4. DOC-Umsätze über der NO_x -N-Raumbelastung für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure und Methanol im Festbettreaktor

Abbildung 3.5. Umgesetzte C/N-Verhältnisse über der Zeit für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure und Methanol im Festbettreaktor

Abbildung 3.6. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % für verschiedene Verdünnungen von Permeat P-22 nach 28 Tagen im Sapromat.

Abbildung 3.7. DOC-Umsatz über der DOC-Raumbelastung bei leichtem Stickstoffüberschuß für die Denitrifikation von Permeat-Charge P-22 mit NaNO_3 als Stickstoffquelle.

Abbildung 3.8. DOC-Umsatz über der Verweilzeit für die Denitrifikation von Permeat-Charge P-22 mit NaNO_3 als Stickstoffquelle.

Abbildung 3.9. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die Denitrifikation aller unverdünnt untersuchten Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau mit NaNO_3 als Stickstoffquelle im Festbettreaktor.

Abbildung 3.10. Verhältnisse an umgesetzten C/N für die Denitrifikation aller unverdünnt untersuchten Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau mit NaNO_3 als Stickstoffquelle im Festbettreaktor.

Abbildung 3.11. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % für verschiedene Verdünnungen von denitrifiziertem Permeat P-13 nach 28 Tagen im Sapromat.

Abbildung 3.12. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate P-13 und P-15 im Scheibentauchkörper.

Abbildung 3.13. Ammonium-Umsätze und Nitrit-Bildung über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate P-13 und P-15 im Scheibentauchkörper.

Abbildung 3.14. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % für verschiedene Verdünnungen der Abläufe der aeroben Nachbehandlung von Permeat P-13 nach 28 Tagen im Sapromat.

Abbildung 3.15. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % nach 28 Tagen im Sapromat für verschiedene Verdünnungen vom Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor[®] MB40.

Abbildung 3.16. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % nach 28 Tagen im Sapromat für 50 und 25 %iges Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor[®] MB40, inkubiert mit kommunalem Belebtschlamm („normal“) sowie mit kommunalem Belebtschlamm, Ablauf der Denitrifikation (3.2.2.2) und der aeroben Nachbehandlung (3.2.2.3) von Permeat R.MB40 („adaptiert“).

Abbildung 3.17. Verlauf des DOC-Umsatzes in % über der Zeit im Sapromat für Proben von 25 %igem Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor[®] MB40, die zu unterschiedlichen Zeiten der Labor-Ultrafiltration entnommen wurden.

Abbildung 3.18. DOC-Raumbelastung sowie DOC- und $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsätze in % über der Zeit für die kontinuierliche Denitrifikation von Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor[®] MB40 im Festbettreaktor.

Abbildung 3.19. DOC-Umsatz über der DOC-Raumbelastung für die kontinuierliche Denitrifikation in verschiedenen Verdünnungen vom Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor[®] MB40 im Festbettreaktor mit NaNO_3 als Stickstoffquelle.

Abbildung 3.20. DOC-Umsatz über der Verweilzeit für die kontinuierliche Denitrifikation in verschiedenen Verdünnungen vom Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor[®] MB40 im Festbettreaktor mit NaNO_3 als Stickstoffquelle.

Abbildung 3.21. DOC-Umsatz über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung des denitrifizierten Permeates Rondocor[®] MB40 im Festbettreaktor.

Abbildung 3.22. Ammonium-Umsatz und Nitrit-Bildung über der DOC-Raubelastung für die aerobe Nachbehandlung des denitrifizierten Permeates Rondocor[®] MB40 im Festbettreaktor.

Abbildung 3.23. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten (v/v_{max}) über der Borkonzentration für die durch Bor beeinflusste Nitrifikation sowie Nitratation.

Abbildung 3.24. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten (v/v_{max}) über der Substratkonzentration (Darstellung nach Michaelis-Menten) für die durch Bor beeinflusste Nitratation von Nitrit (Versuchsreihe N II 17).

Abbildung 3.25. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten (v/v_{max}) über der Substratkonzentration (Darstellung nach Michaelis-Menten) für die durch Bor beeinflusste Nitrifikation von Ammonium (Versuchsreihe N 18).

Abbildung 3.26. Relative k_M -Werte ($k_{M,i}/k_{M,0}$) über der Borkonzentration für die durch Bor beeinflusste Nitrifikation von Ammonium.

Abbildung 3.27. Konzentrationen an Ammonium, Nitrat und Nitrit über der Zeit für die Anfahrphase der Festbettreaktoren zur Nitrifikation ohne und mit 100 mg/l Bor (Flächenbelastung ca. 0,5 g $NH_4-N/m^2/d$; hydraulische Verweilzeit ca. 3 Tage).

Abbildung 3.28. Ammoniumkonzentrationen im Ablauf der drei kontinuierlichen Festbettreaktoren zur Nitrifikation über der Borkonzentration im Zulauf nach Adaptation an die entsprechende Bormenge (Flächenbelastung ca. 2 g $NH_4-N/m^2/d$; hydraulische Verweilzeit ca. 3 Tage).

Abbildung 3.29. Nitritkonzentrationen im Ablauf der drei kontinuierlichen Festbettreaktoren zur Nitrifikation über der Borkonzentration im Zulauf nach Adaptation an die entsprechende Bormenge (Flächenbelastung ca. 2 g $NH_4-N/m^2/d$; hydraulische Verweilzeit ca. 3 Tage).

Abbildung 3.30. Durchschnittliche prozentuale Hemmung von Nitrifikation und aerobem C-Umsatz über der Tolyltriazol-Konzentration.

Abbildung 3.31. Durchschnittliche prozentuale Hemmung der Denitrifikation von Nitrat und Nitrit über der Tolyltriazol-Konzentration.

Abbildung 3.32. DOC-Umsätze nach 28 Tagen im Sapromat über der DOC-Konzentration des jeweiligen Ansatzes für die Permeate der Original-Kühlschmierstoffe Rondocor[®] MB40 und Rondocor[®] ECO; „o.T.“ = Original-Kühlschmierstoff ohne Tolyltriazol, „o.J.“ = Original-Kühlschmierstoff ohne Jodcarbammat.

Abbildung 3.33. Adsorptionsisothermen (Beladung der Aktivkohle nach 24 Stunden über dem Verhältnis Lösungsmittel zu Aktivkohle) für die Adsorption von denitrifiziertem Permeat R.MB40 an verschiedene Aktivkohlen.

Abbildung 3.34. DOC-Umsätze über der DOC-Raubelastung für die Denitrifikation von Permeaten Gaggenau P-13 und P-15 im Festbettreaktor sowie im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor.

Abbildung 3.35. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikation im Sapromat nach 28 Tagen für verschiedene Verdünnungen der Abläufe der Denitrifikation von Permeaten Gaggenau (P-15) aus dem Festbettreaktor sowie dem Aktivkohle-Wirbelbettreaktor.

Abbildung 3.36. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-15 im Scheibentauchkörper sowie im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor.

Abbildung 3.37. Ammonium-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-15 im Scheibentauchkörper sowie im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor.

Abbildung 3.38. Nitrit in % vom umgesetzten Ammonium über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-15 im Scheibentauchkörper sowie im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor.

Abbildung 3.39. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-22 im Aktivkohle-Festbettreaktor.

Abbildung 3.40. Nitrifikationsleistung (Ammonium-Umsatz und Nitrit in % vom umgesetzten Ammonium) über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-22 im Aktivkohle-Festbettreaktor.

Abbildung 3.41. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat R.MB40 im Festbettreaktor mit Pelia-Festbett sowie mit Aktivkohle-Festbett.

Abbildung 3.42. Ammonium-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat R.MB40 im Festbettreaktor mit Pelia-Festbett sowie mit Aktivkohle-Festbett.

Abbildung 3.43. Nitrit in % vom umgesetzten Ammonium über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat R.MB40 im Festbettreaktor mit Pelia-Festbett sowie mit Aktivkohle-Festbett.

Abbildung 4.1. DOC-Umsätze in % über der DOC-Konzentration in den Ansätzen für die verschiedenen Permeate im Sapromat.

Abbildung 4.2. Verlauf des Biochemischen Sauerstoffbedarfs über der Zeit für 25 %iges Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor MB40 im Sapromat.

Abbildung 4.3. Möglicher Weg des aeroben Abbaus des C-Anteils von Tolyltriazol.

Abbildung 5.1. Schema einer Anlage zur gemeinsamen biologischen Behandlung von ECM-Abwässern und Permeaten der Daimler-Chrysler AG, Gaggenau, mit den wichtigsten Verfahrenskenndaten.

Tabellenverzeichnis

Table 2.1. DOC-, Nitrat- und Nitrit-Konzentrationen der verwendeten, nicht entgifteten ECM-Abwasserchargen

Table 2.2. Konzentrationen der für die Laborversuche verwendeten Chargen „verbrauchter Permeate“ aus Gaggenau.

Table 2.3. Konzentrationen der in den Laborversuchen verwendeten „Original-Permeate“; *Spezialanfertigungen: „o.T.“ = Original-Kühlschmierstoff ohne Tolyltriazol, „o.J.“ = Original-Kühlschmierstoff ohne Jodcarbamat

Table 3.1. Übersicht über die kinetischen Parameter bei ungehemmter Nitrifikation und Nitratation.

Table 3.2. Charakteristische Eigenschaften der in den Vorversuchen verwendeten Aktivkohle-Sorten (Herstellerangaben).

Table 3.3. Zusammenstellung der durchschnittlichen DOC- und DON-Umsätze sowie der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Freisetzung in % vom DON_{zu} je Permeat-Charge für den Festbettreaktor und den Aktivkole-Wirbelbettreaktor.

Table 3.4. Durchschnittliche Gesamt-Umsätze für Permeat P-22 nach Denitrifikation und aerober Nachbehandlung im Aktivkohle-Festbettreaktor.

Table 3.5. Durchschnittliche Gesamt-Umsätze für Permeat MB40 nach Denitrifikation und aerober Nachbehandlung im Pelia-Festbettreaktor sowie im Aktivkohle-Festbettreaktor.

Table 4.1. C/N-Verhältnisse und Biomasse-Erträge (Y) aus den Stöchiometrien aus Gleichung 4.1 bis 4.3 sowie aus der Literatur für die Denitrifikation mit Essigsäure

Table 4.2. C/N-Verhältnisse und Biomasse-Erträge (Y) aus den Stöchiometrien aus Gleichung 4.4 bis 4.6 sowie aus der Literatur für die Denitrifikation mit Methanol

Table 4.3. Chemikalien-Kosten für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit synthetischen C-Quellen.

Table 4.4. Durchschnittliche Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Umsätze für unverdünnte Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe in der Denitrifikation und der aeroben Stufe sowie Gesamtumsätze.

Table 4.5. Zusammenstellung kinetischer Parameter für die ungehemmte Nitrifikation

Table 4.6. Zusammenstellung kinetischer Parameter für die ungehemmte Nitratation

Tabelle 4.7. *Durchschnittliche Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Umsätze für unverdünntes Permeat P-22 Kühlschmierstoffe in der Denitrifikation und dem aeroben Aktivkohle-Festbettreaktor sowie Gesamtumsätze.*

Tabelle 4.8. *Durchschnittliche Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Umsätze für unverdünntes Permeat MB40 in der Denitrifikation und dem aeroben Aktivkohle-Festbettreaktor sowie Gesamtumsätze.*

Abkürzungen

A_{FB}	$[m^2]$	Festbettoberfläche
ATH		Allylthioharnstoff
ATP		Adenosintriphosphat
$B_{R,X}$	$[mg/l/d]$	Raumbelastung einer Substanz X
BSB	$[mg/l]$	Biochemischer Sauerstoffbedarf (Kap. 2.1.3)
BSB_n	$[mg/l]$	BSB nach n Tagen
c	$[mg/l]$	Konzentration
c_0	$[mg/l]$	Start-Konzentration
c_R	$[mg/l]$	Konzentration im Reaktor
CSB	$[mg/l]$	Chemischer Sauerstoffbedarf (Kap. 2.1.1)
D	$[l/d]$	Durchsatz
DOC	$[mg/l]$	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff, Kap. 2.1.2)
DON	$[mg/l]$	Dissolved Organic Nitrogen (gelöster organischer Stickstoff, Kap. 2.2.1)
E		Enzym
ECM-Abwasser		Abwasser aus der elektrochemischen Metallentgratung (Kap. 1.3.4.1 und 2.4.1)
F_X	$[kg/d]$	Fracht der Substanz X
HRT	$[d]$	Hydraulische Verweilzeit
I		Inhibitor
JPBC		Jodpropinylbutylcarbammat
k_F	$[1]$	Freundlich-Konstante
K_I	$[mg/l]$	Hemmkonstante
k_L	$[1]$	Langmuir-Konstante
K_M	$[mg/l]$	Michaelis-Menten-Konstante
L	$[l]$	Lösungsmittel-Menge
M	$[g]$	Adsorbens-Menge
n	$[1]$	Freundlich-Exponent
oTS	$[g/l]$	Organische Trockensubstanz
P		Produkt
PE		Polyethylen
PU		Polyurethan

q	[g/g]	Gleichgewichtsbeladung
S		Substrat
T	[°C]	Temperatur
TOC	[mg/l]	Total Organic Carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff)
TN _b	[mg/l]	Total Bound Nitrogen (Gebundener Stickstoff, Kap. 2.1.4 und 2.1.5)
TS	[g/l]	Trockensubstanz
U	[%]	Umsatzrate
v _{max}	[mg/l/min]	Maximale Reaktionsgeschwindigkeit
V _{R,Flüss.}	[l]	Reaktor-Flüssigkeits-Volumen
Π	[N/m]	Speitungsdruck
σ	[N/m]	Oberflächenspannung

1 Einführung

1.1 Einleitung

Bei der Herstellung von Nutzfahrzeugachsen und Getrieben im Stammwerk Gaggenau und im Werkteil Rastatt der Daimler-Chrysler AG werden Metallteile vor der Endfertigung elektrochemisch entgratet, wozu eine Natriumnitratlösung eingesetzt wird. Dabei entstehen sogenannte ECM-Abwässer, die hohe Konzentrationen an Nitrat und Nitrit enthalten. Diese Abwässer werden bisher vor der Einleitung in den Vorfluter chemisch behandelt. Der Nitrat-Stickstoff geht bei der Berechnung der Abwasserabgabe über den Parameter Gesamtstickstoff mit ein und verursacht dadurch erhöhte Abgaben. Um diese Kosten zu senken und einer Einführung eines Nitrat-Grenzwertes aus wasserrechtlicher Sicht mit den damit verbundenen Konsequenzen für das Werk vorzugreifen, soll der Stickstoff aus dem Abwasserstrom durch biologische Stickstoffelimination entfernt werden. Da das ECM-Abwasser nur über einen sehr geringen Anteil an eigenen organischen Verbindungen verfügt, muß dazu eine externe Kohlenstoffquelle wie Essigsäure, Methanol, Glukose oder ein anderes, im selben Werk anfallendes, organisch belastetes Abwasser zugesetzt werden.

Ein Großteil der Produktionsmaschinen wird mit wassermischbaren Kühlschmierstoffen versorgt, die bei der spanenden Metallbearbeitung zur Kühlung und Schmierung sowie zum Abtransport der Späne dienen. Im Rahmen der Entsorgung der Altemulsionen durch Ultrafiltration entstehen Abwässer, die bislang der kommunalen Abwasseranlage zur Reinigung überlassen werden. Für eine Behandlung dieses Abwasserstromes im Werk besteht aus wasserrechtlicher Sicht bisher keine Notwendigkeit. Aufgrund der hohen Belastung mit organischen Verbindungen liefern sie allerdings ausreichend organische Kohlenstoffverbindungen für die biologische Stickstoffeliminierung der ECM-Abwässer.

Die betroffenen Verfahren, sowohl das Produktionsverfahren der elektrochemischen Metallentgratung, als auch das Aufarbeitsverfahren für Altemulsionen durch Ultrafiltration, entsprechen dem Stand der Technik und finden in der metallverarbeitenden Industrie breite Anwendung. Daher können die hier untersuchten Abwässer als repräsentativ für die metallverarbeitende Industrie angesehen werden. Die vorgestellten Untersuchungen sind somit von allgemeinem Interesse für den oben genannten Industriezweig.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollen bisher noch nicht gelöste, aber generell in der metallverarbeitenden Industrie auftretende Abwasserprobleme in einem kombinierten biologischen Verfahren einer Lösung zugeführt werden. Im Mittelpunkt steht die biologische Stickstoffelimination aus ECM-Abwässern und Permeaten der Kühlschmierstoffspaltung sowie, als weiterer Gesichtspunkt, die Reduktion der organischen Belastung in den letzteren. Da in den Permeaten neben den organischen Kohlenstoff- auch organische Stickstoffverbindungen enthalten sind, die in der Denitrifikation als Ammonium freigesetzt werden, muß in einer zweiten aeroben Stufe dieses Ammonium zu Nitrat oxidiert werden.

Neben Versuchen im Batch-Maßstab zur biologischen Abbaubarkeit der Abwässer sollen insbesondere Versuche im kontinuierlichen Labormaßstab durchgeführt werden. Dabei sollen die genannten Abwässer zunächst in einer vorgeschalteten Denitrifikation und anschließend in einer aeroben Nachreinigung behandelt werden. Um die Biomassekonzentration zu erhöhen bzw. die Verweilzeit der Biomasse von der des Abwassers zu entkoppeln, soll diese auf festen Aufwuchsflächen immobilisiert werden. Es sollen geeignete Verfahrensparameter sowie Belastungsgrenzen ermittelt werden, darüber hinaus geht es auch um die Untersuchung möglicher toxischer Effekte.

Die ermittelten Untersuchungsergebnisse dienen der Auslegung und dem Betrieb einer vor Ort betriebenen technischen Versuchsanlage, in der die beiden genannten Abwasserströme kombiniert biologisch gereinigt werden sollen. Dabei werden Werte für CSB von unter 300 mg/l angestrebt.

1.3 Theoretische Grundlagen und Literaturüberblick

1.3.1 Biologische Stickstoffelimination

1.3.1.1 Stickstoffverbindungen in aquatischen Systemen

Stickstoffverbindungen sind wichtig für den Aufbau von Biomasse (Aminosäuren, Eiweiße, etc.) und haben somit auch eine große Bedeutung für den Nährstoffhaushalt in Gewässern. Bei erhöhtem Eintrag von Stickstoffverbindungen in Gewässer kann es allgemein zur Eutrophierung (z.B. starkes Algenwachstum) kommen. Erhöhte Nitrat-Konzentrationen können zur Beeinträchtigung der Trinkwasserqualität führen, erhöhte Ammonium-Konzentrationen können durch eine eventuell stattfindende Nitrifikation den Sauerstoffhaushalt der Gewässer stören, darüber hinaus kann freier Ammoniak zur Schädigung von Fischen führen. Lachgas, das als Zwischenprodukt bei Stickstoffumsetzungen auftreten kann, hat eine wichtige Bedeutung für den Treibhauseffekt. So fördert nach Schulze-Rettmer et al. (1990) Lachgas (N_2O) den Treibhauseffekt etwa 60 mal stärker als CO_2 .

Quellen organischer Stickstoffverbindungen wie Peptide, Proteine, Aminosäuren und Harnstoff in den kommunalen Abwässern sind in erster Linie Kot und Urin. Als anorganische Stickstoffverbindungen tritt in rein kommunalen Abwässern fast ausschließlich Ammonium aus der Hydrolyse organischer Stickstoffverbindungen im Kanalnetz auf. Nitrat und Nitrit treten dagegen ausschließlich in Abwässern mit industriellem Anteil auf. Detaillierte Angaben zur Herkunft einzelner Stickstoffverbindungen sind z.B. in Koppe und Stotzek (1990) zu finden.

Nach Rheinheimer et al. (1988) werden pro Einwohner und Tag etwa 13 g Stickstoff, davon 12 g aus dem Urin, in die Kläranlage eingetragen. Höhere Mengen oder oxidierte Stickstoffverbindungen im Zulauf von Kläranlagen stammen fast ausschließlich aus der Industrie. Nach Abeling (1994) stammen insgesamt etwa 30 % der Stickstoffbelastung der Gewässer aus der Industrie. Quellen oxidierteter Stickstoffverbindungen sind in erster Linie Pektin-, Kunststoff- und Düngemittelindustrie sowie die Fleischverarbeitung. Organische Stickstoffverbindungen und Ammonium stammen größtenteils aus Molkereien, Schlachthöfen, Kokereien, Kartoffelverarbeitung, Sickerwässern sowie der Leder-, Zucker-, Stärke- und der petrochemischen Industrie (Abeling, 1994).

Die Elimination des Stickstoffs mittels physikalisch-chemischer Verfahren wie Strippen, Knickpunktchlorung, Ionentausch, Umkehrosmose, Eindampfung oder Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung verursachen in der Regel hohe Bau- und Betriebskosten. Zusätzlich tritt bei vielen Verfahren das Problem der Reststoffverwertung auf. Biologische Verfahren bieten hier eine kostengünstige Alternative.

1.3.1.2 Stickstoffkreislauf

In Abbildung 1.1 ist der Stickstoffkreislauf schematisch dargestellt. Die einzelnen Schritte sind ausführlich in Rheinheimer et al. (1988) beschrieben.

Bei der **Stickstoff-Fixierung** wird molekularer Luft-Stickstoff biochemisch zu Ammonium umgesetzt. Dieser primäre Syntheseprozess dient in erster Linie der Synthese von Aminosäuren und ist vergleichbar mit der Photosynthese beim Kohlenstoffkreislauf. In beiden Fällen werden Bestandteile der Atmosphäre biochemisch unter Verbrauch von Energie (ATP) zu Metaboliten umgesetzt.

Unter **Ammonifikation** versteht man die Freisetzung von Ammonium aus organischen Verbindungen. Dieser „Mineralisierungs-Prozess“ ist immer dann zu erwarten, wenn Organismen stickstoffhaltige Verbindungen als Energie- oder Kohlenstoffquelle nutzen.

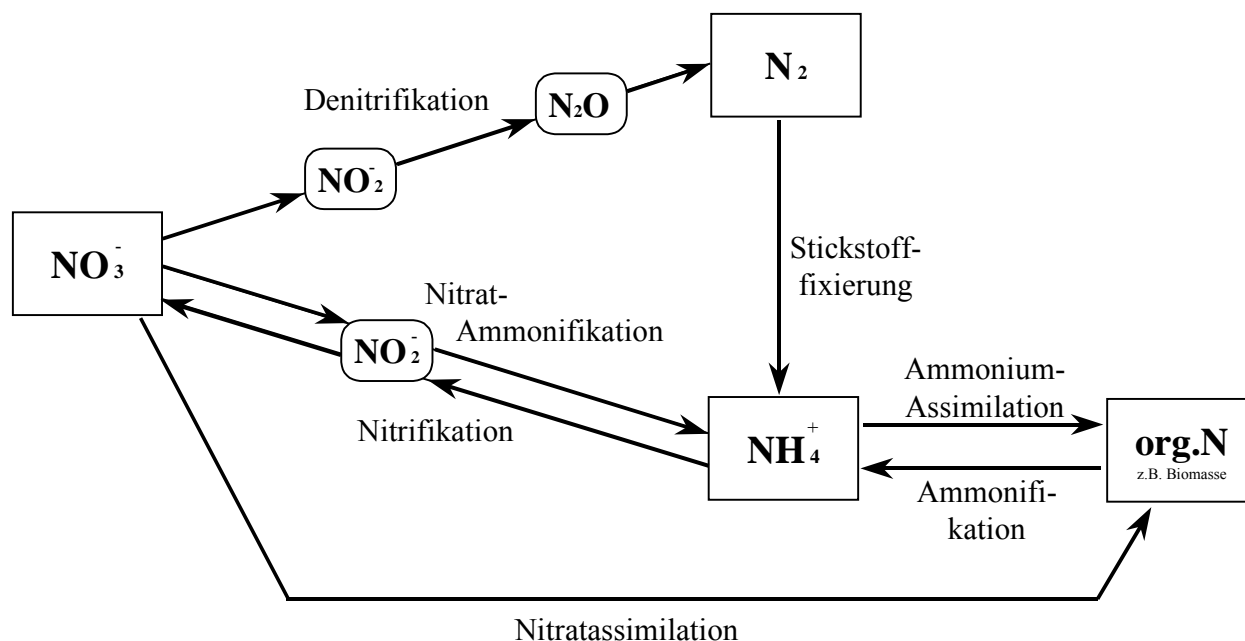


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufs.

Bei der **Ammonium-Assimilation** wird Ammonium als Stickstoffquelle direkt verwertet. Ammonium ist ohne weitere Umwandlung zur Synthese von Aminosäuren nutzbar und wird von den meisten Organismen daher bevorzugt aufgenommen. Fast alle Bakterien, Pilze und grüne Pflanzen sind dazu in der Lage.

Als lithotrophe **Nitrifikation** wird die biologische Oxidation von Ammonium oder Ammoniak über Nitrit zu Nitrat bezeichnet (siehe Kap. 1.3.1.3). Die heterotrophe Nitrifikation ist nur von geringer Bedeutung und dient nicht der Energiegewinnung. Es handelt sich um eine „Co-Oxidation“, bei der Ammonium, Nitrit und viele organische Stickstoffverbindungen als Substrat dienen können.

Nitrat ist die wahrscheinlich wichtigste Quelle an anorganischem Stickstoff und ist daher von vielen Organismen nutzbar. Die **Nitrat-Assimilation** ist ein weit verbreiteter Prozeß und führt zur intrazellulären Bildung von Ammonium. Bei der Nitrat-Atmung (Dissimilation, sog. **Denitrifikation**) wird Nitrat oder Nitrit zu NO, N₂O oder N₂ reduziert (siehe Kap. 1.3.1.4).

1.3.1.3 Nitrifikation

Unter Nitrifikation versteht man die biologische Oxidation von Ammonium über Nitrit zu Nitrat. Die Reaktion wird in zwei Teilschritten von zwei streng spezialisierten Bakteriengruppen durchgeführt:



(NH₄⁺-Oxidierer *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus*, *Nitrosovibrio*)



(NO₂⁻-Oxidierer *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospina*, *Nitrospira*)

Die Bakterien nutzen Ammonium bzw. Nitrit als Wasserstoff-Donator („litotroph“), Sauerstoff als Wasserstoff-Akzeptor und CO_2 als Haupt-Kohlenstoffquelle („autotroph“). Aus dem sehr geringen Energieertrag bei dieser Reaktion resultiert ein geringer Zellertrag bzw. eine langsame Wachstumsgeschwindigkeit. Bewernick et al. (1994) geben zum Beispiel für Nitrifikanten unter optimalen Bedingungen eine Generationszeit von 10 Stunden an. Daher findet die Nitrifikation in der Regel erst dann statt, wenn die biologisch leicht abbaubaren Stoffe umgesetzt sind.

In Rheinheimer et al. (1988) sind die litotrophen Ammonium-Oxidierer *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* und *Nitrosovibrio* sowie die litotrophen Nitrit-Oxidierer *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospina* und *Nitrospira* kurz beschrieben. In Balows et al. (Ed., 1991) sind ausführlichere Beschreibungen der einzelnen Organismen zu finden (z.B. Bock und Koops, 1991 sowie Koops und Möller; 1991). Die meisten Autoren waren bislang davon ausgegangen, daß *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* die dominierenden Organismen auf Kläranlagen waren. Neuere Veröffentlichungen berichten aber von anderen, häufig vorkommenden und teilweise noch unbekanntem Arten. So konnte Wagner (2000) durch Einsatz rRNS-gerichteter Gensonden mittels Fluoreszenz in situ Hybridisierung (FISH) nachweisen, daß auf Kläranlagen nicht *Nitrosomonas europaea*, der Modellorganismus für die Ammoniakoxidation, sondern *Nitrosococcus mobilis* dominiert, dessen Vorkommen bislang auf Brackwasser beschränkt zu sein schien. Ferner fanden sie, daß bei der Nitritoxidation Vertreter der Gattung *Nitrobacter* auf den meisten Kläranlagen entgegen der Lehrbuchmeinung keine Rolle spielen. Hier wurde ein bislang unbekannter Vertreter der Gattung *Nitrospira* gefunden.

Die Meinungen über die **Substrate** der Nitrifikation sind in der Literatur geteilt. Während viele ältere Arbeiten von NH_4^+ bzw. NO_2^- als Substrat für den jeweiligen Schritt der Nitrifikation ausgehen, sehen Autoren in einigen neueren Arbeiten die undissoziierten Formen NH_3 und HNO_2 als Substrat an (Suzuki (1974), Wiesmann (1989), Dombrowski (1991), alle zitiert aus Larsen-Vefring, 1993). Nach der Meinung wiederum anderer Autoren ist NH_3 das Substrat für *Nitrosomonas*-Arten, während für *Nitrobacter*-Arten die dissoziierte Form NO_2^- die entscheidende Rolle spielt (Fritsche (1990), Gottschalk (1988), Wood (1986), alle zitiert aus Larsen-Vefring, 1993).

Die Art des Substrates ist aber nicht unbedeutend angesichts der Tatsache, daß die Verhältnisse $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ sowie $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ von pH-Wert und Temperatur abhängen (Abeling, 1994; Anthoniesen, 1976) und Ammonium und Nitrit jeweils auch als Hemmstoff wirken können („Substratüberschuß-Hemmung“). Mit dieser Art der Hemmung hat sich Abeling (1994) ausführlich befaßt und gibt auch Hemmgrenzen in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur an.

Aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Schritten der Nitrifikation und insbesondere durch eine Hemmung des zweiten Schrittes, der Nitratation, kann es zu einer **Akkumulation von Nitrit** kommen. Nach Abeling (1994) besteht diese Gefahr vor allem bei steigenden Substrat-Konzentrationen, da die Ammonium-Oxidierer aufgrund des geringeren K_M -Wertes schneller reagieren als die Nitrit-Oxidierer. Nach Abeling besteht die Gefahr der Nitrit-Akkumulation weiterhin bei sinkender Temperatur, limitierenden Sauerstoff- oder CO_2 -Konzentrationen, schwankenden pH-Werten, einer Hemmung durch Ammoniak oder bei einer Reduzierung des Schlammalters. Mauret et al. (1996) führte eine Nitrit-Akkumulation in seinen Versuchen zurück auf einen hohen pH-Wert, eine niedrige CO_2 -Konzentration, eine Temperatur von unter 15°C sowie eine Konzentration an gelöstem Sauerstoff von unter $0,5\text{ mg/l}$.

Kinetische Parameter für die Nitrifikation sind zum Beispiel in Abeling (1994) oder Rheinheimer (1988) aus verschiedenen Literaturstellen für Rein- und Anreicherungskulturen sowie nitrifizierende Belebtschlämme zusammengestellt. Für die Nitrifikation werden maximale Wachstumsraten von $0,1$ bis $1,2$ $1/\text{d}$ und Michaelis-Menten-Konstanten von $0,02$ bis $2,6\text{ mg NH}_3\text{-N/l}$ angegeben, für die Nitratation betragen die maximalen Wachstumsraten $0,4$ bis $1,55$ $1/\text{d}$ und die Michaelis-Menten-Konstanten $4 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$. Die Nitrit-Oxidierer wachsen also etwas schneller und erreichen die maximale Reaktionsgeschwindigkeit früher, d.h. bei niedrigeren Substratkonzentrationen, als die Ammonium-Oxidierer. Dies ist für die Praxis deshalb von Bedeutung, weil dies unter normalen Bedingungen im

Labor oder auf der Kläranlage eine Anreicherung des für beide Organismengruppen toxischen Zwischenprodukts Nitrit verhindert.

Die wichtigsten **Einflüsse auf die Nitrifikation** sind die der Temperatur und des pH-Wertes.

Der **Einfluß der Temperatur** wirkt sich zum einen direkt auf die Nitrifikanten aus. Der optimale Temperaturbereich für die Nitrifikation (maximale Umsatzgeschwindigkeit) liegt zwischen 15 und 22 °C, der optimale Bereich für die Nitrifikanten (maximale Wachstumsgeschwindigkeit) liegt zwischen 30 und 35 °C (z.B. Rheinheimer et al., 1988). In einigen Literaturquellen wird eine Temperatur von 10 °C als „Temperaturschwelle“ angegeben, unterhalb derer bei den üblichen Belastungen auf Kläranlagen oft keine vollständige Nitrifikation mehr möglich ist (z.B. Rheinheimer et al., 1988 oder Bili, 1994). In Rheinheimer (1988) sind aus verschiedenen Literaturquellen Temperaturbereiche (optimale, minimale und maximale Temperatur) für die Nitrifikation zusammengetragen. Die Temperatur wirkt sich jedoch auch indirekt über das Gleichgewicht $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ bzw. $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ auf die Nitrifikation aus (Abeling, 1994; Anthoniesen, 1976). Dieser indirekte Einfluß über das Dissoziationsgleichgewicht wirkt sich nach Abeling (1994) wesentlich stärker aus als der direkte Einfluß auf die Organismen. Larsen-Vefring (1993) berichtet von einer Gefahr der Nitrit-Akkumulation bei Temperaturen von über 30 °C, da hier die Wachstumsgeschwindigkeit von *Nitrosomonas* größer ist als die von *Nitrobacter*. Allgemein steige die Bedeutung der Substratüberschuß-Hemmung bei steigender Temperatur, was mit einem Anstieg des Verhältnisses von Michaelis-Menten-Konstante (K_M) zur Hemmkonstante (K_I) begründet wird.

Auch der **Einfluß des pH-Wertes** wirkt sich sowohl direkt als auch indirekt aus. Für den direkten Einfluß auf die Organismen wird in Rheinheimer et al. (1988) ein neutraler bis schwach basischer pH-Wert (7 bis 8) als optimal angegeben. Bei pH-Werten von 4,5 bis 6 können ähnlich hohe Nitrifikationsraten erwartet werden, wobei Adaptationseffekte hier eine entscheidende Rolle spielen und sich vor allem Schwankungen im pH-Wert negativ auswirken. In Rheinheimer et al. (1988) sind Nitrifikationsraten bei verschiedenen pH-Werten aus unterschiedlichen Literaturquellen zusammengestellt. Indirekt wirkt sich der pH-Wert über die Dissoziations-Gleichgewichte $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ sowie $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ auf die Nitrifikation aus (Abeling, 1994; Anthoniesen, 1976). Nach Abeling (1994) wirkt sich dieser indirekte Einfluß sehr viel stärker aus als der direkte Einfluß des pH-Wertes auf die Organismen. Larsen-Vefring (1993) berichtet von einer Nitrit-Anreicherung durch ein Absinken des pH-Wertes durch das Lösen von CO_2 . Dies wird damit begründet, daß sich bei sinkenden pH-Werten das Dissoziations-Gleichgewicht hin zu HNO_2 verschiebt, was zu einer Substratüberschuß-Hemmung bei *Nitrobacter* führen kann. Darüber hinaus entstehen beim ersten Schritt der Nitrifikation, der Ammonium-Oxidation, Protonen (s.o.), was den pH-Wert seinerseits beeinflusst.

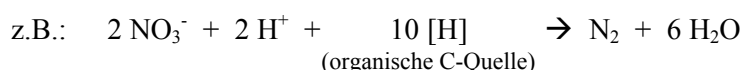
Da es sich bei den Nitrifikanten um strikt aerobe Organismen handelt, ist eine ausreichende Versorgung mit Sauerstoff wichtig. Rheinheimer et al. (1988) beschreiben den **Einfluß der Sauerstoff-Konzentration** auf die Nitrifikation mit einer (einfachen) Michaelis-Menten-Beziehung. Sie geben aus verschiedenen Literaturquellen Michaelis-Menten-Konstanten für Sauerstoff als „Substrat“ an. Abeling (1994) beschreibt den Einfluß von Sauerstoff mit einer doppelten Michaelis-Menten-Kinetik. Sie fand für *Nitrobacter* eine höhere Empfindlichkeit als für *Nitrosomonas*. Während *Nitrobacter* bei Sauerstoff-Konzentrationen unter 2 mg/l schon gehemmt wurde, wurde *Nitrosomonas* bei Konzentrationen von 1 mg/l kaum beeinträchtigt. Larsen-Vefring (1993) stellte in seiner Arbeit praktisch ermittelte Sauerstoff-Verbrauchskoeffizienten den theoretischen Werten gegenüber und verglich diese auch mit einigen Literaturquellen.

Als **Hemmstoffe** für die Nitrifikation sind in erster Linie die Substrate Ammonium und Nitrit sowie leicht biologisch abbaubare Stoffe (BSB₅) zu nennen. Die Hemmung von Ammonium und Nitrit („Substratüberschuß-Hemmung“) ist von Abeling (1994) ausführlich untersucht worden. Die Hemmung biologisch leicht abbaubarer Stoffe beruht in erster Linie auf der sehr viel langsameren Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten, wodurch sich diese in einem System in der Regel erst etablieren, wenn leicht biologisch abbaubare Stoffe (→ BSB₅) abgebaut wurden. Rheinheimer et al. (1988) berichtet jedoch von einem allgemein positiven Effekt auf die Nitrifikation durch eine kurzfristige Erhöhung des BSB₅. Dabei wird *Nitrosomonas* durch Formiat, Acetat und Glukose, *Nitrobacter* durch

Pyruvat und Acetat gefördert. Allgemein werden Bakterien der Gattung *Nitrosomonas* als empfindlicher gegenüber Hemmstoffen beschrieben als Bakterien der Gattung *Nitrobacter*, was Abeling (1994) mit dem komplizierteren Enzymsystem der Ammonium-Oxidierer begründet. Für die Nitrifikation sind insgesamt mehr Hemmstoffe nachgewiesen als für die Nitrifikation. Eine ganze Reihe von Hemmstoffen mit deren Wirkung auf die Nitrifikation sind zum Beispiel zusammengestellt in Rheinheimer et al. (1988), Abeling (1994) oder Koppe und Stozek (1990). Bei vielen Hemmstoffen spielt eine mögliche Adaptation der Mikroorganismen an den Hemmstoff eine wichtige Rolle. Abeling (1994) beschreibt die genauere Wirkung von Allylthioharnstoff (ATH) als spezifischen Inhibitor für die Ammonium-Oxidation, welcher zur Hemmung der Nitrifikation bei der Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) eingesetzt wird. Sie gibt Dosierungsempfehlungen für ATH in Abhängigkeit von der Aktivität der Organismen. Ferner vermutet Abeling (1994) eine Hemmung durch Hydroxylamin, welches als Zwischenprodukt bei der Ammonium-Oxidation entsteht. In diesem Zusammenhang wird Hydrazin als Hemmstoff für die Umsetzung von Hydroxylamin genannt. Schenk und Hegemann (1995) beschreiben den Einfluß hoher Salzkonzentrationen auf die Nitrifikation. Nach einer anfänglich 100 %igen Hemmung konnte sich *Nitrosomonas* fast vollständig, *Nitrobacter* dagegen nur teilweise adaptieren.

1.3.1.4 Denitrifikation (heterotroph)

Als Denitrifikation bezeichnet man die biochemische Reduktion oxidierter Stickstoffverbindungen (Nitrat oder Nitrit) zu NO, N₂O oder N₂:



Zur Denitrifikation sind eine Vielzahl heterotropher, sogenannter „fakultativ aerober“ Bakterien befähigt, die unter Sauerstoffmangel ihren Stoffwechsel entsprechend umstellen können. Man spricht daher oft auch von der „Nitrat-Atmung“. Da der Energiegewinn bei der Nitrat-Atmung etwas geringer ist als bei der Sauerstoff-Atmung, setzt die Denitrifikation erst in weitgehend sauerstofffreiem Milieu ein. Neben Nitrat ist auch eine organische C-Quelle als Substrat erforderlich („heterotroph“), wobei neben der Menge auch die Qualität bzw. Nutzbarkeit entscheidend ist für die Geschwindigkeit und die Endprodukte. Daneben beeinflusst der Verbrauch von Protonen den pH-Wert.

In Rheinheimer et al. (1988) oder in Deffur (1995) ist eine Übersicht über die Taxonomie der Denitrifikanten gegeben, eine genauere Beschreibung der Organismen ist z.B. in Balows et al. (Ed., 1991) zu finden. Hallin et al. (1996-a) untersuchten die Denitrifikation von Belebtschlamm im Sequency-Batch-Reaktor und fand bei Änderungen im Zulauf, daß weniger eine Änderung in der Zusammensetzung der Biocoenose als vielmehr eine Änderung der Enzyme in der bestehenden Biocoenose stattfindet. Sich und van Rijn (1997) führten eine genauere Analyse eines Biofilms in einem Wirbelbettreaktor durch und zeigen unter anderem rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Biofilms. Lemmer et al. (1997) untersuchten die Denitrifikation mit Methanol in einem Sandfilter und führten ebenfalls genauere Untersuchungen des Biofilms durch, wobei sie drei Bakteriengruppen selektieren konnten und diese taxonomisch klassifizierten.

Von den **Einflüssen auf die Denitrifikation** wirken sich die Milieu-Bedingungen primär auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion aus (z.B. Auftreten von Intermediärprodukten), den stärksten Einfluß übt nach Socher und Gläser (1992-a) die Art des Substrates (organische C-Quelle) aus.

Der **Einfluß von Nitrat** als Substrat ist nach Rheinheimer et al. (1988) am besten mit einer Michaelis-Menten-Kinetik beschrieben, solange die Reaktion nicht C-limitiert abläuft. Sie geben für sessile Organismen einen „Sättigungswert“ (v_{\max}) von 30 mg NO₃-N/l und einen K_M -Wert von 2 mg/l an. Akunna et al. (1993) untersuchten die Denitrifikation von Nitrat und Nitrit in anaeroben Schlämmen mit verschiedenen C-Quellen und geben für die jeweiligen Reaktionen Denitrifikationsraten an.

Nitrit kann bei der Denitrifikation sowohl als Substrat als auch als Hemmstoff wirken. Dabei kann eine Substratüberschuß-Hemmung bei der Nitrit-Reduktion auftreten, Nitrit kann aber auch die Nitrat-Reduktion hemmen.

Eine **Akkumulation von Nitrit** kann nach Rheinheimer et al. (1988) bei tiefen Temperaturen auftreten. Dagegen berichten Socher und Gläser (1992-b) von einer signifikanten Anreicherung von Nitrit bei Temperaturen von über 20 °C. Abeling (1994) berichtet von einer Begünstigung der Nitrit-Akkumulation bei hohen pH-Werten. Wilderer et al. (1987) beobachteten die Akkumulation von Nitrit bei der Denitrifikation von Abwasser in Belebtschlamm mit Acetat und Glukose als C-Quelle. Sie führen die allgemein in der Literatur geschilderten Probleme mit Nitrit-Anreicherungen auf Kläranlagen darauf zurück, daß die Denitrifikation meist nicht im steady-state-Betrieb läuft. Meist treten auf den Anlagen größere Schwankungen in den Belastungen auf, ferner wird die Biomasse meist über die gesamte Anlage im Kreis geführt, was zu einem stetigen Wechsel aerob – anoxisch (- anaerob) führt. Eine Nitrit-Anreicherung tritt nach ihrer Meinung auf durch eine Repression der Nitrit-Reduktase, durch eine Anreicherung von Organismen, die Nitrat nur zu Nitrit reduzieren sowie durch die Anwesenheit von *Nitrobacter* (Nitrit-Oxidierer), deren Nitrit-Oxidase unter anoxischen Bedingungen die Rückreaktion effektiver katalysiert. In den eigenen Versuchen beobachteten sie bei Glukose als C-Quelle eine stärkere Tendenz zur Nitrit-Akkumulation. Nach ihrer Meinung begünstigen Fermentations-Bedingungen die Anreicherung von Nitrit durch eine Anreicherung von Organismen, die Nitrat nur zu Nitrit reduzieren.

Neben oxidiertem Stickstoff ist auch eine **organische Kohlenstoffquelle** wichtig als Substrat für die Denitrifikation. Dabei ist nicht nur eine ausreichende Menge, sondern auch die biologische Abbaubarkeit bzw. die Nutzbarkeit für die Denitrifikation wichtig. Viele Literaturquellen geben Acetat als die „beste“ C-Quelle an. Socher und Gläser (1992-a) verglichen die Nitrat- und die DOC-Reduktionsrate, die Akkumulation von Ammonium und Nitrit, die pH-Wert-Dynamik, das C/N-Verhältnis und die Biomasse-Bildung bei der Denitrifikation mit den C-Quellen Ethanol, Disaccharid, Ethanol + Disaccharid (20:80), Polysaccharid sowie Essigsäure. Sie fanden bezüglich Akkumulation von Ammonium und Nitrit, pH-Wert-Dynamik, C/N-Verhältnis sowie Biomassebildung die beste Denitrifikation mit Ethanol-Saccharid-Mischung und Polysacchariden als C-Quelle. Die schnellste Substratabnahme konnten sie jedoch bei Ethanol bzw. Essigsäure messen. Hallin et al. (1996-b) beobachteten die Adaptation von Belebtschlamm an Acetat und Methanol. Nach ihren Untersuchungen waren die Bakterien immer besser an Acetat adaptiert, sie fanden die höchste Denitrifikationsrate aber immer mit Methanol. Sie führten dies darauf zurück, daß die Organismen, die Acetat umsetzen und jene, die C-Verbindungen im Abwasser umsetzen, die selben sind. Dies kommt daher, daß die größte Fraktion an gut abbaubaren Verbindungen im Abwasser von kurzkettigen Fettsäuren, vor allem Acetat, gebildet wird. Abeling (1994) untersuchte den Einfluß einer Vorversäuerung auf die Denitrifikation und fand für Essigsäure und Propionsäure eine Förderung, für Buttersäure und Valeriansäure eine mögliche Hemmung der Denitrifikation. Tam et al. (1992) verglichen die Umsatzraten, die Nitrit- und Ammonium-Akkumulation sowie den Phosphorumsatz bei der simultanen Stickstoffelimination mit Acetat, Methanol und Glukose. Sie fanden für Acetat die effektivste Denitrifikation, Glukose dagegen förderte eher Anaerobier als Denitrifikanten. Akunna et al. (1993) untersuchten die Denitrifikation in einem Anaerob-Schlamm mit den C-Quellen Glukose, Glycerol, Methanol, Essigsäure und Milchsäure und verglichen Denitrifikationsraten, C/N-Verhältnisse, Ammonium- und Nitrit-Akkumulation und pH-Wert-Dynamik.

Der **Einfluß der Temperatur** beruht nach Rheinheimer et al. (1988) auf der Zunahme der Enzymaktivität, was mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben wird. Das Temperatur-Optimum geben sie mit 40 °C an, die Lebensfähigkeit der Denitrifikanten ist aber weit gefächert (0 bis 50 °C). Bei tiefen Temperaturen wird die Nitrit-Reduktion langsamer als die Nitrat-Reduktion, wodurch die Gefahr der Nitrit-Akkumulation steigt. Socher und Gläser (1992-b) beschreiben den Einfluß der Temperatur mit einem modifizierten Arrhenius-Ansatz, wobei ein Temperatur-Unterschied von 10 °C eine Verdopplung Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Sie beobachteten die höchste Nitrat-Reduktionsrate bei 30 °C, die höchste DOC-Reduktionsrate jedoch bei 20 °C.

Beim **Einfluß des pH-Wertes** spielt nach Meinung der meisten Autoren die Adaptation eine entscheidende Rolle. Allgemein geben Rheinheimer et al. (1988) oder Socher und Gläser (1992-b) einen optimalen pH-Bereich von 7,0 bis 8,0 an. Nach Rheinheimer (1988) kann auch bei pH-Werten zwischen 5,8 und 9,2, nach Socher und Gläser (1992-b) zwischen 6,2 und 10,2 denitrifiziert werden. Nach Abeling (1994) begünstigt ein hoher pH-Wert die Anreicherung von Nitrit. Außerdem ist zu beachten, daß bei der Denitrifikation Protonen verbraucht werden, was zu einem Anstieg des pH-Wertes führen kann.

Sauerstoff wirkt hemmend auf die Denitrifikation. Dabei wirkt Sauerstoff nicht toxisch auf die Organismen selbst, da es sich in der Regel um fakultativ aerobe Organismen handelt. Da jedoch bei der Sauerstoff-Atmung der Energiegewinn etwas höher ist als bei der Nitrat-Atmung (Denitrifikation), stellen die Organismen ihren Stoffwechsel in der Regel erst bei Abwesenheit von Sauerstoff um. Nach Rheinheimer (1988) wird die Denitrifikation bei suspendierten Organismen bereits bei Sauerstoff-Konzentrationen von 0,5 mg/l gehemmt, bei Biofilmen kann eine ungehinderte Denitrifikation noch bei Sauerstoff-Konzentrationen von 1 bis 2 mg/l stattfinden. Einige Bakterien können auch bei 4 mg/l Sauerstoff noch denitrifizieren („aerobe Denitrifikation“).

Als **Hemmstoffe** der Denitrifikation sind vor allem Sauerstoff und Nitrit zu nennen (siehe oben). Rheinheimer et al. (1988) geben darüber hinaus Cyanid, Sulfid und organische Quecksilber-Verbindungen als Hemmstoffe an. Abeling (1994) berichtet von einer möglichen hemmenden Wirkung von Buttersäure und Valeriansäure. Weinig (1996) berichtet von einer Hemmung durch hohe Salzkonzentrationen (Chlorid) ab 3 bis 18 g/l.

1.3.1.5 Verfahren zur biologischen Stickstoff-Elimination

Zur biologischen Stickstoff-Elimination müssen in der Regel die beiden Verfahren Nitrifikation und Denitrifikation kombiniert werden. Dies wirft jedoch Probleme auf angesichts der unterschiedlichen Anforderungen beider Reaktionen.

In den meisten Kläranlagen besteht zumindest ein Großteil des zulaufenden Stickstoffes aus organischen Stickstoffverbindungen oder Ammonium. Der organische Stickstoff wird während der aeroben Behandlung zu Ammonium umgesetzt. Ferner müssen die gesamten leicht abbaubaren Verbindungen eliminiert sein, damit sich eine Nitrifikation etablieren kann, in der das Ammonium dann zu Nitrat umgesetzt wird. Dieses Nitrat soll anschließend denitrifiziert werden (**nachgeschaltete Denitrifikation**), da aber vorher alle leicht abbaubaren Substanzen umgesetzt worden sind, muß für die Denitrifikanten eine verwertbare C-Quelle zugesetzt werden. Dies wirft das Problem der genauen Dosierung auf, da bei ungenauer Dosierung die entsprechenden Mengen an Kohlenstoff oder Stickstoff im Ablauf der Anlage erscheinen.

Dieses Problem besteht bei der **vorgeschalteten Denitrifikation** nicht. Hier kann auf die im Abwasser meist ausreichend vorhandenen C-Quellen zurückgegriffen werden. Allerdings entsteht auch hier das Nitrat erst in der Nitrifikation am Ende der Anlage nachdem die leicht abbaubaren Verbindungen umgesetzt wurden. Das Nitrat muß also in einer gesonderten Rückführung der Denitrifikation zugeführt werden. Der Stickstoff-Eliminationsgrad ergibt sich hier direkt aus dem Rücklaufverhältnis.

Ein weiterer Ansatz besteht in der **simultanen Stickstoff-Elimination**. Hier finden Nitrifikation und Denitrifikation simultan in einem Becken statt. Die Milieu-Bedingungen (Sauerstoff-Gehalt, BSB₅-Gehalt) sind so geschickt zu steuern, daß beide Reaktionen parallel ablaufen können.

Bei der **alternierenden Stickstoff-Elimination** finden Nitrifikation und Denitrifikation ebenfalls in einem Becken, jedoch zeitlich versetzt statt. Belüftete Zyklen wechseln mit unbelüfteten Zyklen ab, so daß beide Reaktionen im Wechsel ablaufen können. Auch hier sind die Bedingungen, insbesondere die Belüftungszyklen so zu wählen, daß beide Reaktionen mehr oder weniger ungehindert stattfinden können.

Im folgenden sollen einige spezielle Verfahren zur Stickstoff-Elimination aus der Literatur vorgestellt werden.

Abeling (1994) untersuchte die **Stickstoff-Elimination über Nitrit**. Dabei soll die Nitrifikation nur bis zum Nitrit stattfinden, welches dann in der Denitrifikation umgesetzt werden soll. Dies hat den Vorteil, daß zur Nitrifikation etwa 25 % weniger Sauerstoff und zur Denitrifikation etwa 40 % weniger C-Quelle benötigt wird. Praktisch gestaltet es sich jedoch schwierig, die Nitrifikation beim Nitrit „abzubrechen“.

Özoguz et al. (1994) betrieben eine Reaktor zur **simultanen Stickstoffelimination** in Biofilmen, die auf Membranschläuchen aufwuchsen. Im Medium herrschte anoxisches Milieu, wodurch sich die Denitrifikanten außen am Biofilm ansiedelten. Im Inneren siedelten sich Nitrifikanten an, die durch die Membranschläuche belüftet wurden und das Produkt (Nitrat) direkt an die Denitrifikanten abgeben konnten.

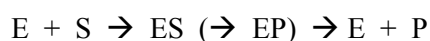
Bewernick et al. (1994) sowie Höfker et al. (1996) untersuchten unabhängig voneinander die Nitrifikation bei starken Schwankungen im Zulauf. Sie empfehlen beide, eine gewisse Ammonium-Grundlast (z.B. durch die Zufuhr von Schlammbehandlungswasser) einzuführen und erreichten damit auch bei Ammonium-Belastungsspeaks eine vollständige Nitrifikation. Bewernick et al. (1994) empfehlen den Einsatz von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$, Höfker et al. (1996) den Einsatz von CaCO_3 als Trägermaterial, welche puffernd wirken und somit die Gefahr der Nitrit-Akkumulation vermindern sollen.

Chen et al. (1996) verglichen verschiedene Reaktor-Systeme bei der Denitrifikation eines Industrieabwassers. Das Belebungsverfahren wurde als einfachstes Verfahren bezeichnet, das aber mit 1 g N/l/d nur geringe Belastungen erlaubt. Mit einem Wirbelbett konnten Belastungen von 8,9 bis zu 30 g N/l/d erreicht werden. Das Verfahren erwies sich als relativ unempfindlich gegenüber Belastungsschößen, sofern die Belastung nicht maximal war.

1.3.2 Hemmung biologischer Umsetzungen

Wie in Kapitel 1.3.1 bereits angedeutet wurde, gibt es eine Vielzahl von Stoffen, die die Stickstoffelimination oder biologische Umsetzungen allgemein hemmen können. Dies mag beim Einsatz von wäßrigen Prozeßlösungen in der Industrie erwünscht sein, um zum Beispiel das Wachstum von Mikroorganismen zu vermeiden, damit in den Prozeßlösungen keine unerwünschten Veränderungen stattfinden oder Arbeiter kontaminiert werden können, bei der biologischen Abwasserbehandlung hingegen sind solche Effekte unerwünscht.

Um solche Effekte zu beschreiben, greift man im Allgemeinen auf die Theorie von Michaelis und Menten (1913) zurück. Grundlage der Theorie ist, daß alle biologischen Reaktionen, ob sie der Energiegewinnung oder der Synthese von Verbindungen zum Zellwachstum dienen, enzymkatalysiert sind. Dabei wird ein Substrat (S) von einem Enzym (E) aufgenommen, zum Produkt (P) umgewandelt und wieder freigegeben:



Die Enzyme wirken dabei als Katalysatoren (sog. „Biokatalysatoren“), d.h. sie setzen die Aktivierungsenergie einer Reaktion herab. Sie beeinflussen damit die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber das Reaktions-Gleichgewicht und gehen aus der Reaktion unverbraucht hervor, d.h. sie können wiederverwendet werden. Jedes Enzym kann nur ein einziges Produkt umsetzen („Schlüssel-Schloß-Prinzip“).

Nach dieser Theorie gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten für einen Inhibitor (Hemmstoff), die Reaktion zu hemmen. Der Inhibitor kann einzig am Enzym angreifen („kompetitive Hemmung“) und damit das Enzym für die Reaktion mit dem Substrat blockieren. Der Inhibitor kann am Enzym-Substrat-

Komplex angreifen („unkompetitive Hemmung“) und damit die Umsetzung von Substrat zu Produkt am Enzym oder die Freisetzung des Produktes blockieren. Schließlich kann der Inhibitor sowohl am Enzym als auch am Enzym-Substrat-Komplex angreifen („nicht kompetitive Hemmung“). Weiterhin kann sowohl das Substrat selber („Substratüberschuß-Hemmung“) als auch das entstehende Produkt („Produkthemmung“) die Umsetzung hemmen. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Hemmtypen ist zum Beispiel in Hartmann (1989) oder, etwas ausführlicher, in Bisswanger (1979) zu finden. Ergänzende Methoden zur grafischen Bestimmung des Hemmtyps sind in Dixon (1953, zitiert aus Bisswanger, 1979) oder Cornish-Bowden (1974) angegeben.

Da die Denitrifikation und die Nitrifikation wie die meisten anderen biologischen Umsetzungen auch von einer Vielzahl von Enzymen katalysiert werden, ist eine genaue Zuordnung zu einem bestimmten Hemmtyp oft schwierig, da sich verschiedene Hemmtypen überlagern können. So ist bei der Nitrifikation eine Überlagerung von Substratüberschuß-Hemmung mit anderen Hemmtypen weit verbreitet (z.B. Abeling, 1994).

1.3.3 Adsorption an Aktivkohle

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von Stoffen aus der gasförmigen oder flüssigen Phase an der Oberfläche eines Feststoffes. Hierbei werden die in der flüssigen oder gasförmigen Phase befindlichen Stoffe als (Ad-) **Sorptiv**, die Oberfläche des Feststoffes als **Adsorbens** und die an der Oberfläche des Feststoffes adsorbierten Stoffe als **Adsorpt** bezeichnet.

Man unterscheidet je nach Art der vorkommenden Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Sorptiv zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption. Bei der **physikalischen Adsorption** bindet das Sorptiv über van-der-Waals-Kräfte, bei der **Chemisorption** über Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare analog einer chemischen Bindung an das Adsorbens.

Als **Adsorbentien** werden Stoffe mit einer großen inneren Oberfläche wie zum Beispiel Aluminiumoxid, silikatische Adsorbentien oder Aktivkohle eingesetzt.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von **Aktivkohle** dienen Holz, Holzkohle, Torf, Torfkoks, Braunkohle oder organische Abfallprodukte wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Petrolkoks etc.. Die Herstellung der Aktivkohle erfolgt meist mittels chemischer oder thermischer Aktivierung.

Bei der **chemischen Aktivierung** werden dehydratisierende Chemikalien wie $ZnCl_2$ oder H_3PO_4 zugesetzt und anschließend erhitzt. Durch dieses Verfahren entsteht eine relativ grobporige Aktivkohle, die sich zum Beispiel zur Entfärbung von Lösungen oder zur Entfernung von Huminstoffen eignet (Sontheimer et al., 1985).

Die **thermische Aktivierung** erfolgt mit Wasserdampf oder CO_2 , wobei kleine Mengen an Sauerstoff vorhanden sein können. Ein Teil des Kohlenstoffes des Ausgangsproduktes (z.B. Koks) wird dabei herausgebrannt, wodurch gasförmige Nebenprodukte entstehen (CO , CO_2 , H_2O). Es entsteht eine poröse Aktivkohle mit großer innerer Oberfläche und ausgeprägtem Porensystem, die fast ausschließlich aus reinem Kohlenstoff besteht (Sontheimer et al., 1985).

Die **Poren** können anhand der Größe in Makroporen ($\varnothing \approx 1 \mu m$), Mesoporen ($\varnothing \approx 0,1 \mu m$) und Mikroporen ($\varnothing \approx 1 nm$) eingeteilt werden. Während der Volumenanteil aller drei Porenarten in etwa gleich ist (etwa 0,5 ml/g), entfallen 95 % der inneren Oberfläche auf die Mikroporen (entsprechend etwa $1000 m^2/g$) (Sontheimer et al., 1975).

An der Oberfläche der Poren befinden sich ungesättigte Valenzen, Radikalstellen infolge gestörter Elektronenkonfiguration und Oberflächenoxide durch chemisch gebundenen Sauerstoff (z.B. Carboxylgruppen). Für das spezifische sorptive Verhalten der Aktivkohle ist die Oberflächenstruktur und der dem

Graphit ähnliche Aufbau verantwortlich. Für die Adsorption gelten folgende Regeln (Sontheimer et al., 1975):

- Die Sorbierbarkeit steigt mit abnehmender Löslichkeit
- Die Sorbierbarkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu, die Zugänglichkeit der Mikroporen aber ab
- Die Sechseck-Struktur der Aktivkohle bewirkt gute Sorptionseigenschaften bezüglich Aromaten
- Neutrale Moleküle sorbieren aufgrund geringerer Dissoziation bevorzugt

1.3.3.1 Adsorptionsgleichgewichte für Einzelsubstanzen

Gibt man einer Lösungsmittelmenge L mit der Sorptivkonzentration c_0 eine bestimmte Menge Adsorbens M hinzu, so stellt sich nach hinreichend langer Zeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorbens und Lösung ein. Für die Beladung des Adsorbens im Gleichgewicht q gilt dann:

$$q = L / M * (c_0 - c)$$

wobei c die Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs in der Lösung ist. Die „Konzentration“ an der inneren Oberfläche des Adsorbens wird durch die **Adsorptionsisotherme** beschrieben, die man durch Auftragen von Gleichgewichtsbeladung q über der Gleichgewichtskonzentration c erhält.

Die Adsorptionsisothermen gelten nur für eine bestimmte Temperatur. Daneben sind sie auch vom pH-Wert abhängig, wobei der Anteil an dissoziierten Säuren und Basen in Abhängigkeit vom pH-Wert eine Rolle spielt (Sontheimer et al., 1985). Ferner hat die Tatsache, ob die Adsorption unter aeroben oder anoxischen Milieu stattfindet, einen Einfluß. Vidic und Suidan (1991) gehen davon aus, daß es im aeroben Milieu zu sauerstoffkatalysierten Polymerisationsreaktionen an der Oberfläche des Adsorbens kommt, was zu einer erhöhten Aufnahmefähigkeit des Adsorbens führt. Sie konnten dies für einige Phenolderivate, natürliche organische Kohlenwasserstoffe sowie einige andere Verbindungen nachweisen. Eine weitere Rolle spielt hierbei das Auftreten unterschiedlicher Intermediate beim Stoffabbau in aerobem, anoxischem oder anaeroben Milieu und die damit verbundene unterschiedliche Adsorbierbarkeit der verschiedenen Intermediate.

Die Beziehung zwischen Beladung und Restkonzentration kann mathematisch mit Hilfe von Modellvorstellungen beschrieben werden.

Für die Beschreibung der Adsorption aus wäßrigen Lösungen eignet sich in vielen Fällen die rein empirisch ermittelte **Freundlich-Isotherme** recht gut. Voraussetzung dafür ist, daß der Prozeß als rein physikalische Adsorption abläuft und daß es zu keiner Assoziation oder Dissoziation der bereits adsorbierten Moleküle kommt. Die Gleichung für die Freundlich-Isotherme lautet:

$$q = k_F * c^n$$

Die Freundlichkonstante k_F und der Freundlichexponent n sind empirisch ermittelte Größen, die durch doppelt-logarithmische Auftragung der Meßwerte graphisch ermittelt werden können. Sie sind abhängig von der Temperatur, dem Adsorbens und dem Sorptiv. Gemäß der Freundlich-Gleichung nimmt die Beladung mit steigender Konzentration zu. Es wird also von der Annahme ausgegangen, daß die Oberfläche des Adsorbens nicht nur monomolekular bedeckt werden kann, ein Grenzwert q_{max} existiert somit nicht. In der Praxis ist dies jedoch oft nicht der Fall, weshalb die Freundlich-Isotherme für hohe Beladungen oft nur unbefriedigende Ergebnisse liefert. Auch in Bereichen niedriger Beladung ist die Freundlich-Isotherme nicht linear, weshalb sie nur für einen mittleren Bereich der Beladung gilt.

Eine Alternative bietet die **Langmuir-Isotherme**, die ursprünglich für die Adsorption von Gasen an Feststoffen entwickelt wurde:

$$q = q_{\max} * (k_L * c) / (1 + k_L * c)$$

mit der Langmuir-Konstante k_L . Als Grundvoraussetzung gilt eine maximal monomolekulare Bedeckung der Oberfläche. Die Langmuir-Isotherme beschreibt den Bereich hoher Beladung genauer als die Freundlich-Isotherme. k_L und q_{\max} können graphisch ermittelt werden, in dem man $1/q$ über $1/c$ aufträgt (Noll et al., 1992). Die zur Herleitung der Langmuir-Isotherme notwendigen Annahmen, wie energetisch homogene Oberfläche sowie maximal monomolekulare Bedeckung, sind jedoch bei der Adsorption in wäßrigen Phasen meist nicht erfüllt.

Es gibt auch eine Reihe von Vorschlägen, eine möglichst allgemeingültige Beschreibung der Einzelisotherme über den gesamten Konzentrationsbereich zu erhalten. Eine Übersicht über diese Isothermengleichungen ist z.B. in Frick (1980) oder in Sontheimer et al. (1985) zu finden.

1.3.3.2 Adsorptionsgleichgewichte für Mehrstoffgemische

Bei der Adsorption von Substanzgemischen kommt es zu einer Konkurrenz der einzelnen Substanzen um die Sorptionsplätze auf der Aktivkohle. Dies führt zu einer unterschiedlichen Verminderung der einzelnen Komponenten im Gemisch.

Das wichtigste Modell zur Beschreibung der Adsorption von Mehrkomponenten-Systemen stellt die „Ideal Adsorbed Solution Theory“ (**IAS-Theorie**) dar. Diese geht von einer thermischen Gleichgewichtseinstellung aus. Als wesentliche Größe wurde hierzu der Spreitungsdruck Π eingeführt, der der Differenz der Oberflächenspannungen σ des reinen Lösungsmittels sowie der adsorbierten Lösung entspricht (Frick, 1980 und Sontheimer et al., 1985):

$$\Pi = \sigma_{\text{Lösungsmittel}} - \sigma_{\text{Lösung}}$$

Frick (1980) konnte zeigen, daß sich bei der Adsorption von (unbekannten) Substanzgemischen charakteristische Verläufe der Gesamtisothermen ergeben, die Informationen über die Zusammensetzung des Gemisches hinsichtlich der Adsorbierbarkeit der einzelnen Substanzen enthalten. Dies erlaubte es, anhand der Adsorptionsisotherme einer dem Gemisch zugesetzten Tracersubstanz eine qualitative Beurteilung der Adsorptionseigenschaften der im Gemisch vorliegenden Substanzen vorzunehmen. Dabei wird das Gemisch als eine Mischung einzelner fiktiver Komponenten mit charakteristisch unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften betrachtet.

1.3.3.3 Desorption

Um eine beladene Aktivkohle wiederverwenden zu können, müssen die adsorbierten Substanzen wieder desorbiert werden. Dabei müssen diese zunächst von der Oberfläche gelöst werden und dann durch das Porensystem des Adsorbens in die freie Lösung transportiert werden. Da die Desorptionsgeschwindigkeit in kontinuierlich durchflossenen Systemen proportional zur Beladung ist, nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit mit abnehmender Beladung ab. Hinzu kommt, daß mit abnehmender Beladung der Anteil der Bindungen mit großer Adsorptionenthalpie zunimmt, wodurch die Desorptionsgeschwindigkeit weiter abnimmt. Außerdem verbleiben nach einem Adsorptions-/Desorptionszyklus Adsorbate auf der Oberfläche, wodurch die Adsorptionskapazität nach jedem Beladungszyklus abnimmt.

Eine Möglichkeit zur Desorption von Aktivkohle stellt die **biologische Regeneration** der Kohle dar. Dabei werden die adsorbierten Stoffe von Mikroorganismen umgesetzt und somit entfernt. Bei monomeren Organika wie Glukose oder Phenol stellt dies kein besonderes Problem dar. So konnten Hutchinson und Robinson (1990) bei einer mit Phenol beladenen Aktivkohle durch biologische

Regeneration mit *Pseudomonas putida* innerhalb von 29 Stunden wieder 87 % der ursprünglichen Adsorptionskapazität erreicht werden. Bei komplexen Verbindungen sind für den Abbau Exoenzyme notwendig. Nach Rodman et al. (1980) bilden die Exoenzyme Enzym-Substrat-Komplexe innerhalb der Poren der Aktivkohle. Die Desorption läuft dann entweder sofort nach der Komplexbildung ab oder erst nachdem das Substrat teilweise abgebaut wurde. Nach Benedek (1980) ist jedoch der Abbau der Substrate in den Poren der Aktivkohle wenig bedeutsam für die Desorption der Aktivkohle, da die Exoenzyme womöglich nicht in der Lage sind, kleine adsorbierte Moleküle in den Poren aufzuschließen. Nach Andrew und Tien (1975) wären die Abbaumechanismen adsorbierter Stoffe extrem langsam, da die großen hydrolytischen Enzyme eine sehr geringe Diffusionsrate in den Poren der Aktivkohle aufweisen.

1.3.3.4 Einsatz von Aktivkohle in der Abwasserreinigung

Die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle dienen der Anreicherung von Substanzen auf der Oberfläche der Aktivkohle. Beim Einsatz in der Abwasserreinigung sind sowohl physikalische als auch biologische Beseitigungsmechanismen zu erwarten. Durch die biologische Regeneration kann eine Wiederherstellung der Sorptionskapazität der Aktivkohle erreicht werden. Allerdings wirkt sich die Bildung von Biofilmen auf der Oberfläche der Aktivkohle negativ auf die Sorption aus. Nakhla und Suidan (1995) stellten fest, daß die Adsorptionseigenschaft von biologisch bewachsener Aktivkohle, gemessen als TOC und CSB, von 75-80 % auf etwa 55 % abfiel.

In der Abwasserreinigung ist dagegen von Vorteil, daß biologisch leicht abbaubare Stoffe (z.B. Glukose) in der Regel schlechter an Aktivkohle adsorbiert werden als schwer abbaubare Stoffe (Benedek, 1980). Darüber hinaus kann die Aktivkohle bei stoßweiser Belastung durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse eine Pufferwirkung einnehmen. Bei übermäßiger Substrat-Zufuhr dient die Aktivkohle als „Lager“, bei Mangel an Substraten können diese aus der Aktivkohle wieder herausgelöst werden.

Eine umfangreiche Übersicht über den Einsatz von Aktivkohle bei der Wasseraufbereitung ist in Sontheimer et al. (1985) gegeben.

1.3.4 Abwässer aus der metallverarbeitenden Industrie

Die Abwassertechnische Vereinigung definiert Abwasser, das in der metallverarbeitenden Industrie anfällt, als Fabrikationsabwasser mit vorwiegend anorganischen Inhaltsstoffen. Dies schließt nicht Abwasser aus der Herstellung von elektrischen Akkumulatoren oder Primärzellen sowie aus Wärmebehandlungsbetrieben ein. Abwasser entsteht allgemein überall dort, wo mit wäßrigen Prozeßlösungen gearbeitet wird, insbesondere bei der Oberflächenbehandlung (GFA, 2002).

Zur metallverarbeitenden Industrie gehören Betriebe des Stahl- und Leichtmetallbaus, Straßenfahrzeug-, Luftfahrzeug- und Schiffbaus, der elektrochemischen, feinmechanischen und optischen Industrie, der Uhrenindustrie sowie der Eisen-, Blech- und Metallwarenindustrie, also fast die gesamte Investitionsgüter-Industrie. Nach einer Schätzung der Abwassertechnischen Vereinigung waren dies im Jahre 1990 in Deutschland etwa 20.000 Betriebe (GFA, 2002).

1.3.4.1 ECM-Abwässer

Das ECM-Abwasser entsteht bei der elektrochemischen Metallbearbeitung. Als elektrochemische Verfahren gelten das elektrolytische Entgraten und Formabtragen, das Elektropolieren sowie anodisches Ätzen und Entemaillieren.

Unter Elektrochemischem Abtragen (sog. **ECM-Verfahren**, aus dem Engl. „electro chemical machining“, auch „Elysieren“ genannt) versteht man das anodische Abtragen von Metallen und Halbleitern mittels Elektrolyse. Mit diesem Verfahren können Bauteile mit komplizierten Bauformen oder schwer zerspanbaren Werkstoffen wirtschaftlich gefertigt werden. Dabei wirkt das zu bearbeitende

Bauteil als Anode (+) und das Werkzeug als Kathode (-). Der Spalt dazwischen (etwa 0,05 bis 0,2 mm) wird unter Druck von einem Elektrolyten durchströmt.

Der **Elektrolyt** soll dabei eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit in der Flüssigkeit gewährleisten, damit die Elektronen wandern können, sowie die herausgelösten Metalle (oder Metallhydroxiden) und Wärme abführen. Beim elektrolytischen Entgraten und Glänzen werden überwiegend Elektrolyte auf der Basis anorganischer Säuren, beim elektrochemischen Formabtragen in der Regel Natriumnitrat- oder Natriumchlorid-Lösungen eingesetzt. Die Natriumnitrat-Elektrolyte haben in der Regel eine Konzentration von 12 bis 20 kg pro 100 Litern Wasser, was einer Konzentration von 20 bis 33 g NO₃-N/l entspricht (GFA, 2002; Simon, 1979; König, 1987).

Bei der **Aufbereitung der verbrauchten ECM-Elektrolyte** muß zunächst eine Entgiftung durchgeführt werden. Bei der Bearbeitung chromlegierter Stähle entsteht Chrom(VI), das zu Chrom(III) reduziert werden muß. Außerdem kann bei der Reduktion von Nitrat an der Kathode Nitrit entstehen, welches in der Regel mit Amidosulfonsäure zu N₂ umgesetzt wird. Die Entstehung von Nitrit ist nach König (1987) unabhängig, die weitere Reduktion von Nitrit dagegen abhängig vom Elektrodenmaterial (Simon, 1979 und König, 1987).

Der nächste Schritt der Aufbereitung ist die Abtrennung der Schwermetalle. Diese werden als Metall-Hydroxide gefällt, der Schlamm wird abzentrifugiert und anschließend gepreßt. Zum Deponieren des gepreßten Schlammes ist ein Nachweis erforderlich, daß mit Wasser keine Schadstoffe aus dem Preßschlamm eluiert werden können (Simon, 1979 und GFA, 2002).

Die so aufbereiteten Elektrolyte können regeneriert und wiederverwendet werden oder sie müssen entsorgt werden. Bei der Regeneration wird der Elektrolyt mit Salpetersäure angesäuert, dann ein bestimmtes Potentialverhältnis unter Einsatz einer Eisenanode eingestellt und abschließend die vorhandenen oder entstandenen Hydrolysate abfiltriert (GFA, 2002). Nach Simon (1979) hat der Fremdsalzeintrag durch die Regeneration keinen negativen Einfluß auf die Eigenschaften des Elektrolyten, jedoch ist bei der Zentrifugation und beim Pressen mit einem Verlust an NaNO₃ zu rechnen, was ersetzt werden muß.

1.3.4.2 Permeate aus der Spaltung wasserlöslicher Kühlschmierstoffe

Permeate entstehen bei der Trennung verbrauchter wasserlöslicher Kühlschmierstoffe. Nach Bosse (1996) fielen in Deutschland im Jahr 1995 etwa 700.000 Tonnen zu entsorgender Kühlschmierstoff-Emulsionen an. Durchschnittlich entfallen etwa 16 % der Herstellungskosten von Metallteilen auf die Kühlschmierstoffe, wobei insbesondere die Entsorgung kostenintensiv ist. Zwingmann (1979) gibt für die Entsorgung im eigenen Betrieb Kosten von 20 bis 60 DM/m³ an, wobei sich die Beschaffung der entsprechenden Anlagen nur für größere Betriebe lohnt. Für die externe Entsorgung gibt Zwingmann (1979) Kosten von etwa 150 DM/m³ an, hier fallen zusätzlich Transportkosten in Höhe von 0,5 bis 1,5 DM/m³/km an. Die Einsatzdauer von Kühlschmierstoffen betrug 1996 durchschnittlich 14 Monate (n.n., 1996).

Nachdem die Kühlschmierstoffe verbraucht sind, muß eine **Emulsionstrennung** in einen Wasser- und einen Ölanteil erfolgen. Dabei kommen chemische Verfahren wie Säure- oder Salzspaltung sowie organische Spalter oder physikalische Verfahren wie Ultrafiltration und Vakuumverdampfung zum Einsatz. Die Ultrafiltration ist als Standardverfahren verbreitet, bei dem ein geringer Chemikalienbedarf einem hohen Energiebedarf gegenübersteht, zusätzlich muß mit einem Wasseranteil von 40 bis 60 % im Retentat (Ölanteil) gerechnet werden. Die Vakuumverdampfung ist universell einsetzbar und bewirkt eine gute Phasentrennung, allerdings ist auch hier der Energiebedarf hoch und es besteht die Gefahr der Verschleppung wasserdampfgefährlicher Bestandteile. Organische Spalter sind preiswert und einfach einsetzbar, zudem ist die Ölphase mit dem Spaltemittel verwertbar, allerdings ist hier der Chemikalieneinsatz hoch und die Spaltemittel sind emulsionsspezifisch. Die Säure- oder Salzspaltung

wird wegen des hohen Chemikalienverbrauchs, dem stark organisch belasteten Schlamm und der starken Aufsalzung der Wasserphase nicht mehr als Stand der Technik angesehen (Bosse, 1996).

Inhaltsstoffe wassermischbarer Kühlschmierstoffe sind Grundsubstanzen wie Kohlenwasserstoffe, Ester und Polyglykole, hinzu kommen eine Reihe von Additiven wie Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Hochdruckzusätze (EP-Additive), Mikrobizide, Komplexbildner und Antischaummittel.

Den größten Anteil an den Kohlenwasserstoffen machen die Mineralöle aus. Sie werden durch Destillation und mehrere Raffinat-Prozesse aus Rohöl gewonnen. Mineralöle sind Vielstoffgemische und enthalten im wesentlichen Paraffine, Naphthene und Aromaten. Die Bedeutung synthetischer Öle in der Kühlschmierstoffherstellung ist noch gering. Neben den Mineralölen werden den Kühlschmierstoffen polare Zusätze beigemischt, die von der Metalloberfläche angezogen werden sollen und dort direkt einen Schmierfilm bilden sollen. Als polare Wirkstoffe kommen natürliche Fettstoffe (meist Triglyzeride), Fettsäuren, Carbonsäureester, Fettalkohole, Fettsäureamide, Fettsäureamine und Seifen zum Einsatz. Die Wirksamkeit polarer Zusätze ist auf Temperaturen bis 150 °C beschränkt. Für höhere Temperaturen werden EP-Additive zugesetzt. Sie zersetzen sich thermisch bei hohen Temperaturen an der Bearbeitungsstelle und bilden mit den Metalloberflächen Metallsulfide, -chloride oder -phosphide, die als Schmierfilm wirken. Eine der wichtigsten Gruppe von Inhaltsstoffen sind die Emulgatoren, die eine stabile Emulsion erzeugen sollen. Um Korrosion an den behandelten Metallen zu verhindern oder zu vermindern, werden Korrosions-Inhibitoren zugesetzt. Eine weitere wichtige Gruppe sind die Mikrobizide, da der mikrobielle Befall von Kühlschmierstoffen eines der bedeutendsten Probleme darstellt. Dabei sind Bakterien recht leicht in den Griff zu bekommen, Probleme treten verstärkt mit Schimmelpilzen und vor allem Hefen auf. Anfällig ist dabei die gesamte organische Substanz der Kühlschmierstoffe. In Mang (1983) ist eine Zusammenstellung der häufig verwendeten Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren und Mikrobizide zu finden.

Typische **Anwendungskonzentrationen** von Kühlschmierstoffen sind 2 bis 5 %. Bei höheren Konzentrationen treten häufig Probleme mit der Hautverträglichkeit auf, niedrigere Konzentrationen sind schwierig zu überwachen.

2 Material und Methoden

2.1 Analytik

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV, Wasserchemische Gesellschaft, 2000) durchgeführt. Abweichungen von diesen Verfahren sind explizit angegeben. Die Analysen von Bor, Tolyltriazol und Jodcarbamat wurden von externen Labors durchgeführt. Die Proben zur Bestimmung gelöster Abwasserinhaltsstoffe oder Proben zur photometrischen Bestimmung wurden zentrifugiert oder, wenn nötig, membranfiltriert (0,45 µm Porenweite).

2.1.1 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Die Bestimmung des CSB erfolgte mit einer quecksilberfreien Methode nach Wolf und Nordmann (1977). Die Analysenprobe wurde mit Kaliumdichromat in schwefelsaurem Medium und Silbersulfat als Katalysator zwei Stunden bei 150 °C oxidiert und die Änderung der Färbung durch die entstandenen Cr(III)-Ionen bei 615 nm photometrisch bestimmt (Ultraspec II, Fa. LKB Biochrom Ltd., Cambridge). Bei Proben mit hohen Gehalten an Nitrat oder Nitrit wurden große Schwankungen in den Analyse-Ergebnissen beobachtet, weshalb i.d.R. der DOC als Parameter für die organischen Abwasserinhaltsstoffe herangezogen wurde. Schuch et al. (1999) ermittelten für die Permeate ein durchschnittliches Verhältnis an CSB/DOC von 2,6.

2.1.2 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Die Analysenproben wurden angesäuert ($\text{pH} < 4,3$), mit vorgereinigter Luft ausgeblasen und anschließend in einem Keramikofen bei 800 °C oxidiert. Das dabei entstandene CO_2 wurde infrarotspektrometrisch bestimmt (DOC-Analyzer TOCOR 2, Fa. Maihak, Hamburg) (vgl. DEV H3, DIN EN ISO 1484).

2.1.3 Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Die Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs erfolgte im Sapromat (siehe 2.3.1). Die Sapromatversuche dienten jedoch nicht primär der BSB-Messung sondern der Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit der Abwässer. Daher wurden die Abwasserproben entgegen der Vorschrift mit Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen angeimpft. Ferner wurde nur in jeweils einem der Parallelversuche die Nitrifikation durch Zugabe von Allylthioharnstoff (ATH) gehemmt, da auch eine mögliche Nitrifikationsleistung von Interesse war. In einigen der Ansätze konnte aber trotz der Zugabe von ATH eine deutliche Nitrifikation nachgewiesen werden.

2.1.4 Gebundener Stickstoff (TN_b), Bestimmung nach Kjeldahl

Beim Kjeldahl-Aufschluß wird der organisch gebundene Stickstoff einer Probe in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart eines Katalysators (Merck Kjeldahl-Tabletten, quecksilber- und selenfrei) in Ammoniumsulfat überführt. Daraus wird durch Zugabe von Alkali Ammonium freigesetzt, welches nach Destillation in Borsäure-Indikator-Lösung maßanalytisch bestimmt wird. Die für die Permeat-Proben optimale Aufschlußzeit hatte 30 Minuten betragen.

Das in der Probe enthaltene Ammonium wird mit erfaßt. Nitrat und Nitrit stören den Aufschluß, da sie während des Aufschlusses einerseits zu Ammonium reduziert werden können (Überbefunde), andererseits mit dem Ammonium Ammoniumsalze bilden können, die sich bei der Aufschlußtemperatur zersetzen und als N_2 entweichen (Minderbefunde) (DEV H11, DIN EN 25 663).

2.1.5 Gebundener Stickstoff (TN_b), Bestimmung nach Devarda

Bei diesem Verfahren wird der in der Probe enthaltene oxidierte Stickstoff in schwefelsaurer Lösung durch Devarda'sche Legierung zu Ammoniak bzw. Aminen reduziert. Diese werden mit dem organisch gebundenen Stickstoff der Probe durch Aufschluß in Ammoniumsulfat überführt. Daraus wird durch Zugabe von Alkali Ammonium freigesetzt, welches nach Destillation in borsaurer Lösung aufgefangen und maßanalytisch bestimmt wird. Das in der Probe enthaltene Ammonium wird mit erfaßt. Nitrit kann den Aufschluß stören und muß vor der Reduktion mit Devardascher Legierung mit Kaliumpermanganat-Lösung oxidiert werden (DEV H28, DIN38409 Teil 28).

Die Bestimmung des gebundenen Stickstoffes nach Devarda erbrachte in den Permeaten etwa die gleichen Werte wie die Bestimmung nach Kjeldahl. In Gegenwart hoher Nitratkonzentrationen wurden aber deutliche Minderbefunde festgestellt. Bei steigenden Nitratkonzentrationen sank zudem die Wiederfindung des Nitrates. In einer Probe mit 250 mg/l NO_3-N konnten noch durchschnittlich 235 mg TN_b (Devarda) gefunden werden. Darüber hinaus nahmen in Gegenwart hoher Nitratkonzentrationen die Schwankungen in den Devarda-Werten erheblich zu. In realen Proben schwankten die Devarda-Werte bei Konzentrationen von über 200 mg/l NO_3-N um teilweise $\pm 50\%$.

2.1.6 Ammonium-Stickstoff

Der in der Probe enthaltene Ammonium-Stickstoff wird als Ammoniak abdestilliert, in borsaurer Lösung aufgefangen und maßanalytisch (Titration) bestimmt. Da Säureamide in stark alkalischer Lösung durch Abspaltung von Ammoniak stören können, wird bei pH 7,4 destilliert (DEV E5, DIN 38 406 Teil 5).

2.1.7 Nitrat-Stickstoff

Nitrat reagiert in schwefel- und phosphorsaurer Lösung mit 2,6-Dimethylphenol zu einem Farbstoff, der bei 324 nm photometrisch nachgewiesen wird (PU 8720 UV/VIS Scanning Spectralphotometer, Fa. Philips). Eventuell vorhandenes Nitrit, das den Nachweis stört, muß zuvor mit Amidosulfonsäure zu molekularem Stickstoff reduziert und somit entfernt werden. (DEV D9, DIN 38 405 Teil 9).

2.1.8 Nitrit-Stickstoff

Nitrit bildet in saurer Lösung (pH 1,9) mit Sulfanilamid und N-(1-Naphthyl)-Ethylendiamin-Dihydrochlorid einen intensiv rosa gefärbten Azo-Farbstoff, der bei 540 nm photometrisch nachgewiesen wird (PU 8720 UV/VIS Scanning Spectralphotometer, Fa. Philips), (DEV D10, DIN EN 26 777).

2.2 Berechnungsgrundlagen

2.2.1 Gelöster organischer Stickstoff (DON)

Die Menge an gelöstem organischem Stickstoff wird gebildet aus der Differenz der Mengen an gelöstem gebundenen Stickstoff nach Kjeldahl und Ammonium-Stickstoff oder aus der Differenz der Mengen an gelöstem gebundenen Stickstoff nach Devarda und Ammonium-, Nitrat- und Nitrit-Stickstoff.

$$\text{DON} = \text{TN}_{\text{b,Kjeldahl}} - \text{NH}_4\text{-N} \quad (\text{Gl. 2.1a})$$

$$\text{DON} = \text{TN}_{\text{b,Devarda}} - \text{NH}_4\text{-N} - \text{NO}_3\text{-N} - \text{NO}_2\text{-N} \quad (\text{Gl. 2.1b})$$

2.2.2 Biomasse-Stickstoff

Da die Abwässer frei von Feststoffen sind, kann aus der Differenz von gelöstem und gesamten gebundenen Stickstoff auf die Menge des in der Biomasse gebundenen Stickstoffs geschlossen werden.

$$\text{Bio-N} = \text{TN}_{\text{b,Kjeldahl}} - \text{DN}_{\text{b,Kjeldahl}} \quad (\text{Gl. 2.2a})$$

$$\text{Bio-N} = \text{TN}_{\text{b,Devarda}} - \text{DN}_{\text{b,Devarda}} \quad (\text{Gl. 2.2b})$$

2.2.3 NO_x-N

Als NO_x-N wird in dieser Arbeit der oxidiert vorliegende Stickstoff, also die Summe aus Nitrat- und Nitrit-Stickstoff, bezeichnet.

$$\text{NO}_x\text{-N} = \text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} \quad [\text{mg/l}] \quad (\text{Gl. 2.3})$$

2.2.4 Hydraulische Verweilzeit (HRT)

Die Hydraulische Verweilzeit ist die Zeit, in der sich das Abwasser durchschnittlich im Reaktor befindet. Sie kann aus dem Quotienten des Reaktor-Flüssigkeits-Volumens und dem Durchsatz gebildet werden.

$$\text{HRT} = V_{\text{R,Flüss.}} / D \quad [\text{d}] \quad (\text{Gl. 2.4})$$

2.2.5 Raumbelastung (B_{R,X})

Die Raumbelastung beschreibt die Menge einer Substanz X, die einem Liter Reaktorvolumen pro Tag zugesetzt wird.

$$B_{\text{R,X}} = c_{\text{zu}}(\text{X}) * D / V_{\text{R,Flüss.}} \quad [\text{g/l/d}] \quad (\text{Gl. 2.5})$$

2.2.6 C/N-Verhältnis

Das C/N-Verhältnis bezeichnet das Verhältnis an DOC zu $\text{NO}_x\text{-N}$ in g pro g.

$$\text{C/N} = \text{DOC} / \text{NO}_x\text{-N} \quad [1] \quad (\text{Gl. 2.6})$$

2.3 Versuchsanlagen

2.3.1 Batch-Versuche im Sapromat

Beim **Sapromat** handelt es sich um ein Gerät zur automatischen Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs. Die Anordnung ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Durch die Aktivität der Mikroorganismen in der Abwasser-Probe (1) wird Sauerstoff verbraucht und CO_2 gebildet. Das gebildete CO_2 wird an Natronkalk (2) adsorbiert, so entsteht im System ein Unterdruck, wodurch über einen Kontakt (4) elektrolytisch Sauerstoff erzeugt (3) und dem System wieder zugeführt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Sapromat zur Abschätzung der **biologischen Abbaubarkeit** in einer Abwasserprobe eingesetzt. Daher wurde die Abwasserprobe entgegen der Vorschrift zur Messung des BSB mit Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage angeimpft. In einem Teil der Ansätze sollte die Nitrifikation durch Zugabe von ATH (Allylthioharnstoff, $c_R = 7 \text{ mg/l}$) gehemmt werden. Nach Abeling (1994) beträgt die „nötige“ Konzentration zur Hemmung der Nitrifikation in einem Belebtschlamm in Abhängigkeit von dessen Aktivität zwischen 2 und 10 mg/l bei einer Einwirkzeit von 10 Minuten. In einigen der ATH-gehemmten Ansätze konnte sich dennoch innerhalb der 28 Tage eine deutliche Nitrifikation etablieren. Es wurden die Konzentrationen (DOC, DON, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$) zu verschiedenen Zeiten in den Abwasserproben gemessen. Die Umsätze wurden aus der Differenz der Konzentrationen zu Beginn und nach 28 Tagen bestimmt. Wo eine längere Zeitspanne zur Berechnung der Umsätze verwendet wurde, ist dies explizit angegeben.

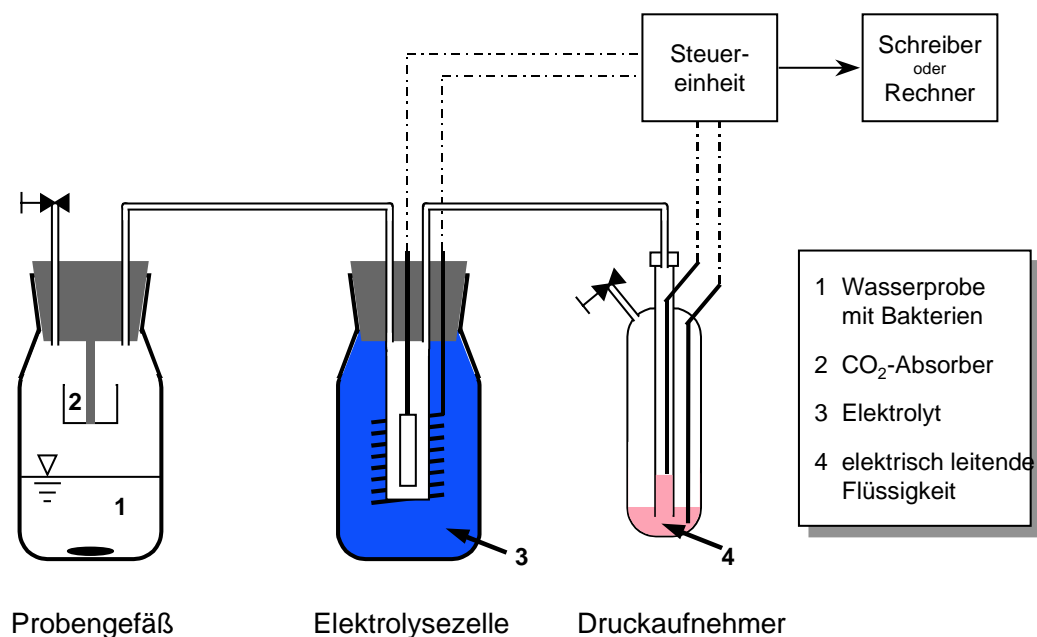


Abbildung 2.1. Prinzip der Messung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) im Sapromat.

2.3.2 Hemmtests in der Karlsruher Flasche

Bei der Karlsruher Flasche (Abbildung 2.2) handelt es sich um einen 200 oder 250 ml Erlenmeyerkolben sowie einen Stopfen mit Sauerstoffelektrode und Einspritzöffnungen. Der Erlenmeyerkolben mit Bakteriensuspension, Substrat und/oder Inhibitor war luftblasenfrei verschlossen. Durch die Atmungsaktivität der Mikroorganismen nahm die Sauerstoff-Konzentration ab, was über die Sauerstoffelektrode gemessen und auf einem Schreiber aufgetragen wurde. Aus der Steigung der aufgezeichneten Gerade wurde die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Dabei wurde zunächst die Grundatmung der Bakterien ohne Substrat oder Inhibitor bestimmt, dann das Substrat zugegeben und anschließend verschiedene Inhibitor-Konzentrationen zugegeben. Diese Versuche wurden bei unterschiedlichen Substrat-Konzentrationen wiederholt.

Die Bakteriensuspension wurde vor Versuchsbeginn zwei mal gewaschen, um Einflüsse durch eventuell vorhandene Substrate oder Stoffwechselprodukte zu vermeiden. Für die Reproduzierbarkeit hatte es sich als notwendig erwiesen, den Schlamm vor Versuchsbeginn mehrere Stunden gut zu belüften.

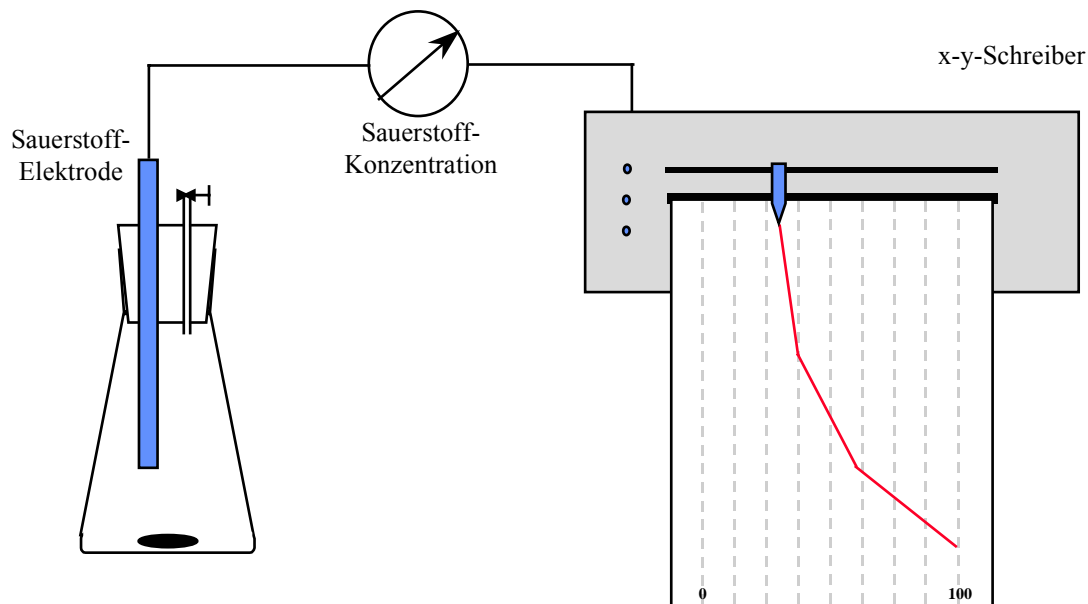


Abbildung 2.2. Prinzip der Messung der Sauerstoffzehrung in der Karlsruher Flasche.

2.3.3 Anlage zur Durchführung anoxischer Hemmtests

Die Versuchsanlage zur Durchführung der anoxischen Hemmtests ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Dem eigentlichen Versuchsgefäß waren zwei weitere Gefäße nachgeschaltet, wobei das erste Gefäß mit Stickstoff und das zweite mit sauerstofffreiem Wasser gefüllt war, um einen Sauerstoff-Eintrag in das Versuchsgefäß zu verhindern.

In dem 1-Liter-Versuchsgefäß wurden 50 ml Phosphatpuffer (pH 7,4, 1,5 Molar), Hemmstoff und Biomasse-Suspension vorgelegt und mindestens 15 Minuten mit Stickstoff begast. Anschließend wurde die Sauerstoff-Konzentration kontrolliert und der pH-Wert auf 7,4 eingestellt. Dann wurde nochmals 5 Minuten begast und die Reaktion durch Zugabe der C- und N-Quelle gestartet. Zu verschiedenen Zeiten

wurden 30 ml Probe genommen, jeweils mit 0,6 ml NaOH (30 %ig) konserviert, membranfiltriert und anschließend die Konzentrationen an Nitrat und Nitrit gemessen. Aus der Abnahme der Nitratkonzentration über der Zeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Nach Ende der Versuche wurden nochmals Sauerstoff-Konzentration und pH-Wert kontrolliert. Zusätzlich wurde vor und nach den Versuchen die Biomasse-Konzentration bestimmt.

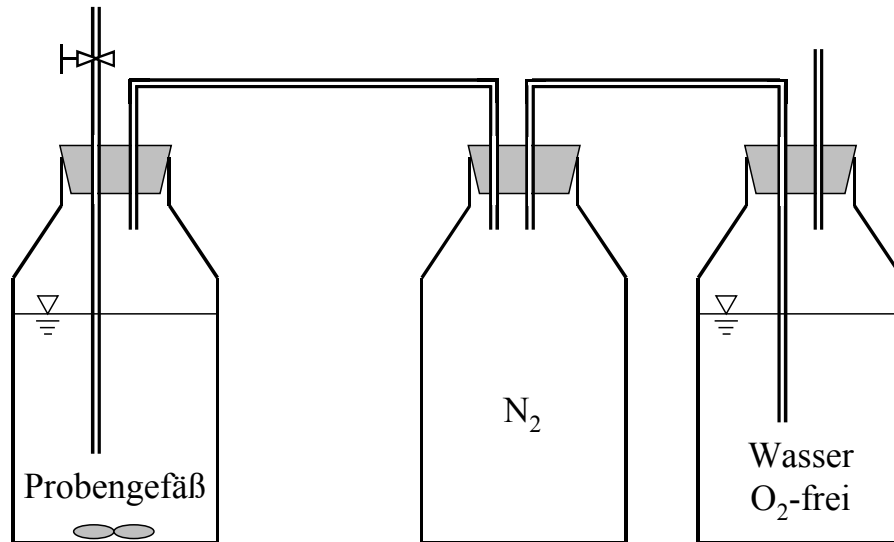


Abbildung 2.3. Schematische Darstellung der Versuchsanlage für die anoxischen Hemmtests.

2.3.4 Fermenter

Es wurde eine Anlage mit 6 gleichen Fermentern (SixFors, Fa. Infors AG, CH-Bottmingen, Abbildung 2.4) eingesetzt. Die Fermenter waren jeweils mit 400 ml Flüssigkeits-Volumen gefüllt und mit einer Temperatur- und einer pH-Regulierung ausgestattet. Der Ablauf wurde zusammen mit dem bei der Denitrifikation entstehenden Stickstoffgas über ein Rohr aus dem Fermenter gedrückt. Dies setzte voraus, daß der Fermenter gasdicht war. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, daß kein Sauerstoff in den Fermenter hinein gelangte.

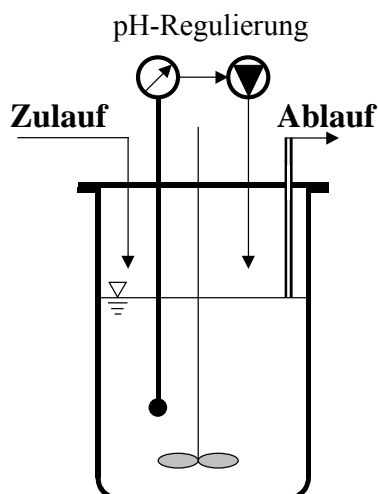


Abbildung 2.4. Schematische Darstellung eines von sechs Fermentern aus der Fermenter-Anlage.

2.3.5 Festbettreaktoren

Die volldurchmischten Festbettreaktoren (Abbildung 2.5.) bestanden aus Glassäulen von 0,5 bis 5 Litern Flüssigkeitsvolumen. Die Reaktoren waren mit einer Umwälzung sowie einer pH-Regleinheit ausgestattet. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde Natronlauge und Phosphorsäure verwendet. Salz- und Schwefelsäure wurden nicht verwendet, da bei ersterer die Gefahr der Entstehung chlororganischer Verbindungen im Permeat und bei letzterer die Gefahr der Sulfatreduktion bei Stickstoffmangel besteht.

Bei den Reaktoren für die anoxischen Versuchen (Denitrifikation) war der Ablauf so konzipiert, daß kein Luftsauerstoff in den Reaktor eindringen konnte (siehe Abbildung 2.5.a). Am Kopfteil des Reaktors war ein Gasauslaß angebracht. Im Laufe der Versuche hatte es sich jedoch bewährt, diesen Gasauslaß geschlossen zu halten und das Gas über den Ablauf abzuleiten. Auf diese Weise konnte recht effektiv das Zuwachsen des Ablaufes mit Biomasse verhindert werden. Die Reaktoren zur aeroben Nachbehandlung bzw. Nitrifikation wurden unterhalb des Festbettes mit Druckluft über Sprudelsteine belüftet.

Als **Festbett** wurde in den Reaktoren PE-Blähton-Sinterplatten (Pelia[®], Fa. Herding, Amberg) verwendet. Diese Platten werden üblicherweise in Abständen von etwa 1 cm in den Festbetten angeordnet. In den Versuchen hatte sich aber gezeigt, daß dieser Abstand für die Denitrifikation zu gering war. Die Festbetten waren innerhalb weniger Wochen zugewachsen und wurden dann nur noch durch wenige größere Hohlräume durchströmt. Der größte Teil des Festbettes war mit Biomasse gefüllt und augenscheinlich nicht von Wasser durchströmt. Hin und wieder verstopfte das Festbett auch völlig und mußte entfernt und gereinigt werden. Reaktoren mit speziell angefertigten Festbetten, in denen die Platten im Abstand von 2 cm angeordnet waren, konnten hinsichtlich des Biomassewachstums störungsfrei betrieben werden. In Abbildung A.1 und A.2 (Anhang) sind Fotos des Festbettmaterials zu sehen.

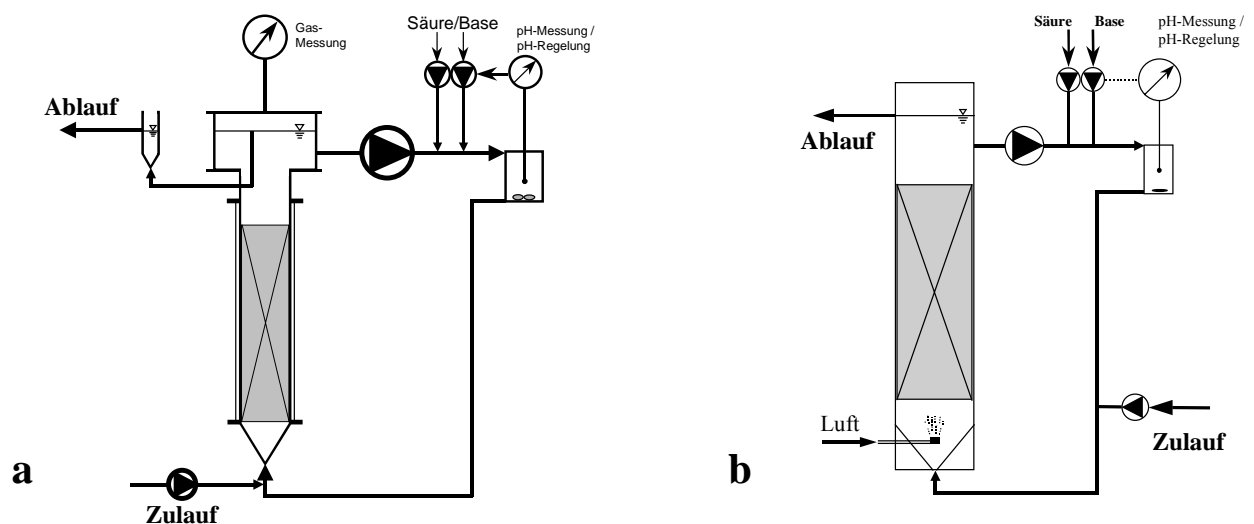


Abbildung 2.4. Volldurchmischte Festbettreaktoren für die kontinuierliche Behandlung der Abwässer im Labor: a) anoxischer Festbettreaktor zur Denitrifikation; b) belüfteter Festbettreaktor zur aeroben Nachbehandlung und Nitrifikation

2.3.6 Wirbelbettreaktoren

Die Wirbelbettreaktoren (Abbildung 2.5) bestanden wie die Festbettreaktoren aus Glassäulen mit 0,5 bis 2,5 Litern Flüssigkeitsvolumen. Sie waren ebenfalls mit einer Umwälzung und einer pH-Regulierung ausgestattet. Als Wirbelbett wurden Aktivkohlekörner eingesetzt. Im aeroben Reaktor wurde zusätzlich ein Plastikzylinder eingesetzt („Schlaufen-Reaktor“, Abbildung 2.5.b). Die Umwälzung wurde zu Beginn so eingestellt, daß die Aktivkohlekörner etwa bis zur halben Höhe des Reaktors aufgewirbelt wurden. Im Verlauf der Versuche war das Wirbelbett jedoch recht schwierig zu steuern. Einerseits änderte sich durch Biofilmbildung auf den Aktivkohlekörnern deren Dichte und Größe deutlich, andererseits wurde der Reaktorinhalt durch Biomasse getrübt und durch Abrieb von den Aktivkohlekörnern schwarz gefärbt, was die optische Kontrolle des Wirbelbettes unmöglich machte. Ein im Kopfteil des Reaktors angebrachtes Sieb verhinderte den Austrag der Aktivkohlekörner aus dem Reaktor, verstopfte aber regelmäßig mit Biomasse. Nach etwa 10 Wochen waren dann die Aktivkohlekörner mit der Biomasse zu einer pudding-artigen Masse zusammen gewachsen.

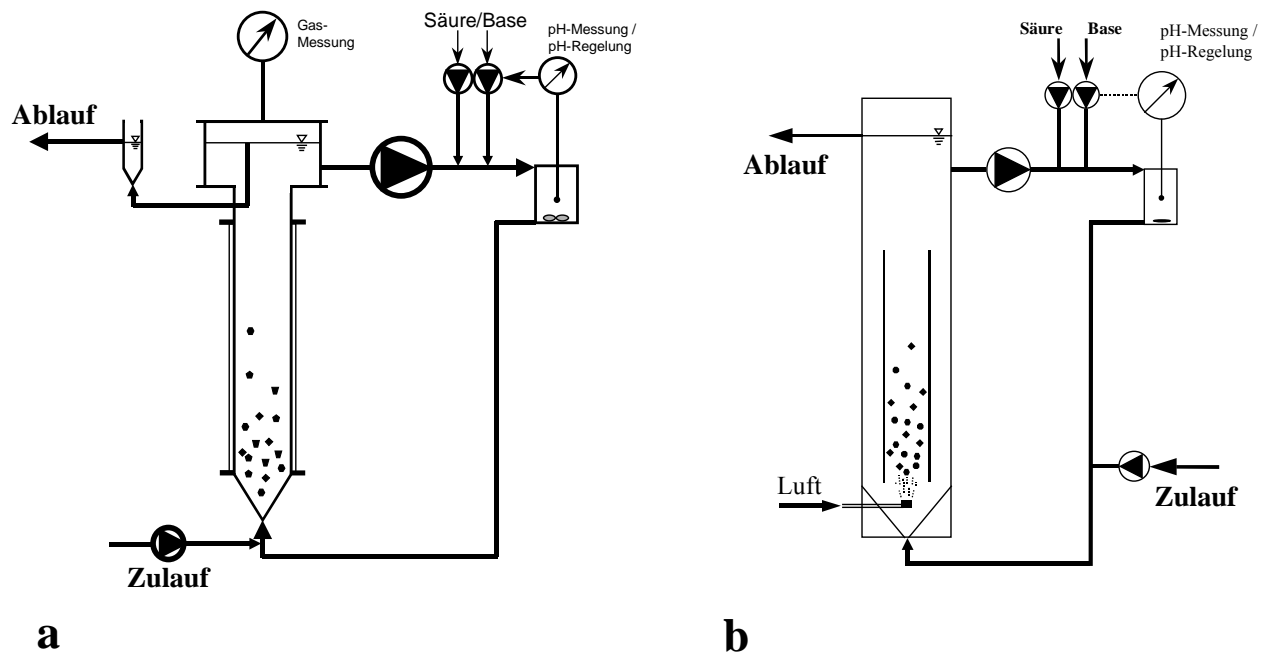


Abbildung 2.5. Wirbelbettreaktoren für die kontinuierliche Behandlung der Abwässer im Labor mit Aktivkohle: a) anoxisch betriebener Reaktor (Denitrifikation); b) belüfteter Schlaufenreaktor (aerobe Nachbehandlung, Nitrifikation).

2.3.7 Scheibentauchkörper

Die Scheibentauchkörper bestanden aus PU-Wannen mit 3,5 bzw. 7,5 Liter Flüssigkeitsvolumen, in denen 49 bzw. 99 PU-Scheiben mit einem Durchmesser von 11,5 cm axial rotierten. In Abbildung 2.7 ist eine schematische Darstellung eines Scheibentauchkörpers zu sehen.

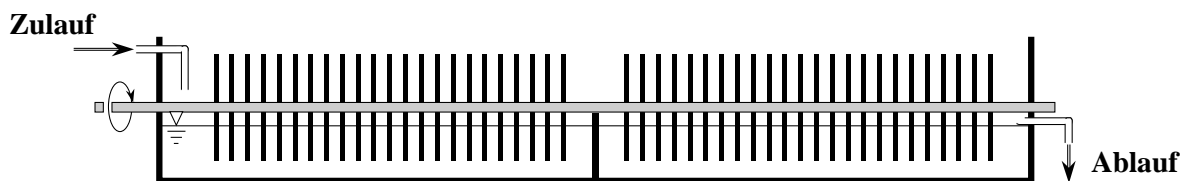


Abbildung 2.7. Schematische Darstellung eines Scheibentauchkörpers.

2.4 Verwendete Abwässer

2.4.1 ECM-Abwasser

Die verwendeten ECM-Abwasserchargen wurden bei der Daimler-Chrysler AG in Gaggenau stichprobenartig entnommen. Sie entstehen hier bei der elektrochemischen Entgratung von Fahrzeugkomponenten (z.B. Getriebe, Achsen), wozu eine ca. 20 %ige Natriumnitratlösung verwendet wird. In die ECM-Abwässer gelangen zusätzlich Wässer aus Industriewaschmaschinen, in denen die entgrateten Teile von Restelektrolyt befreit werden. Der verbrauchte Elektrolyt, der anfallende Dünnschlamm und die Waschwässer werden in einer gemeinsamen Anlage im Stammwerk Gaggenau chargenweise mit Amidosulfonsäure entgiftet und der Schlamm über eine Kammerfilterpresse entwässert. Die entgifteten Abwässer gelangen über ein Saugfahrzeug direkt in die Abwassersammelkläranlage und von dort in den Vorfluter (Schuch et al., 1999).

Im Mittel fallen in Gaggenau durchschnittlich 255 m³ ECM-Abwasser pro Jahr an. Das ECM-Abwasser hat einen pH-Wert von 7,1 bis 8,7 und enthält als Hauptkomponente Nitrat. Durchschnittlich waren 13,9 g/l NO_x-N enthalten bei vernachlässigbaren Nitritkonzentrationen im entgifteten Abwasser. Bei nicht entgiftetem ECM-Abwasser waren bis zu 560 mg/l NO₂-N enthalten. Als weitere Stickstoffkomponente sind 300 ± 125 mg/l NH₄-N enthalten. Der DOC-Gehalt beträgt durchschnittlich 1,0 g/l, zusätzlich sind zwischen 0,98 bis 3,2 g/l Sulfat enthalten (Schuch et al., 1999).

In Tabelle 2.1 sind einige Parameter der drei in dieser Arbeit verwendeten, nicht entgifteten ECM-Abwasserchargen zusammengestellt.

Tabelle 2.1. DOC-, Nitrat- und Nitrit-Konzentrationen der verwendeten, nicht entgifteten ECM-Abwasserchargen

	DOC [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	NO ₂ -N [mg/l]
ECM-AW Charge 1	350	20100	700
ECM-AW Charge 2	220	19400	620
ECM-AW Charge 3	449	26500	779

2.4.2 Permeate

Die in Gaggenau anfallenden verbrauchten Kühlschmierstoff-Emulsionen werden in einer Ultrafiltration in eine Wasserphase (Permeat) und in eine ölangereicherte Phase (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 etwa 6000 m³ „verbrauchte Permeate“ an, die sich gleichmäßig über die Zeit verteilen. Das Permeat wird in den kommunalen Abwasserkanal eingeleitet und gelangt in die kommunale Kläranlage des ansässigen Abwasserverbandes. Der C-Gehalt des Permeates besteht zu einem Großteil aus Alkanolaminen, die als biologisch gut abbaubar gelten. Der Rest sind vor allem Sulfonate und Fettsäuren. Zusätzlich sind Verunreinigungen durch den Produktionsprozeß sowie Desinfektionsreiniger und Waschwässer enthalten. Der pH-Wert schwankt zwischen 8,8 und 9,2, der mittlere DOC-Gehalt liegt bei 4,2 g/l. Das C/N-Verhältnis liegt im Mittel bei 4,1, wobei rund 90 % des Gesamtstickstoffs als organischer Stickstoff vorliegt. Zusätzlich sind im Mittel 810 mg/l Bor enthalten (Schuch et al., 1999).

In Tabelle 2.2 sind einige Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Chargen verbrauchter Permeate aus Gaggenau zusammengestellt.

Tabelle 2.2. Konzentrationen der für die Laborversuche verwendeten Chargen „verbrauchter Permeate“ aus Gaggenau; *P-11 = Mischprobe aus drei Permeat-Chargen, *P-13 = Mischprobe aus zwei Permeat-Chargen

Permeat-Charge	DOC [mg/l]	DON [mg/l]	DOC/DON	pH-Wert [1]
P-10	6200	1390	4,5	9,1
P-11*	6520	1342	4,8	8,9
P-13*	2810	810	3,5	9,1
P-15	2190	570	3,8	9,0
P-17	2210	610	3,6	9,0
P-20	3500	814	4,3	n.b.
P-22	3080	730	4,2	9,0
P-23	3240	750	4,3	9,1

Neben den verbrauchten Permeaten aus Gaggenau wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Permeate aus **Original-Kühlschmierstoffen** untersucht. Die Kühlschmierstoffe wurden als Konzentrate direkt über den Hersteller bezogen. Im Labor wurden dann die Kühlschmierstoffe durch Zugabe der entsprechenden Menge Wasser hergestellt und in einer Labor-Ultrafiltrationsanlage getrennt.

Der Kühlschmierstoff **Rondocor® MB40** (Fa. Consulta-Chemie, Landau) ist einer der Haupt-Kühlschmierstoffe, die bei der Daimler-Chrysler AG in Gaggenau eingesetzt werden. Es handelt sich um einen wassergemischten, bor- und aminhaltigen Kühlschmierstoff. Das gelieferte Konzentrat wurde 5 %ig mit Verdünnungswasser entsprechend dem erforderlichen Kalkgehalt angesetzt (Verdünnungswasser

= Karlsruher Leitungswasser und demineralisiertes Wasser im Verhältnis 1:1). In Abbildung A.5 im Anhang ist ein Bild von Konzentrat, Kühlschmierstoff und Permeat von Rondocor[®] MB40 zu sehen. Dieser Kühlschmierstoff wurde auch als Spezialanfertigung ohne Tolyltriazol (R.MB40 o.T.) vom Werk geliefert.

Beim Kühlschmierstoff **Rondocor[®] ECO** (Fa. Consulta-Chemie, Landau) handelt es sich um einen wassergemischten, aminhaltigen und borfreien Kühlschmierstoff. Das gelieferte Konzentrat wurde auch hier 5 %ig mit Verdünnungswasser entsprechend dem erforderlichen Kalkgehalt angesetzt (Verdünnungswasser = Karlsruher Leitungswasser und demineralisiertes Wasser im Verhältnis 1:1). Dieser Kühlschmierstoff wurde auch als Spezialanfertigung ohne Tolyltriazol (R.ECO o.T.) und ohne Jodcarbammat (R.ECO o.J.) vom Werk geliefert.

In Tabelle 2.3 sind die wichtigsten Parameter der verwendeten Permeate aus den Original-Kühlschmierstoffen zusammengestellt.

Tabelle 2.3. Konzentrationen der in den Laborversuchen verwendeten „Original-Permeate“; *Spezialanfertigungen: „o.T.“ = Original-Kühlschmierstoff ohne Tolyltriazol, „o.J.“ = Original-Kühlschmierstoff ohne Jodcarbammat

Permeat	DOC [mg/l]	DON [mg/l]	DOC/DON	pH-Wert [1]
R.MB40	5688	1126	5,1	9,2
R.MB40 o.T.*	5688	1065	5,3	9,1
R.ECO	5040	565	8,9	9,0
R.ECO o.T.*	4690	558	8,4	9,0
R.ECO o.J.*	4863	507	9,6	8,9

3 Ergebnisse

3.1 Denitrifikation von ECM-Abwasser mit verschiedenen C-Quellen

Da das ECM-Abwasser aufgrund der hohen Stickstofffracht erhöhte Abgaben verursacht und für eine biologische Stickstoffelimination nicht über eine ausreichende Menge an eigenem organischem Kohlenstoff verfügt, muß eine externe C-Quelle zugesetzt werden. Die ersten Untersuchungen dieser Arbeit dienten der Klärung der Frage, ob mit biologischer Denitrifikation eine problemlose Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser möglich ist und welche C-Quelle die hierfür optimale Lösung darstellt.

Die Versuche wurden in der Anlage mit 6 gleichen Fermentern durchgeführt (siehe 2.3.4). Die Temperatur betrug 25 – 28 °C und der pH-Wert war zu Beginn der Versuche auf 7,5 eingestellt. Die Fermenter wurden mit Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage angeimpft und mit 10 %ig verdünntem ECM-Abwasser angefahren. Die Raumbelastungen betrugen zu Beginn der Versuche 0,54 g/l/d für NO_x-N bei 4 Tagen Verweilzeit. Das nicht entgiftete (nitritthaltige) ECM-Abwasser (siehe 2.4.1) bildete die einzige N-Quelle, als C-Quellen wurden jeweils Essigsäure, Methanol, Melasse, Glucose und eine Charge eines verbrauchten Permeates aus Gaggenau (P-20, siehe 2.4.2) mit einem DOC-Gehalt von 3500 mg/l verwendet.

3.1.1 Stickstoff-Elimination aus dem ECM-Abwasser im Fermenter

In Abbildung 3.1 sind die NO_x-N-Umsätze über der NO_x-N-Raumbelastung für die verschiedenen C-Quellen bei C-Überschuß dargestellt. Mit allen verwendeten C-Quellen konnte eine vollständige Stickstoffelimination aus dem nicht entgifteten (nitritthaltigen) ECM-Abwasser erzielt werden. Die Nitrat- und Nitrit-Konzentrationen in den Abläufen hatten jeweils unter der Nachweisgrenze gelegen.

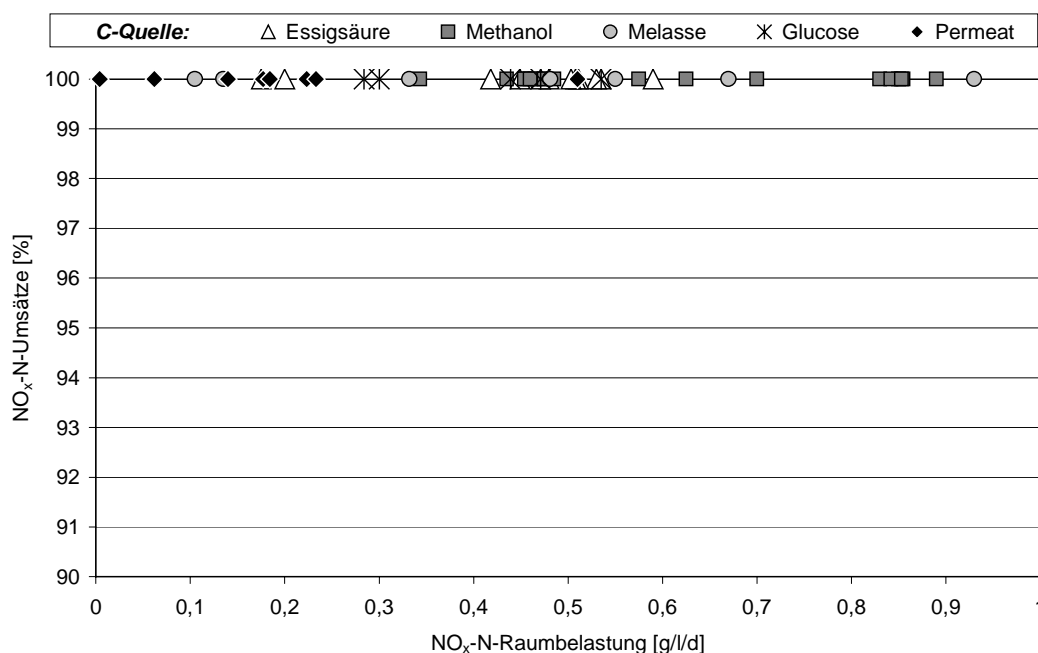


Abbildung 3.1. NO_x-N-Umsätze über der NO_x-N-Raumbelastung für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit verschiedenen C-Quellen im Fermenter jeweils bei C-Überschuß

3.1.2 DOC-Elimination aus dem ECM-Abwasser im Fermenter

Der insgesamt höchste DOC-Umsatz im Gleichgewicht des Fermenters konnte mit Essigsäure als C-Quelle mit 99,3 % erreicht werden (siehe auch Abbildung 3.2). Damit verlassen 0,7 % des eingesetzten DOC den Reaktor über den Ablauf, 1,17 % des eingesetzten DOC stammten aus dem ECM-Abwasser. Unter der Annahme, daß Essigsäure vollständig umgesetzt wurde, wären 40 % des DOC des ECM-Abwassers bei der Denitrifikation im Fermenter abgebaut worden.

Mit Methanol als C-Quelle konnte im Gleichgewicht ein maximaler DOC-Umsatz von 98,8 % gemessen werden, somit laufen 1,2 % des zugesetzten DOC aus dem Fermenter ab. Aufgrund des niedrigeren C/N-Verhältnisses (und damit im Vergleich zur Essigsäure ein niedrigeres Verhältnis an C-Quelle zu ECM-Abwasser) stammen hier 1,96 % des zugesetzten DOC aus dem ECM-Abwasser. Unter der Annahme, daß Methanol im Fermenter vollständig umgesetzt wurde, wären hier 39 % des DOC des ECM-Abwassers abgebaut worden.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß in der Denitrifikation maximal 40 % des DOC aus dem ECM-Abwasser umgesetzt werden.

3.1.3 Weitere Umsätze im Fermenter

In Abbildung 3.2 sind die DOC-Umsätze für Essigsäure, Methanol, Melasse und Permeat als C-Quelle im Fermenter über der Raumbelastung aufgetragen. Es sind nur Werte dargestellt, die bei Stickstoffüberschuß gewonnen wurden.

In Abbildung 3.3 sind die C/N-Verhältnisse für Essigsäure, Methanol, Melasse und Permeat als C-Quelle über der Zeit dargestellt.

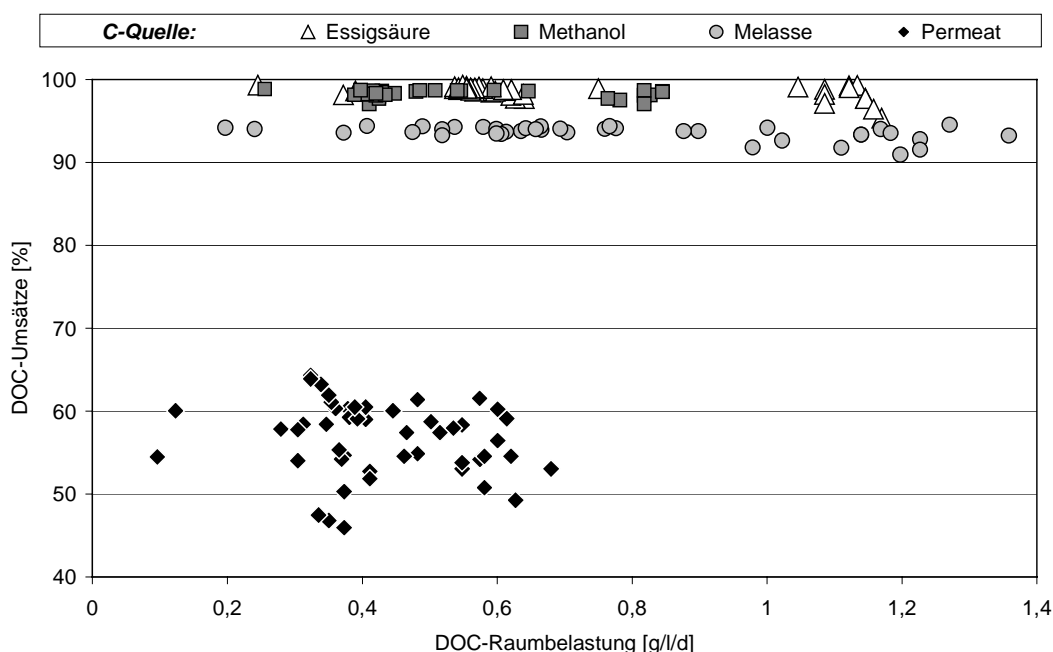


Abbildung 3.2. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure, Methanol, Melasse und Permeat im Fermenter bei Stickstoff-Überschuß

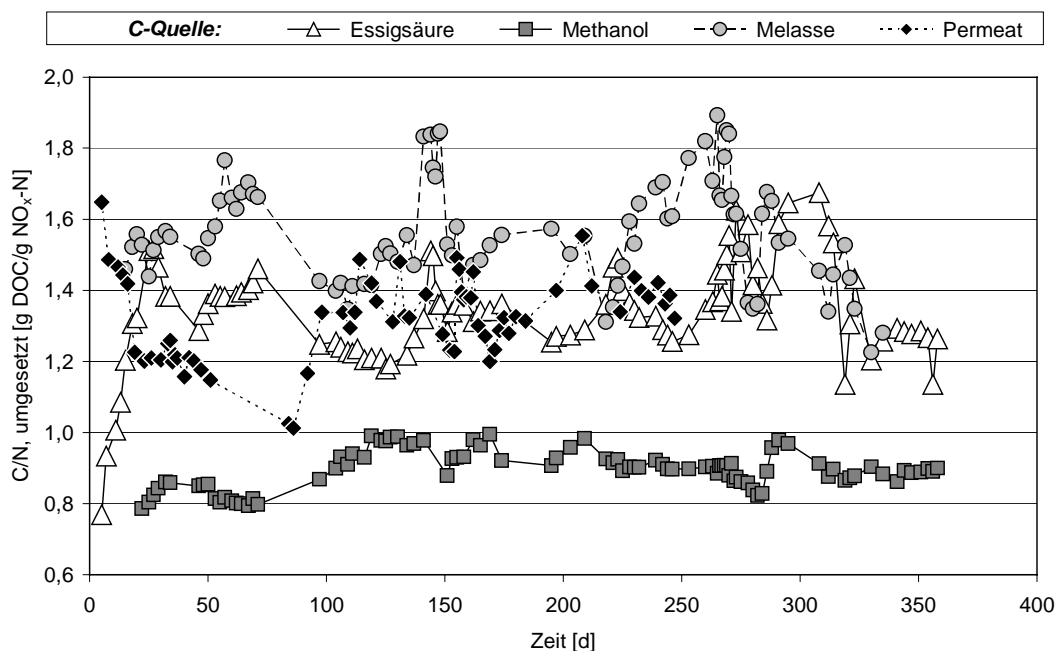


Abbildung 3.3. Umgesetzte C/N-Verhältnisse über der Zeit für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure, Methanol, Melasse und Permeat im Fermenter

3.1.3.1 Essigsäure

Mit Essigsäure als C-Quelle konnte bei Stickstoff-Überschuß mit durchschnittlich 98,9 % (97,8 - 99,3 %) der höchste DOC-Umsatz gemessen werden (vgl. Abbildung 3.2). Jedoch schwankte das Verhältnis an umgesetzten C/N permanent zwischen 1,2 und 1,52 (vgl. Abbildung 3.3). Nach Störungen oder Stoßbelastungen konnten aber auch C/N-Verhältnisse von bis zu 1,62 gemessen werden. Damit war auch die Nitratkonzentration im Fermenter den entsprechenden Schwankungen unterworfen. Eine Akkumulation von Nitrit wurde jedoch nicht beobachtet, auch nicht bei Belastungsschwankungen oder Wechsel der Abwassercharge. Einzig bei einer Störung, die mit einem gleichzeitigen Absinken des pH-Wertes auf 6,0 verbunden war, konnten bis zu 100 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Fermenter nachgewiesen werden.

Mit Essigsäure als C-Quelle konnte auch ohne pH-Regulierung stabil denitrifiziert werden. Der pH-Wert pendelte sich auf Werte zwischen 7,4 und 7,8 ein, ohne daß Umsatzrückgänge oder andere Störungen beobachtet werden konnten.

Der Ablauf war leicht getrübt und ganz leicht bräunlich gefärbt. Es setzten sich nach kurzer Zeit deutlich Biomasse-Flocken ab, die Trübung und Färbung des Ablaufes verschwand aber auch nach tagelanger Standzeit nicht.

Für eine sichere Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser ist ein C/N-Verhältnis im Zulauf von mindestens 1,52 einzustellen. Damit werden für die Denitrifikation von 1 g $\text{NO}_x\text{-N}$ 6,33 g Essigsäure (techn., 60 %) benötigt.

3.1.3.2 Methanol

Mit Methanol als C-Quelle konnten bei Stickstoffüberschuß 97,8 bis 98,8 % DOC umgesetzt werden (siehe Abbildung 3.2). Das Verhältnis an umgesetzten C/N lag hier recht konstant bei 0,9 (siehe Abbildung 3.3). Lediglich bei stärkeren Belastungsschwankungen oder bei stärkeren Änderungen des pH-Wertes im Fermenter schwankte das C/N-Verhältnis zwischen 0,8 und 1,0.

Ohne pH-Regulierung stieg der pH-Wert im Fermenter auf Werte über 9 an und es kam zu einer deutlichen Akkumulation von Nitrit sowie zu Umsatzrückgängen. Das Ausmaß von Nitrit-Akkumulation und Umsatzrückgang war dabei abhängig vom pH-Wert. Bei pH-Werten zwischen 9,0 und 9,2 akkumulierten bis zu 30 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ und der DOC-Umsatz war auf 95 % nur leicht zurückgegangen, bei pH-Werten zwischen 9,3 und 9,5 akkumulierten bis zu 72 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Fermenter und die Umsätze waren auf 80 % zurückgegangen. Bei einem pH-Wert von 8,5 konnte stabil denitrifiziert werden bei Nitrit-Konzentrationen im Fermenter von maximal 0,5 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$.

Der Ablauf war bei sehr schwacher Trübung fast farblos. Im Ablauf enthaltene Biomasse-Flocken sedimentierten nach kurzer Zeit.

Für eine sichere Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser ist ein C/N-Verhältnis im Zulauf von 0,99 einzustellen. Damit werden für die Denitrifikation von 1 g $\text{NO}_x\text{-N}$ 2,64 g bzw. 3,34 ml Methanol benötigt. Bei einem pH-Wert von 8,5 werden pro Gramm denitrifiziertem Stickstoff 17,5 mMol Protonen benötigt, was bei Verwendung von Phosphorsäure einem Phosphat-Eintrag von 0,55 g PO_4^{3-} entspricht.

3.1.3.3 Melasse

Mit Melasse als C-Quelle konnte bei Stickstoffüberschuß ein durchschnittlicher DOC-Umsatz von 94 % gemessen werden (Abb. 3.2). Das Verhältnis an umgesetzten C/N pendelte meist zwischen 1,4 und 1,6, bei Belastungsschwankungen, Änderungen im pH-Wert oder Wechsel der Abwassercharge kam es zu größeren Schwankungen zwischen 1,3 und 1,9 (siehe Abbildung 3.3). Die Nitritkonzentration im Fermenter betrug permanent 0,1 bis 0,5, selten bis 1,0 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$. Bei Belastungsschwankungen oder Wechsel der Abwasser-Charge konnten bis zu 10 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Fermenter gemessen werden. Ohne pH-Regulierung akkumulierte teilweise erheblich mehr Nitrit (s.u.).

Ohne pH-Regulierung wurde im Fermenter meist ein pH-Wert von 8,0 bis 8,2 gemessen, ohne daß dabei Umsatzrückgänge oder Störungen beobachtet wurden. Phasenweise war der pH-Wert über einige Tage aber auch auf Werte von 7,5 bis 7,7 abgesunken, was stets mit einer erheblichen Akkumulation von bis zu 70 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Fermenter verbunden war. Ein gleichzeitiger Rückgang im DOC-Umsatz wurde nicht beobachtet.

Der Ablauf des Fermenters war trübe und wie der Zulauf dunkelbraun gefärbt. Auch nach tagelanger Standzeit konnte keine Sedimentation von Biomasse beobachtet werden. Entsprechend des DOC-Umsatzes enthielt der Ablauf etwa 6 % des DOC des Zulaufes. Hiervon konnte in Batchansätzen etwa die Hälfte aerob umgesetzt werden, die Trübung und Färbung des Ablaufes blieb jedoch erhalten.

Das Verhältnis an umgesetzten C/N hatte maximal 1,9 betragen. Unter der Voraussetzung, daß 94 % des DOC in der Denitrifikation umgesetzt werden, muß im Zulauf für eine sichere Stickstoffelimination ein C/N-Verhältnis von 2,02 eingestellt werden. Damit werden 6,85 g Melasse mit einem DOC-Gehalt von 0,295 g/g für die Denitrifikation von 1 g $\text{NO}_x\text{-N}$ benötigt.

3.1.3.4 Permeat

Bei Einsatz von Permeat P-20 (siehe 2.4.2) als C-Quelle konnten bei Stickstoff-Überschuß 46 bis 64 % DOC-Umsatz gemessen werden (siehe Abbildung 3.2). Die Nitritkonzentration im Fermenter betrug hierbei 0,1 bis 0,3 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$, bei höheren pH-Werten (s.u.) akkumulierte wesentlich mehr Nitrit. Das Verhältnis an umgesetzten C/N schwankte zwischen 1,2 und 1,5 (siehe Abbildung 3.3).

Nach Abschalten der pH-Regulierung war der pH-Wert im Fermenter über einen Zeitraum von 60 Tagen sukzessive auf 8,8 angestiegen. Während der DOC-Umsatz nur leicht auf etwa 45 % zurückgegangen war, wurde mit steigendem pH-Wert ein Anstieg der Nitritkonzentration im Fermenter beobachtet. Bei pH 8,5 waren zunächst etwa 10, bei pH 8,8 bis zu 150 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Fermenter nachweisbar. Mit pH-Regulierung konnten bei einem pH-Wert von 8,5 die gleichen DOC-Umsätze wie bei pH 7,5 erreicht werden, allerdings waren permanent 0,6 bis 5, selten bis zu 15 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Fermenter nachweisbar.

Der Ablauf des Fermenters war ocker gefärbt und trübe, auch hier konnte nach mehreren Tagen Standzeit keine Sedimentation der Biomasse beobachtet werden. Entsprechend des DOC-Umsatzes ist im Ablauf mit 40 bis 60 % des zugesetzten DOC zu rechnen. Hiervon konnte in Batchansätzen maximal die Hälfte aerob umgesetzt werden. Bei Belüftung mit Sprudelsteinen konnte eine starke Schaumbildung beobachtet werden, wobei bei starker Belüftung der Schaum teils mehr als das zehnfache Volumen des Flüssigkeitsvolumens einnahm.

Für eine sichere Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser ist bei mindestens 50 % DOC-Umsatz ein C/N-Verhältnis im Zulauf von 3 einzustellen. Für die pH-Regulierung werden bei einem pH-Wert von 8,5 für die Denitrifikation von 1 g $\text{NO}_x\text{-N}$ durchschnittlich 3,2 mMol Protonen benötigt, was bei Verwendung von Phosphorsäure einem Eintrag von 0,1 g PO_4^{3-} entspricht.

3.1.3.5 Glucose

Mit Glucose als C-Quelle wurden im „Gleichgewichtszustand“ des Fermenters bei Stickstoff-Überschuß 98,0 bis 98,7 % DOC-Umsatz gemessen. In diesen Betriebsphasen lag das Verhältnis an umgesetzten C/N zwischen 1,26 und 1,52.

Jedoch kam es immer wieder zu deutlichen Umsatz-Rückgängen und erheblicher Akkumulation von Nitrit. Regelmäßig waren über mehrere Wochen zwischen 50 und 150 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Fermenter nachweisbar bei DOC- und $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsätzen zwischen 50 und 90 %. Teilweise war die Nitritkonzentration sogar auf über 300 mg/l angestiegen und die DOC- und $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsätze waren völlig zum Erliegen gekommen. Auffallend war in diesem Zusammenhang, daß in solchen Betriebsphasen über die pH-Regulierung teils erhebliche Mengen Base zudosiert wurden.

Ohne pH-Regulierung war der pH-Wert im Fermenter auf 6,4 abgesunken, wonach innerhalb von 3 Tagen 300 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Fermenter akkumulierten und die DOC- und $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsätze zum Erliegen kamen. Es war im Fermenter also nicht, wie bei der Denitrifikation erwartet, zu einem Verbrauch, sondern zu einer Produktion von Protonen gekommen.

Ferner war es in solchen Betriebsphasen stets zu einem deutlichen Anstieg im Verhältnis an umgesetzten C/N auf Werte bis zu 2,2 gekommen.

3.1.4 Einsatz von Essigsäure und Methanol im Festbettreaktor

In den Fermenter-Versuchen wurden mit Essigsäure und Methanol als C-Quelle zur Denitrifikation des ECM-Abwassers die besten Ergebnisse erzielt. Es sollte nun geklärt werden, ob sich diese Ergebnisse im Festbettbetrieb bestätigen lassen und wie hoch die Belastungsgrenzen liegen.

Die Versuche wurden in zwei identischen Festbettreaktoren (siehe 2.3.5) mit je 1,75 l Flüssigkeitsvolumen sowie 0,075 m² Festbettoberfläche durchgeführt. Die Reaktoren wurden mit Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage angeimpft und bei 23 bis 25 °C betrieben. Die Stickstoff-Raumbelastung betrug zwischen 0,4 und 1,3 g/l/d NO_x-N bei einer Verweilzeit von 2,0 bis 3,6 Tagen. Das C/N-Verhältnis im Zulauf war so eingestellt worden, wie es aus den Ergebnissen der Fermenter-Versuche zur sicheren Stickstoffelimination ermittelt wurde (1,52 für Essigsäure und 0,99 für Methanol).

Die Ergebnisse der Festbettversuche haben die der Versuche im Fermenter (Suspensions-Kultur) hinsichtlich der DOC- und Stickstoffumsätze bzw. des Verhältnisses an umgesetzten C/N weitgehend bestätigt. In Abbildung 3.4 sind die DOC-Umsätze für Essigsäure und Methanol als C-Quelle im Festbettreaktor über der Raumbelastung aufgetragen. In Abbildung 3.5 sind die C/N-Verhältnisse für Essigsäure und Methanol über der Zeit dargestellt.

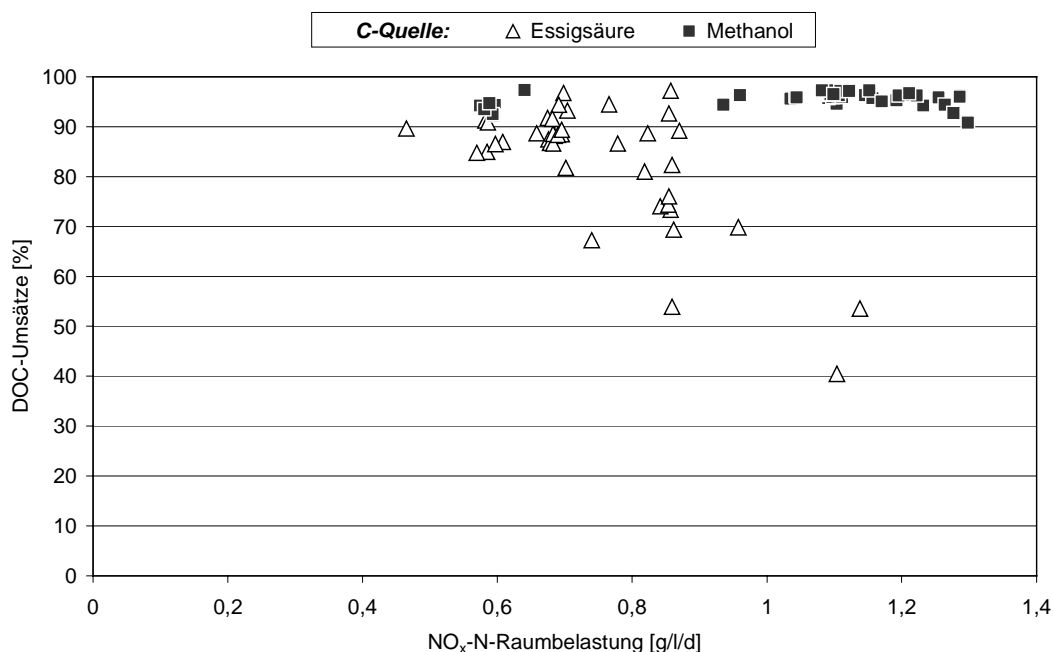


Abbildung 3.4. DOC-Umsätze über der NO_x-N-Raumbelastung für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure und Methanol im Festbettreaktor

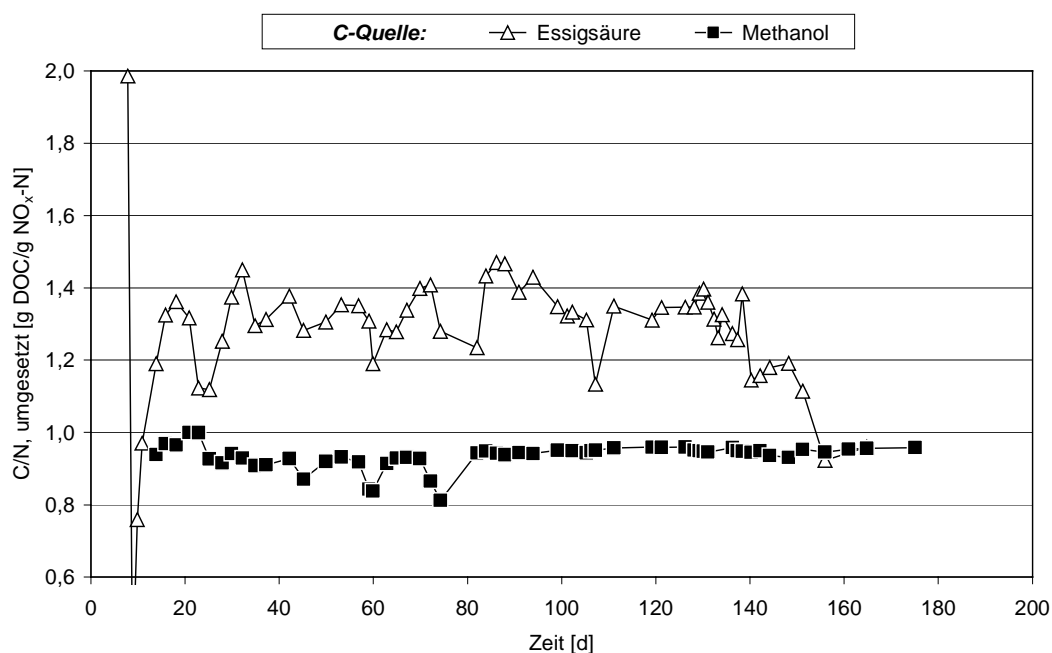


Abbildung 3.5. Umgesetzte C/N-Verhältnisse über der Zeit für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure und Methanol im Festbettreaktor

Mit **Essigsäure** als C-Quelle konnte bei einem C/N-Verhältnis im Zulauf von 1,52 wie erwartet eine vollständige Stickstoffelimination erzielt werden. Die Konzentrationen hatten unter 1 mg/l für NO₃-N und meist unter 0,1, selten bis 0,2 mg/l für NO₂-N gelegen. Das Verhältnis an umgesetzten C/N schwankte zwischen 1,1 und 1,5 (Abbildung 3.5), der DOC-Umsatz schwankte dementsprechend zwischen 85 und 97 % (siehe Abbildung 3.4). Ab einer Stickstoff-Raubelastung von 0,75 g/l/d NO_x-N wurde ein signifikanter Rückgang im DOC-Umsatz gemessen und der Stickstoffumsatz war nicht mehr vollständig. Bei Belastungen von über 1 g/l/d NO_x-N war der DOC-Umsatz auf etwa 50 % und der Stickstoffumsatz auf etwa 60 % zurückgegangen. In der Nähe der Belastungsgrenze akkumulierte verstärkt Nitrit im Reaktor. Bei Belastungen von 0,7 bis 0,8 g/l/d NO_x-N wurden 0,5 bis 5 mg/l NO₂-N, bei Belastungen von über 0,8 g/l/d NO_x-N sogar bis zu 70 mg/l NO₂-N im Reaktor gemessen. Die Denitrifikation lief ohne pH-Regulierung bei pH 7,4 bis 7,7 stabil ab.

Bei einem C/N-Verhältnis im Zulauf von 1,52 wurden für die Denitrifikation von 1 g NO_x-N 3,8 g Essigsäure benötigt. Im Ablauf konnten durchschnittlich 15 % des zugesetzten DOC (= 230 mg DOC pro g denitrifiziertem Stickstoff) nachgewiesen werden, da der Reaktor bei C/N = 1,52 mit DOC-Überschuß betrieben wurde. Weiterhin wurden pro g denitrifiziertem Stickstoff durchschnittlich 4,6 g/l TS, 0,89 g/l oTS sowie 0,37 g/l Bio-oTS gebildet.

Der Ablauf des Reaktors war weiß-milchig gefärbt und sehr trübe (siehe Abbildung A.6 im Anhang). Auch nach mehreren Tagen Standzeit konnte keine Sedimentation von Biomasse beobachtet werden. Unter dem Mikroskop war im Ablauf eine große Dichte an einzelnen, frei schwimmenden Bakterien zu sehen. Die größte Zahl bestand aus länglichen Stäbchen oder Spirillen, von denen sich die meisten aktiv bewegten. Das Festbett war mit einem hellbraun bis leicht rötlich gefärbten Biofilm bewachsen (siehe Abbildungen A.7 und A.8 im Anhang). Auf der Fläche des Festbettes, die längs zur Fließrichtung im Reaktor ausgerichtet war, war der Biofilm etwa 1 mm dick, an den Kanten (Stirnseiten) des Festbettes war der Biofilm 2 bis 5 mm dick. Der Biofilm haftete relativ fest am Festbett, es war nicht möglich, ihn mit einem Wasserstrahl abzuspülen. Wurde das Festbett in klares Wasser getaucht, lösten sich spontan viele einzelne Bakterien aus dem Biofilm, was sich in einer deutlichen Trübung äußerte.

Auch mit **Methanol** als C-Quelle konnte bei einem C/N-Verhältnis im Zulauf von 0,99 und bei pH 7,5 wie erwartet eine vollständige Stickstoffelimination erreicht werden. Die Konzentrationen waren hier unter 2 mg/l für NO₃-N sowie unter 0,2 mg/l für NO₂-N gelegen. Das Verhältnis an umgesetzten C/N lag zwischen 0,91 und 0,96 (siehe Abbildung 3.5), nur bei stärkeren Belastungsschwankungen gab es größere Schwankungen zwischen 0,81 und 0,96. Bis zu einer Stickstoff-Raumbelastung von 1,26 g/l/d NO_x-N konnte ein DOC-Umsatz von 94,5 bis 97,5 % nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3.4), ab 1,3 g/l/d NO_x-N sank der DOC-Umsatz leicht auf 90,5 % und es konnten bis zu 20 mg/l NO₃-N im Reaktor gemessen werden.

Bei einem C/N-Verhältnis im Zulauf von 0,99 wurden für die Denitrifikation von 1 g NO_x-N 2,64 g Methanol benötigt. Im Ablauf wurden bis zu 5,5 % des zugesetzten DOC (= 50 mg DOC pro g denitrifiziertem Stickstoff) nachgewiesen, da der Reaktor bei C/N = 0,99 mit DOC-Überschuß betrieben wurde. Für die pH-Regulierung wurden bei pH 7,5 pro g denitrifiziertem Stickstoff 54,3 mMol Protonen benötigt, was einem Eintrag von 1,72 g PO₄³⁻ entspricht. Weiterhin wurden pro g denitrifiziertem Stickstoff durchschnittlich 4,7 g/l TS, 0,86 g/l oTS sowie 0,06 g/l Bio-oTS gebildet.

Der Ablauf des Reaktors war gelblich gefärbt und trübe (siehe Abbildung A.6 im Anhang). Auch nach mehreren Tagen Standzeit konnte keine Sedimentation von Biomasse beobachtet werden. Unter dem Mikroskop waren im Ablauf viele einzelne, frei schwimmende Bakterien zu sehen. Die größte Zahl bestand aus runden bis etwas länglichen Bakterien, die oft kettenförmige, seltener auch kompakte Kolonien aus einigen Bakterien bildeten. Das Festbett war mit einem graubraun gefärbten, bis zu 7 mm dicken Biofilm bewachsen (siehe Abbildungen A.9 und A.10 im Anhang). Der Biofilm hatte eine lockere, flockige, teils fädige Struktur und war sehr leicht (z.B. durch Abspülen mit Wasser) vom Festbett zu lösen.

3.2 Einsatz von Permeaten wassergemischter Kühlschmierstoffe als Kohlenstoff-Quelle zur Denitrifikation

In Kapitel 3.1 wurde gezeigt, daß mit dem Permeat als C-Quelle eine vollständige Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser möglich war. Allerdings konnten insgesamt nur etwa 77 % des DOC aus dem Permeat umgesetzt werden (anoxisch und aerob). Da das Permeat im selben Betrieb als Abwasser anfällt, bietet es sich als kostenfreie C-Quelle für die Denitrifikation an. Sein Einsatz setzt jedoch voraus, daß sich damit der Grenzwert für die Direkt-Einleitung der gereinigten Abwässer (CSB ≤ 300 mg/l) einhalten läßt, was nach den bisherigen Ergebnissen nicht gewährleistet werden konnte (23 % Rest-DOC = 707 mg/l DOC = ca. 2000 mg/l CSB). Daher sollte nun die Frage geklärt werden, ob sich die Umsätze im Permeat entsprechend optimieren lassen.

Dazu wurden mit verschiedenen Permeaten zunächst Versuche zur biologischen Abbaubarkeit (DOC-, DON-Umsatz und Nitrifikation) im Sapromat (2.3.1) durchgeführt und anschließend die kontinuierliche Denitrifikation im Festbettreaktor (2.3.5) und die aerobe Nachbehandlung im Festbettreaktor oder im Scheibentauchkörper (2.3.7) untersucht.

3.2.1 Einsatz von Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe

3.2.1.1 Biologische Abbaubarkeit im Batch-Ansatz

In Abbildung 3.6 sind die Umsätze für verschiedene Verdünnungen der Permeat-Charge P-22 (2.4.2) im Sapromat dargestellt. Nach 28 Tagen konnten maximale Umsätze von etwa 90 % für DOC und DON nachgewiesen werden. Diese maximalen Umsätze wurden jedoch nur in 10 oder 25 %ig verdünntem Permeat erreicht. In 50 %igem Permeat betrug der DOC-Umsatz durchschnittlich 55 %, in unverdünntem Permeat waren nur sehr geringe Umsätze nachzuweisen. Eine deutliche Nitrifikation konnte einzig in 10 %ig verdünntem Permeat nachgewiesen werden. Nach 58 Tagen Inkubationszeit im Sapromat wurde in unverdünnten Ansätzen ein DOC-Umsatz von bis zu 50 % und eine leichte Nitrifikation gemessen. Die Umsätze in 25 und 10 %igem Permeat konnten nicht weiter gesteigert werden.

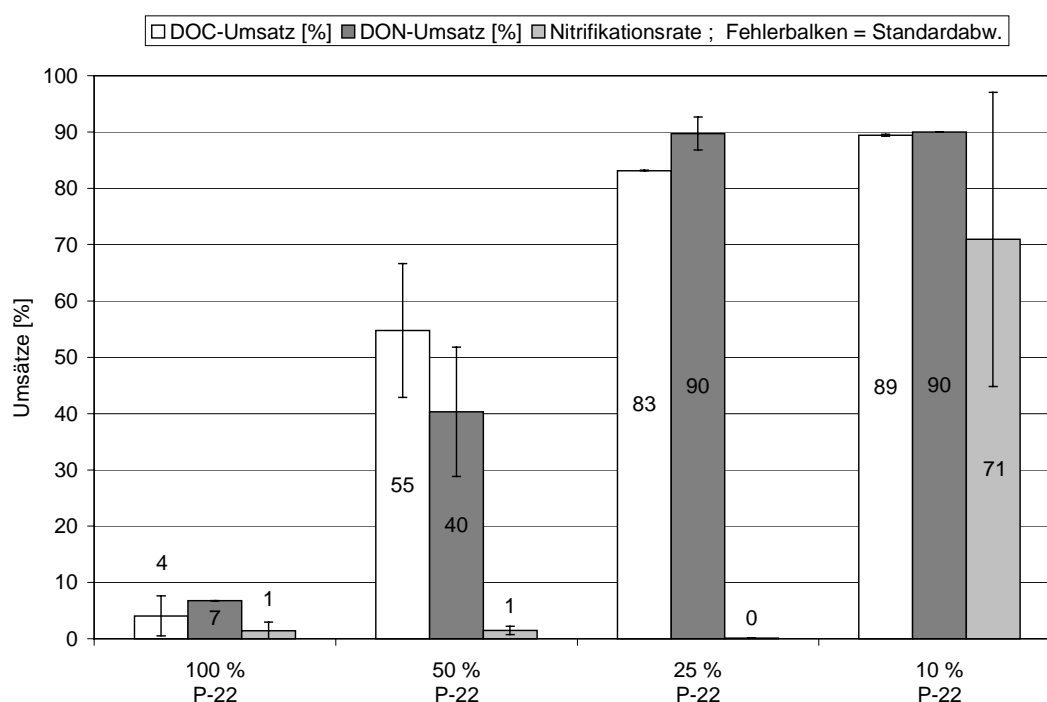


Abbildung 3.6. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % für verschiedene Verdünnungen von Permeat P-22 nach 28 Tagen im Sapromat.

3.2.1.2 Denitrifikation im kontinuierlichen Maßstab mit NaNO_3

Zu Beginn der Versuche zur kontinuierlichen Denitrifikation verbrauchter Permeate wurde die Charge P-22 genauer untersucht. Die Ergebnisse weiterer Permeat-Chargen sind im Anschluß dargestellt. Die Versuche wurden in einem Festbettreaktor (2.3.5) mit 2,5 Liter Flüssigkeitsvolumen und 0,1 m² Festbettoberfläche bei Raumtemperatur und pH 7,5 durchgeführt. Der Reaktor wurde mit 15 %ig verdünntem Permeat und mit Natriumnitrat als N-Quelle bei einem C/N-Verhältnis im Zulauf von 2,5 angefahren. Bereits nach 7 Tagen hatte sich ein vollständiger Stickstoff-Umsatz etabliert. Danach wurde das C/N-Verhältnis im Zulauf des Reaktors so eingestellt, daß ein leichter Stickstoff-Überschuß herrschte (Stickstoffumsatz etwa 95 %), um die maximalen Umsätze an DOC und DON im Permeat ermitteln zu können. Der DOC-Umsatz stieg daraufhin stetig an, bis nach insgesamt 31 Tagen ein DOC-Umsatz von durchschnittlich 85 % gemessen werden konnte.

In Abbildung 3.7 ist der DOC-Umsatz über der Raumbelastung und in Abbildung 3.8 der DOC-Umsatz über der Verweilzeit für die Denitrifikation von Permeat-Charge P-22 mit NaNO_3 bei leichtem Stickstoffüberschuß dargestellt. Sowohl in 15 %ig als auch in 38 %ig verdünntem Permeat konnte ein DOC-Umsatz von durchschnittlich 85 % (84,3 bis 86,7 %) gemessen werden. Bei diesen Verdünnungen konnte ein Umsatz an organischem Stickstoff von durchschnittlich 69,5 % ermittelt werden, etwa 61 % des zugesetzten DON konnten als Ammonium und etwa 8 % als Biomasse-Stickstoff im Ablauf nachgewiesen werden. In unverdünntem Permeat konnte mit 65 bis 70 % ein deutlich niedrigerer DOC-Umsatz ermittelt werden. Hier lag der DON-Umsatz bei etwa 61 % und knapp 60 % des zugesetzten DON konnten als Ammonium im Ablauf wiedergefunden werden.

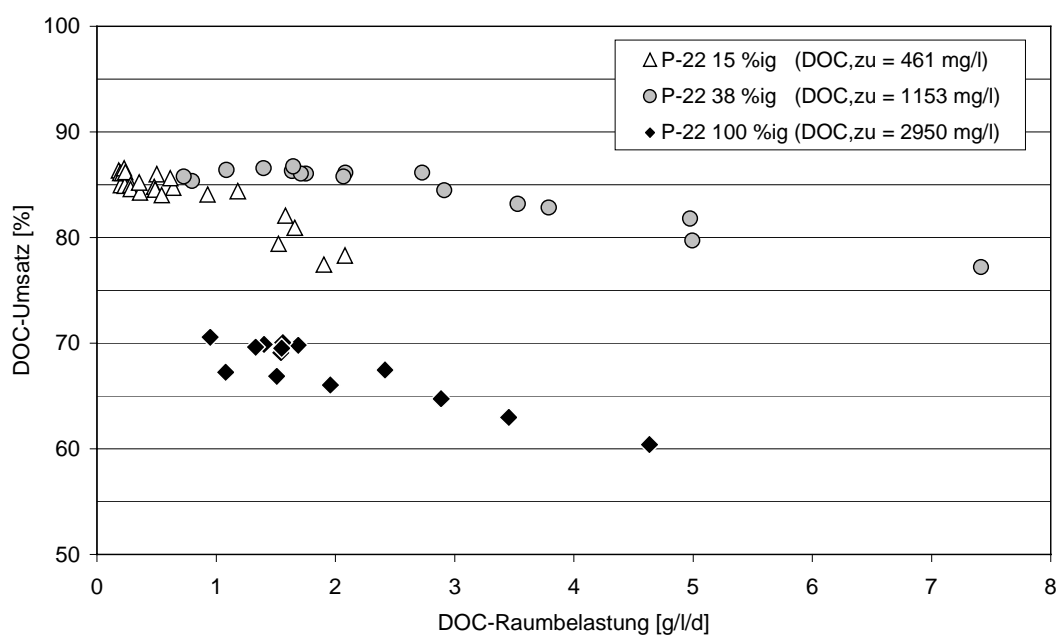


Abbildung 3.7. DOC-Umsatz über der DOC-Raumbelastung bei leichtem Stickstoffüberschuß für die Denitrifikation von Permeat-Charge P-22 mit NaNO_3 als Stickstoffquelle im kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor.

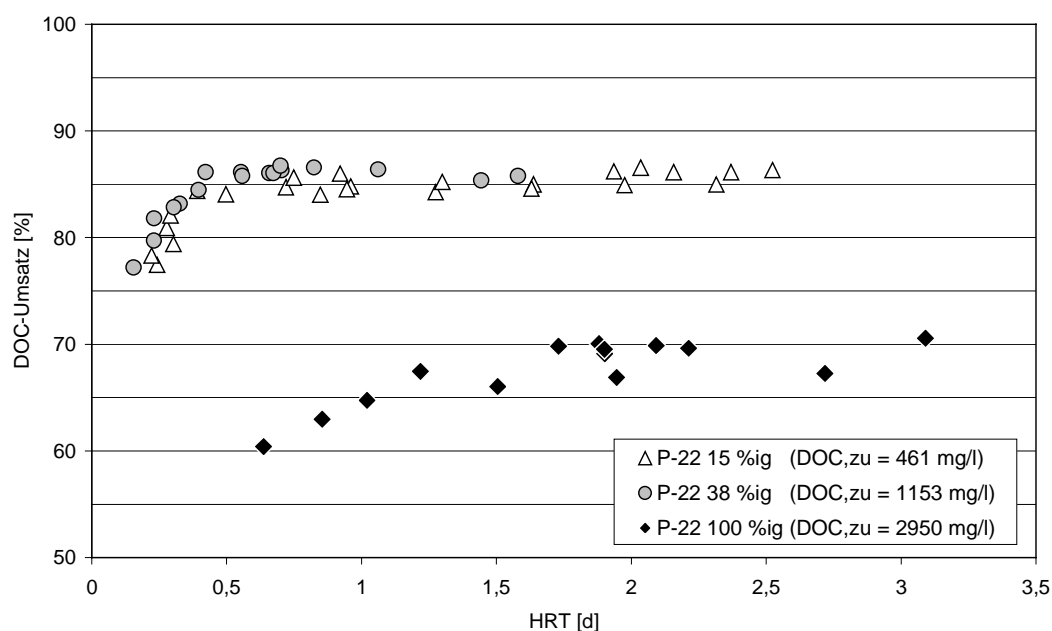


Abbildung 3.8. DOC-Umsatz über der Verweilzeit für die Denitrifikation von Permeat-Charge P-22 mit NaNO_3 als Stickstoffquelle im kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor bei leichtem Stickstoffüberschuß.

In den Abbildungen 3.7 und 3.8 ist ferner zu sehen, daß es für die einzelnen Verdünnungen des Permeates bei Überschreitung einer bestimmten Raumbelastung sowie unterhalb einer gewissen Verweilzeit zu Umsatzrückgängen gekommen war. Bei 15 %ig eingesetztem Permeat war dies bei einer Raumbelastung von mehr als 1,5 g/l/d DOC und einer Verweilzeit von 0,3 Tagen und darunter der Fall, bei 38 %igem Permeat ab einer Raumbelastung von 2,9 g/l/d DOC und einer Verweilzeit von unter 0,3 Tagen und bei unverdünntem Permeat gingen die Umsätze ab einer Raumbelastung von 2,8 g/l/d DOC und einer Verweilzeit von weniger als 1,1 Tagen zurück. Für optimale Umsätze in der Denitrifikationsstufe muß insgesamt also die Raumbelastung unter 2,9 g/l/d DOC und die Verweilzeit über 0,3 Tagen liegen.

Das Verhältnis an umgesetzten C/N lag für alle Verdünnungen des Permeates meist zwischen 0,94 und 1,05. Bei stärkeren Belastungsschwankungen wurden Werte bis 1,1 gemessen (siehe auch Abbildung 3.10). Zur sicheren Stickstoff-Elimination ist somit in verdünntem Permeat ein C/N-Verhältnis im Zulauf von über 1,3 erforderlich (mindestens 84,3 % DOC-Umsatz), in unverdünntem Permeat muß ein C/N-Verhältnis von mindestens 1,7 eingestellt werden (65 % DOC-Umsatz).

Nitrit konnte bei verdünnt eingesetztem Permeat im Reaktor in Konzentrationen von meist unter 0,2, immer jedoch unter 1,0 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ gemessen werden. Bei unverdünntem Permeat wurden meist 1 – 3 mg/l, teils jedoch bis zu 15 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ nachgewiesen, wobei erhöhte Nitritkonzentrationen stets in der Nähe der Belastungsgrenzen auftraten.

Im Ablauf des Reaktors ist neben der entsprechenden Menge DOC bzw. DON (je nach C/N im Zulauf und Umsatz) mit ca. 60 % des zugesetzten DON als Ammonium zu rechnen. Dies macht eine aerobe Nachreinigung, insbesondere eine Nitrifikation, erforderlich. Der Ablauf war leicht gelb gefärbt und deutlich trübe (siehe Abbildung A.6 im Anhang). Auch nach mehreren Tagen Standzeit war keine deutliche Sedimentation von Biomasse im Ablauf sichtbar. Unter dem Mikroskop waren im Ablauf zahlreiche einzelne freischwimmende Bakterien zu erkennen, von denen sich die meisten aktiv fortbewegten. Das Festbett war an den Flächen, die längs zur Fließrichtung im Reaktor ausgerichtet

waren, mit bis zu 2 mm langen Biomasse-Fäden bewachsen. An den Kanten des Festbettes waren die Biomasse-Fäden bis zu 5 mm lang (siehe Abbildungen A.11 und A.12 im Anhang). Im Kopfteil des aufwärts durchströmten Reaktors sammelten sich im Laufe der Zeit dickere Biomasseflocken an, die zu Verstopfungen im Ablauf führten. Mit einem Innendurchmesser im Ablauf von 1 cm konnte ein störungsfreier Austrag der Biomasseflocken nicht garantiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit waren teils im selben Reaktor, teils im Rahmen anderer Untersuchungen, insgesamt 5 weitere Permeat-Chargen verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau mit NaNO_3 als Stickstoffquelle untersucht worden. In Abbildung 3.9 sind die DOC-Umsätze über DOC-Raumbelastung und in Abbildung 3.10 die Verhältnisse an umgesetzten C/N für alle unverdünnt im kontinuierlichen Maßstab eingesetzten Permeate dargestellt.

Für die Permeat-Chargen P-02, P-03, P-22 und P-23 konnten bis zu einer DOC-Raumbelastung von 2,3 g/l/d durchschnittlich 60 bis 70 % DOC-Umsatz beobachtet werden. Ab einer DOC-Raumbelastung von 2,5 g/l/d hatten die DOC-Umsätze noch durchschnittlich 56 bis 65 % betragen. Für die Permeat-Chargen P-13 und P-15 konnte nur ein durchschnittlicher DOC-Umsatz von 47 bis 53 % beobachtet werden. Ein Zusammenhang zwischen DOC-Gehalt der Permeate und dem DOC-Umsatz in der Denitrifikation ist dabei nicht erkennbar. Jedoch war der Reaktor, in dem die Chargen P-13 und P-15 untersucht worden waren, nach nur 16 Tagen Einfahrphase mit 50 %igem Permeat bereits mit unverdünntem Permeat beaufschlagt worden. Der Reaktor mit den Chargen P-02 und P-03 war 60 Tage lang mit sukzessive steigenden Permeat-Konzentrationen (10, 20, 30 und 60 %ig) angefahren worden. Der Reaktor mit den Chargen P-22 und P-23 war insgesamt 120 Tage mit verdünntem Permeat betrieben worden. Hier konnte zu Beginn in 15 %igem Permeat über einen Zeitraum von 40 Tagen eine langsame Steigerung im DOC-Umsatz von anfangs 75 % auf 86 % beobachtet werden.

Bei der Denitrifikation von Original-Permeat MB40 konnte ein noch deutlicherer Einfluß der Adaptation beobachtet werden (siehe Kapitel 3.2.2.2)

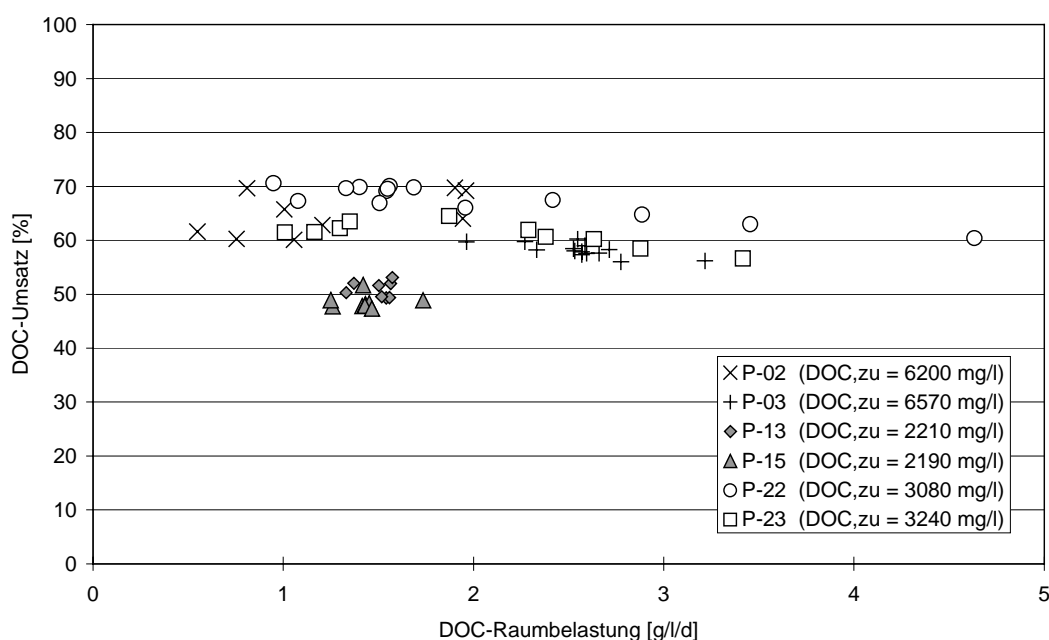


Abbildung 3.9. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die Denitrifikation aller unverdünnt untersuchten Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau mit NaNO_3 als Stickstoffquelle im Festbettreaktor.

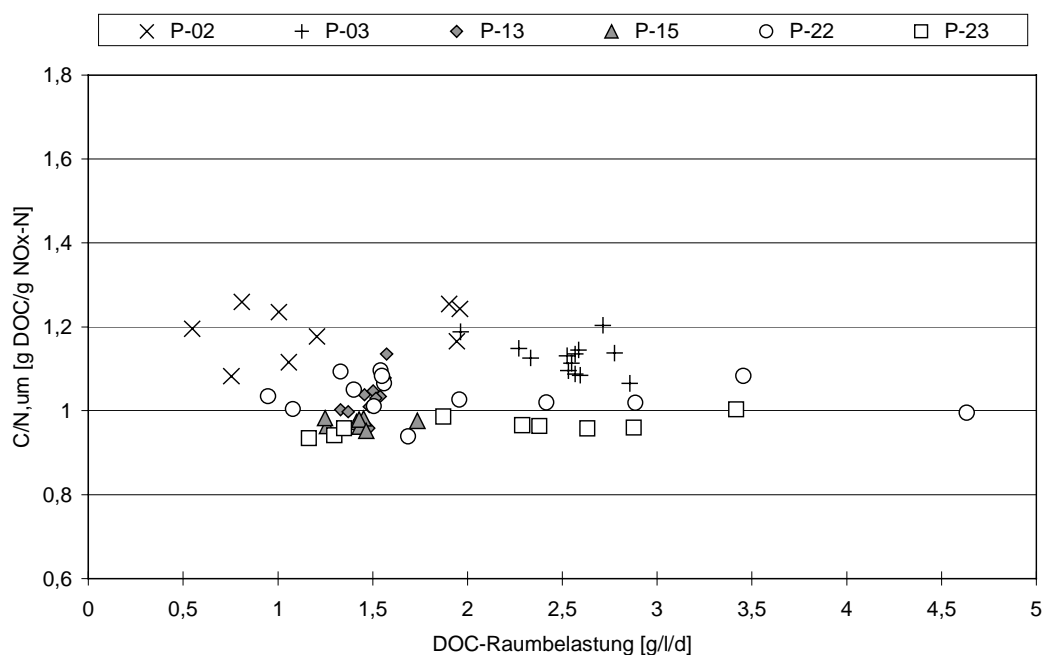


Abbildung 3.10. Verhältnisse an umgesetztem C/N für die Denitrifikation aller unverdünnt untersuchten Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau mit NaNO_3 als Stickstoffquelle im Festbettreaktor.

Das Verhältnis an umgesetztem C/N lag in fast allen Permeat-Chargen zwischen 0,94 und 1,1. Nur in den Permeat-Chargen P-02 und P-03 lag es mit Werten zwischen 1,07 und 1,26 etwas höher. Hier konnten durchschnittlich 8 bis 20 % des DON des Permeates als Biomasse-gebundener Stickstoff und 40 % als Ammonium im Ablauf nachgewiesen werden. Bei allen anderen Permeat-Chargen waren 5 bis 12 % des DON des Permeates als Biomasse-gebundener Stickstoff und durchschnittlich 50 % als Ammonium im Ablauf nachweisbar. Der Umsatz an DON hatte in allen unverdünnten Permeat-Chargen durchschnittlich 60 % betragen.

Die Abläufe waren mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt und durch suspendierte Biomasse stark getrübt. In keinem der Permeate, weder verdünnt noch unverdünnt, konnte nach mehreren Tagen Standzeit eine Sedimentation von Biomasse beobachtet werden.

3.2.1.3 Aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate

Die Abläufe der Denitrifikationsreaktoren (3.2.1.2) enthalten neben nicht denitrifizierten organischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen auch Ammonium, das bei der Denitrifikation organischer Stickstoffverbindungen freigesetzt wird. In der aeroben Nachbehandlung muß also neben dem weiteren DOC- und DON-Umsatz auch eine Nitrifikation etabliert werden.

In diesem Zusammenhang wurden zunächst Vorversuche zur biologischen Abbaubarkeit des denitrifizierten Permeates P-13 im Sapromat (2.3.1) durchgeführt. In Abbildung 3.11 sind hierzu die Umsätze nach 28 Tagen Inkubationszeit dargestellt.

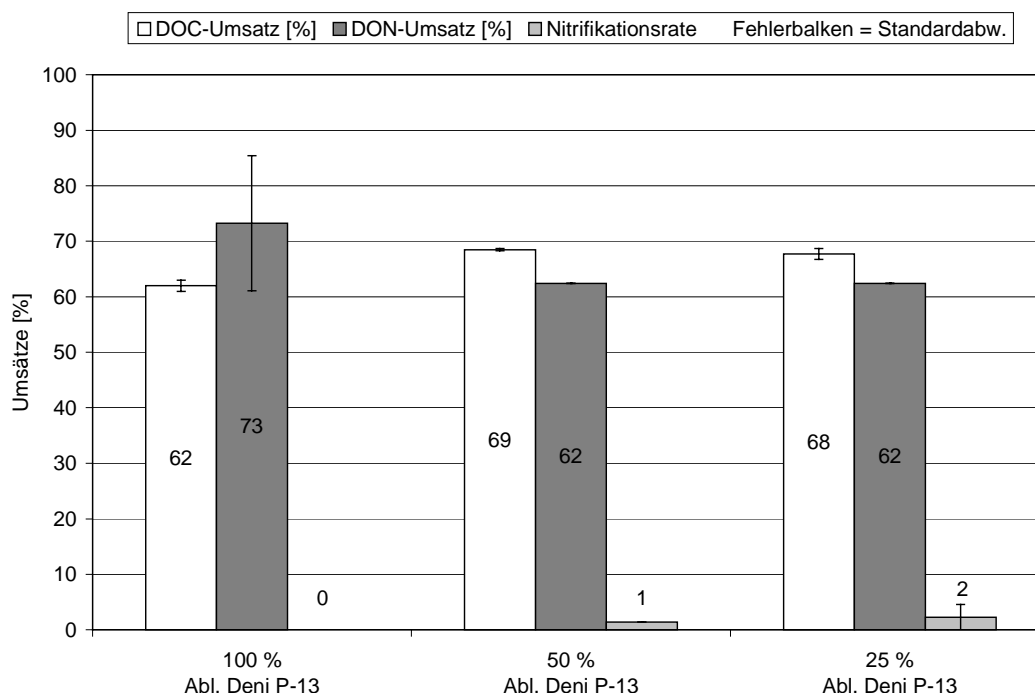


Abbildung 3.11. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % für verschiedene Verdünnungen von denitrifiziertem Permeat P-13 nach 28 Tagen im Sapromat.

In allen Verdünnungen konnten Umsätze für die organischen Verbindungen von 62 bis 73 % ermittelt werden. Eine deutliche Nitrifikation konnte in keinem der Ansätze nachgewiesen werden.

Zur aeroben Nachbehandlung im kontinuierlichen Maßstab wurde dann ein Scheibentauchkörper ($V_{R,Flüss} = 4,5 \text{ l}$; $A_{FB} = 0,86 \text{ m}^2$, siehe 2.3.7) mit 25 %ig verdünntem Ablauf aus der Denitrifikationsstufe (P-13) bei einer Verweilzeit von knapp 7 Tagen angefahren. Bereits nach 12 Tagen konnte ein DOC-Umsatz von etwa 70 % sowie ein Ammonium-Umsatz von 100 % nachgewiesen werden. Jedoch wurden zu Beginn etwa 95 % des umgesetzten Ammoniums nur bis zum Nitrit umgesetzt. Erst ab Tag 36 lief die Nitrifikation vollständig bis zum Nitrat.

In Abbildung 3.12 ist der DOC-Umsatz und in Abbildung 3.13 der Ammonium-Umsatz sowie die Nitrit-Bildung über der DOC-Raubelastung für die aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeat-Chargen P-13 und P-15 dargestellt.

Sowohl verdünnt als auch unverdünnt konnten bis zu 72 % des DOC aus der denitrifizierten Permeat-Charge P-13 aerob eliminiert werden. Aus der denitrifizierten Permeat-Charge P-15 konnten unverdünnt aerob nur 46 bis 57 % DOC umgesetzt werden. In verdünntem Permeat konnte ein DON-Umsatz von etwa 92 % gemessen werden, in den unverdünnten Permeaten schwankten die DON-Konzentrationen im Ablauf erheblich.

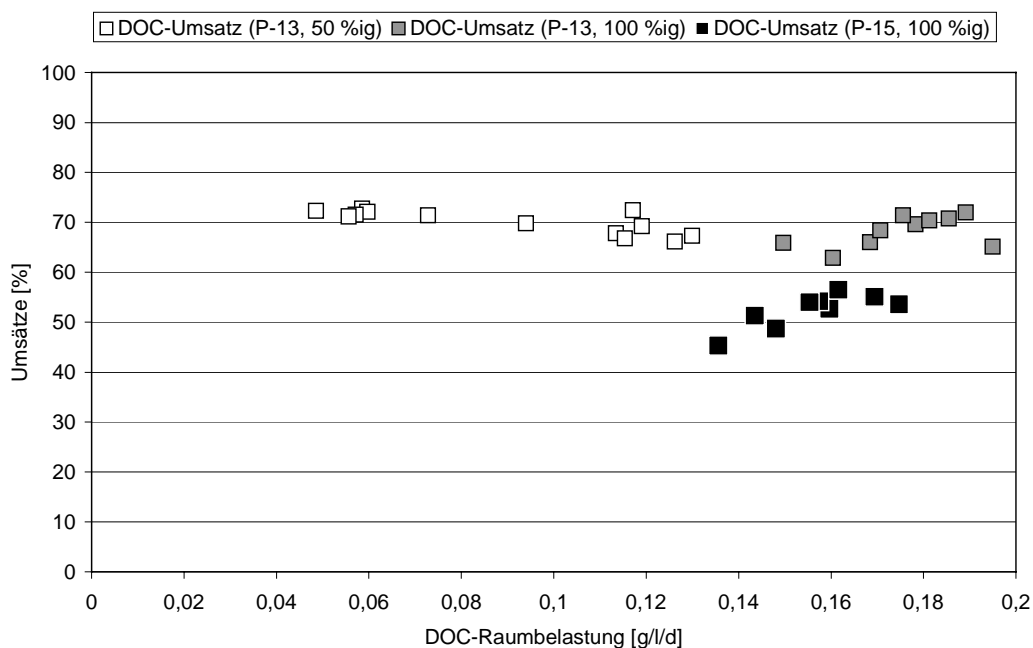


Abbildung 3.12. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate P-13 und P-15 im Scheibentauchkörper.

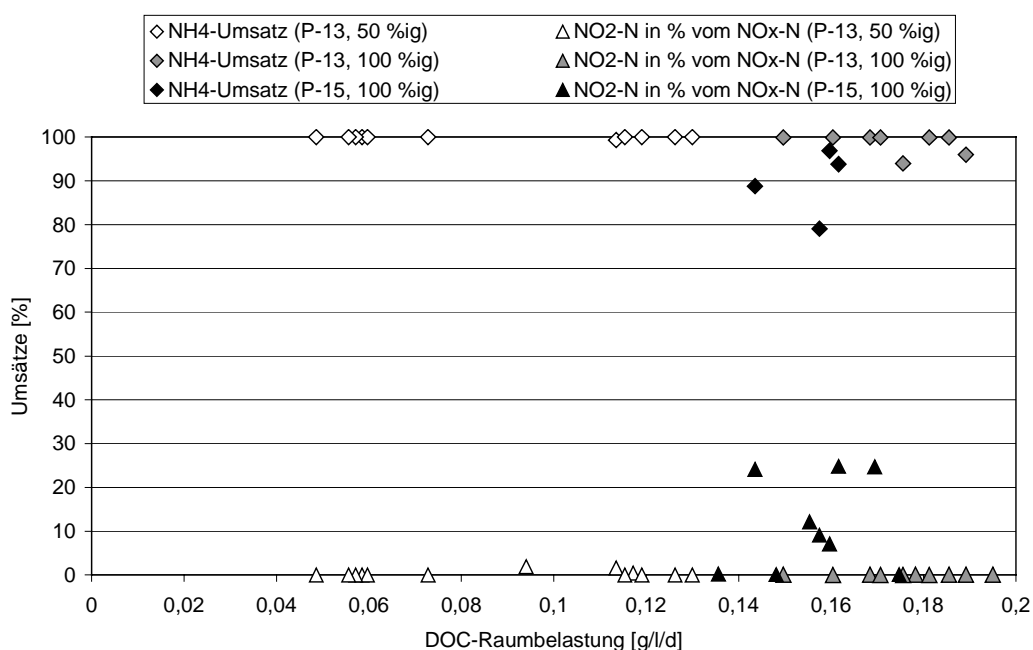


Abbildung 3.13. Ammonium-Umsätze und Nitrit-Bildung über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate P-13 und P-15 im Scheibentauchkörper.

Eine sichere und vollständige Nitrifikation konnte nur in verdünntem Permeat beobachtet werden. In unverdünntem Permeat kam es regelmäßig zu unvollständigen Ammonium-Umsätzen. Insbesondere in Charge P-15 war der Ammonium-Umsatz deutlich gehemmt und es wurden bis zu 25 % des gebildeten $\text{NO}_x\text{-N}$ als Nitrit im Ablauf gemessen. Insgesamt konnten durchschnittlich 77 % des Gesamt-Stickstoffs des Zulaufes als $\text{NO}_x\text{-N}$ im Ablauf der aeroben Stufe nachgewiesen werden.

Der Ablauf der aeroben Nachbehandlung der unverdünnten Permeat-Charge P-13 wurde erneut für 28 Tage im Sapromat inkubiert. Die Umsätze nach 28 Tagen für verschiedene Verdünnungen des Ablaufes sind in Abbildung 3.14 dargestellt. In keinem der Ansätze konnte ein weiterer Umsatz nachgewiesen werden, lediglich im 25 %igen Ablauf war eine leichte Erhöhung der Nitrit-Konzentration nachweisbar.

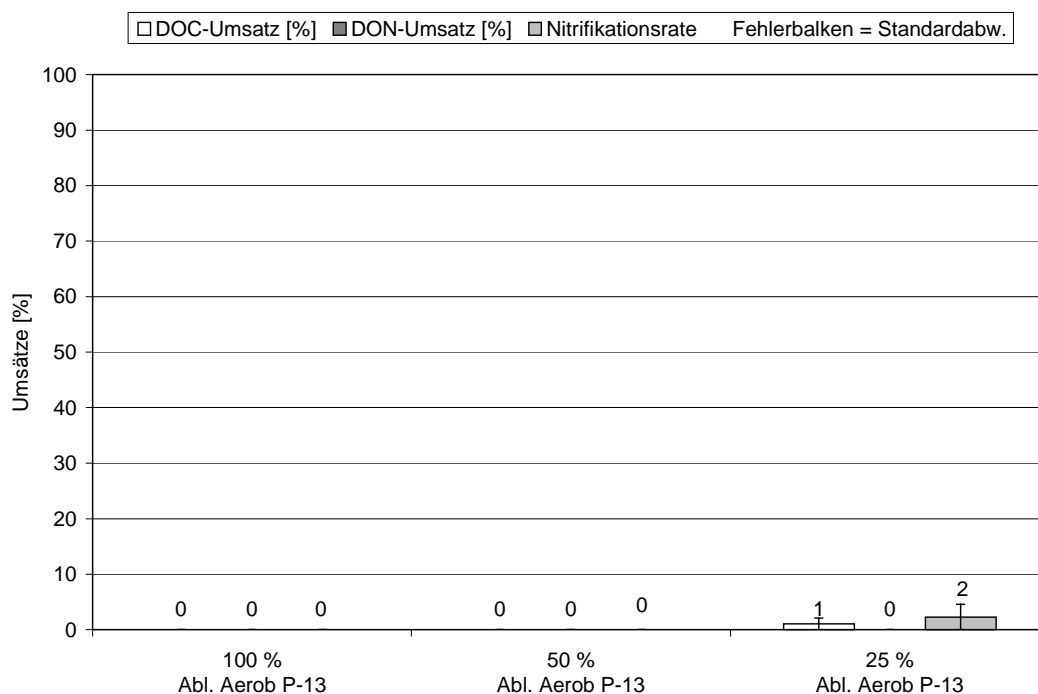


Abbildung 3.14. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % für verschiedene Verdünnungen der Abläufe der aeroben Nachbehandlung von Permeat P-13 nach 28 Tagen im Sapromat.

3.2.2 Einsatz von Permeaten des Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40

Nachdem sich bei der Verwendung von Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe als C-Quelle zur Denitrifikation toxische Effekte gezeigt hatten, sollte einer der bei Diamler-Chrysler in Gaggenau verwendeten Haupt-Kühlschmierstoffe als Original-Permeat im Labor untersucht werden. Ziel war es herauszufinden, ob die Probleme in erste Linie durch den Kühlschmierstoff selber oder durch die Verwendung bzw. Behandlung im Werk verursacht werden.

3.2.2.1 Biologische Abbaubarkeit im Batch-Ansatz

In Abbildung 3.15 sind die Umsätze innerhalb von 28 Tagen in verschiedenen Verdünnungen vom Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40 dargestellt. In den unverdünnten Ansätzen konnte kein Umsatz ermittelt werden, in 50 %igem Permeat konnte mit etwa 8 % ein geringer Umsatz gemessen werden. Maximal konnten im Permeat R.MB40 86 % der organischen Inhaltsstoffe (DOC sowie DON) umgesetzt werden. Diese Umsätze wurden innerhalb von 28 Tagen erst ab einer Verdünnung von 10 % erreicht. Nach 40 Tagen konnte dann auch in 25 %igem Permeat der maximale DOC-Umsatz von 86 % erreicht werden. Eine Nitrifikation konnte in keinem der Ansätze nachgewiesen werden.

Unter anoxischen Bedingungen (Sauerstoffausschluß, Zugabe von NaNO_3 als Stickstoffquelle) konnten im Sapromat maximal 86 % DOC-Umsatz in 10 %igem Permeat ermittelt werden.

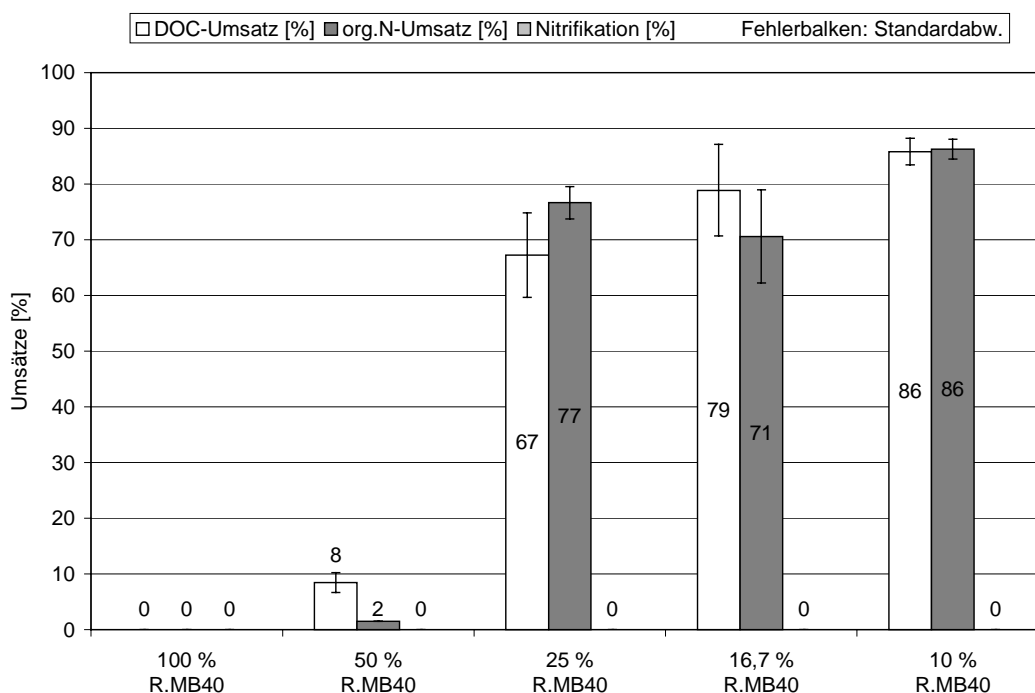


Abbildung 3.15. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % nach 28 Tagen im Sapromat für verschiedene Verdünnungen vom Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40.

Da im Laufe der kontinuierlichen Versuche (siehe 3.2.2.2) eine deutliche Adaptation in der Denitrifikation beobachtet werden konnte, wurden die Sapromatversuche zu einem späteren Zeitpunkt wiederholt. Dabei wurde jeweils ein Ansatz wie oben mit Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage, der andere zusätzlich mit Organismen aus dem Ablauf der kontinuierlichen Denitrifikation (3.2.2.2) sowie mit Organismen aus dem Ablauf der aeroben Nachbehandlung (3.2.2.3) angeimpft. Die Organismen aus der kontinuierlichen Denitrifikation wurden entnommen, nachdem der Reaktor bereits 512 Tage mit Permeat MB40 betrieben worden war, das Inokulum der aeroben Stufe wurde am 115. Betriebstag des Reaktors entnommen. Alle anderen Versuchsparmeter waren unverändert geblieben.

In Abbildung 3.16 sind die Umsätze nach 28 Tagen für normale sowie adaptierte Ansätze in 50 und 25 %igem Permeat gegenübergestellt. In 50 %igem Permeat waren keine signifikanten Unterschiede in den Umsätzen nachweisbar. In 25 %igem Permeat lag nach 28 Tagen mit adaptierten Organismen der DOC-Umsatz mit 87 % deutlich über dem vergleichbaren Umsatz ohne adaptierte Organismen (68 %). Auch beim DON konnte ein deutlich höherer Umsatz gemessen werden. Eine Nitrifikation konnte jedoch auch mit adaptierten Organismen in keinem der Ansätze beobachtet werden.

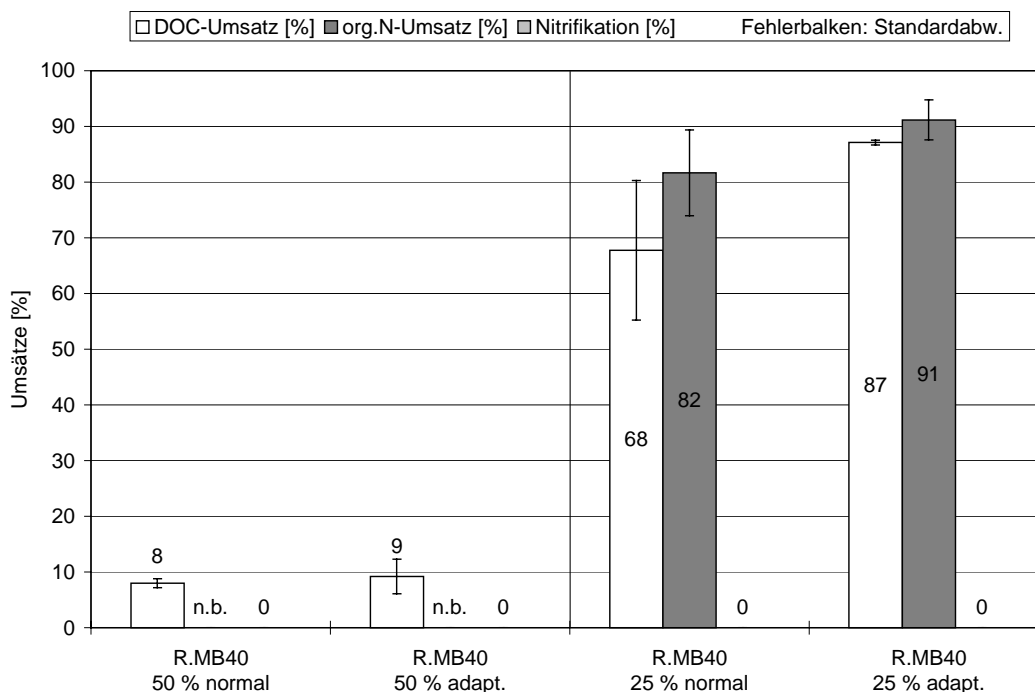


Abbildung 3.16. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikationsleistung in % nach 28 Tagen im Sapromat für 50 und 25 %iges Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor[®] MB40, inkubiert mit kommunalem Belebtschlamm („normal“) sowie mit kommunalem Belebtschlamm, Ablauf der Denitrifikation (3.2.2.2) und der aeroben Nachbehandlung (3.2.2.3) von Permeat R.MB40 („adaptiert“).

Während der Ultrafiltration im Labor konnte mit der Zeit ein deutlicher Anstieg der DOC-Konzentration im Permeat gemessen werden. Diese Beobachtung wurde auch von Schuch (2000) bei der Ultrafiltrationsanlage der Daimler-Chrysler AG in Gaggenau gemacht. Daher wurden in einem weiteren Versuchsansatz im Sapromat Permeat-Proben untersucht, die zu verschiedenen Zeiten der Labor-Ultrafiltration entnommen wurden. Die entsprechenden Proben wurden etwa 25 %ig eingesetzt, wobei die Proben so verdünnt wurden, daß die Anfangs-DOC-Konzentration in allen Ansätzen der DOC-Konzentration des 25 %igen Gesamt-Permeates entsprach.

In Abbildung 3.17 ist der Verlauf der DOC-Konzentration für die Permeat-Proben, die zu verschiedener Zeit der Ultrafiltration entnommen wurden, über der Zeit dargestellt. Insgesamt wurde für alle Proben nach 42 Tagen Inkubationszeit ein ähnlicher DOC-Umsatz zwischen 74 und 80 % nachgewiesen. Jedoch konnte in den einzelnen Proben ein unterschiedlicher zeitlicher Verlauf der DOC-Umsätze beobachtet werden. In den ersten 5 Tagen fand in den Proben (1) und (2) der stärkste DOC-Umsatz statt, während in den beiden Proben (4) und (5) nur ein sehr geringer DOC-Umsatz meßbar war. In den Tagen 5 - 10 stieg in den Proben (4) und (5) der Umsatz stark an, während sich der Umsatz in den Proben (1) und (2) deutlich verlangsamt. In den Proben (3), (4) und (5) war ab Tag 22 der maximale DOC-Umsatz erreicht, während in den Proben (1) und (2) noch bis Tag 38 ein DOC-Umsatz nachweisbar war.

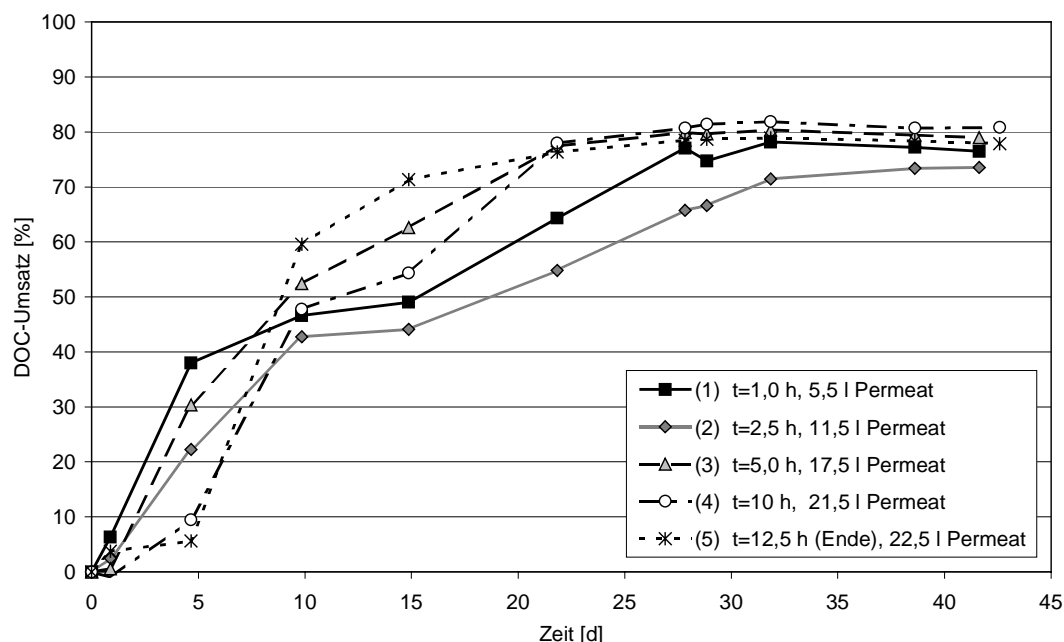


Abbildung 3.17. Verlauf des DOC-Umsatzes in % über der Zeit im Sapromat für Proben von 25 %igem Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor[®] MB40, die zu unterschiedlichen Zeiten der Labor-Ultrafiltration entnommen wurden; angegeben ist jeweils der Zeitpunkt, zu der die Probe entnommen wurde und die Menge an Permeat, die zu diesem Zeitpunkt aus igs. 30 l Kühlschmierstoff gewonnen wurden.

3.2.2.2 Denitrifikation im kontinuierlichen Maßstab mit NaNO_3

Die kontinuierliche Denitrifikation wurde in einem Festbettreaktor (2.3.5) mit einem Flüssigkeitsvolumen von 4,1 Litern und einer Festbett-Oberfläche von 0,2 m² bei Raumtemperatur (26 bis 29 °C) sowie einem pH-Wert von 7,5 untersucht.

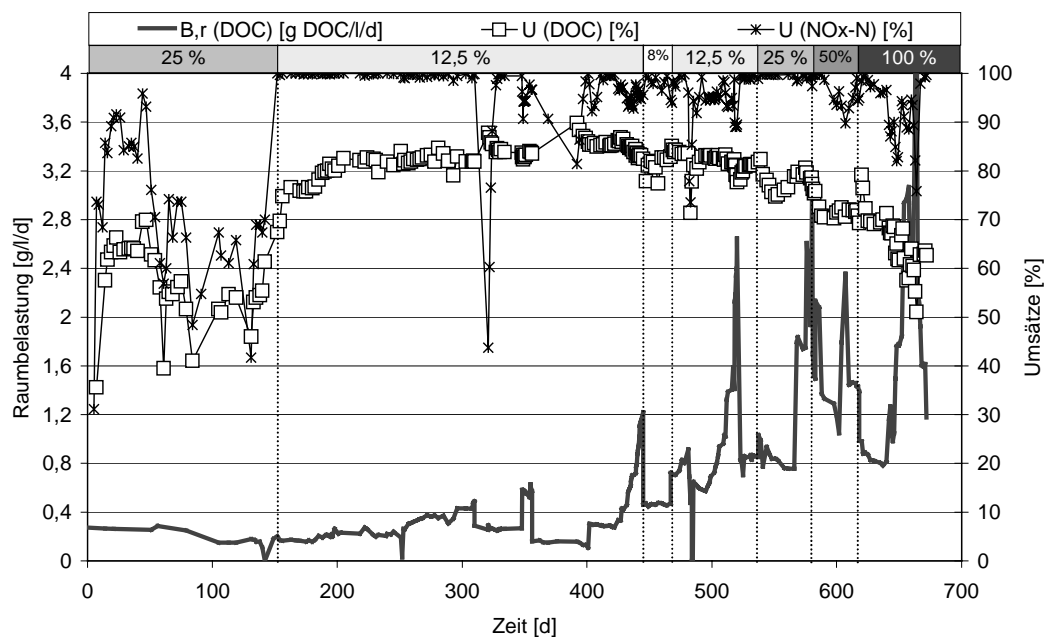


Abbildung 3.18. DOC-Raumbelastung sowie DOC- und $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsätze in % über der Zeit für die kontinuierliche Denitrifikation von Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40 im Festbettreaktor.

In Abbildung 3.18 sind DOC-Raumbelastung sowie DOC- und $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsätze über der Zeit aufgetragen. Der Reaktor wurde mit 25 %igem Permeat R.MB40 bei einem C/N-Verhältnis im Zulauf von 1,5 und einer DOC-Raumbelastung von etwa 0,26 g/l/d angefahren. Der DOC-Umsatz schwankte in dieser Betriebsphase permanent zwischen 40 und 70 % und es waren zwischen 40 und 240 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Reaktor nachweisbar. Ab Tag 149 wurde der Zulauf auf 12,5 %iges Permeat umgestellt. Danach konnte zunächst ein DOC-Umsatz zwischen 76 und 78 % gemessen werden, der in den folgenden 300 Tagen sukzessive anstieg, bis um Tag 420 mit 85 bis 87 % der insgesamt höchste DOC-Umsatz gemessen werden konnte. Hier hatte also über einen Zeitraum von fast 300 Tagen eine deutliche Adaptation stattgefunden. Danach konnte dann in 25 %igem Permeat mit 77 bis 81 % ein deutlich höherer und relativ konstanter Umsatz gemessen werden. Die Nitrit-Konzentration hatte hier meist um 0,2, immer jedoch unter 0,6 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ gelegen.

In Abbildung 3.19 ist der DOC-Umsatz über der Raumbelastung und in Abbildung 3.20 der DOC-Umsatz über der Verweilzeit jeweils bei leichtem Stickstoff-Überschuß dargestellt. Der DOC-Umsatz war umso höher, je stärker das Permeat verdünnt war. In 12,5 %igem Permeat wurde der maximale

Umsatz (etwa 86 %) erreicht, mit 8 %igem Permeat (hier nicht dargestellt, vgl. Abb. 3.18) konnten keine höheren Umsätze erreicht werden. Der DON-Umsatz in 12,5 %igem Permeat betrug etwa 74 % und 53 bis 63 % des DON des Permeates konnten als Ammonium im Ablauf nachgewiesen werden.

In 25 %igem Permeat wurden (nach ausreichender Adaptation, siehe oben) ein DOC-Umsatz von 78 bis 80 % gemessen. Der DON-Umsatz betrug hier 70 % und etwa 59 % des DON des Permeates wurden als Ammonium im Ablauf gemessen. In 50 %igem Permeat wurde ein DOC-Umsatz von 70 bis 73 % und ein DON-Umsatz von 70 % erreicht, etwa 60 % des DON des Permeates verließen als Ammonium den Reaktor. In unverdünntem Permeat konnte noch ein DOC-Umsatz von 60 bis 70 % sowie ein DON-Umsatz von 57 % gemessen werden, 52 % des DON konnten als Ammonium im Ablauf nachgewiesen werden.

Für unverdünntes Permeat wurde bei einer DOC-Raubelastung von über 2,9 g/l/d sowie einer Verweilzeit von unter zwei Tagen ein Umsatz-Rückgang beobachtet. Für 12,5 %iges Permeat konnte bereits bei einer DOC-Raubelastung von über 2,1 g/l/d sowie einer Verweilzeit von 0,3 Tagen und darunter ein Rückgang der Umsätze beobachtet werden. Zum Erreichen der jeweils maximalen Umsätze in Permeat Rondocor® MB40 muß also insgesamt die Verweilzeit über 0,3 Tagen und die DOC-Raubelastung unter 2,9 g/l/d (entsprechend einer Stickstoff-Raubelastung von ca. 2 g $\text{NO}_x\text{-N/l/d}$) liegen.

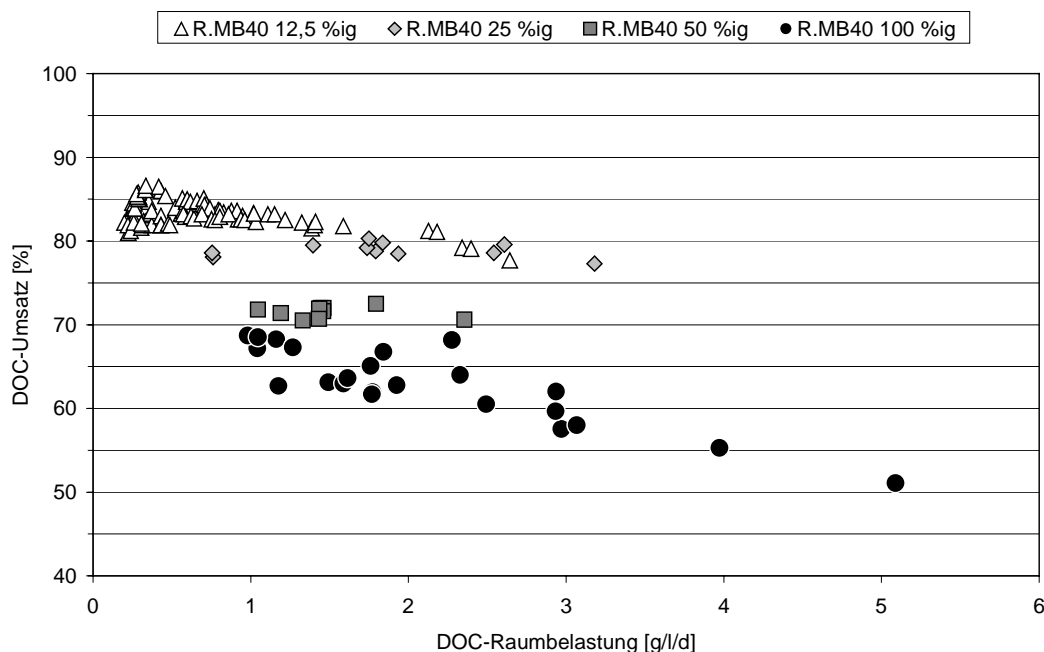


Abbildung 3.19. DOC-Umsatz über der DOC-Raubelastung für die kontinuierliche Denitrifikation in verschiedenen Verdünnungen vom Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40 im Festbettreaktor mit NaNO_3 als Stickstoffquelle.

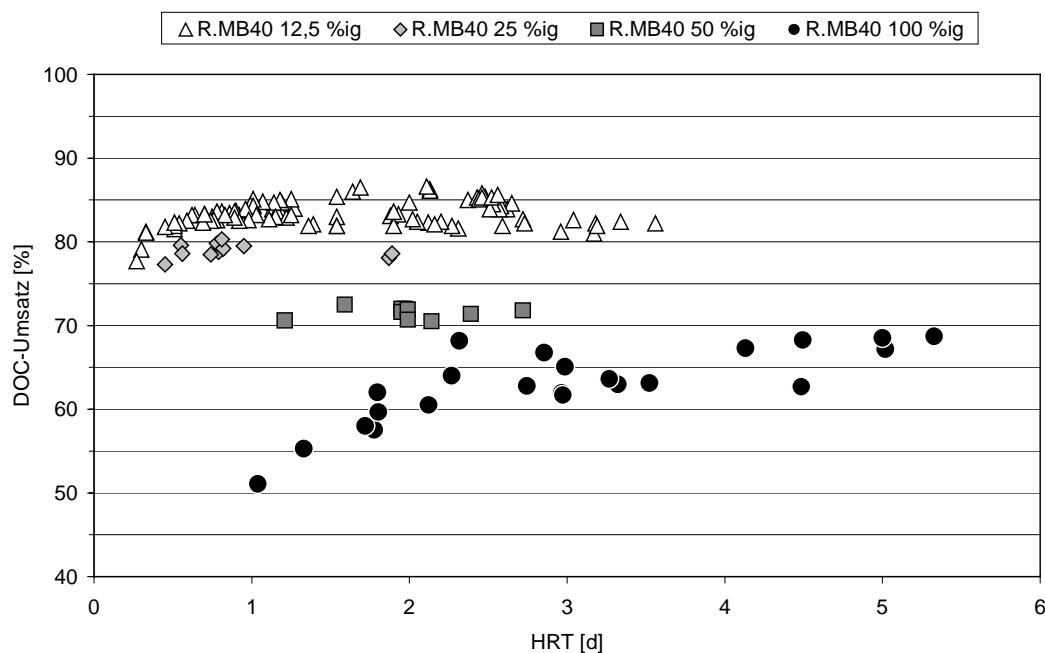


Abbildung 3.20. DOC-Umsatz über der Verweilzeit für die kontinuierliche Denitrifikation in verschiedenen Verdünnungen vom Permeat des Original-Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40 im Festbettreaktor mit NaNO_3 als Stickstoffquelle.

Das Verhältnis an umgesetzten C/N schwankte in den ersten 150 Tagen bei Betrieb mit 25 %igem Permeat zwischen 1,0 und 1,64. Nach Tag 150 gingen die Schwankungen deutlich zurück und das umgesetzte C/N-Verhältnis lag zwischen 1,0 und 1,1. Nach Tag 540 lag das Verhältnis an umgesetzten C/N bei Betrieb mit 25, 50 und 100 %igem Permeat zwischen 0,9 und 1,0. Zur sicheren Stickstoff-Elimination muß für unverdünntes Permeat ein C/N-Verhältnis im Zulauf von 1,77 eingestellt werden (62 % DOC-Umsatz), für verdünntes Permeat ist das notwendige C/N-Verhältnis je nach DOC-Umsatz entsprechend niedriger (1,33 für 12,5 %iges Permeat).

Im Ablauf des Reaktors ist neben den entsprechenden Mengen an DOC und DON mit 50 – 63 % des DON des Permeates als Ammonium zu rechnen. Es ist also eine aerobe Nachreinigung inklusive Nitrifikation erforderlich. Der Ablauf war deutlich getrübt und braun gefärbt, auch nach mehreren Tagen Standzeit konnte keine Sedimentation der Biomasse beobachtet werden (siehe Abbildung A.6 im Anhang). Unter dem Mikroskop war im Ablauf eine große Zahl freischwimmender, einzelner Kokken und Stäbchenbakterien zu erkennen, von denen sich die meisten aktiv bewegten. Das Festbett sowie alle vorstehenden Teile im Reaktor wurden sehr schnell mit einem fast lückenlosen, fädigen Biofilm bewachsen. Die Biofilmfäden waren meist um die 5 mm lang, teils auch länger, und waren am Festbett wie an einem Staubmopp sehr dicht angeordnet (siehe Abbildung A.15 im Anhang).

3.2.2.3 Aerobe Nachbehandlung des denitrifizierten Permeates

Die Abläufe aus der Denitrifikation von Permeat R.MB40 (3.2.2.2) wurden einer aeroben Nachbehandlung im Festbettreaktor (2.3.5) sowie in einem zweiten Reaktor mit einem Aktivkohle-Festbett unterzogen. Die Ergebnisse des Aktivkohle-Reaktors sind in Kapitel 3.3 dargestellt.

Der Festbettreaktor hatte 3,5 Liter Flüssigkeitsvolumen sowie 0,15 m² Festbett-Oberfläche. Er wurde mit Ablauf aus der Denitrifikation bei Betrieb mit 12,5 %igem Permeat angefahren. Bereits nach 14 Tagen hatte sich eine nahezu vollständige Nitrifikation etabliert mit einem Ammonium-Umsatz von > 99,5 % und einer Nitrit-Konzentration im Ablauf von unter 0,2 mg/l. Der DOC-Umsatz war zunächst zwischen 60 und 70 % gelegen, war in den folgenden 70 Tagen aber dann stetig auf Werte von 74 bis 79 % angestiegen.

In Abbildung 3.21 ist der DOC-Umsatz und in Abbildung 3.22 der Ammonium-Umsatz sowie die Nitrit-Bildung über der DOC-Raubelastung aufgetragen. Für die verschiedenen eingesetzten Verdünnungen konnten unterschiedliche DOC-Umsätze gemessen werden. Bei denitrifiziertem 12,5 %igem Permeat betrug der DOC-Umsatz 74 bis 79 %, für denitrifiziertes 25 %iges Permeat 80 bis 86 %, für 50 %iges Permeat 86 bis 92 % und für unverdünnt denitrifiziertes Permeat 92 bis 94 %. Die DOC-Umsätze waren bis zu einer DOC-Raubelastung von 0,16 g/l/d jeweils konstant.

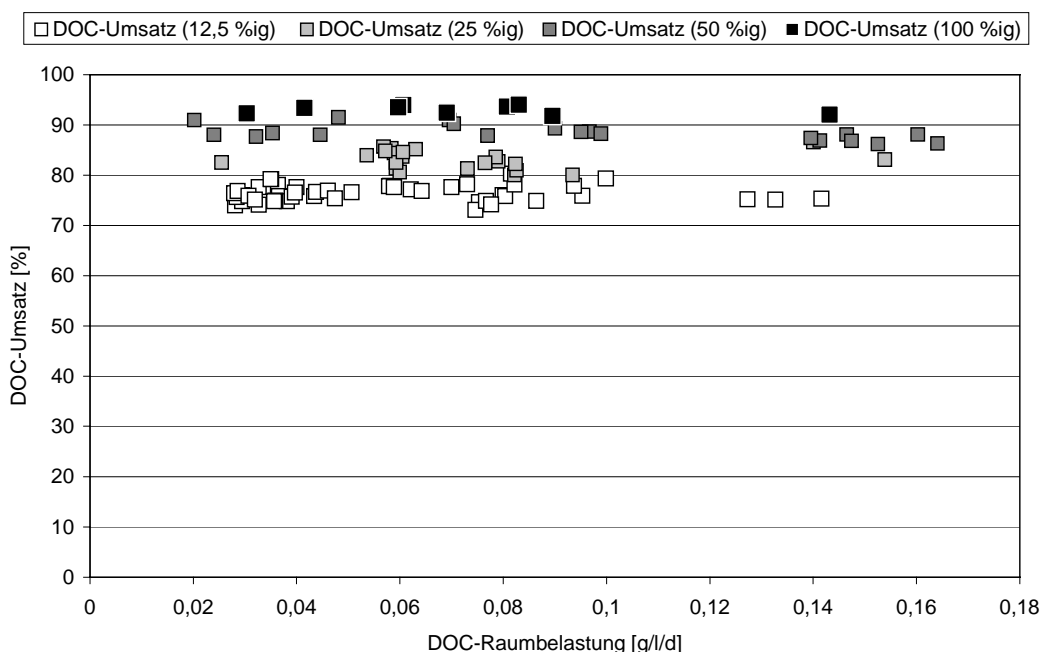


Abbildung 3.21. DOC-Umsatz über der DOC-Raubelastung für die aerobe Nachbehandlung des denitrifizierten Permeates Rondocor[®] MB40 im Festbettreaktor.

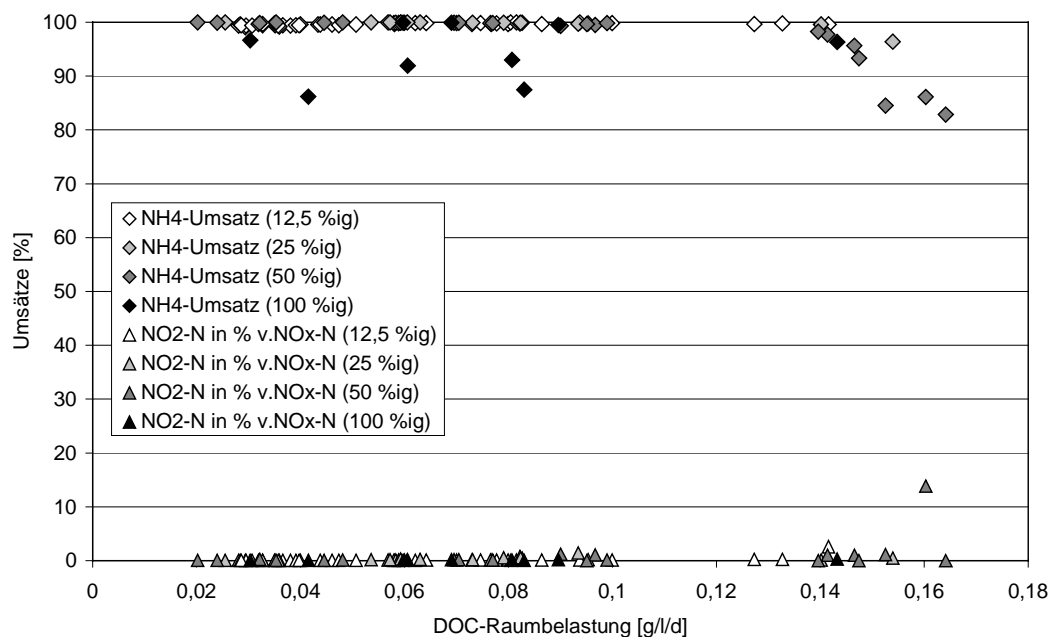


Abbildung 3.22. Ammonium-Umsatz und Nitrit-Bildung über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung des denitrifizierten Permeates Rondocor[®] MB40 im Festbettreaktor.

Bei der Nitrifikation kam es oberhalb einer DOC-Raumbelastung von 0,14 g/l/d zu deutlichen Umsatz-Rückgängen bzw. zur Akkumulation von Nitrit. Eine Nitrit-Akkumulation fand am häufigsten bei 50 %igem Permeat statt, hier lag die Nitrit-Konzentration im Ablauf mit 0,5 bis 3 mg/l insgesamt auch am höchsten. Bei unverdünntem und 25 %igem Permeat lag die Nitrit-Konzentration meist unter 1,0 mg/l bei deutlich geringerer Tendenz zur Akkumulation höherer Konzentrationen an Nitrit. Bei 12,5 %igem Permeat hatte die Nitrit-Konzentration meist unter 0,1, stets jedoch unter 0,5 mg/l gelegen. In unverdünntem Permeat kam es regelmäßig zu unvollständigen Ammonium-Umsätzen.

In 12,5 %igem Permeat wurden durchschnittlich etwa 97 % des zugesetzten Gesamt-Stickstoffs als Nitrat im Ablauf nachgewiesen, damit betrug der DON-Umsatz etwa 95 %. In 25 %igem Permeat wurden etwa 91 % des zugesetzten Gesamt-Stickstoffs als Nitrat im Ablauf gemessen, in 50 %igem Permeat sind es noch 67 % und in unverdünntem Permeat etwa 52 %. Die DON-Umsätze betragen ca. 80 % in 25 %igem Permeat und etwa 50 % im 50 %igem Permeat. In unverdünntem Permeat konnte praktisch kein DON-Umsatz mehr in der aeroben Stufe nachgewiesen werden.

Der Ablauf war klar und ganz leicht gelb gefärbt, eventuell vorhandene Biomasse-Flocken sedimentierten schnell (siehe Abbildung A.6 im Anhang). Das Festbett war relativ dicht, aber nicht lückenlos mit einem weiß-bräunlichen Biofilm bewachsen, der teilweise fädig war, teilweise aber auch wie Watte wirkte (siehe Abbildungen A.16 und A.17 im Anhang). Die Flocken bzw. Fäden hatten an der Festbettfläche, die längs zur Fließrichtung im Reaktor ausgerichtet war, eine Dicke von etwa 2 mm. An den Kanten war der Biofilm nur unwesentlich dicker. Der Biofilm haftete nicht sehr fest am Festbett, er konnte leicht mit Wasser abgespült werden. An den nicht lichtgeschützten Stellen der Glassäule und an den Schlauch-Innenwänden bildeten sich schnell Algen, was sich in einer Grünfärbung der entsprechenden Stellen äußerte.

3.3 Einflüsse bekannter Inhaltsstoffe der Permeate auf die biologischen Umsetzungen

In Kapitel 3.2 war die Eignung von Permeaten aus der Ultrafiltration wasserlöslicher Kühlschmierstoffe als Kohlenstoffquelle zur Denitrifikation sowie die aerobe Nachbehandlung untersucht worden. Es war aufgefallen, daß die Umsätze in unverdünnten Abwässern auch nach langer Adaptation deutlich unter denen in verdünnten Abwässern lagen. Vor allem war es nicht gelungen, in unverdünnten Permeaten eine stabile Nitrifikation in der aeroben Nachbehandlung zu etablieren. Dies wurde auf toxisch oder hemmend wirkende Inhaltsstoffe der Permeate zurückgeführt. Daher sollten nun drei der bekannten und potentiell toxisch oder hemmend wirkenden Substanzen auf ihren Einfluß auf die biologischen Umsetzungen hin untersucht werden.

3.3.1 Bor

Borsäureverbindungen, insbesondere Borsäurealkanolaminester, werden in wassermischbaren Kühlschmierstoffen als Korrosions-Inhibitoren sowie zur Hemmung des bakteriellen Wachstums eingesetzt (Hübner, 1990). Die in Gaggenau anfallenden Permeate enthalten 0,4 bis 0,6 g/l Bor, es konnten jedoch auch Konzentrationen bis zu 2,5 g/l gemessen werden (Schuch, 2000).

3.3.1.1 Einfluß auf die Nitrifikation, Batch

Die Batch-Versuche zum Einfluß von Borsäure auf die Nitrifikation wurden in der Karlsruher Flasche (Kapitel 2.3.2) bei einem Flüssigkeitsvolumen von 315 ml durchgeführt. Es wurden jeweils die gesamte Nitrifikation mit NH_4Cl als Substrat sowie die Nitratation einzeln mit NaNO_2 als Substrat und Allylthioharnstoff (ATH) als spezifischer Inhibitor für die Nitritation untersucht. Da kein spezifischer Inhibitor für die Nitratation bekannt war, konnte die Nitritation nicht getrennt untersucht werden.

Die Gefäße wurden jeweils mit 250 ml NaCl-Lösung (0,9 %ig), 50 ml Phosphatpuffer (KH_2PO_4 0,11M und K_2HPO_4 0,5M) und 20 ml Bakteriensuspension aus einer nitrifizierenden Belebungsanlage befüllt. Bei den Versuchen zur Nitratation wurden zusätzlich 20 ml Bakteriensuspension und ATH ($c_R = 2,5 \text{ mg/l}$) zugesetzt. Alle Versuche fanden bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) und $\text{pH} = 7,4$ ($\pm 0,14$) statt.

In Tabelle 3.1 sind die kinetischen Parameter aus den Untersuchungen zur Nitrifikation von Ammonium und zur Nitratation von Nitrit zusammengestellt. Zum Einfluß von Bor auf die Nitrifikation wurden nur die Versuchsreihen N 12, N 18 und N 25, für die Nitratation nur die Versuchsreihen N II 17, N II 26 und N II 27 ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen ist in Abbildung 3.23 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3.1. Übersicht über die kinetischen Parameter bei ungehemmter Nitrifikation und Nitratation; die Umrechnung zwischen $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NH}_3\text{-N}$ sowie zwischen $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{HNO}_2\text{-N}$ erfolgte für $\text{pH} = 7,4$ und die angegebene Temperatur nach Anthoniessen (1976).

Nitrifikation (N)						
Versuch	T [°C]	TS [g/l]	v_{\max}		K_M	
			[mg O_2 /l/min]	[mg O_2 /g TS/min]	[mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$]	[mg $\text{NH}_3\text{-N/l}$]
N 04	19,5	1,620	0,116	0,0716	3,25	0,032
N 05	19,5	0,162	0,015	0,0926	5,20	0,051
N 12	22,8	0,870	0,076	0,0874	12,50	0,156
N 18	17,8	0,832	0,068	0,0817	5,75	0,050
N 25	19,0	0,821	0,055	0,0671	24,00	0,277

Nitratation (N II)						
Versuch	T [°C]	TS [g/l]	v_{\max}		K_M	
			[mg O_2 /l/min]	[mg O_2 /g TS/min]	[mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$]	[mg $\text{HNO}_2\text{-N/l}$]
N II 17	18,4	0,832	0,0142	0,0171	< 0,64	-
N II 19	18,4	1,665	0,0262	0,0157	1,75	$1,79 \cdot 10^{-4}$
N II 26	21,6	1,640	0,0213	0,0130	< 0,64	-
N II 27	18,5	0,821	0,0070	0,0085	1,13	$1,15 \cdot 10^{-4}$

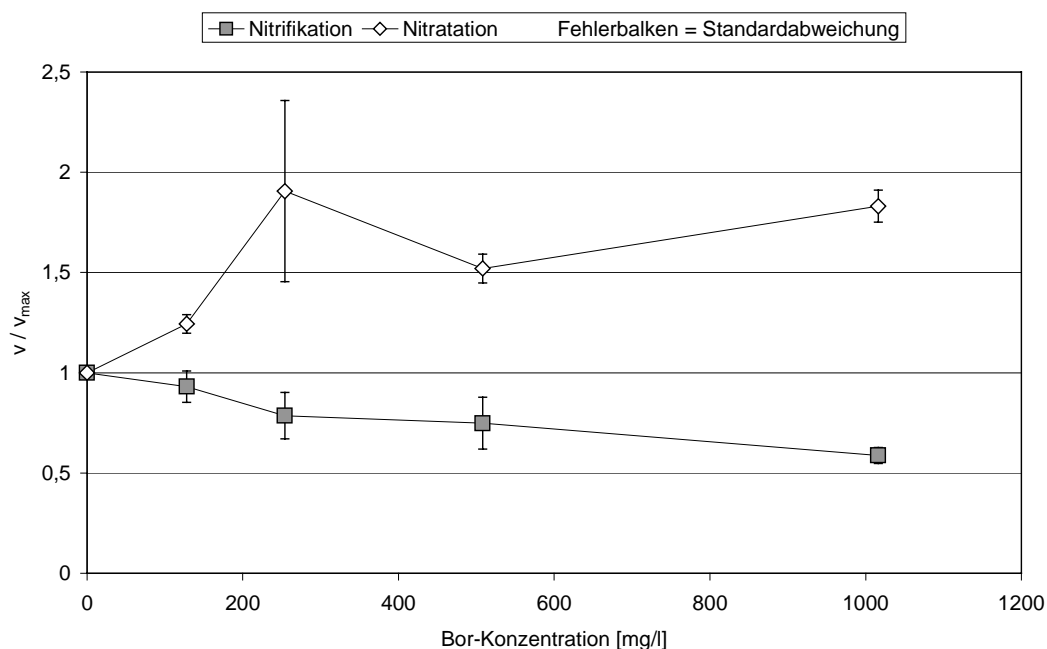


Abbildung 3.23. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten (v/v_{\max}) über der Borkonzentration für die durch Bor beeinflusste Nitrifikation (\blacksquare : Ergebnisse der Versuchsreihen N 12, N 18 und N 25) sowie Nitratation (\diamond : Ergebnisse der Versuche N II 17, N II 26 und N II 27).

In Abbildung 3.24 ist das Michaelis-Menten-Diagramm für die Versuchsreihe N II 17 (Nitratation) exemplarisch dargestellt. Hieraus und aus Abbildung 3.23 ist zu sehen, daß die Zugabe von Borsäure die Nitratationsgeschwindigkeit im gesamten Meßbereich erhöht. In Abbildung 3.24 ist ferner zu sehen, daß ohne Zugabe von Bor die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Substratkonzentration von 19 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ niedriger ist als für 6,4 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$. Bei einer Substratkonzentration von 70 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ (nicht dargestellt) war keine Sauerstoffzehrung mehr meßbar. Es kommt hier offensichtlich zu einer Substratüberschußhemmung durch Nitrit. Unter Boreinfluß ist diese Hemmwirkung bei 19 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ nicht zu beobachten (N II 17) oder sehr viel schwächer ausgeprägt (N II 26 und 27). Bei 70 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ kam es jedoch auch unter Boreinfluß zum Erliegen der Reaktion.

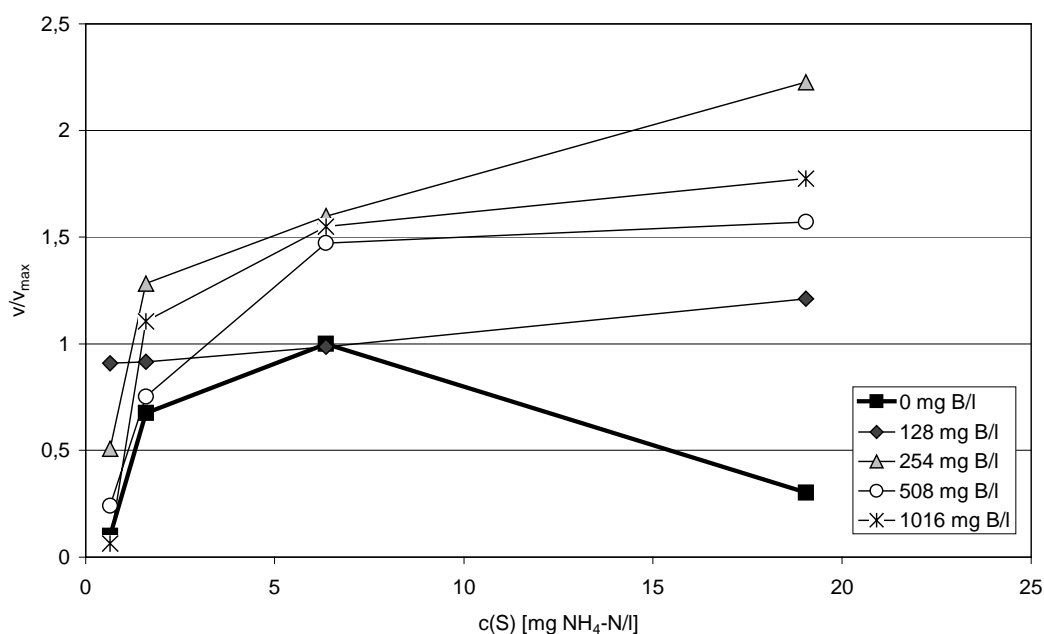


Abbildung 3.24. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten (v/v_{\max}) über der Substratkonzentration (Darstellung nach Michaelis-Menten) für die durch Bor beeinflusste Nitratation von Nitrit (Versuchsreihe N II 17).

Die Bestimmung der Hemmkonstanten und des Hemmtyps für die vollständige Nitrifikation von Ammonium wurde nach Michaelis-Menten (Abbildung 3.25 für Versuchsreihe N 18 als Beispiel) vorgenommen. In Abbildung 3.26 sind die K_M -Werte für die durch Bor beeinflusste Nitrifikation dargestellt. Hieraus und aus den Darstellungen nach Michaelis-Menten (Abbildung 3.25) kann für alle Versuchsreihen ein unkompetitiver Hemmtyp abgeleitet werden. Während Bor bei niedrigen Substratkonzentrationen einen stimulierenden Effekt ausübt (K_M sinkt, vgl. Abbildung 3.25), wirkt es in Bereichen höherer Substratkonzentration hemmend (v_{\max} sinkt, vgl. Abbildung 3.23).

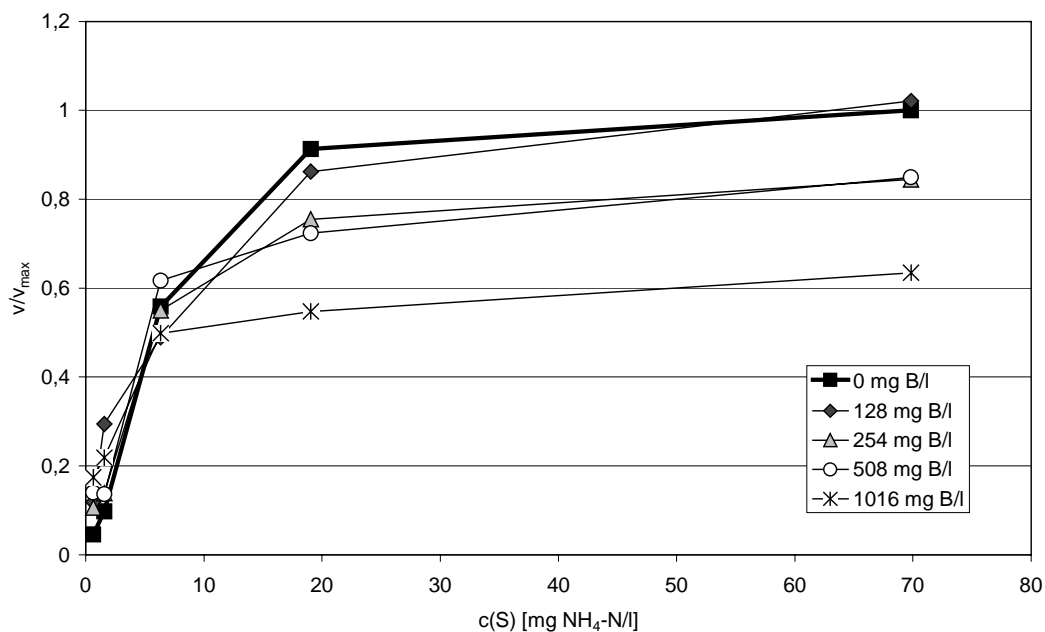


Abbildung 3.25. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten (v/v_{max}) über der Substratkonzentration (Darstellung nach Michaelis-Menten) für die durch Bor beeinflusste Nitrifikation von Ammonium (Versuchsreihe N 18).

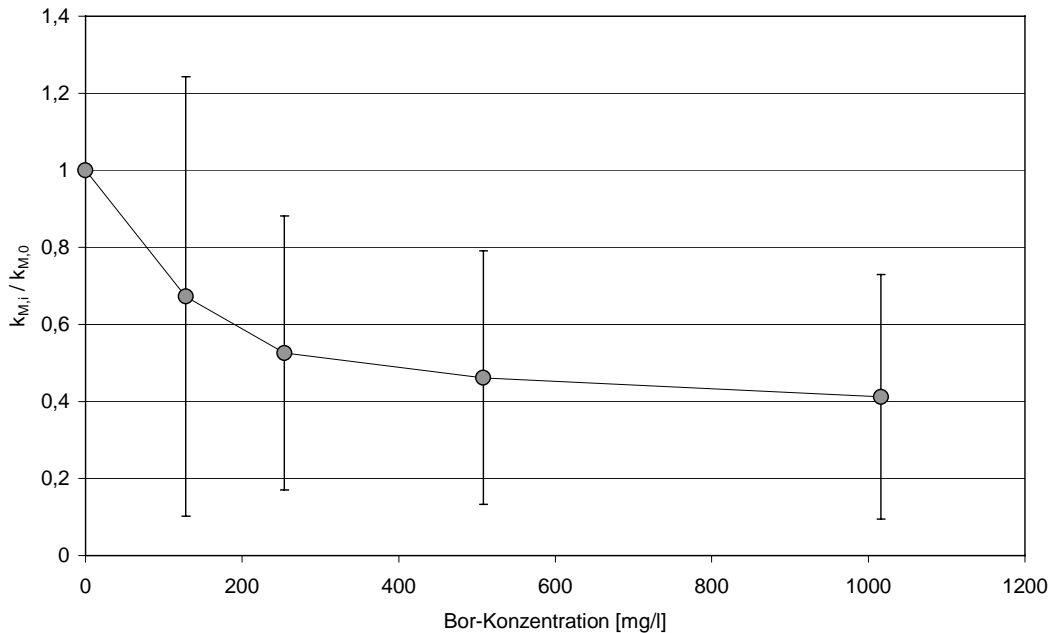


Abbildung 3.26. Relative k_M -Werte ($k_{M,i}/k_{M,0}$) über der Borkonzentration für die durch Bor beeinflusste Nitrifikation von Ammonium (Versuchsreihen N 12, N 18 und N 25).

Wurden die Ergebnisse nach Lineweaver-Burk, Eadie-Hofstee und Dixon (aus Bisswanger, 1979) sowie Cornish-Bowden (1974) aufgetragen, geht zunächst kein eindeutiger Hemmtyp hervor. Hier machen sich vor allem die höheren Fehler bei niedrigeren Substratkonzentrationen bemerkbar. Es zeigten sich aber für die Annahme eines unkompetitiven Hemmtyps, vor allem bei Elimination der Datenpunkte geringster Substratkonzentration ($S = 0,64 \text{ mg/l}$), die geringsten Abweichungen.

Da die Hemmkonstanten je nach Auswertemethode recht unterschiedliche Werte annahmen, wird hier nur ein Mittelwert von $K_{il} \approx 1000 \text{ mg B/l}$ für die Nitrifikation angegeben (unkompetitiver Hemmtyp vorausgesetzt).

Aufgrund der Stimulation der Nitrifikation durch Bor und der Tatsache, daß in den Versuchsansätzen nie eine Akkumulation von Nitrit nachweisbar war, wird die Gültigkeit des Hemmtyps und der kinetischen Konstanten der Nitrifikation auch für die Nitratation angenommen.

3.3.1.2 Einfluß auf die kontinuierliche Nitrifikation

Ergänzend zu den Batch-Versuchen wurde der Einfluß von Bor auf die Nitrifikation auch im kontinuierlichen Maßstab untersucht. Dabei wurden drei identische Festbettreaktoren mit einem Flüssigkeitsvolumen von je 3 Litern und einer Festbett-Oberfläche von $0,1 \text{ m}^2$ je Reaktor verwendet. Die Versuche fanden bei einer Temperatur von 23 bis $25 \text{ }^\circ\text{C}$, einem pH-Wert von 7,5 sowie einer hydraulischen Verweilzeit von 3 Tagen statt. Es wurde nur die gesamte Nitrifikation untersucht, das Substrat (NH_4Cl) und der Hemmstoff (H_3BO_3) wurden in Brunnenwasser gelöst in den Reaktor gegeben, um das System mit den nötigen Spurenelementen zu versorgen.

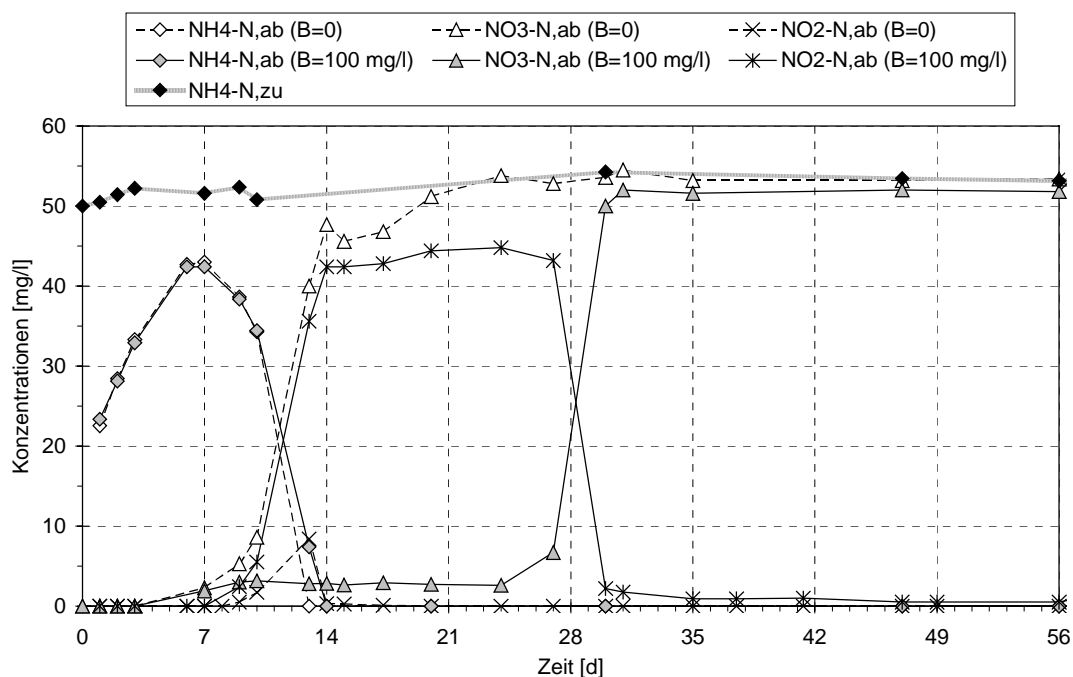


Abbildung 3.27. Konzentrationen an Ammonium, Nitrat und Nitrit über der Zeit für die Anfahrphase der Festbettreaktoren zur Nitrifikation ohne und mit 100 mg/l Bor (Flächenbelastung ca. $0,5 \text{ g NH}_4\text{-N/m}^2/\text{d}$; hydraulische Verweilzeit ca. 3 Tage).

In Abbildung 3.27 sind die Ammoniumkonzentration in Zu- und Ablauf sowie die Nitrat- und Nitritkonzentration im Ablauf für die Anfahrphase von zwei der drei Reaktoren dargestellt. Einer der Reaktoren wurde in Gegenwart von 100 mg/l Bor, zwei ohne Bor bei 50 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ angefahren (Flächenbelastung ca. 0,5 g $\text{NH}_4\text{-N}/\text{m}^2/\text{d}$). In allen Reaktoren hatte sich nach 14 Tagen ein vollständiger Ammoniumumsatz etabliert. Im Reaktor ohne Bor im Zulauf lief nach 14 Tagen die Nitrifikation vollständig, d.h. bis zum Nitrat, nachdem für etwa 5 Tage bis zu 17 % des umgesetzten Ammoniums als Nitrit im Ablauf akkumulierte. Im Reaktor, der 100 mg/l Bor im Zulauf enthielt, wurde das Ammonium zunächst nur bis zum Nitrit umgesetzt. Erst ab Tag 27 begann sich eine vollständige Nitrifikation bis zum Nitrat zu etablieren. Anschließend konnte in allen Reaktoren die Flächenbelastung ohne Probleme sukzessive auf 2 g $\text{NH}_4\text{-N}/\text{l}/\text{d}$ gesteigert werden.

Danach wurde einer der Reaktoren, die ohne Bor im Abwasser betrieben wurden, mit 100 mg/l Bor beaufschlagt. Während der Ammoniumumsatz weiterhin vollständig verlief, akkumulierten hier über einen Zeitraum von 30 Tagen bis zu 60 % des umgesetzten Ammoniums als Nitrit im Ablauf. Im weiteren Verlauf konnte in beiden Reaktoren die Borkonzentration weiter bis auf 500 mg/l gesteigert werden, ohne daß es zu Umsatzrückgängen kam. Der dritte Reaktor wurde weiterhin ohne Bor als Referenz betrieben.

In Abbildung 3.28 ist die Ammoniumkonzentration und in Abbildung 3.29 die Nitritkonzentration im Ablauf der Reaktoren über der Borkonzentration im Zulauf nach Adaptation an die entsprechende Menge Bor dargestellt.

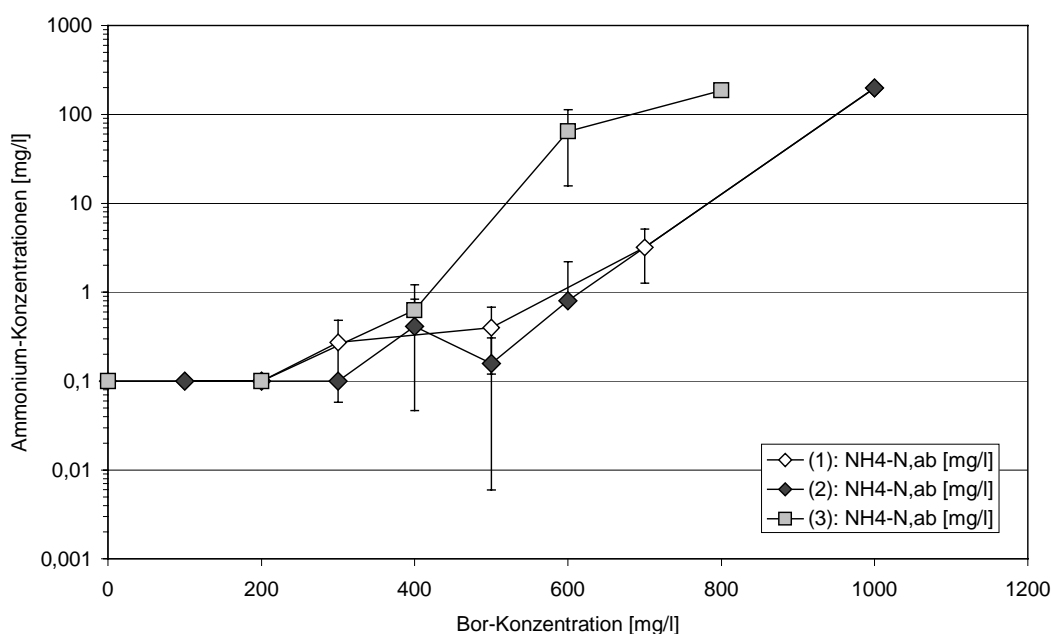


Abbildung 3.28. Ammoniumkonzentrationen im Ablauf der drei kontinuierlichen Festbettreaktoren zur Nitrifikation über der Borkonzentration im Zulauf nach Adaptation an die entsprechende Bormenge (Zulauf-Konzentration = 200 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$; Nachweisgrenze = 0,1 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$; Flächenbelastung ca. 2 g $\text{NH}_4\text{-N}/\text{m}^2/\text{d}$; hydraulische Verweilzeit ca. 3 Tage).

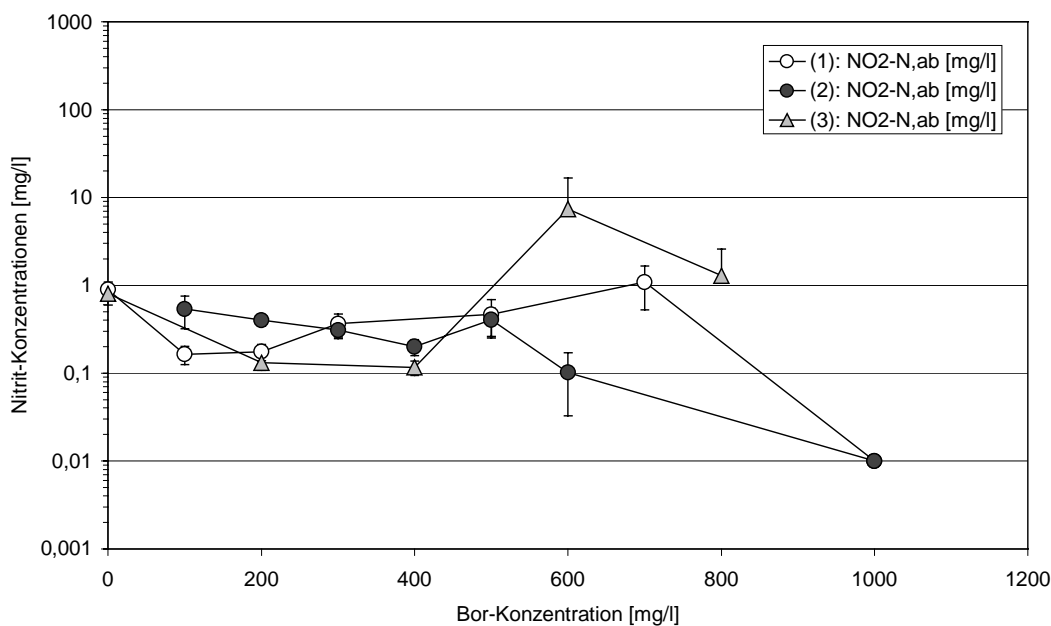


Abbildung 3.29. Nitritkonzentrationen im Ablauf der drei kontinuierlichen Festbettreaktoren zur Nitrifikation über der Borkonzentration im Zulauf nach Adaptation an die entsprechende Bormenge (Ammoniumkonzentration im Zulauf = 200 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$; Nachweisgrenze = 0,01 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$; Flächenbelastung ca. 2 g $\text{NH}_4\text{-N}/\text{m}^2/\text{d}$; hydraulische Verweilzeit ca. 3 Tage).

Ab einer Borkonzentration im Zulauf von 400 mg/l war eine leicht erhöhte Ammoniumkonzentration im Ablauf von bis zu 1 mg/l nachweisbar (Abbildung 3.28). Es war zu beobachten, daß in den Reaktoren, die in Gegenwart von Bor betrieben wurden, eine deutlich niedrigere Nitritkonzentration im Ablauf von meist um 0,2 mg/l, immer jedoch unter 0,5 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ gemessen wurde, während in den Reaktoren, die ohne Bor betrieben wurden, meist 0,6 bis 1,0 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ im Ablauf nachweisbar waren (Abbildung 3.29). Bei Erreichen von 600 bzw. 700 mg/l Bor kam es jeweils zu deutlichen Umsatzeinbußen. Die Nitrifikationsleistung ging auf 55 % zurück und es wurden neben Ammonium auch unterschiedliche Mengen an Nitrit im Ablauf gemessen. Nach 5-7 Wochen hatte sich wieder eine stabile Nitrifikation etabliert, wobei deutlich erhöhte Stickstoffkonzentrationen im Ablauf von 1 bis 2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ bzw. bis zu 1,5 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ nachweisbar waren. Bei Borkonzentrationen von 800 mg/l und mehr konnte in keinem der Reaktoren eine stabile Nitrifikation etabliert werden.

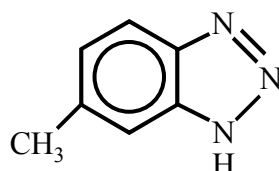
Anschließend wurde auch der Referenzreaktor mit Bor beaufschlagt. Auch hier wurde die bereits bei den anderen Reaktoren bei Beaufschlagung mit borhaltigem Abwasser zwischenzeitliche Nitritakkumulation beobachtet. Nach 13 Wochen hatte sich eine stabile Nitrifikation in Gegenwart von 400 mg/l Bor etabliert. In Gegenwart von 600 mg/l Bor etablierte sich jedoch auch innerhalb von insgesamt 28 Wochen keine vollständige Nitrifikation, es kam zu regelmäßigen erheblichen Akkumulationen von Nitrit im Ablauf. Insgesamt muß für eine stabile Nitrifikation in Gegenwart von 600 bis 700 mg/l Bor mit Adaptationszeiten von mindestens 28 Wochen bei langsam steigenden Borkonzentrationen gerechnet werden.

3.3.1.3 Einfluß auf die Denitrifikation

Die Untersuchungen zum Einfluß von Bor auf die Denitrifikation wurden von Schempp et al. (2000) durchgeführt. Sie fanden im Batch-Maßstab für 100 mg/l eine Hemmung von etwa 10 %, bei 1000 mg B/l um etwa 50 %. Auch hier wurde beobachtet, daß die Akkumulations-Gefahr von Nitrit mit steigender Bor-Konzentration sank. Im kontinuierlichen Maßstab mit Acetat als C-Quelle konnten sie bis 1000 mg B/l keine deutliche Beeinträchtigung der Denitrifikation beobachten. Allerdings beobachteten sie eine deutliche Abnahme der Biomasse-Konzentration im Ablauf unter Bor-Einfluß (Schempp et al., 2000).

3.3.2 Tolyltriazol

Tolyltriazol wird den Kühlschmierstoffen als Buntmetallinhibitor in Konzentrationen von 0,025 % zugesetzt und soll das Ablösen von Buntmetallen während des Bearbeitungsprozesses verhindern bzw. vermindern. In den Permeaten ist Tolyltriazol in den gleichen Konzentrationen zu finden (etwa 0,025 % lt. Analyse der Fa. Consulta-Chemie, Landau). Nachfolgend ist die chemische Strukturformel von Tolyltriazol dargestellt:



3.3.2.1 Einfluß auf Nitrifikation und aeroben C-Abbau, Batch

Die Batch-Versuche zum Einfluß von Tolyltriazol auf die Nitrifikation wurden in der Karlsruher Flasche (siehe Kapitel 2.3.2) bei einem Flüssigkeitsvolumen von 315 ml durchgeführt. Es wurden jeweils die gesamte Nitrifikation mit NH_4Cl als Substrat ($c_R = 0,6 - 70 \text{ mg/l NH}_4\text{-N}$) sowie der aerobe C-Abbau mit Melasse als Substrat untersucht ($c_R = 3 - 300 \text{ mg/l DOC}$). Die Gefäße wurden jeweils mit 250 ml NaCl-Lösung (0,9 %ig), 50 ml Phosphatpuffer (KH_2PO_4 0,11M und K_2HPO_4 0,5M) und 20 ml Bakteriensuspension aus einer nitrifizierenden Belebungsanlage befüllt. Bei den Versuchen zur Nitrifikation wurden zusätzlich 20 ml Bakteriensuspension und ATH ($c_R = 2,5 \text{ mg/l}$) zugesetzt. Alle Versuche fanden bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ und $\text{pH} = 7,4 (\pm 0,14)$ statt.

In Abbildung 3.30 ist die prozentuale Hemmung durch Tolyltriazol auf die Nitrifikation und den aeroben C-Abbau dargestellt. Die Hemmung des aeroben C-Abbaus betrug bei einer Konzentration von 0,025 % Tolyltriazol knapp 30 %, bei einer Konzentration von 0,15 % Tolyltriazol etwa 70 %. Bei 0,05 % Tolyltriazol konnte für die meisten Substrat-Konzentrationen ein stimulierender Effekt beobachtet werden, hier stieg die Reaktionsgeschwindigkeit leicht an. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird allerdings um durchschnittlich 5 % gehemmt. Aus den Darstellungen nach Michaelis-Menten sowie Cornish-Bowden konnte recht eindeutig ein nicht-kompetitiver Hemmtyp abgeleitet werden mit einem K_i von etwa 0,052 % Tolyltriazol. Die Nitrifikation war bei Tolyltriazol-Konzentrationen von 0,1 % durchweg vollständig gehemmt. Bei einer Konzentration von 0,025 % konnten stark schwankende Umsätze beobachtet werden, die durchschnittliche Hemmung betrug hier etwa 50 %.

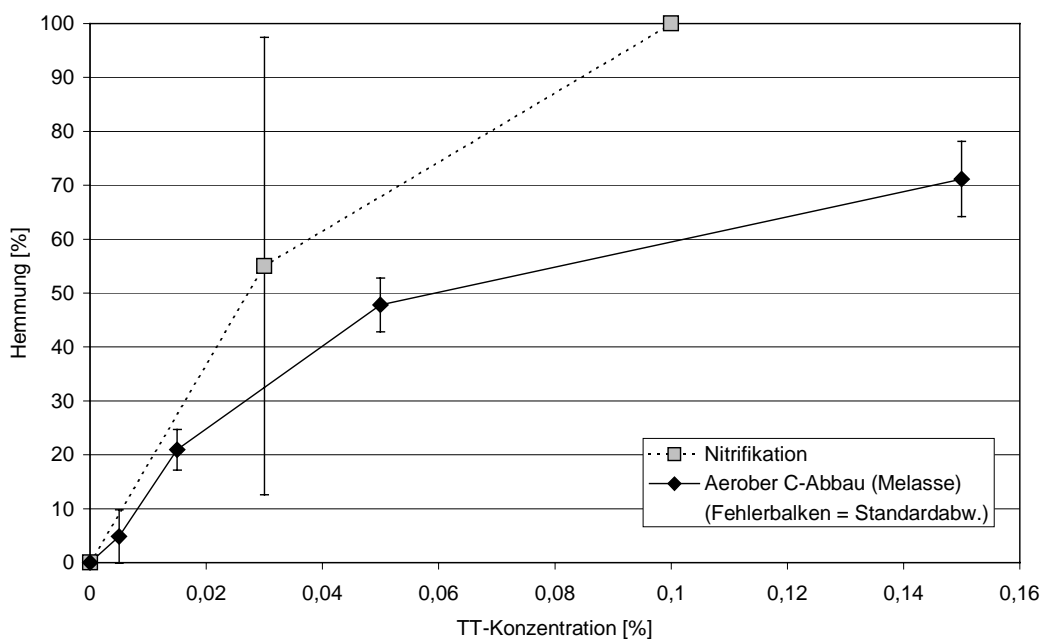


Abbildung 3.30. Durchschnittliche prozentuale Hemmung von Nitrifikation und aerobem C-Umsatz über der Tolyltriazol-Konzentration.

3.3.2.2 Einfluß auf die Denitrifikation, Batch

Die Versuche zum Einfluß von Tolyltriazol auf die Denitrifikation wurden in einer speziellen Versuchsanordnung durchgeführt (siehe 2.3.3). Die Gefäße wurden mit 950 ml Bakteriensuspension (Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation), 50 ml eines 0,5 molaren Phosphat-Puffers (pH 7,4) und der entsprechenden Menge Tolyltriazol-Lösung befüllt und mit Stickstoff bis zur Sauerstofffreiheit begast. Anschließend wurde Essigsäure (DOC = 57 mg/l) zugegeben, der pH-Wert im Versuchsgefäß auf 7,3 eingestellt und erneut begast. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Natriumnitrat (17 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$) oder Natriumnitrit (7 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$) gestartet.

Die Versuche fanden alle bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit statt, der K_M -Wert für die Nitrat-Reduktion lag deutlich unter 1,0 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$. Bei niedrigeren Substrat-Konzentrationen war die Reaktion derart schnell beendet, daß zu wenig Meßpunkte zur Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit vorlagen.

In Abbildung 3.31 ist die prozentuale Hemmung der Denitrifikation sowohl mit Nitrat als auch mit Nitrit als Substrat über der Tolyltriazol-Konzentration dargestellt. Es ist zu sehen, daß die Hemmung durch Tolyltriazol für die Denitrifikation von Nitrat und von Nitrit fast identisch verlaufen. Bei einer Tolyltriazol-Konzentration von 0,025 % beträgt die Hemmung der Denitrifikation mit Nitrat und Nitrit als Substrat etwa 60 %. Bei Konzentrationen von über 0,1 % beträgt die Hemmung über 90 %. Es konnte weder eine Förderung der Denitrifikation durch Tolyltriazol noch ein meßbarer Umsatz für eine Denitrifikation mit Tolyltriazol als einziger C-Quelle ermittelt werden.

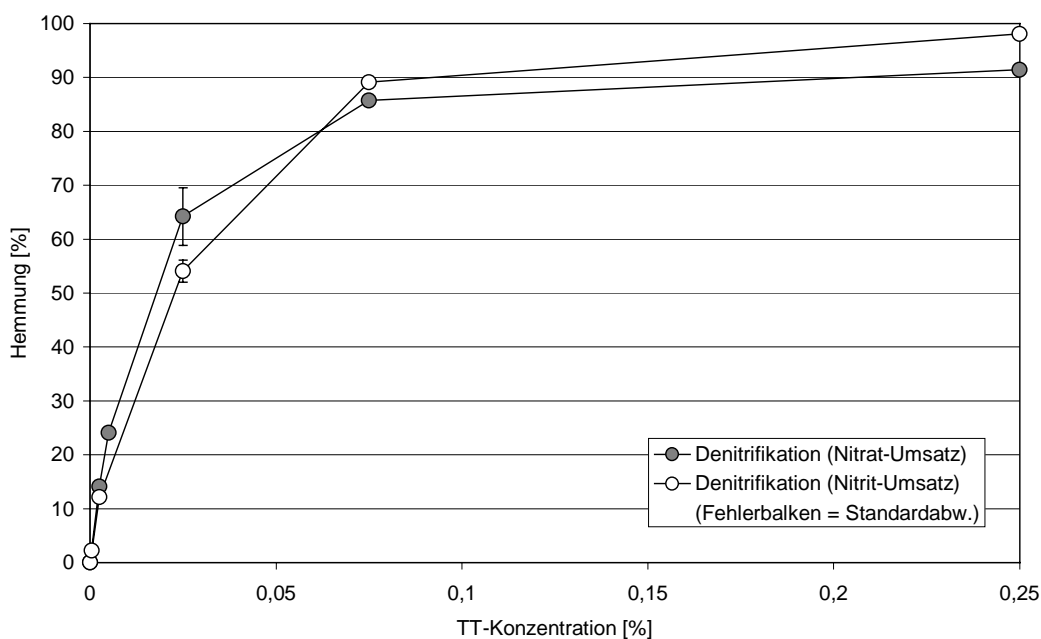
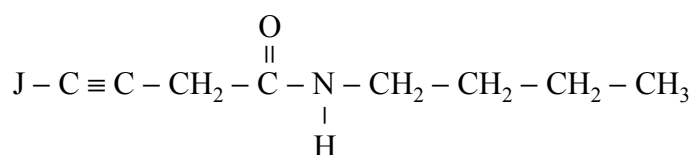


Abbildung 3.31. Durchschnittliche prozentuale Hemmung der Denitrifikation von Nitrat und Nitrit über der Tolyltriazol-Konzentration.

3.3.3 Jodcarbammat

Jodcarbammat (exakt: Jod-propinyl-butyl-carbammat, JPBC) wird den Kühlschmierstoffen als Fungizid zugesetzt. Nachfolgend ist die chemische Strukturformel von Jodcarbammat dargestellt:



Die Konzentration von Jodcarbammat im Kühlschmierstoff beträgt 0,01 %, im Permeat konnten jedoch maximal 0,0008 % JPBC nachgewiesen werden (Analyse der Fa. Consulta-Chemie, Landau). Außerdem konnte Jodcarbammat nur gelöst in Butyltriglykol (20 % JPBC) geliefert werden. Diese Lösung konnte in höheren Wirkstoff-Konzentrationen nicht in Lösung gebracht werden, es blieben augenscheinlich kleine Öltröpfchen zurück. Es war also weder möglich gewesen, Jodcarbammat als alleinigen Wirkstoff für die Hemmtests zu erhalten, noch diesen in höheren Konzentrationen in Lösung zu bringen. Somit konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse zum Einfluß von Jodcarbammat auf biologische Umsetzungen erwartet werden. Daher wurden anstatt der Hemmtests Abbauprobversuche durchgeführt, bei denen eine spezielle Anfertigung des Kühlschmierstoffes Rondocor® ECO ohne Jodcarbammat mit dem Original-Kühlschmierstoff Rondocor® ECO verglichen wurde. Diese Ergebnisse sind im folgenden Kapitel dargestellt.

3.3.4 Biologische Abbaubarkeit der Permeate mit und ohne Hemmstoff

Für die Abbauprobungen im Sapromat wurden von der Firma Consulta-Chemie, Landau spezielle Kühlschmierstoffe angefertigt, in denen gegenüber dem Original-K Kühlschmierstoff eine der potentiell toxischen Substanzen weggelassen wurde (siehe 2.4.2).

Es wurden jeweils 250 ml der Abwasserprobe von verschiedenen Verdünnungen mit Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage angeimpft und 28 Tage inkubiert. In einem Teil der Ansätze wurde die Nitrifikation durch Zugabe von ATH (Allylthioharnstoff, 6 mg/l) gehemmt. Zu Beginn und nach 28 Tagen wurden in den Ansätzen die Konzentrationen an DOC, DON, NO_3 , NO_2 und NH_4 gemessen.

In Abbildung 3.32 sind die DOC-Umsätze nach 28 Tagen im Sapromat über der DOC-Konzentration der jeweiligen Ansätze für Permeate verschiedener Original-K Kühlschmierstoffe dargestellt. Es ist zu erkennen, daß in den Permeaten der Kühlschmierstoffe ohne Tolyltriazol (o.T.) mit 92 bis 93 % ein deutlich höherer maximaler DOC-Umsatz nachweisbar war als in den Permeaten mit Tolyltriazol. Der maximale Umsatz wurde auch in höheren DOC-Konzentrationen, d.h. in geringeren Verdünnungen des Permeates, erreicht. Ferner konnten in den Permeaten der Kühlschmierstoffe ohne Tolyltriazol im Gegensatz zu den Permeaten mit Tolyltriazol in unverdünnten Permeaten deutliche Umsätze nachgewiesen werden. Der Unterschied zwischen den Permeaten des Kühlschmierstoffs mit und ohne Jodcarbammat war, wie in Abbildung 3.32 zu erkennen ist, gering. Lediglich der maximale DOC-Umsatz konnte von 86 auf 90 % gesteigert werden. Zwischen den Permeaten des borfreien Kühlschmierstoffs R.ECO und des borhaltigen Kühlschmierstoffs R.MB40 sind kaum Unterschiede erkennbar.

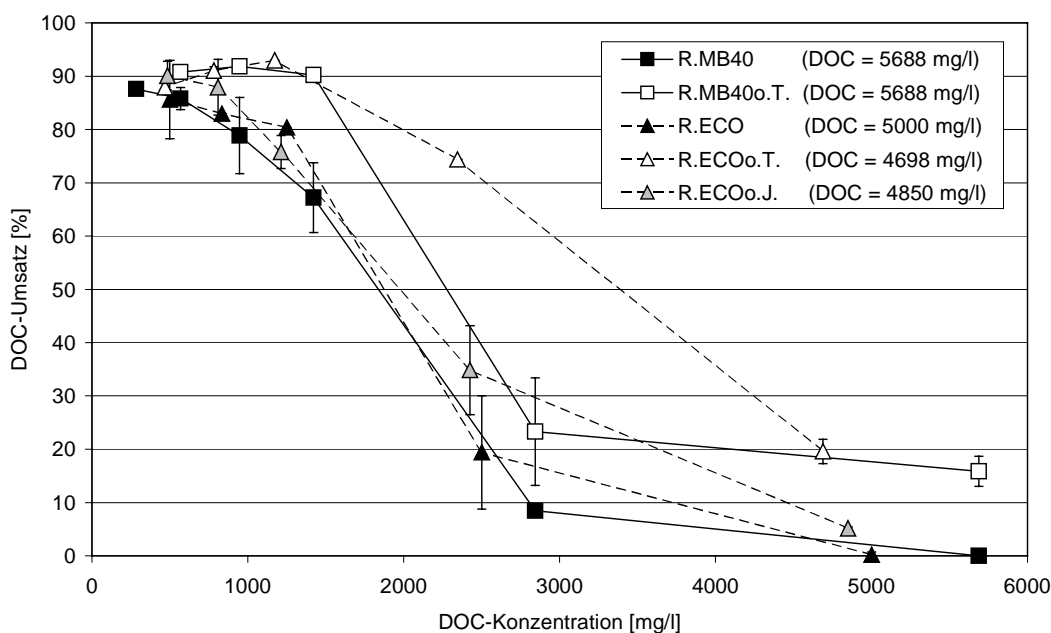


Abbildung 3.32. DOC-Umsätze nach 28 Tagen im Sapromat über der DOC-Konzentration des jeweiligen Ansatzes für die Permeate der Original-K Kühlschmierstoffe Rondocor[®] MB40 und Rondocor[®] ECO; „o.T.“ = Original-K Kühlschmierstoff ohne Tolyltriazol, „o.J.“ = Original-K Kühlschmierstoff ohne Jodcarbammat.

3.4 Einsatz von Aktivkohle

Bei der reinen biologischen Behandlung der Abwässer konnte ein sicheres Einhalten des Grenzwertes für eine Direkt-Einleitung nicht garantiert werden. Somit sind ergänzende Maßnahmen zur Unterstützung oder Ergänzung der biologischen Umsätze notwendig. Schuch (2000) hatte auf der Pilotanlage die UV-aktivierte Oxidation der Abläufe mit H_2O_2 untersucht. Hier hatte sich jedoch gezeigt, daß zur Unterschreitung der Grenzwerte im Abwasser eine H_2O_2 -Konzentration von deutlich über 3 % einzustellen war, was bei den anfallenden Abwasser-Mengen sowie deren Schmutzfrachten immense Betriebskosten zur Folge hat.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterstützung der biologischen Umsätze ist der Einsatz von Aktivkohle. Die Idee war, die Aktivkohle als Festbett-Material einzusetzen. Damit sollte einerseits die wirksame Konzentration an toxischen Substanzen in der freien Flüssigkeit reduziert werden, um ungehinderte biologische Umsetzungen zu ermöglichen. Andererseits sollte an der Aktivkohle auch ein Biofilm wachsen, der durch die lange Kontaktzeit mit den adsorbierten Substanzen in die Lage versetzt werden sollte, diese zumindest teilweise abzubauen oder deren toxische Wirkung zu reduzieren.

3.4.1 Voruntersuchungen

Zu Beginn wurden verschiedene Aktivkohlen auf ihre Adsorptionseigenschaften bezüglich der Permeate hin untersucht. Als Adsorbens wurden die Aktivkohlen ROW 0,8, PK 1-3, Pool 1-3, F400, F300, Darco 12x20, D43/1, D47/1 sowie Feinkoks verwendet. Als Sorptiv wurde anoxisch vorbehandeltes, sterilfiltriertes Permeat R.MB40 eingesetzt. Einer konstanten Menge und Konzentration an Sorptiv wurden bei 20 °C und pH 7,0 unterschiedliche Aktivkohle-Mengen zugegeben. Die Versuchsdauer betrug mindestens 48 Stunden, nach etwa 24 Stunden hatte sich ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt. Zu verschiedenen Zeiten wurden membranfiltrierte Proben (0,45 µm) auf ihren DOC-Gehalt hin untersucht. Nach 40 Stunden war es in einigen Ansätzen zu einer Trübung gekommen, die auf Bakterien-Wachstum zurückzuführen war. Daher wurden die Adsorptionsisothermen mit der Beladung nach 24 Stunden erstellt.

In Tabelle 3.2 sind einige charakteristischen Eigenschaften der in den Vorversuchen verwendeten Aktivkohlen zusammengestellt

Tabelle 3.2. Charakteristische Eigenschaften der in den Vorversuchen verwendeten Aktivkohle-Sorten (Herstellerangaben; ¹⁾ Korndurchmesser; ²⁾ mittlerer Partikel-Durchmesser; ³⁾ BET-Oberfläche DIN 66132; ⁴⁾ Gesamtoberfläche (N₂, BET); ⁵⁾ spezifische Oberfläche).

Aktivkohle	Hersteller	Partikel-Ø [mm]	Oberfläche [m ² /g]
D43/1 Zylindr. Formlinge	CarboTech, Essen	1,2 ¹⁾	> 1050 ³⁾
D47/1 Zylindr. Formlinge	CarboTech, Essen	1,2 ¹⁾	1050 ± 50 ³⁾
Darco (DARCO 12x20)	Norit, NL – AC Amersfoort		
F300 (Filtrisorb [®] 300) Kornaktivkohle	Chemviron Carbon, Neu-Isenburg	1,6 ²⁾	1000 ⁴⁾
F400 (Filtrisorb [®] 400) Kornaktivkohle	Chemviron Carbon, Neu-Isenburg	1,0 ²⁾	1100 ⁴⁾
PK 1-3	Norit, NL – AC Amersfoort		
Pool 1-3 Granulat	CarboTech, Essen	1 – 3	> 900 ³⁾
ROW 0,8	Norit, NL – AC Amersfoort		
Feinkoks (Braunkohlenfeinkoks)	Rheinbraun, Frechen	1,25 – 5,0	300 ⁵⁾

In Abbildung 3.33 sind die Adsorptionsisothermen für die verwendeten Aktivkohlen dargestellt. Die besten Adsorptionseigenschaften zeigten die Aktivkohlen ROW 0,8, F400 und Pool 1-3. Da es sich bei ROW 0,8 und Pool 1-3 um sehr feinkörnige Aktivkohlen handelte und hier Probleme beim Rückhalten der Aktivkohlen im Wirbelbett-Reaktor erwartet wurden, wurde die Aktivkohle F400 für die kontinuierlichen Versuche ausgewählt.

Da die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle vom pH-Wert abhängen können, wurden für die Aktivkohlen ROW 0,8 und F400 Adsorptionsisothermen bei pH-Werten von 7, 8 und 9 erstellt. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde ein Natriumtetraborat/Salzsäure-Puffer verwendet, die anderen Versuchsparameter waren gleich geblieben. Die Versuche haben gezeigt, daß es bei den pH-Werten 7, 8 und 9 zu keinen signifikanten Unterschieden in der Adsorption des anoxisch vorbehandelten Permeates R.MB40 an die Aktivkohle kam.

Um Unterschiede der Adsorption im aeroben und im anoxischen Milieu abschätzen zu können, wurden Adsorptionsisothermen für die Aktivkohle F400 an der Luft sowie unter Sauerstofffreiheit erstellt. Für die sauerstofffreien Versuche wurde die Aktivkohle drei Tage lang abwechselnd mit N₂ begast und evakuiert. Das Sorptiv wurde bis zur Sauerstofffreiheit mit N₂ begast und der Sauerstoffgehalt in einem Parallelansatz sowie am Ende der Versuche mit einer Sauerstoffelektrode kontrolliert. Es waren keine Unterschiede bei der Adsorption an Luft und unter Sauerstofffreiheit feststellbar.

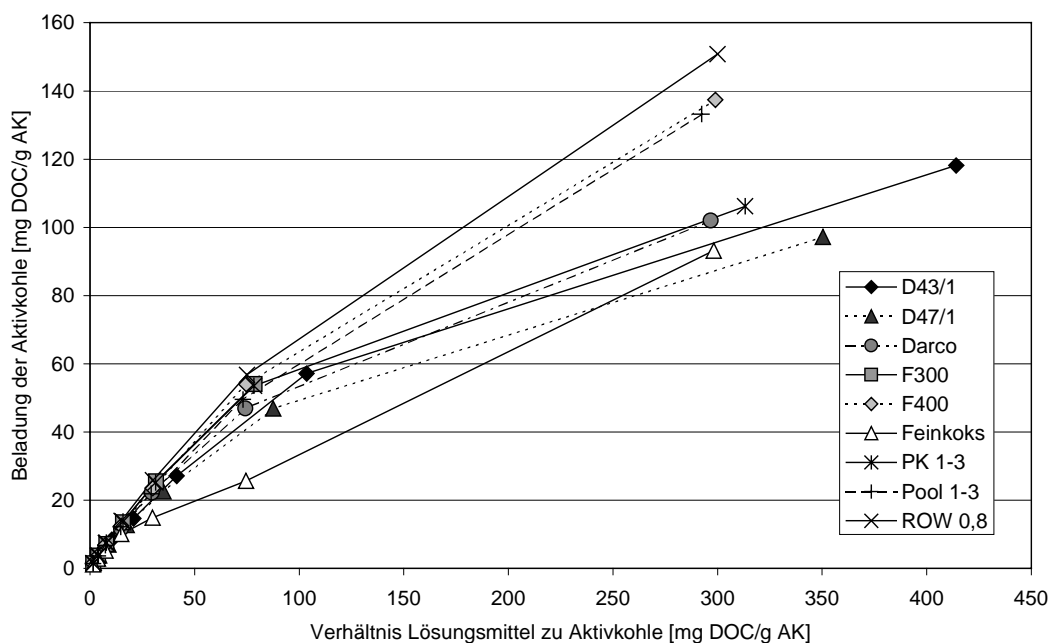


Abbildung 3.33. Adsorptionsisothermen (Beladung der Aktivkohle nach 24 Stunden über dem Verhältnis Lösungsmittel zu Aktivkohle) für die Adsorption von denitrifiziertem Permeat R.MB40 an verschiedene Aktivkohlen.

3.4.2 Einfluß der Aktivkohle F400 in der Denitrifikation

Für die Versuche zum Einfluß von Aktivkohle F400 in der kontinuierlichen Denitrifikation wurden ein Festbettreaktor (2.3.5) und ein Aktivkohle-Wirbelbettreaktor (2.3.6) unter gleichen Bedingungen mit dem gleichen Abwasser betrieben. Der Festbettreaktor hatte ein Flüssigkeitsvolumen von 3,5 Litern und eine Festbett-Oberfläche von 0,15 m². Der Aktivkohle-Wirbelbettreaktor hatte ein Flüssigkeitsvolumen von 1,31 Litern, das Wirbelbett bestand aus 20 g (Trockengewicht) Aktivkohle F400. Die Umwälzung war zu Beginn so eingestellt, daß die Aktivkohle etwa bis zur halben Höhe des Reaktors aufgewirbelt wurde. Beide Reaktoren wurden bei einem pH-Wert von 7,5 sowie einer Temperatur von 23 bis 25 °C betrieben.

Beide Reaktoren wurden mit 50 %igem Permeat P-13 (2.4.2) bei einer Verweilzeit von 2 Tagen und einer DOC-Raumbelastung von 0,7 g/l/d angefahren. Im Festbettreaktor hatte sich nach 14 Tagen eine fast vollständige Denitrifikation bei einem DOC-Umsatz von 55 bis 62 % etabliert. Im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor hatte sich nach 22 Tagen eine vollständige Denitrifikation bei einem DOC-Umsatz von etwa 70 %.

In Abbildung 3.34 sind die DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die Denitrifikation der Permeat-Chargen P-13 und P-15 (2.4.2) im Festbettreaktor und im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor dargestellt. Für 50 %iges Permeat P-13 war ein deutlicher Unterschied im DOC-Umsatz beider Reaktoren zu erkennen. Im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor konnte in 50 %igem P-13 ein DOC-Umsatz von 62 bis 73 % nachgewiesen werden, im Festbettreaktor waren es 55 bis 62 % DOC-Umsatz. Bei Betrieb mit unverdünnten Permeat-Chargen war kein deutlicher Unterschied in den Umsätzen mehr feststellbar. Die durchschnittlichen DOC-Umsätze in unverdünnten Permeaten P-13 und P-15 lagen für den Aktivkohle-Wirbelbettreaktor um etwa 1 % über denen im Festbettreaktor. Auch der durchschnittliche DON-Umsatz lag im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor etwa um 2 % über dem im Festbettreaktor. Die durchschnittlichen Umsätze sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

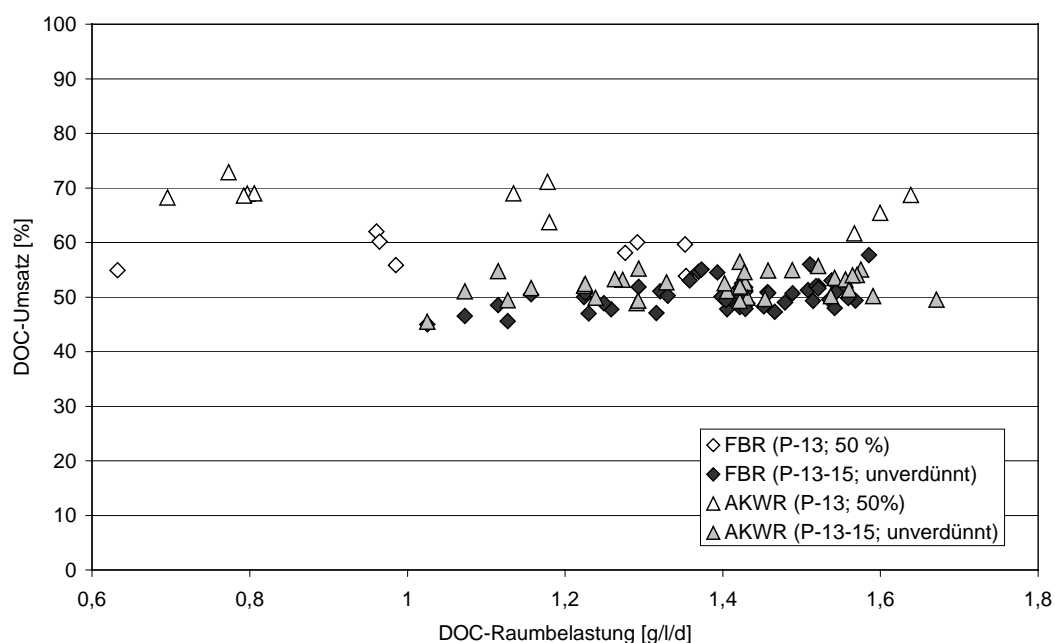


Abbildung 3.34. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die Denitrifikation von Permeaten Gaggenau P-13 und P-15 im Festbettreaktor (FBR) sowie im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor (AKWR).

Tabelle 3.3. Zusammenstellung der durchschnittlichen DOC- und DON-Umsätze sowie der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Freisetzung in % vom DON_{zu} je Permeat-Charge für den Festbettreaktor (FBR) und den Aktivkohle-Wirbelbettreaktor (AKWR).

Permeat	DOC-Umsatz		DON-Umsatz		$\text{NH}_4\text{-N}$ -Freisetzung	
	FBR	AKWR	FBR	AKWR	FBR	AKWR
P-13, 50%	58,0 %	69,0 %	65 %	72 %	58 %	60 %
P-13, 100%	51,0 %	52,2 %	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
P-15, 100%	49,5 %	50,5 %	56 %	58 %	47 %	48 %

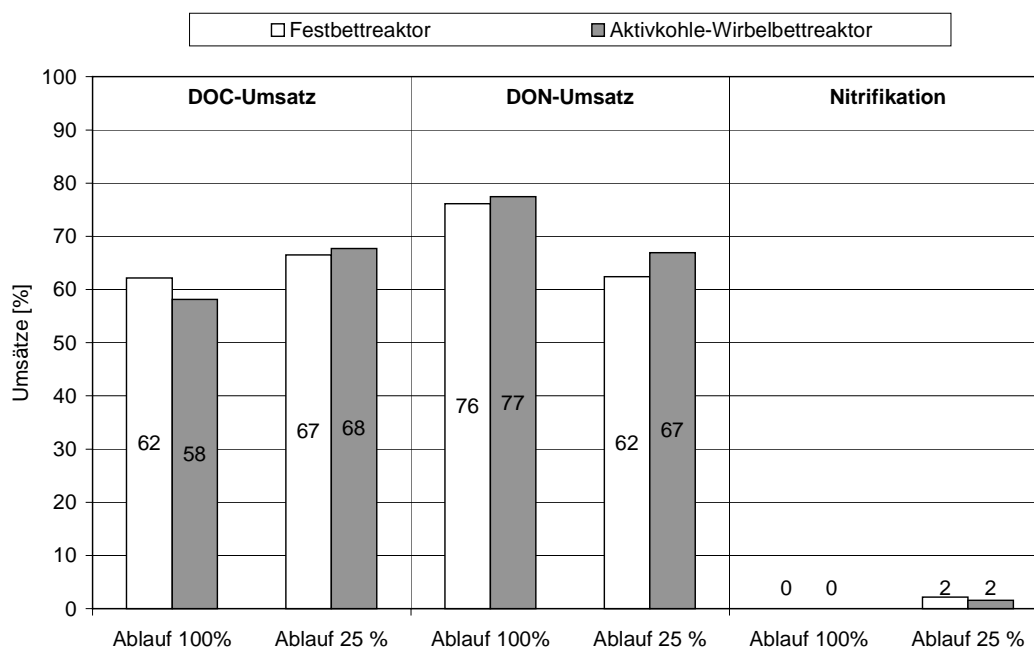


Abbildung 3.35. DOC- und DON-Umsätze sowie Nitrifikation im Sapromat nach 28 Tagen für verschiedene Verdünnungen der Abläufe der Denitrifikation von Permeaten Gaggenau (P-15) aus dem Festbettreaktor sowie dem Aktivkohle-Wirbelbettreaktor.

Die Abläufe der Denitrifikations-Reaktoren wurden in Batch-Versuchen im Sapromat (2.3.1) auf ihre biologische Abbaubarkeit hin untersucht. In Abbildung 3.35 sind die Umsätze nach 28 Tagen im Sapromat in den 100 und 25 %igen Abläufen aus dem Festbettreaktor und dem Aktivkohle-Wirbelbett (Permeat P-15) dargestellt. Es sind keine signifikanten Unterschiede in den Umsätzen zwischen dem Ablauf aus dem Festbettreaktor und dem Ablauf aus dem Aktivkohle-Wirbelbettreaktor zu erkennen.

Beim Betrieb des Aktivkohle-Wirbelbettreaktors war es im Laufe der Zeit zu starken Problemen mit Biomasse-Wachstum gekommen. Zu Beginn war die Umwälzung noch so eingestellt worden, daß die Aktivkohle-Körner etwa bis zur halben Höhe des Reaktors aufwirbelten. So sollte verhindert werden, daß die Aktivkohle einerseits am Boden des Reaktors zusammenwuchs oder andererseits oben ausgetragen wurde und in die Umwälzung gelangte. Nach relativ kurzer Zeit hatte sich der Reaktor durch Biomasse stark getrübt und durch abgeriebene Aktivkohle schwarz gefärbt. So war eine optische Kontrolle Verwirbelung der Aktivkohle praktisch nicht mehr möglich. Zudem war aufgefallen, daß im Laufe der Zeit immer mehr Aktivkohle-Körner, die teilweise stärker mit Biomasse bewachsen und teilweise zu größeren Agglomeraten zusammengewachsen waren, aufschwammen und ohne Sieb nicht im Reaktor zurückgehalten werden konnten. Ein im Kopfteil des Reaktors angebrachtes Sieb war jedoch innerhalb weniger Tage mit Biomasse bewachsen, verstopfte den Reaktor und mußte wieder entfernt werden. So mußte der Reaktor und das Wirbelbett mindestens alle 14 Tage mechanisch gereinigt werden, um ein Verstopfen des Reaktors durch verklumpte Biomasse und Aktivkohle zu verhindern. Damit konnte kein einigermaßen störungsfreier Betrieb des anoxischen Wirbelbettreaktors gewährleistet werden. Da zu diesem Zeitpunkt bereits deutlich war, daß durch den Einsatz der Aktivkohle in der Denitrifikation keine nennenswerten Umsatzsteigerungen oder eine Verbesserung der Abbaubarkeit der Abläufe zu erzielen war, wurden die Versuche abgebrochen.

3.4.3 Einfluß der Aktivkohle F400 bei der aeroben Nachbehandlung

3.4.3.1 Einsatz eines F400-Wirbelbettreaktors zur aeroben Nachbehandlung von denitrifizierten Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau

Die Abläufe aus den Denitrifikationsreaktoren (P-13 bis 15, Kapitel 3.4.2) wurden in einer ersten Versuchsreihe in einem Scheibentauchkörper (2.3.7) sowie in einem belüftetem Aktivkohle-Wirbelbett-Schlaufenreaktor (2.3.6) aerob nachbehandelt. Der Scheibentauchkörper hatte ein Flüssigkeitsvolumen von 4,5 Litern und eine Festbettoberfläche von 0,86 m². Der Wirbelbett-Reaktor hatte ein Flüssigkeitsvolumen von 2,9 Litern und war im Inneren mit einem Glaszylinder ausgestattet. Das Wirbelbett bestand aus 20 g (Trockengewicht) Aktivkohle F400, die durch die Umwälzung und die Belüftung in Schwebelage gehalten wurde. Im Koopfteil des Reaktors wurde ein Sieb angebracht, das verhindern sollte, daß die Aktivkohle aus dem Reaktor ausgetragen werden konnte.

Beide Reaktoren waren mit 25 %igem Ablauf aus der Denitrifikation von Permeat P-13 angefahren worden. Im Scheibentauchkörper hatte sich ab Tag 12 ein vollständiger Ammonium-Umsatz etabliert, bei dem zunächst über 95 % des umgesetzten Ammonium als Nitrit freigesetzt wurde. Erst ab Tag 36 verlief die Nitrifikation vollständig bis zum Nitrat. Etwa ab Tag 14 konnte ein DOC-Umsatz von 67 bis 75 % gemessen werden. Im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor wurde an Tag 24 erstmals ein vollständiger Ammonium-Umsatz gemessen, wobei auch hier zunächst über 95 % des umgesetzten Ammoniums als Nitrit freigesetzt wurde. Eine vollständige Nitrifikation bis zum Nitrat wurde erstmals an Tag 62 gemessen. Der DOC-Umsatz hatte sich ab Tag 16 auf 83 bis 89 % eingependelt.

In Abbildung 3.36 ist der DOC-Umsatz, in Abbildung 3.37 der Ammonium-Umsatz und in Abbildung 3.38 die Nitrit-Bildung über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung der Abläufe aus der Denitrifikation dargestellt.

Der DOC-Umsatz lag im Aktivkohle-Wirbelbett stets deutlich über dem im Scheibentauchkörper. Während in 50 %igem Ablauf im Scheibentauchkörper ein DOC-Umsatz von 71 bis 73 % nachweisbar war, konnte im Aktivkohle-Wirbelbett bei dieser Verdünnung 83 bis 87 % DOC umgesetzt werden. In 75 und 100 %igem Ablauf aus der Denitrifikation lag der DOC-Umsatz im Aktivkohle-Reaktor zwischen 75 und 82 %, im Scheibentauchkörper wurden nur 63 bis 72 % DOC umgesetzt.

In Scheibentauchkörper und Aktivkohle-Reaktor konnte in verdünntem Abwasser eine weitgehend vollständige Nitrifikation bis zu Raumbelastungen von 0,14 g DOC/l/d etabliert werden. Die Ammonium-Umsätze lagen stets über 99,4 % und weniger als 2 % des nitrifizierten Ammoniums akkumulierten als Nitrit im Ablauf. In unverdünntem Abwasser war es auch unterhalb der Belastung von 0,14 g DOC/l/d regelmäßig zu Rückgängen im Ammonium-Umsatz gekommen, eine über einen längeren Zeitraum stabile Nitrifikation konnte weder im Scheibentauchkörper noch im Aktivkohlewirbelbettreaktor etabliert werden.

Die Aktivkohle F400 war als Wirbelbett auch hier, wie in der Denitrifikation, schwer zu kontrollieren. Es war zwar gelungen, durch die Belüftung die Aktivkohle recht gut in Schwebelage zu halten, jedoch bereitete der Rückhalt der Aktivkohle im Reaktor große Probleme. Das Sieb war auch hier regelmäßig mit Biomasse oder anhaftenden, bewachsenen Aktivkohlekörnern verstopft. Der Austrag der durch Abrieb immer kleiner werdenden Aktivkohlekörner in die Umwälzung konnte trotz Sieb ebenfalls nicht immer vollständig verhindert werden, was zu den entsprechenden Verschleißerscheinungen an den Schläuchen und der Pumpe führte.

Da ein Wirbelbettreaktor verfahrenstechnisch viel aufwendiger zu betreiben ist als ein Festbett und auch im großtechnischen Maßstab mit den gleichen Problemen mit Biomassewachstum und Aktivkohle-Rückhalt zu rechnen ist, was sich möglicherweise negativ auf die Umsätze auswirken kann, sollte im folgenden das Wirbelbett durch ein „Aktivkohle-Festbett“ ersetzt werden.

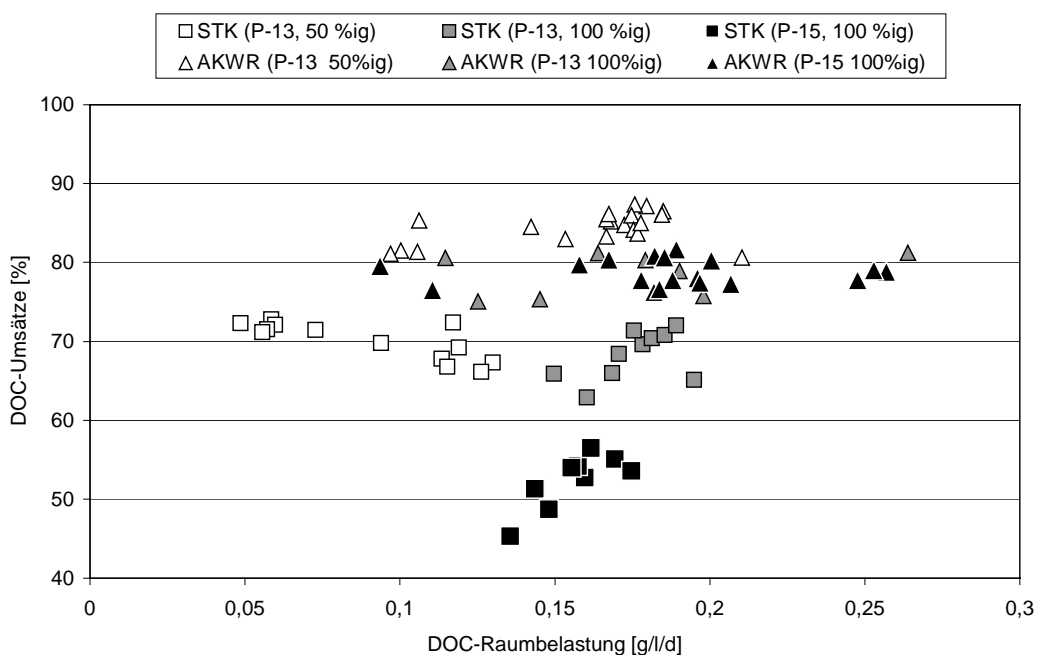


Abbildung 3.36. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-15 im Scheibentauchkörper (STK) sowie im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor (AKWR).

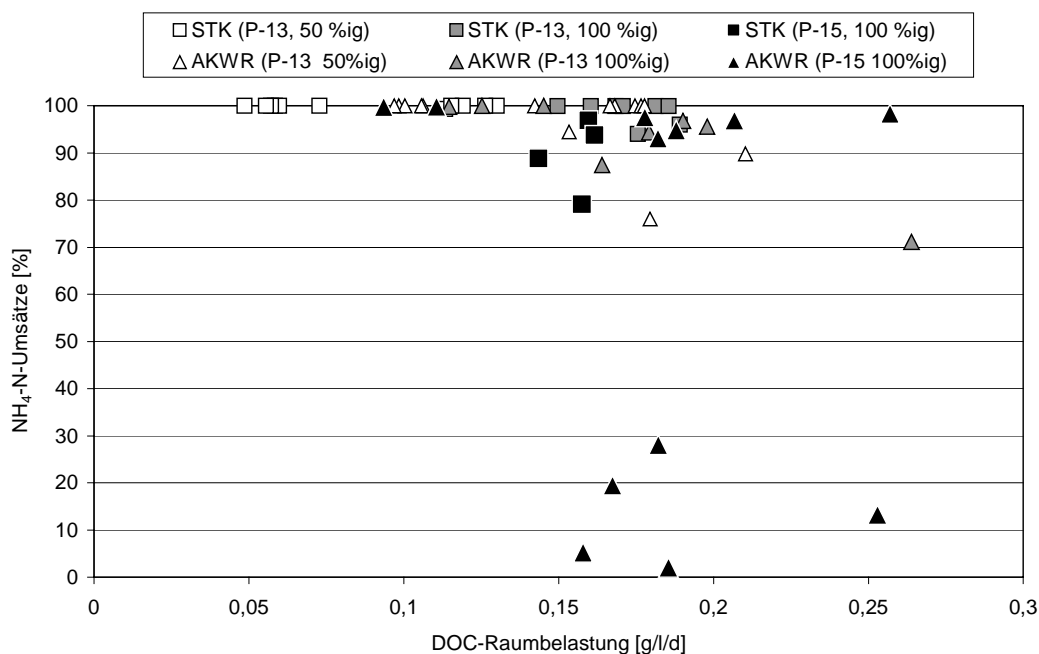


Abbildung 3.37. Ammonium-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-15 im Scheibentauchkörper (STK) sowie im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor (AKWR).

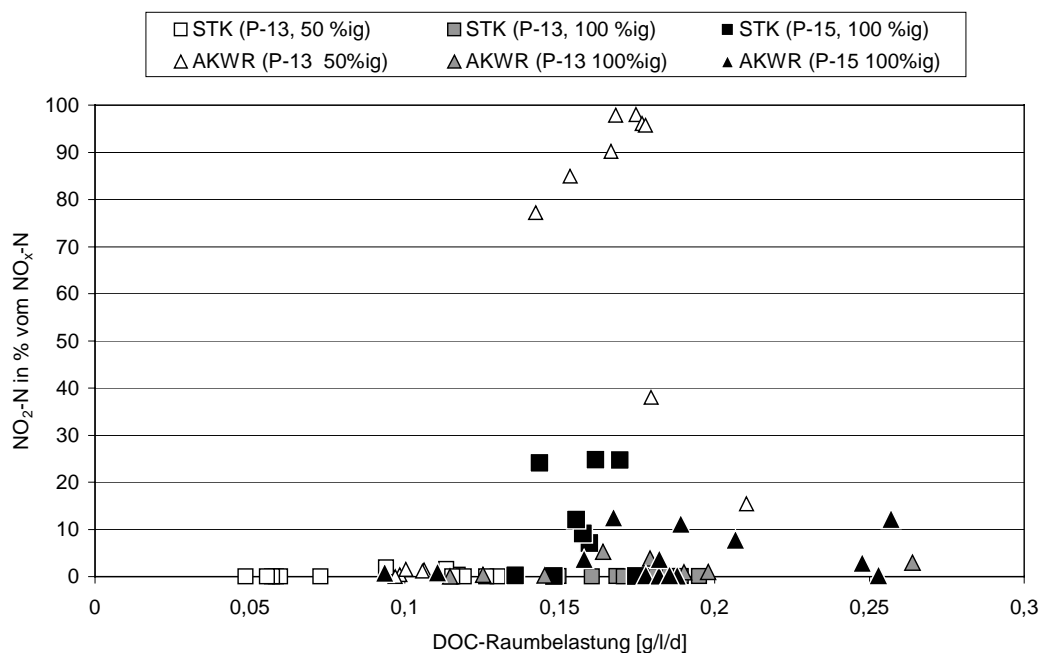


Abbildung 3.38. Nitrit in % vom umgesetzten Ammonium über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-15 im Scheibentauchkörper (STK) sowie im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor (AKWR).

3.4.3.2 Einsatz eines F400-Festbettreaktors zur aeroben Nachbehandlung von denitrifizierten Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau

Um die Aktivkohle als Festbett zum Einsatz zu bringen, wäre es zum Beispiel ideal gewesen, ein „Aktivkohle-Sinterplatten“-Festbett zu konstruieren, d.h. den Blähton in den Blähtonsinterplatten (Pelias) durch Aktivkohle zu ersetzen. Leider stieß die Idee eines Aktivkohle-Festbettes weder bei Aktivkohle-Herstellern noch bei Festbettherstellern auf Interesse, weshalb im Rahmen dieser Untersuchungen auf eigene Konstruktionen zurückgegriffen werden mußte. So wurden aus PU die gleichen 5 mal 7 cm großen Festbett-Elemente gefertigt, wie sie auch aus den Blähtonsinterplatten hergestellt worden waren. Die Aktivkohle F400 wurde dann auf den PU-Platten mittels Heißkleber fixiert, wodurch insgesamt etwa 67 % der Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle verloren gingen.

Der Laborreaktor hatte ein Flüssigkeitsvolumen von 2,5 Litern. Das Festbett hatte eine äußere Oberfläche von 0,1 m² und war mit 67 g Aktivkohle F400 beklebt, das Festbett hatte aber insgesamt nur eine Adsorptionsfähigkeit, die der von 22 g Aktivkohle F400 entspricht.

Der Reaktor wurde mit 15 %igem Ablauf aus der Denitrifikation von Permeat P-22 (siehe 3.2.1.2) bei einer Verweilzeit von 3,5 bis 4 Tagen und einer DOC-Raumbelastung von knapp 0,01 g/l/d angefahren. Als Inokulum war neben Belebtschlamm auch Ablauf aus der aeroben Nachbehandlung von Permeat R.MB40 verwendet worden. Praktisch von Beginn an (erste Messung an Tag 0,9) hatte sich eine vollständige Nitrifikation etabliert. Die Konzentrationen an Nitrit und Ammonium hatten immer unter 0,1 mg/l gelegen. Der DOC-Umsatz hatte sich bis Tag 25 auf Werte von 90 bis 94 % eingependelt. Im weiteren Verlauf war innerhalb von 42 Tagen der DOC-Umsatz auf 80 % abgesunken. Dann war das oberste der 4 Festbett-Elemente entfernt, untersucht, mit Wasser abgespült und wieder eingesetzt worden. Daraufhin war der DOC-Umsatz sprunghaft angestiegen und hatte innerhalb von weiteren 18 Tagen

wieder Werte von 90 bis 95 % erreicht. Im weiteren Betrieb wurde dann etwa alle 14 Tage jeweils eines der beiden obersten Festbett-Elemente entfernt, mit Wasser abgespült und wieder eingesetzt. So konnte in 15 %igem Ablauf kontinuierlich ein DOC-Umsatz von 90 bis 95 % erreicht werden.

In Abbildung 3.39 ist der DOC-Umsatz und in Abbildung 3.40 die Nitrifikationsleistung über der DOC-Raumbelastung dargestellt. In 15 und 38 %igem Ablauf aus der Denitrifikation von P-22 konnte aerob ein DOC-Umsatz von 89 bis 94 % gemessen werden, in 100 %igem Ablauf war ein DOC-Umsatz von 94 bis 97 % nachweisbar. In allen Verdünnungen war eine sichere und vollständige Nitrifikation bis zu einer Raumbelastung von 0,21 g DOC/l/d nachweisbar. Eine Beeinträchtigung in der Nitrifikation war im gesamten Untersuchungszeitraum nur einmal aufgetreten, als die Belastung im Reaktor sprunghaft verdoppelt wurde. Hier war der Ammonium-Umsatz auf 99 % „zurück“ gegangen und 1,6 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ waren für einen Tag im Reaktor meßbar gewesen (siehe Abbildung 3.40).

In Tabelle 3.4 sind die Gesamt-Umsätze in den verschiedenen Verdünnungen von Permeat P-22 aus Denitrifikation (Kapitel 3.2.1.2) und der aeroben Nachbehandlung im Aktivkohle-Festbettreaktor zusammengestellt. Da mit steigender Verdünnung insgesamt mehr DON über Ammonium zu Nitrat umgesetzt wird, sinkt dementsprechend der $\text{NO}_x\text{-N}$ -Gesamtumsatz. Der Gesamt-DOC-Umsatz hatte in allen Verdünnungen 98,7 bis 98,8 % betragen. Damit konnte der niedrigere DOC-Umsatz in der Denitrifikation in unverdünntem Permeat durch einen entsprechend höheren Umsatz in der aeroben Stufe ausgeglichen werden. Im Ablauf der aeroben Stufe war es in 38 und 100 %igem Permeat nicht möglich gewesen, den Gesamt-Stickstoff zu bestimmen, da es wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben in Gegenwart hoher $\text{NO}_x\text{-N}$ -Konzentrationen zu erheblichen Minderbefunden im TN_b kam. Der DON-Umsatz konnte daher nur abgeschätzt werden aus der Menge des in der aeroben Stufe freigesetzten $\text{NO}_x\text{-N}$ sowie des in Biomasse gebundenen Stickstoffs.

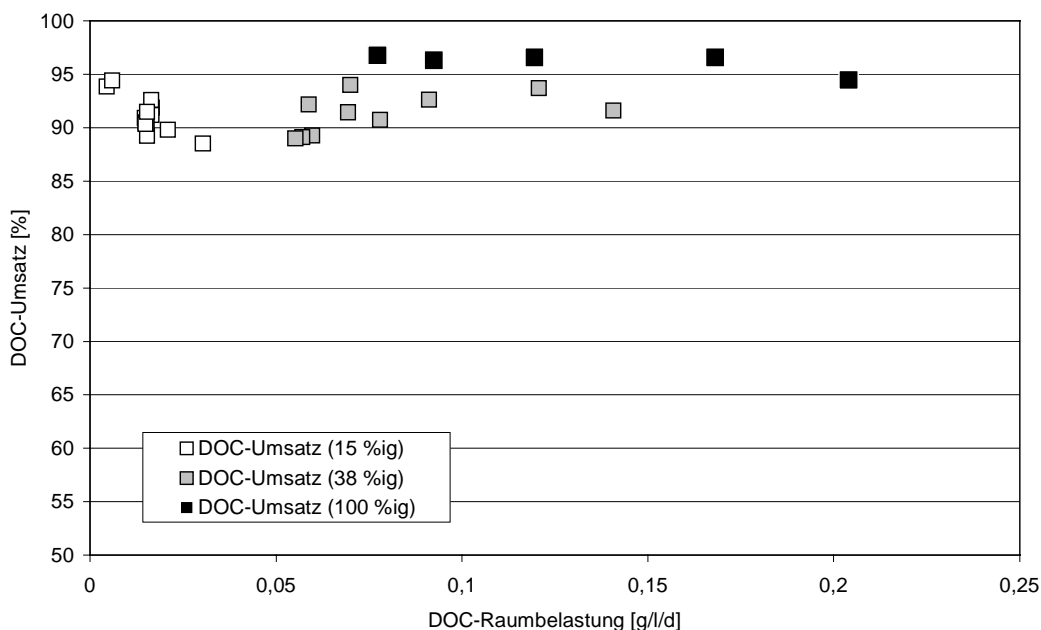


Abbildung 3.39. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-22 im Aktivkohle-Festbettreaktor.

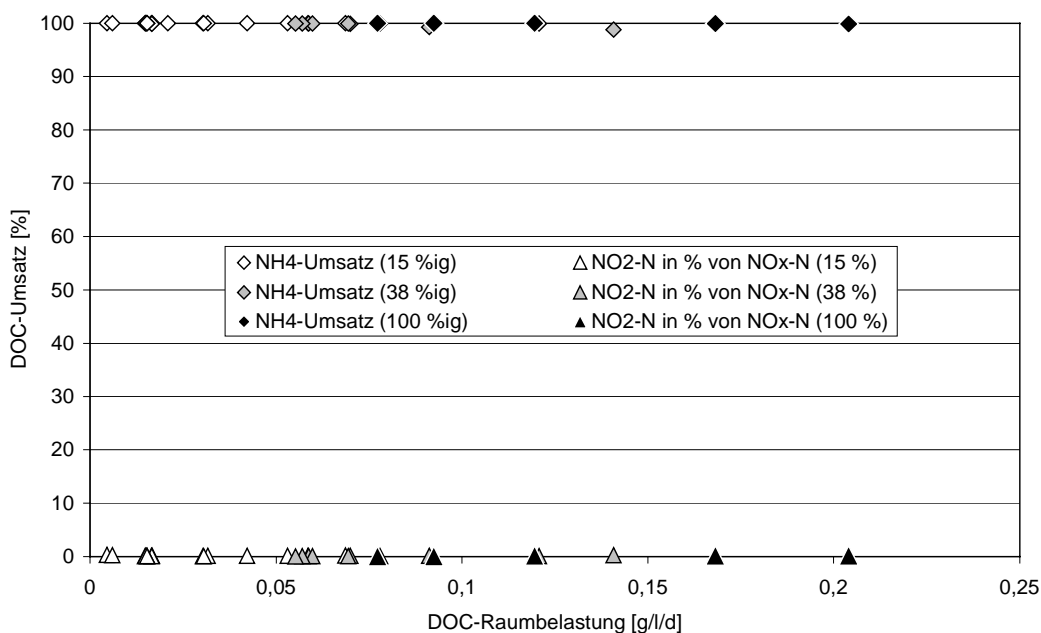


Abbildung 3.40. Nitrifikationsleistung (Ammonium-Umsatz und Nitrit in % vom umgesetzten Ammonium) über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat P-22 im Aktivkohle-Festbettreaktor.

Tabelle 3.4. Durchschnittliche Gesamt-Umsätze für Permeat P-22 nach Denitrifikation und aerober Nachbehandlung im Aktivkohle-Festbettreaktor (*: der DON-Gesamt-Umsatz wurde abgeschätzt aus dem Anteil des DON, der als $\text{NO}_x\text{-N}$ sowie Biomasse-gebundener Stickstoff nachweisbar war).

	$\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsatz	DOC-Umsatz	DON-Umsatz
P-22, 15 %ig	69 % Deni: 100 % aerob: 86 % v. DON freigesetzt	98,7 % Deni: 85 % aerob: 91 %	97,7 % Deni: 69,5 % aerob: 92,5 %
P-22, 38 %ig	71 % Deni: 100 % aerob: 80 % v. DON freigesetzt	98,8 % Deni: 85 % aerob: 92 %	87,5 % * Deni: 69,5 % aerob: n.b.
P-22, 100 %ig	73 % Deni: 100 % aerob: 75 % v. DON freigesetzt	98,8 % Deni: 68,5 % aerob: 96,2 %	82,5 % * Deni: 61 % aerob: n.b.

Der Ablauf des Reaktors war klar und farblos, vorhandene Biomasseflocken sedimentierten sofort (siehe Abbildung A.6 im Anhang). Das Festbett war mit einem ocker gefärbten, 1 bis 2 mm dicken und ganz lockeren, wie Watte wirkenden Biofilm bewachsen. Der Biofilm konnte unter fließendem Wasser sehr leicht und fast vollständig vom Festbett abgespült werden (vgl. Abbildungen A.13 und A.14 im Anhang).

3.4.3.3 Einsatz eines F400-Festbettreaktors zur aeroben Nachbehandlung von denitrifizierten Permeaten des Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der Aktivkohle F400 auf die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat des Kühlschmierstoffs Rondocor® MB40 untersucht. Es wurden zwei Reaktoren unter identischen Bedingungen parallel betrieben. Zum einen wurde ein belüfteter, volldurchmischer Festbettreaktor mit 3,5 Litern Flüssigkeitsvolumen und einem Blähtonsinterplatten-Festbett (Pelia) mit 0,15 m² Gesamtoberfläche verwendet. Die Ergebnisse wurden bereits in Kapitel 3.2.2.3 vorgestellt. Im zweiten Reaktor mit 2,5 Litern Flüssigkeitsvolumen wurde ein Aktivkohle-Festbett eingesetzt, wie es auch für die Versuche in Kapitel 3.4.3.2 verwendet worden war. Dabei wurden 67 g der Aktivkohle F400 mittels Heißkleber auf PU-Platten (5 x 7 cm) fixiert. Das Festbett hatte eine äußere Oberfläche von 0,1 m² und eine Adsorptionsfähigkeit, die der von 22 g Aktivkohle F400 entsprach. Durch das Fixieren der Aktivkohle mittels Heißkleber waren also etwa 67 % der Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle verloren gegangen.

Beide Reaktoren wurden mit 6,5 %igem Ablauf aus der Denitrifikation bei einer DOC-Raubelastung von etwa 0,02 g/l/d bei pH 7,5 und 24 bis 26 °C angefahren. Beide Reaktoren waren mit Belebtschlamm, der Aktivkohle-Reaktor zusätzlich mit Ablauf aus dem aeroben Festbettreaktor, angeimpft worden.

Im Festbettreaktor hatte sich nach 14 Tagen eine nahezu vollständige Nitrifikation etabliert mit einem Ammonium-Umsatz von über 99,5 % und einer Nitrit-Konzentration im Ablauf von unter 0,2 mg/l. Der DOC-Umsatz war zunächst zwischen 60 und 70 % gelegen, war in den folgenden 70 Tagen aber dann stetig auf Werte von 74 bis 79 % angestiegen. Im Aktivkohle-Festbett hatte sich bereits nach 6 Tagen ein vollständiger Ammonium-Umsatz etabliert, die Nitrifikation lief aber erst ab Tag 13 vollständig bis zum Nitrat. Bis dahin waren bis zu 30 % des umgesetzten Ammoniums als Nitrit im Reaktor nachweisbar. Der DOC-Umsatz hatte sich ab Tag 9 auf Werte von 92 bis 94 % eingependelt. Innerhalb von jeweils 39 bis 41 Tagen begann der DOC-Umsatz deutlich abzusinken (unter 90 %). Daher wurde auch hier, wie bereits in Kapitel 3.4.3.2 beschrieben, etwa alle 14 Tage eines der beiden obersten Festbett-Elemente (von i. g. 4 Elementen) entfernt, unter fließendem Wasser abgespült und wieder eingesetzt. So konnte ein Rückgang der Umsätze wie in 3.4.3.2 beschrieben verhindert werden.

In Abbildung 3.41 ist der DOC-Umsatz, in Abbildung 3.42 der Ammonium-Umsatz und in Abbildung 3.43 die Nitrit-Bildung über der DOC-Raubelastung für die aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate R.MB40 in den Reaktoren mit Pelia-Festbett sowie mit Aktivkohle-Festbett gegenübergestellt.

Mit Pelia-Festbett lagen die DOC-Umsätze zwischen 74 und 79 % für 12,5 %iges Permeat und 92 bis 94 % für unverdünntes Permeat. Mit Aktivkohle-Festbett konnten verdünnt 89 bis 94 % und unverdünnt 94 bis 96 % des DOC umgesetzt werden. Der Ammonium-Umsatz hatte im Aktivkohle-Reaktor bis zur DOC-Raubelastungen von 0,155 g/l/d stets über 99,4 % gelegen, im Pelia-Festbettreaktor waren in 50 und 100 %igem Permeat Ammonium-Umsätze bis 86 % meßbar. Im Aktivkohle-Reaktor waren immer weniger als 0,4 % des umgesetzten Ammoniums als Nitrit nachweisbar, im Festbettreaktor waren bis zu 1,5 %, bei DOC-Raubelastungen von über 0,13 g/l/d auch mehr, als Nitrit nachweisbar.

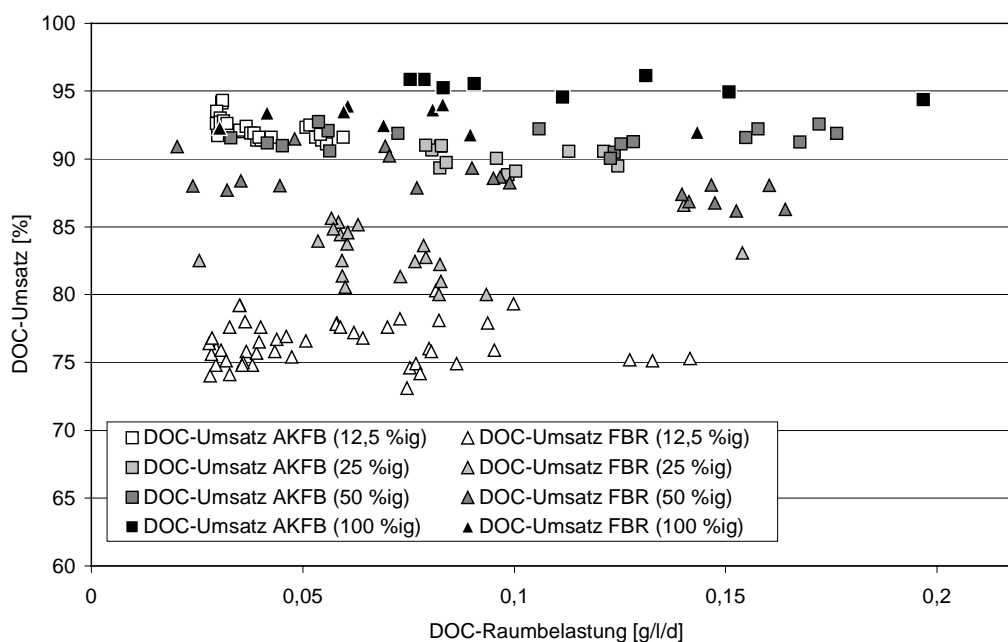


Abbildung 3.41. DOC-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat R.MB40 im Festbettreaktor mit Pelia-Festbett (FBR) sowie mit Aktivkohle-Festbett (AKFB).

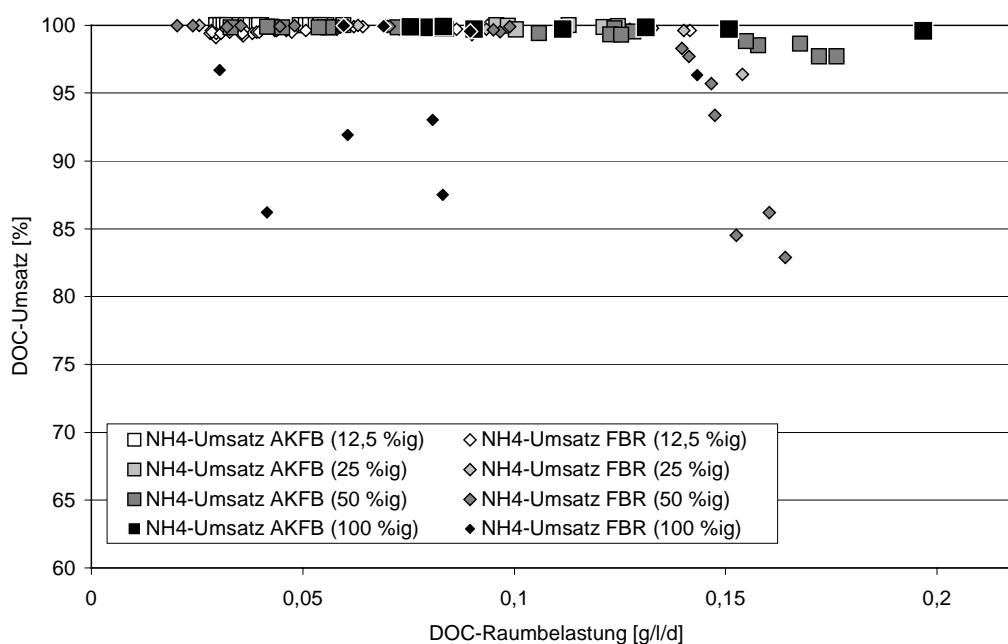


Abbildung 3.42. Ammonium-Umsätze über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat R.MB40 im Festbettreaktor mit Pelia-Festbett (FBR) sowie mit Aktivkohle-Festbett (AKFB).

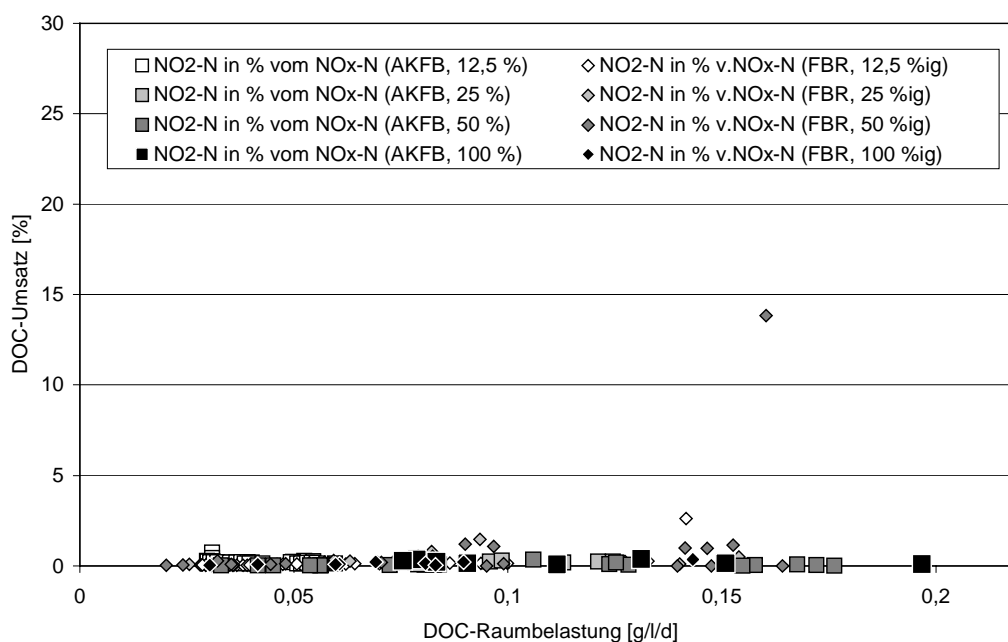


Abbildung 3.43. Nitrit in % vom umgesetzten Ammonium über der DOC-Raumbelastung für die aerobe Nachbehandlung von denitrifiziertem Permeat R.MB40 im Festbettreaktor mit Pelia-Festbett (FBR) sowie mit Aktivkohle-Festbett (AKFB).

In Tabelle 3.5 sind die Gesamt-Umsätze in den verschiedenen Verdünnungen von Permeat MB40 aus Denitrifikation und aerober Nachbehandlung mit Pelia-Festbett sowie Denitrifikation und aerober Nachbehandlung im Aktivkohle-Festbett gegenübergestellt. Da mit steigender Verdünnung insgesamt mehr DON über Ammonium zu Nitrat umgesetzt wird, sinkt dementsprechend der NO_x-N-Gesamtumsatz. Der Gesamt-DOC-Umsatz hatte in allen Verdünnungen 96,3 bis 97,2 % bei aerober Nachbehandlung mit Pelia-Festbett und 98 bis 98,8 % bei aerober Nachbehandlung mit Aktivkohle-Festbett betragen. Damit konnte in beiden aeroben Reaktoren der sinkende DOC-Umsatz in der Denitrifikation bei sinkender Permeat-Verdünnung durch einen entsprechend höheren Umsatz in der aeroben Stufe ausgeglichen werden. Dabei ist der DOC-Umsatz in der aeroben Stufe mit Aktivkohle-Festbett durchweg 1,6 bis 1,7 % höher als in der aeroben Stufe mit Pelia-Festbett. Auch hier konnte der DON-Umsatz in der aeroben Stufe aufgrund der Minderbefunde im TN_b bei hohen NO_x-N-Konzentrationen (siehe 2.1.5) nur abgeschätzt werden aus der Menge des in der aeroben Stufe freigesetzten NO_x-N sowie des in Biomasse gebundenen Stickstoffs.

Tabelle 3.5. Durchschnittliche Gesamt-Umsätze für Permeat MB40 nach Denitrifikation (D) und aerober Nachbehandlung (A) im Pelia-Festbettreaktor (FBR) sowie im Aktivkohle-Festbettreaktor (AKFB); (*: $\text{NO}_x\text{-N}$ -Freisetzung aus dem Umsatz des DON über Ammonium zu $\text{NO}_x\text{-N}$; **: der DON-Gesamt-Umsatz wurde abgeschätzt aus dem Anteil des DON, der als $\text{NO}_x\text{-N}$ sowie Biomassegebundener Stickstoff nachweisbar war).

Permeat-Konzentration	$\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsatz		DOC-Umsatz		DON-Umsatz	
	FBR	AKFB	FBR	AKFB	FBR	AKFB
12,5%	70,3 % D: 100 % A: -94,8 % *	70,4 % D: 100 % A: -94,5 % *	96,3 % D: 84 % A: 77 %	98,8 % D: 84 % A: 92,5 %	98,7 % D: 74 % A: 95 %	98,8 % D: 74 % A: 95,2 %
25%	71,5 % D: 100 % A: -91,1 % *	73,5 % D: 100 % A: -84,8 % *	96,4 % D: 79 % A: 83 %	98,0 % D: 79 % A: 90,5 %	93,9 % D: 70 % A: 80 %	91 % ** D: 70 % A: n.b.
50%	82,1 % D: 100 % A: -57,3 % *	77,0 % D: 100 % A: -73,7 % *	97,0 % D: 72 % A: 89 %	98,0 % D: 72 % A: 93 %	85 % ** D: 70 % A: n.b.	89 % ** D: 70 % A: n.b.
100%	85,3 % D: 100 % A: -46,9 % *	84,4 % D: 100 % A: -50 % *	97,2 % D: 65 % A: 92 %	98,5 % D: 65 % A: 95,7 %	57 % ** D: 57 % A: n.b.	59 % ** D: 57 % A: n.b.

Der Ablauf des Pelia-Festbettreaktors war leicht gelblich gefärbt und fast klar (Abbildung A.6 im Anhang). Eventuell vorhandene Biomasse-Flocken sedimentierten schnell. Das Festbett war locker mit kleinen, länglichen oder fädigen Flocken bewachsen (Abbildungen A.16 und A.17 im Anhang). Die Biofilmdicke bzw. die Länge der Biofilm-Fäden betrug etwa 1 bis 3 mm am gesamten Festbett. Der Biofilm war ockerfarben und haftete recht locker am Festbett, er konnte mühelos mit Wasser abgespült werden.

Der Ablauf des Aktivkohle-Festbettreaktors war klar und farblos, eventuell vorhandene Biomasseflocken sedimentierten sofort (Abbildung A.6 im Anhang). Das Festbett war mit ganz kleinen, sehr filigran wirkenden Flocken bewachsen (Abbildungen A.18 bis A.20 im Anhang). Nach 14 Tagen Einsatz des Festbettes war der Biofilm etwa 0,5 mm dick, nach 45 Tagen Einsatz betrug die Biofilmdicke durchschnittlich 1 bis 2 mm. Der Biofilm war grau bis leicht ocker gefärbt, hatte eine wattige Struktur und saß etwas fester am Aktivkohle-Festbett als am Pelia-Festbett, konnte aber dennoch gut mit Wasser vom Festbett abgespült werden.

4 Diskussion

4.1 Denitrifikation von ECM-Abwasser mit verschiedenen C-Quellen

In Kapitel 3.1 konnte gezeigt werden, daß mit allen verwendeten C-Quellen eine vollständige Elimination des Stickstoffs aus dem nicht entgiftetem (nitrithaltigen) ECM-Abwasser erzielt werden konnte. Damit kann im Betrieb bei Einsatz der Denitrifikation zur Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser auf die vorherige Entgiftung des Nitrits im verbrauchten Elektrolyt mittels Amidosulfonsäure verzichtet werden.

Da man davon ausgehen kann, daß Essigsäure und Methanol bei ausreichendem Stickstoffangebot vollständig umgesetzt werden, wurde aus den DOC-Umsätzen mit Essigsäure und Methanol geschlossen, daß nur bis zu 40 % des DOC des ECM-Abwassers in der Denitrifikation umgesetzt werden können. Damit müssen 60 % des DOC des ECM-Abwassers als biologisch schlecht abbaubar eingestuft werden. Nach Schuch et al. (1999) enthalten die ECM-Abwässer außer Tensiden und Fällungsmitteln keine weiteren C-Quellen. Fällungsmittel werden üblicherweise in Konzentrationen von unter 1 ppm eingesetzt, ferner ist zu erwarten, daß diese größtenteils zusammen mit dem Schlamm aus dem ECM-Abwasser entfernt wurden. Damit sind biologisch schlecht abbaubare Tenside für den Rest-DOC des ECM-Abwassers verantwortlich zu machen. Tenside werden allgemein eingesetzt, um die Metallteile vor der Entgratung zu entfetten, welche Tenside hier zum Einsatz kamen, ist jedoch nicht bekannt. Aus dem Sulfatgehalt des ECM-Abwassers kann man auf die Verwendung von Sulfonaten schließen. Die biologische Abbaubarkeit der Sulfonate hängt von den Seitenketten ab. Während z.B. Sulfonate mit verzweigten Seitenketten als persistent gelten, können Sulfonate mit unverzweigten biologisch abgebaut werden (Fritsche, 1998).

Mit Essigsäure, Methanol, Melasse und Permeat als C-Quelle konnte eine stabile Denitrifikation des Stickstoffs aus dem ECM-Abwasser etabliert werden. Die höchsten maximalen DOC-Umsätze (bei Stickstoff-Überschuß) konnten mit Essigsäure (durchschnittlich 99 %) und mit Methanol (durchschnittlich 98,5 %) erreicht werden. Mit Melasse als C-Quelle lag der maximale DOC-Umsatz bei 94 %, aus dem Permeat konnten maximal 50 bis 60 % DOC umgesetzt werden. Mit Glukose konnte ein DOC-Umsatz von 98,5 % erreicht werden, über längere Zeiträume konnte hier aber keine stabile Denitrifikation etabliert werden.

Das Ziel war jedoch die vollständige Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser gewesen. Dazu muß immer eine ausreichende Menge an DOC vorhanden sein, praktisch ist der Reaktor also bei leichtem DOC-Überschuß zu betreiben. Wie hoch dazu das C/N-Verhältnis im Zulauf eingestellt werden muß, hängt von dem jeweils maximalen DOC-Umsatz und dem Verhältnis an umgesetzten C/N im Reaktor ab. Diese Verhältnisse an umgesetzten C/N sind je nach C-Quelle mehr oder weniger starken Schwankungen unterworfen. Somit ist jeweils auch mit den entsprechenden Mengen an nicht umgesetzten DOC im Ablauf des Reaktors zu rechnen, was eine aerobe Nachreinigung des Ablaufes der Denitrifikationsstufe erforderlich macht. Die Schwankungen im C/N-Verhältnis werden neben pH-Wert-Änderungen vor allem von Belastungsschwankungen und Wechsel der Abwasser-Chargen hervorgerufen, wie sie auch bei den realen Abwässern zu erwarten sind. Ein Einfluß von Sauerstoff als Grund für Schwankungen im C/N-Verhältnis kann aufgrund der Konstruktion der Abläufe im Fermenter ausgeschlossen werden (siehe 2.3.4).

Ein erhöhtes C/N-Verhältnis wird verursacht durch einen höheren C-Bedarf der Biomasse zum Zellaufbau oder zur Bildung von Enzymen, wie sie in Adaptationsphasen zu Beginn von Versuchen oder

bei Schwankungen der Konzentration oder Änderungen der Zusammensetzung des Abwassers auftreten. Bei Deffur (1995) geht jeweils ein hohes C/N-Verhältnis mit einem hohen Biomasse-Ertrag einher (siehe Tabelle 4.1 und 4.2), bei Constantin und Frick (1997) ein tiefes C/N-Verhältnis mit einem sehr niedrigen Biomasse-Ertrag (siehe Tabelle 4.1). Hallin et al. (1996-a) beobachteten bei Änderungen im Zulauf ebenfalls eine Zunahme des Biomasse-Ertrages, sie beobachteten aber keine Veränderung in der Population sondern viel mehr eine Änderung der Enzyme, d.h. eine Anpassung der vorhandenen Population.

Bei allen verwendeten C-Quellen konnte im Ablauf eine mehr oder weniger deutliche Trübung durch Einzelbakterien beobachtet werden. Vor allem bei Melasse und Permeat als C-Quelle konnte auch nach mehreren Tagen Standzeit keine Sedimentation von Biomasse beobachtet werden. Diese Beobachtung wurde auch auf der Pilotanlage bei Daimler-Chrysler gemacht (Schuch, 2000).

Schuch (2000) sieht als Ursache hierfür vor allem die hohe Salzfracht der Abwässer, die durch elektrostatische Kräfte eine Zusammenlagerung der Bakterien zu Aggregaten oder Flocken verhinderte. Auch Weining (1996) berichtet von einem negativen Einfluß hoher Salzkonzentrationen. Vom rein physikalischen Standpunkt aus betrachtet erscheint dies jedoch eher unwahrscheinlich, da sich Ionen in der Lösung an den meist negativ geladenen Oberflächen anlagern und damit eine Abschirmung der elektrostatischen Abstoßungskräfte bewirken, was insgesamt zu einer Verstärkung der Anziehungskräfte führt. Aus den Ergebnissen in Kapitel 3.2, wo der Ablauf der aeroben Stufe stets klar war und leicht sedimentierbare Flocken enthielt, kann geschlossen werden, daß die hohe Salzfracht in der Tat keinen negativen Einfluß auf die Bildung sedimentierbarer Biomasse-Flocken hatte.

Als weitere Mechanismen, die die Bildung sedimentierbarer Biomasse-Aggregate verhindern, kommen eine hohe Belastung der Organismen sowie die Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen (Tenside aus dem ECM-Abwasser und aus dem Permeat) in Frage. Für letzteres spricht die regelmäßige starke Schaumbildung in den Reaktoren. Die Belastung in den Reaktoren mag außerhalb eines Bereiches gelegen haben, der für die Bildung von Aggregaten („Belebtschlammflocke“) optimal ist. So ist beispielsweise bekannt, daß hochbelastete Belebungsanlagen zur Bildung unregelmäßiger Flocken und Einzelbakterien neigen (z.B. Mudrack und Kunst, 1991). Hartmann (1989) spricht ab einer Schlammbelastung von 2 g BSB₅/g TS/d von einer deutlich verschlechterten Schlammabsetzbarkeit. Die Schlammbelastung bei den Fermenter-Versuchen hatte bei etwa 0,7 – 1,5 g DOC_{abbaubar}/g TS/d gelegen (Annahmen: B_{R,DOC} = 0,6 – 1,2 g DOC/l/d, Biomasse = 0,5 – 1,2 g/l).

Eine Abtrennung der Biomasse mittels Membranfiltration war prinzipiell möglich, jedoch setzte sich der Filter (0,45 µm Membranfilter) bereits nach wenigen Sekunden Filtrationszeit zu und es konnten auch mit hohen Drücken nur geringe Permeat-Mengen gewonnen werden. Zur quantitativen Abtrennung der Biomasse in der Zentrifuge mußte der Ablauf mindestens 20 Minuten bei 10000 Umdrehungen (entsprechend ca. 12000*g) zentrifugiert werden.

Für die Schlammbehandlung ist ferner zu beachten, daß der überwiegende Anteil der TS aus der anorganischen Salzfracht des ECM-Abwassers besteht. Durch eine möglichst gute Entwässerung kann die Salzfracht im Schlamm und somit die zu behandelnde Schlammmenge entsprechend minimiert werden.

Eine Nitrit-Akkumulation in den Fermenter- und in den Festbett-Versuchen war meist an eine starke Änderung des pH-Wertes, an einen pH-Wert über 8,5 oder an eine Überlastung des Reaktors gekoppelt. Glass et al (1997) konnte bei der Denitrifikation bei hohen Nitrat- und Salzkonzentrationen in Belebtschlamm eine Nitrit-Akkumulation als Folge hoher pH-Schwankungen beobachten. Socher und Gläser (1992-b) berichten von einer Nitrit-Akkumulation in Verbindung mit hohen Denitrifikationsraten.

Wilderer et al. (1987) führten eine Nitrit-Akkumulation in erster Linie auf drei Faktoren zurück. Zum einen können Fermentationsbedingungen zu einer Anreicherung von Bakterien führen, die Nitrat nur zum Nitrit reduzieren, was auch von Lemmer et al. (1997) bei der Denitrifikation von kommunalem Abwasser mit Methanol beobachtet werden konnte. Weiterhin wurde mit Analysen und Modellrechnungen eine Nitrit-Akkumulation auf ein Ungleichgewicht von Nitrat- und Nitrit-Reduktase

zurückgeführt. Die Repression der Synthese der Nitrit-Reduktase erfolgt dabei durch Sauerstoff und Nitrat, letzteres konnte praktisch aber nicht bestätigt werden. Schließlich konnte beobachtet werden, daß die Nitrit-Oxidase von *Nitrobacter* unter anoxischen Bedingungen die Rückreaktion effektiver katalysiert, daher können *Nitrobacter* unter anoxischen Bedingungen für eine Nitrit-Akkumulation verantwortlich sein.

4.1.1 Essigsäure

Mit Essigsäure als C-Quelle wurden im Fermenter mit 99 % insgesamt die höchsten DOC-Umsätze erreicht. Allerdings schwankte das Verhältnis an umgesetzten C/N deutlich, sodaß zur sicheren Stickstoffelimination ein entsprechend hohes C/N-Verhältnis im Zulauf von 1,52 erforderlich war. Liegt das tatsächliche Verhältnis an umgesetzten C/N im Reaktor dann tiefer, ist mit der entsprechenden Menge an Rest-DOC im Ablauf zu rechnen, was im ungünstigsten Fall bis zu 22 % des zugesetzten DOC betragen kann. Im Festbettreaktor hatte das C/N-Verhältnis im Zulauf von 1,52 innerhalb der Belastungsgrenzen ($< 0,75 \text{ g/l/d NO}_x\text{-N}$) zur sicheren Stickstoffelimination ausgereicht, hier konnten zwischen 3 und 18 % des zugesetzten DOC als Rest-DOC im Ablauf nachgewiesen werden.

In der Literatur wird die gute Eigenschaft von Essigsäure als C-Quelle zur Denitrifikation darauf zurückgeführt, daß Essigsäure direkt von den Organismen verwertet werden kann (Citrat-Zyklus) (z.B. Hallin et al., 1996-b; Constantin und Frick, 1997 oder Rheinheimer et al., 1988). Hinzu kommt, daß die meisten Bakterien gut an Essigsäure adaptiert sind, da die größte Fraktion an gut abbaubarem CSB im Abwasser mit 5 bis 10 % aus kurzkettigen Fettsäuren, vor allem Essigsäure, besteht (Hallin et al., 1996-b). Hallin et al. (1996-b) sowie Constantin und Fick (1997) fanden aber mit Acetat deutlich niedrigere Denitrifikationsraten als mit anderen C-Quellen wie z.B. Methanol. Dies zeigte sich auch in den Festbettversuchen durch eine deutlich niedrigere Belastungsgrenze für Essigsäure im Vergleich zu Methanol (siehe dort).

Bei Verwendung von Essigsäure zur Denitrifikation von ECM-Abwasser auf der Pilotanlage bei Daimler-Chrysler wurden 60 %ige technische Essigsäure und ECM-Abwasser so zudosiert, daß der Zulauf $1,5 \text{ g DOC pro g NO}_3\text{-N}$ enthielt. Ob dies zur vollständigen Stickstoffelimination in der Denitrifikation ausgereicht hatte, wird nicht berichtet. Es wurde aber gezeigt, daß sowohl aus entgiftetem als auch aus nicht entgiftetem (also nitrithaltigem) ECM-Abwasser $1 \text{ g/l/d g/m}^2\text{/d NO}_x\text{-N}$ denitrifiziert werden konnten (Schuch, 2000). Auf der Pilotanlage konnte damit eine höhere Belastung bezogen auf das Reaktorvolumen erzielt werden als in den Festbettversuchen im Labor. Dies dürfte aber an der im Vergleich zum Laborreaktor größeren Festbettoberfläche pro Liter Reaktorvolumen auf der Pilotanlage gelegen haben. Auf die Festbettoberfläche umgerechnet ergeben sich mit $15,8 \text{ g/m}^2\text{/d}$ für die Pilotanlage ähnliche Belastungsgrenzen wie für den Festbettreaktor im Labor mit etwa $17 \text{ g/m}^2\text{/d}$.

Bei der Denitrifikation des ECM-Abwassers mit Essigsäure konnte sowohl im Fermenter als auch im Festbettreaktor auf eine pH-Regulierung verzichtet werden. Die Reaktionen waren in beiden Reaktoren bei pH-Werten zwischen 7,4 und 7,8 stabil und ohne Störungen abgelaufen. Eine zusätzliche Aufsalzung des Abwassers mit pH-Korrekturmittel konnte also vermieden werden. Schuch (2000) berichtet jedoch, daß auf der Pilotanlage „zur Aufrechterhaltung eines für die Denitrifikation günstigen pH-Wertes Schwefelsäure zudosiert werden mußte“. Dabei wurden pro g denitrifiziertem $\text{NO}_x\text{-N}$ rund $1 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ benötigt. Auch Socher und Gläser (1992-a) beobachteten bei der Denitrifikation von synthetischem Abwasser eine „deutliche pH-Wert-Dynamik“ (Anstieg des pH-Wertes ohne Regulierung). Wie diese Diskrepanz zustande kam, konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise wies die hier verwendete ECM-Abwasser-Charge eine andere Pufferkapazität auf als die von Schuch verwendeten Abwässer, sodaß die Summe an eingetragenen Protonen durch die Essigsäure, Pufferkapazität des Abwassers und Menge an verbrauchten Protonen bei der Denitrifikation bei Schuch zu einen deutlichen pH-Antieg führte, während es in dieser Arbeit gerade zur „Neutralisation“ des Abwassers auf pH 7,4 bis 7,8 ausreichte.

Die Akkumulation von Nitrit im Festbettreaktor ab einer Belastung von 0,7 g/l/d $\text{NO}_x\text{-N}$ war offensichtlich durch die Überlastung des Reaktors zustande gekommen, wie sie auch von Constantin und Frick (1997) sowie Socher und Gläser (1992-a) beobachtet wurde.

Aus den Meßwerten der Versuche im Festbettreaktor (3.1.4) läßt sich eine Stöchiometrie entwickeln, die im folgenden der theoretischen Stöchiometrie für Essigsäure sowie einer Stöchiometrie von Deffur (1995) für die Denitrifikation von synthetischem Abwasser gegenübergestellt ist. Die aus diesen Stöchiometrien gebildeten Parameter C/N-Verhältnis und Biomasse-Ertrag (Y) sind als Mittelwerte in Tabelle 4.1 zusammengestellt und mit weiteren Literaturstellen verglichen.

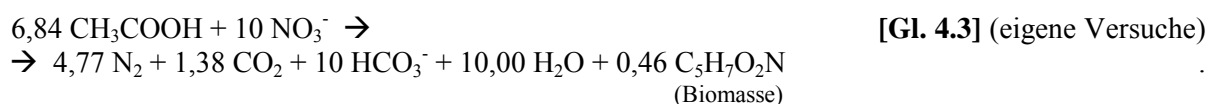
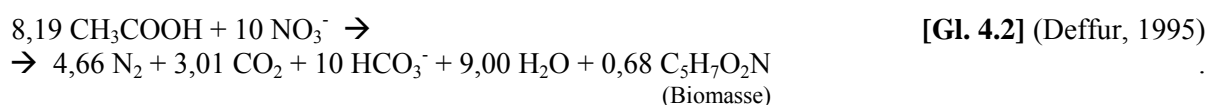


Tabelle 4.1. C/N-Verhältnisse und Biomasse-Erträge (Y) aus den Stöchiometrien aus Gleichung 4.1 bis 4.3 sowie aus der Literatur für die Denitrifikation mit Essigsäure

Quelle:	C/N [Mol/Mol]	Y [g X/g N]
Theoretische Stöchiometrie	1,25	-
Deffur (1995)	1,64	0,55
Constantin und Fick (1997)	1,05	0,035
Mateju et al. (1992)	1,32	k.a.
Akunna et al. (1993)	1,62	k.a.
Eigene Versuche (Kap. 3.1)	1,37	0,37

Die in dieser Arbeit für die Denitrifikation von ECM-Abwasser im Festbett (und auch im Fermenter) ermittelten C/N-Werte liegen etwa in dem Bereich, der auch von Mateju et al. (1992) für die Denitrifikation von Trinkwasser angegeben wird. Die Werte von Deffur (1995) für die Denitrifikation von synthetischem Abwasser im Festbett (Biofilm) und von Akunna et al. (1993) für kommunales Abwasser im Belebtschlammverfahren liegen dagegen deutlich über diesen Werten. Deffur (1995) fand analog zum höchsten C/N-Verhältnis auch den höchsten Biomasse-Ertrag. Constantin und Frick (1997) fanden für die Denitrifikation von Abwasser aus der Uran-Extraktion im Belebtschlammverfahren ein C/N-Verhältnis deutlich unter dem theoretischen Wert, gehen aber in ihrer Arbeit nicht darauf ein. Den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß gut 17 % des umgesetzten N als Nitrit nachgewiesen wurden, damit ergibt sich bezogen auf den vollständig denitrifizierten Stickstoff rechnerisch ein C/N-Verhältnis von

1,27. Dieser niedrige Wert geht mit einem sehr geringen Biomasse-Ertrag einher, die Organismen waren offensichtlich gut adaptiert.

Da im ECM-Abwasser mit Schwankungen in den Konzentrationen zu rechnen ist, muß hier auch mit einer Tendenz zu höheren C/N-Verhältnissen gerechnet werden. Diese hatten in den Versuchen bei Schwankungen bis zu 1,52 betragen.

4.1.2 Methanol

Mit Methanol als C-Quelle wurde im Fermenter ein DOC-Umsatz von 97,8 bis 98,8 % erreicht. Der durchschnittliche Umsatz lag also etwas niedriger als bei Verwendung von Essigsäure (97,8 bis 99,3 %). In beiden Reaktoren konnte im Ablauf durchschnittlich die gleiche Menge DOC gemessen werden, die aus nicht umgesetzten C-Verbindungen aus dem ECM-Abwasser stammen. Der niedrigere prozentuale DOC-Umsatz für Methanol ergibt sich aus dem im Vergleich zur Essigsäure niedrigeren C/N-Verhältnis.

Das Verhältnis an umgesetzten C/N schwankte meist nur sehr wenig, zur sicheren Stickstoffelimination war ein C/N-Verhältnis im Zulauf von 0,99 ausreichend. Liegt das tatsächliche Verhältnis an umgesetzten C/N im Reaktor dann tiefer, ist mit der entsprechenden Menge an Rest-DOC im Ablauf zu rechnen. Dies können im ungünstigsten Fall bis zu 20 % des zugesetzten DOC sein. Im Festbettreaktor hatte das C/N-Verhältnis im Zulauf von 0,99 innerhalb der Belastungsgrenzen ($< 1,3 \text{ g/l/d NO}_x\text{-N}$) zur sicheren Stickstoffelimination ausgereicht. Das Verhältnis an umgesetzten C/N hatte war hier noch geringeren Schwankungen unterworfen als im Fermenter, so konnten nur 2,7 bis 5,6 % des zugesetzten DOC als Rest-DOC im Ablauf nachgewiesen werden.

Die Belastungsgrenze im Festbettreaktor hatte mit $1,3 \text{ g/l/d NO}_x\text{-N}$ bei Methanol fast doppelt so hoch gelegen wie bei Verwendung von Essigsäure ($0,75 \text{ g/l/d NO}_x\text{-N}$). Auch Hallin et al. (1996-b) konnten bei der Denitrifikation von kommunalem Abwasser im SBR mit Methanol fast doppelt so hohe Denitrifikationsraten wie mit Acetat erzielen. Sie konnten aber mit Methanol als C-Quelle wesentlich höhere Bakterienzahlen im Vergleich zu Acetat finden (etwa um den Faktor 10), woraus für Acetat eine im Vergleich zu Methanol wesentlich höhere Denitrifikationsrate bezogen auf die Bakterienzahl resultiert. In den eigenen Versuchen im Festbettreaktor konnte neben einem höheren Biomasse-Ertrag von $0,57 \text{ g/g N}$ für Methanol (Tabelle 4.2) im Vergleich zu Essigsäure mit $0,37 \text{ g/g N}$ (Tabelle 4.1) auch ein wesentlich dickerer Biofilm im Methanol-Reaktor im Vergleich zum Essigsäure-Reaktor beobachtet werden (vgl. Abbildungen A.8 und A.10 im Anhang). Damit dürfte auch hier die spezifische, auf die Biomasse bezogene Denitrifikationsrate für Essigsäure höher gewesen sein als für Methanol.

Diese niedrigere biomassebezogene Denitrifikationsrate für „Methanol-Denitrifikanten“ kann damit erklärt werden, daß diese das Methanol zur Verwertung zunächst in einen C_2 -Metabolit umwandeln müssen, was zusätzliche Energie benötigt, während Essigsäure direkt verwertet werden kann (Citrat-Zyklus). Zudem ist die theoretische Energieausbeute für die Oxidation von Essigsäure mit Nitrat (Standard-Reaktionsenthalpie = -725 kJ/Mol) deutlich höher als für die Oxidation von Methanol mit Nitrat (Standard-Reaktionsenthalpie = -604 kJ/Mol).

Die höhere Biomasseausbeute bzw. die höhere Biomassekonzentration im Reaktor und die damit verbundenen höheren volumenbezogenen Umsatzraten für Methanol können damit begründet werden, daß die Energieausbeute bezogen auf den DOC-Gehalt mit $-50,4 \text{ kJ/g DOC}$ für Methanol höher ist als für Essigsäure mit $-30,2 \text{ kJ/g DOC}$. Auch bezogen auf den $\text{NO}_x\text{-N}$ -Gehalt ergibt sich für Methanol mit -48 kJ/g N eine höhere Energieausbeute als für Essigsäure mit -41 kJ/g N ($C/N_{\text{Methanol}} = 0,95$, $C/N_{\text{Essigsäure}} = 1,37$, vgl. Tab. 4.1 und 4.2).

Aus der Literatur sind nur die zwei Organismen *Hyphomicrobium spp.* und *Paracoccus denitrificans* bekannt, die in der Lage sind, Methanol als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle zu nutzen (Claus und

Kutzner, 1985; Nurse, 1980; Nyberg et al., 1992; Timmermanns und van Haute, 1983). Nach Rhee und Fuhs (1978) läuft die Denitrifikation mit Methanol in zwei Schritten mit zwei verschiedenen Organismen ab. Im ersten Schritt wird Methanol von einem methylothrophen Organismus zu einem C₂-Metabolit umgesetzt, der im zweiten Schritt einem denitrifizierenden Organismus als C-Quelle dient.

In den Fermenter-Versuchen hatte sich gezeigt, daß bei starken pH-Schwankungen und bei pH-Werten von über 8,5 teilweise erhebliche Mengen an Nitrit im Reaktor akkumulierten und es zu Umsatzrückgängen kam. Für den praktischen Betrieb ist demnach eine pH-Regulierung erforderlich, die jedoch eine weitere Aufsalzung des Abwassers mit pH-Korrekturmittel verursacht.

Aus den Analyseergebnissen der Versuche im Festbettreaktor (3.1.4) bei pH 7,5 läßt sich die in Gleichung 4.6 angegebene Stöchiometrie entwickeln, die im folgenden der theoretischen Stöchiometrie für Methanol sowie einer Stöchiometrie von Deffur (1995) für die Denitrifikation von synthetischem Abwasser gegenübergestellt ist. Die daraus gebildeten C/N-Verhältnisse und Biomasse-Erträge sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt und mit weiteren Literaturstellen verglichen.

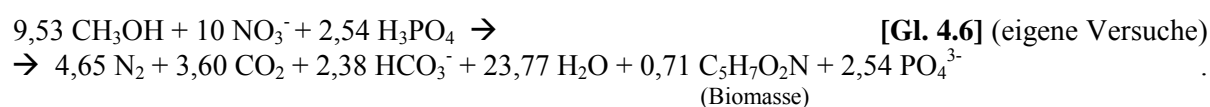
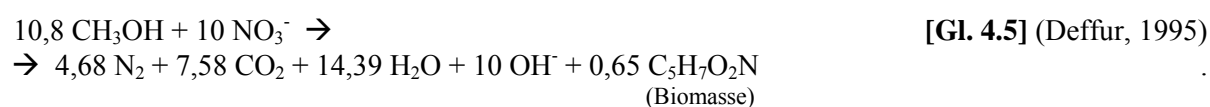


Tabelle 4.2. C/N-Verhältnisse und Biomasse-Erträge (Y) aus den Stöchiometrien aus Gleichung 4.4 bis 4.6 sowie aus der Literatur für die Denitrifikation mit Methanol

Quelle:	C/N [Mol/Mol]	Y [g X/g N]
Theoretische Stöchiometrie	0,83	-/-
Deffur (1995)	1,08	0,52
Tam et.al. (1992)	0,93	k.a.
Lemmer et.al. (1997)	1,43	k.a.
Eigene Versuche (Kap. 3.1.3)	0,95	0,57

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die Denitrifikation von ECM-Abwasser liegen etwa in dem Bereich, der auch von Deffur (1995) für die Denitrifikation von synthetischem Abwasser im Festbett und von Tam et al. (1992) für die Denitrifikation von kommunalem Abwasser ermittelt wurden. Lemmer et al. (1997) fand für die Denitrifikation von kommunalem Abwasser mit Methanol im Sandfilter ein deutlich höheres C/N-Verhältnis. Hier war jedoch ein deutlicher C-Überschuß im Zulauf eingestellt und es wurde eine Nitrit-Akkumulation als Folge von Fermentations-Bedingungen beobachtet.

4.1.3 Melasse

Mit Melasse als C-Quelle konnte im Fermenter ein DOC-Umsatz von 94 % erreicht werden. Aus den etwa 6 % Rest-DOC im Ablauf konnten aerob etwa die Hälfte umgesetzt werden. Knapp 1 % des DOC stammen aus nicht umgesetzten DOC des ECM-Abwassers, die restlichen 2 % an nicht umgesetzten DOC dürften aus den in der Melasse enthaltenen Maillard-Produkten stammen (Produkte nichtenzymatischer Bräunung), die als biologisch schlecht abbaubar einzustufen sind. Die Maillard-Produkte können ferner für die unverändert intensive Braunfärbung von Zu- und Ablauf verantwortlich gemacht werden.

Das Verhältnis an umgesetzten C/N schwankte erheblich zwischen 1,3 und 1,9. Da nur 94 % des DOC in der Denitrifikation umgesetzt werden können, ist zur sicheren Stickstoffelimination im Zulauf ein C/N-Verhältnis von 2,02 erforderlich. Liegt das tatsächliche Verhältnis an umgesetzten C/N im Reaktor dann tiefer, muß im ungünstigsten Fall mit bis zu 36 % des zugesetzten DOC als Rest-DOC im Ablauf gerechnet werden. Da das ECM-Abwasser in der Zusammensetzung erheblichen Schwankungen unterworfen ist, ist im praktischen Betrieb nicht mit kleineren Schwankungen des C/N zu rechnen.

Socher und Gläser (1992-a) konnten für die Denitrifikation von synthetischem Abwasser mit Disaccharid ebenfalls starke Schwankungen im C/N-Verhältnis von 1,37 bis 2,70 beobachten. Ferner konnten sie bei einer starken pH-Wert-Dynamik eine deutliche Akkumulation von Nitrit feststellen, wie sie auch in den Fermenterversuchen zu beobachten war.

In den Fermenterversuchen war eine Nitrit-Akkumulation immer mit einem Absinken des pH-Wertes von 8,1 auf 7,5 bis 7,7 einher gegangen. Dies deutet darauf hin, daß es zeitweise zu einer leichten Versäuerung im Fermenter gekommen war, wie es auch bei Glukose als C-Quelle im Fermenter beobachtet werden konnte (siehe dort).

Cecen und Gönenc (1992) etablierten in einer kombinierten Nitrifikation – Denitrifikation in kommunalem Abwasser eine „gut funktionierende“ Denitrifikation mit Melasse als C-Quelle. Sie geben ein optimales Verhältnis an COD/NO_x-N im Zulauf von 5 an und erreichten eine maximale Denitrifikationsrate von 2,6 g N/m²/d. Über Schwankungen im C/N-Verhältnis oder in den Umsätzen werden keine Angaben gemacht.

4.1.4 Permeat

Mit Permeat konnte ebenfalls eine vollständige Elimination des Stickstoffs aus dem ECM-Abwasser erreicht werden, allerdings wurden in der Denitrifikation nur maximal 50 bis 60 % des DOC des Permeates umgesetzt. In aeroben Batch-Ansätzen konnten nochmals bis zu 50 % des Rest-DOC umgesetzt werden, wobei eine starke Schaumbildung beobachtet wurde. In den Festbettreaktoren (3.2) und auf der Pilotanlage hatte die Schaumbildung jedoch nie das Ausmaß dieser Laborversuche angenommen und auch zu keinen Problemen geführt.

Das Verhältnis an umgesetzten C/N schwankte recht stark, was ein relativ hohes C/N-Verhältnis im Zulauf von 3,0 zur sicheren Stickstoffelimination erforderlich macht. Ferner schienen die Umsätze empfindlich gegen pH-Schwankungen zu sein, vor allem bei hohen pH-Werten war eine starke Akkumulation von Nitrit beobachtet worden.

Da sich in den Fermenterversuchen eine grundsätzliche Eignung des Permeates als C-Quelle zur Denitrifikation abzeichnete und das Permeat im selben Betrieb als Abwasser anfällt und somit als kostenfreie C-Quelle zur Verfügung stand, sollten ausführlichere Versuche in Festbettreaktoren durchgeführt werden. Diese Versuche sind in Kapitel 3.2 dargestellt und werden dort ausführlich diskutiert.

4.1.5 Glukose

Mit Glukose als C-Quelle konnte im Fermenter ein maximaler DOC-Umsatz von 98,5 % erreicht werden. 0,8 % des DOC stammen aus dem nicht umgesetzten DOC des ECM-Abwassers, somit war auch der Umsatz der Glukose nicht vollständig. Die Umsätze waren jedoch nie über einen längeren Zeitraum stabil. Immer wieder kam es zu Umsatzrückgängen, die gekoppelt waren mit einer Freisetzung von Protonen, einer Nitrit-Akkumulation sowie einem deutlichen Anstieg des Verhältnisses an umgesetzten C/N. Es war also offensichtlich zu einer Versäuerung im Fermenter gekommen. Dabei wird die Glukose über Propionat, Butyrat und Alkohole zu Acetat umgesetzt, das dann zu Methan und Kohlendioxid weiter umgesetzt wird (Fritsche, 1998).

Dies hat zur Folge, daß die fermentativen Bakterien mit den Denitrifikanten um das Substrat Glukose konkurrieren. Zwar produzieren die fermentativen Bakterien wieder Substrate, die von der Denitrifikation theoretisch als C-Quelle genutzt werden können (z.B. Bernet et al., 1996; Abeling, 1994), jedoch kommt es bei „unkontrollierter“ Fermentation zu einem ständigen Wechsel in den Verhältnissen der Substrate (Glukose und Fettsäuren). Damit müssen sich die Denitrifikanten an sich ständig ändernde Substratbedingungen anpassen. Außerdem wirkt das bei der Fermentation von Glukose entstehende Butyrat als Hemmstoff für die Denitrifikation (Abeling, 1994).

Eine weitere Hemmung der Denitrifikation wird dann verursacht durch die erhebliche Akkumulation von Nitrit im Fermenter (stets mehrere hundert mg/l, teils bis zu 560 mg/l NO₂-N), wie sie auch von Akunna et al. (1993), Tam et al. (1992) und Wilderer et al. (1987) beobachtet werden konnte.

Tam et al. (1992) untersuchten die Stickstoff-Elimination aus kommunalem Abwasser im SBR, Wilderer et al. (1987) untersuchten die Denitrifikation von kommunalem Abwasser mit Belebtschlamm im SBR. In beiden Veröffentlichungen wird bei Verwendung von Glukose als C-Quelle berichtet, daß es eher zu einer Förderung von fermentativen Bakterien als von Denitrifikanten mit den gleichen Folgen für die Denitrifikation (Nitrit-Akkumulation, unvollständige Umsätze, pH-Schwankungen) kam.

4.1.6 Kosten

Bei Einsatz der Denitrifikation zur Stickstoffelimination aus dem ECM-Abwasser konnte auf die vorherige Entgiftung des Nitrits im verbrauchten Elektrolyt mittels Amidosulfonsäure verzichtet werden. Damit werden bei einem jährlichen ECM-Abwasseranfall von 255 m³ etwa 98.000 DM eingespart (Gensicke, 1994). Andererseits fallen über das ECM-Abwasser durchschnittlich 6,24 Tonnen Stickstoff pro Jahr an, die denitrifiziert werden müssen. Damit fallen alleine für die Chemikalien die in Tabelle 4.3 angegebenen jährlichen Kosten an. Dabei ist für die Chemikalien-Preise ein Angebot der Firma Südzucker (für Melasse) bzw. der Firma Th. Seulberger, Karlsruhe (für alle anderen Chemikalien) von 1998 bei Abnahme der entsprechenden Menge Chemikalien in technischer Qualität zugrunde gelegt. Bei Verwendung von technischer Salzsäure würden sich die jährlichen Kosten für die pH-Regulierung etwa halbieren, jedoch ist beim Zusatz von Salzsäure zum Permeat mit der Entstehung chlororganischer Verbindungen zu rechnen.

Diese Kostenkalkulation war die Grundlage für die Entscheidung, sowohl im Labor als auch auf der Pilotanlage den Einsatz von Permeaten als C-Quelle zu untersuchen und zu optimieren (Kap. 3.2).

Tabelle 4.3. *Chemikalien-Kosten für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit synthetischen C-Quellen (Preise lt. Angebot der Fa. Südzucker (Melasse) bzw. der Fa. Seulberger, Karlsruhe (alle anderen Chemikalien) von 1998).*

C-Quelle	Nötige Chemikalien (pro kg denitrifiziertem N)	Preis [DM/kg]	Jahreskosten [DM/Jahr]
Essigsäure	C-Quelle: 6,33 kg Essigsäure (60 %)	0,60	23.700
	Keine pH-Korrektur	0	0
Methanol	C-Quelle: 2,66 kg Methanol (techn.)	0,84	13.900
	pH-Korrektur: 0,76 kg H ₃ PO ₄ , 75 %ig (pH 8,5)	0,79	3.750
Melasse	C-Quelle: 6,68 kg Melasse (DOC = 295 mg/g)	0,07	2.900
	Keine pH-Korrektur	0	0
Permeat	Im Werk vorhanden	0	0
	pH-Korrektur: 0,14 kg H ₃ PO ₄ , 75 %ig (pH 8,5)	0,79	690

4.2 Einsatz von Permeaten wassergemischter Kühlschmierstoffe als Kohlenstoff-Quelle zur Denitrifikation

In Kapitel 3.2 konnte gezeigt werden, daß die Permeate prinzipiell als C-Quelle zur Denitrifikation eingesetzt werden können. Es hatte sich aber auch gezeigt, daß nur ein Teil des organischen Kohlenstoffes der Permeate als externe C-Quelle zur Denitrifikation „nutzbar“ waren. Damit blieben unterschiedliche Mengen an nicht umgesetzten DOC übrig, die aerob nachbehandelt werden mußten. Zusätzlich wurde aus der Umsetzung der organischen Stickstoff-Verbindungen in der Denitrifikation Ammonium freigesetzt, daß zu nitrifizieren war. Bei der Nitrifikation entstand aber erneut Nitrat, daß entweder zurückgeführt oder in einer dritten Stufe denitrifiziert werden mußte.

Ferner wurde gezeigt, daß in unverdünnten Permeaten die Umsätze stets unter denen in verdünnten Permeaten lagen, was insbesondere in der aeroben Nachbehandlung zu Problemen führte. Es kam also offensichtlich zu einer Hemmung der biologischen Umsätze in den Permeaten. Als Ursache dafür kommen toxische Inhaltsstoffe der Permeate in Frage. Von den uns bekannten Inhaltsstoffen der Kühlschmierstoffe sind dies Bor (Puffersystem für die Amine), Tolyltriazol (Buntmetall-Inhibitor) sowie Jodcarbamat (Fungizid). Diese Inhaltsstoffe wurden separat auf ihre toxische Wirkung hin untersucht (Kapitel 3.3). Als weitere Ursache für die Hemmung kommen Fremdeinträge wie Öle, Systemreiniger, Waschmittel, Entschäumer, Stabilisierungsmittel und Fungizide in Frage, die zusätzlich zum verbrauchten Kühlschmierstoff in die Emulsionsspaltanlage eingetragen werden (Schuch et.al., 1999).

Doch selbst unter optimalen Bedingungen (ausreichende Verdünnung, ausreichende Adaptation) reichten die Umsätze nicht aus, um eine sichere Einhaltung des Grenzwertes zur Direkt-Einleitung zu gewährleisten. So konnte in Permeat Rondocor[®] MB40 ein Gesamt-DOC-Umsatz von 97,2 % ermittelt werden (65 % DOC-Umsatz in der Denitrifikation, 92 % DOC-Umsatz in der aeroben Stufe). Bei einem DOC-Gehalt des Permeates von 5688 mg/l laufen also 159 mg/l DOC aus der Anlage ab, was bei einem durchschnittlichen CSB/DOC-Verhältnis von 3 einer CSB-Konzentration von etwa 480 mg/l entspricht. Bei Permeat P-22 hatte der Gesamt-Umsatz 96,1 % betragen (86 % in der Denitrifikation und 72 % in der

Aerobie), bei einem DOC-Gehalt des Permeates von 3080 mg/l laufen hier also 120 mg/l DOC entsprechend 360 mg/l CSB aus der Anlage ab.

Hier stellt sich die Frage, welche persistenten Verbindungen aus der Anlage ablaufen. Nach Schuch (2000) besteht der Haupt-C-Anteil der Permeate aus Ethanolamin und Fettsäuren. Ethanolamin gilt als biologisch gut abbaubar, die Abbaubarkeit der Fettsäuren hängt von der Kettenlänge ab. Allgemein gelten Kettenlängen bis C₃₀ als mikrobiologisch abbaubar, C₁₂ bis C₂₀ sogar als sehr gut abbaubar. Kurzkettige Fettsäuren können dagegen hemmende Effekte ausüben (Fritsche, 1998). So konnte Abeling (1994) einen hemmenden Effekt von Butter- und Valeriansäure (C₄ und C₅) auf die Denitrifikation nachweisen. Nach Mang (1983) werden in wassergemischten Kühlschmierstoffen bevorzugt C₁₂- bis C₂₀-Fettsäuren eingesetzt, die als sehr gut biologisch abbaubar einzustufen sind. Bei deren Umsetzung (Abbau über β -Oxidation zu C₂-Einheiten, die als Acetyl-CoA in den Intermediär-Stoffwechsel eingehen) können aber auch C₄- und C₅-Fettsäuren entstehen, die wie beschrieben einen hemmenden Effekt ausüben können.

Als weitere Inhaltsstoffe sind Sulfonate in den Permeaten enthalten (Schuch, 2000). Nach Mang (1983) werden hier meist Natrium-Salze der Sulfonsäuren aromatischer und aliphatischer Erdöl-Kohlenwasserstoffe mit Molekulargewichten von 350 bis 500 eingesetzt. Ob diese Sulfonate biologisch abbaubar sind, hängt in erster Linie davon ab, ob die C-Reste verzweigt sind oder nicht. Während Sulfonate mit nicht verzweigten Resten biologisch abgebaut werden können, gelten Sulfonate mit verzweigten Resten als persistent (Fritsche, 1998).

Ferner enthalten die Permeate Borverbindungen sowie Tolyltriazol und Jodcarbammat, deren Wirkung auf die Mikrobiologie in Kapitel 3.3 dargestellt wird.

Daß die Kühlschmierstoffe und damit auch die Permeate Stoffe enthalten, die persistent sind oder toxisch wirken, ist plausibel angesichts der Tatsache, daß die Kühlschmierstoffe für einen möglichst langen Einsatz im Betrieb ausgelegt sind und somit gegen einen möglichen mikrobiellen Befall geschützt sein müssen. Es sind jedoch nicht alle Inhaltsstoffe der Kühlschmierstoffe und damit die potentiell persistenten oder toxischen Stoffe im Permeat bekannt. Damit ist letztlich auch keine verlässliche Aussage darüber möglich, welche der Inhaltsstoffe der Permeate in Denitrifikation und aerober Nachbehandlung umgesetzt wurden und welche die Anlage verlassen.

4.2.1 Biologische Abbaubarkeit im Batch-Ansatz

Die biologische Abbaubarkeit eines Abwassers wird nicht nur durch das Abwasser selbst bzw. dessen Inhaltsstoffe bestimmt, sondern ist auch eine Frage der Organismen, die am Abbau beteiligt sind und der Milieu-Bedingungen, unter denen der Abbau stattfindet. Der Einfluß der Milieu-Bedingungen kann im Labor sehr leicht minimiert werden, in dem diese für alle Versuche gleich gewählt werden. Der Einfluß der Organismen schien zunächst schwer abschätzbar, insbesondere vor dem Hintergrund der Tatsache, daß Weyandt (1996) bei seinen Untersuchungen zum mikrobiellen Befall wassergemischter Kühlschmierstoffe zeigte, daß sich unter praktisch identischen Bedingungen, selbst in Parallelansätzen, sehr unterschiedliche Organismen-Gesellschaften entwickelt hatten.

Um den Einfluß der Organismen abschätzen zu können, wurde für die Batch-Versuche im Sapromat Inokulum aus drei verschiedenen Belebtschlämmen verwendet: Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage Neureut mit Hochlastbelegung (nur aerober C-Abbau, Nitrifikation getrennt im Tropfkörper), Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage Pfinztal mit Schwachlastbelegung (simultaner C-Abbau und Nitrifikation) und Belebtschlamm der Kläranlage Bad Rotenfels, in die die Permeate von Daimler-Chrysler in Gaggenau eingeleitet werden (Schwachlastbelegung). Während für Inokulum der Kläranlage Pfinztal oft um bis zu 5 Tage längere Lag-Phasen beobachtet werden konnten, waren in den Umsätzen innerhalb von 28 Tagen keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Somit sind die Organismen, selbst

wenn sich völlig unterschiedliche Populationen etabliert haben sollten, gleich gut mit den Abwasser-Inhaltsstoffen zurecht gekommen.

Dennoch liefern die Versuche zur biologischen Abbaubarkeit keine Aussage über den genauen Anteil der Abwasser-Inhaltsstoffe, die biologisch umgesetzt werden können. So konnten in den kontinuierlichen Versuchen meist weitaus höhere Gesamt-Umsätze erzielt werden. Die Batch-Versuche liefern aber eine wichtige Aussage darüber, ob toxische Effekte durch Abwasser-Inhaltsstoffe zu erwarten sind und bei welcher Verdünnung des Abwassers ungehemmte Umsätze möglich sind. So konnten in den kontinuierlichen Versuchen die optimalen Umsätze nur erreicht werden, nachdem eine ausreichend lange Adaptation der Organismen in *ausreichend verdünntem* Permeat stattgefunden hatte. Eine befriedigende Adaptation fand, wie die Versuche mit Permeat Rondocor[®] MB40 gezeigt hatten, nur in Verdünnungen statt, in denen auch im Sapromat ungehemmte Umsätze stattgefunden hatten.

Für die verschiedenen untersuchten Permeate hatten sich bei den jeweiligen Verdünnungsstufen, insbesondere im Vergleich von 100 und 50 %igen Permeaten, deutliche Unterschiede in der Abbaubarkeit ergeben. Jedoch war auch der DOC-Gehalt der verschiedenen Permeate unterschiedlich. Trägt man die Umsätze nach 28 Tagen über der entsprechenden DOC-Konzentration in den Ansätze auf, ergibt sich der in Abbildung 4.1 dargestellte Verlauf. Hier wird deutlich, daß die Umsätze in erster Linie von der Konzentration im jeweiligen Ansatz abhängen. Optimale Umsätze werden in den Permeaten erreicht bis zu DOC-Konzentrationen von etwa 1200 mg/l. Bei DOC-Konzentrationen ab 2500 mg/l liegen die Umsätze unter 20 %.

Es ändert sich durch den Einsatz der Permeate im Betrieb also in erster Linie deren DOC-Gehalt, nicht aber deren biologische Abbaubarkeit (Vgl. P22 ↔ MB40). Damit kann auch ein negativer Einfluß von Fremdeinträgen während des Einsatzes der Kühlschmierstoffe auf die Biologie ausgeschlossen werden. Die Inhaltsstoffe der Permeate bzw. der Kühlschmierstoffe sind somit für toxische oder hemmende Effekte verantwortlich zu machen.

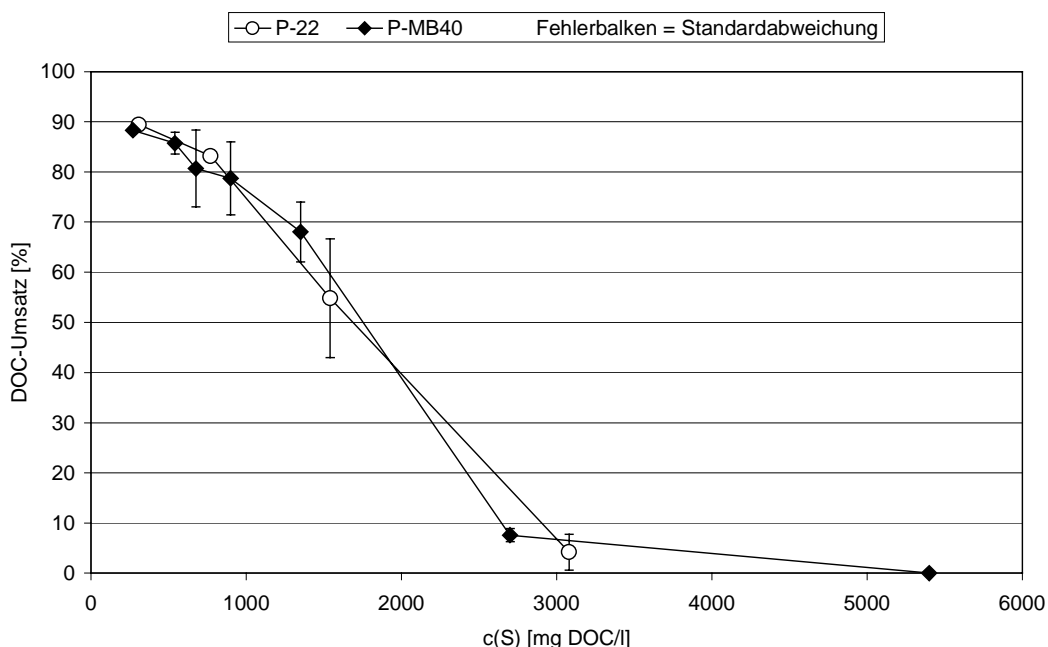


Abbildung 4.1. DOC-Umsätze in % über der DOC-Konzentration in den Ansätzen für die verschiedenen Permeate im Sapromat.

Bei der Ultrafiltration des Kühlschmierstoffes Rondocor MB40 hatte sich gezeigt, daß die DOC-Konzentration mit der Zeit deutlich anstieg. In den Sapromat-Versuchen konnte für die Proben, die zu unterschiedlicher Zeit der Ultrafiltration entnommen wurden, ein unterschiedlicher Verlauf im DOC-Abbau beobachtet werden. So enthielten die Proben, die die Ultrafiltration zu Beginn verlassen, jeweils eine schnell abbaubare DOC-Fraktion (Abbau in den Tagen 1-5) und eine sehr langsam abbaubare DOC-Fraktion (Abbau in den Tagen 15 bis 30). Die Proben, die der Ultrafiltration gegen Ende entnommen wurden, enthielten eine DOC-Fraktion, die zwischen den Tagen 5 und 10 abgebaut wurde, Probe (4) noch eine zusätzliche Fraktion, die zwischen Tag 15 und 21 abgebaut wurde (vgl. Abbildung 3.17). Die Permeate enthielten also drei bis vier Substanz-Gruppen, die unterschiedlich schnell abbaubar waren. Am Ende der Versuche nach 42 Tagen konnte jedoch in allen Proben in etwa der gleiche DOC-Umsatz gemessen werden. Im Sapromat zeigte sich ferner ein stufenweiser Verlauf des Biochemischen Sauerstoffbedarfs, wie er in Abbildung 4.2 für 25 %iges Permeat MB40 als Beispiel dargestellt ist. Dies deutet darauf hin, daß die verschiedenen Substanz-Gruppen des Permeates im Sapromat auch nacheinander abgebaut wurden.

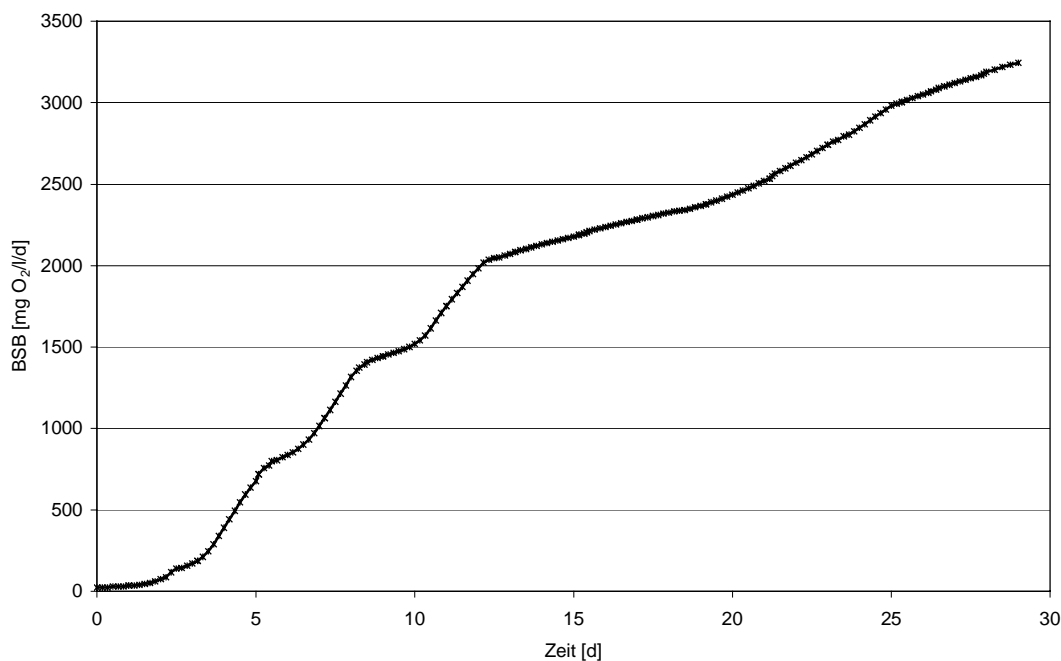


Abbildung 4.2. Verlauf des Biochemischen Sauerstoffbedarfs über der Zeit für 25 %iges Permeat des Original-Kühlschmierstoffes Rondocor MB40 im Sapromat.

Schuch (2000) untersuchte den Langzeit-BSB (20 Tage) und die Umsätze in acht verschiedenen Chargen von 1:30 verdünnten Permeaten im Sapromat. Er konnte einen DOC-Umsatz von 62 bis 76 % messen, was deutlich unter den Umsätzen in den Permeaten in dieser Arbeit liegt. Dies dürfte daran gelegen haben, daß Schuch die Umsätze nach 20 Tagen gemessen hatte. In dieser Arbeit konnte aber gezeigt werden, daß in einigen Permeaten (insbesondere solche mit hohen DOC-Gehalten) auch nach 30 Tagen noch Umsätze nachweisbar waren (vgl. z.B. Abb. 3.16).

4.2.2 Kontinuierliche Denitrifikation

Die Ergebnisse der kontinuierlichen Denitrifikationsversuche haben deutlich gemacht, daß eine „ausreichend“ lange Adaptation bei „ausreichend“ großer Verdünnung die Umsätze in den Permeaten erheblich verbessert. Die optimalen Umsätze konnten nur erreicht werden, nachdem sich die Organismen in einer Verdünnung des Permeates adaptieren konnten, in der im Saproamat ungehemmte Umsätze stattfanden. In geringeren Verdünnungen (z.B. Permeat MB40, 25 %ig und Permeate P-13 und P-15, unverdünnt) konnte auch über längere Zeit keine Steigerung der DOC-Umsätze beobachtet werden.

Die Länge der Adaptationszeit war dabei je nach Permeat unterschiedlich. In Permeat P-22 mit einem DOC-Gehalt von 3080 mg/l waren die maximalen Umsätze nach 31 Tagen erreicht, in Permeat P-02 mit einem DOC-Gehalt von 6200 mg/l fand über 60 Tage eine Adaptation statt und in Permeat R.MB40 mit einem DOC-Gehalt von 5688 mg/l waren 300 Tage zur Adaptation nötig gewesen.

Bei den Permeaten aus verbrauchten Kühlschmierstoffen war die Adaptationszeit also offensichtlich von der DOC-Konzentration in den Permeaten abhängig. Sowohl Schuch (2000) als auch die eigenen Arbeiten haben gezeigt, daß der DOC-Gehalt des Permeates im Verlauf der Ultrafiltration deutlich ansteigt. Es wurde zudem gezeigt, daß zu unterschiedlichen Zeiten aus der Ultrafiltration unterschiedlich schnell abbaubare Substanz-Gruppen abliefen. Permeate mit geringeren DOC-Konzentrationen, die die Ultrafiltration zu Beginn verließen und eine schnell und eine langsam abbaubare DOC-Fraktion enthielten, benötigten insgesamt kürzere Adaptationszeiten, während Permeate mit höheren DOC-Konzentrationen, die die Ultrafiltration gegen Ende verließen und eine mäßig schnell abbaubare DOC-Fraktion enthielten, offensichtlich längere Adaptationszeiten benötigten.

Für das Original-Permeat waren ferner deutlich längere Adaptationszeiten notwendig gewesen als für Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe aus Gaggenau. Hier zeigt sich also, daß der Einsatz der Kühlschmierstoffe im Betrieb die Adaptationszeiten für die kontinuierliche Denitrifikation erheblich verkürzt.

Die langen und unterschiedlichen Adaptationszeiten sind jedoch nicht ganz unproblematisch. Einerseits vergeht mitunter eine geraume Zeitspanne, bis ein Bioreaktor seine volle Leistungsfähigkeit entfaltet hat. Andererseits ist zu befürchten, daß nach Störungen der Mikroorganismen (z.B. durch toxische Stöße) ähnlich lange Adaptationszeiten anstehen. Diese könnte durch regelmäßige Speicherung einer gewissen Menge adaptierter Biomasse minimiert werden. Schuch (2000) hatte ferner gezeigt, daß die Permeate aus der Ultrafiltration der Daimler-Chrysler AG in Gaggenau erheblichen Konzentrationsschwankungen unterworfen sind. Sowohl Schuch (2000) als auch die eigenen Arbeiten haben den Anstieg der DOC-Konzentration im Verlauf der Ultrafiltration gezeigt und daß zu unterschiedlichen Zeiten aus der Ultrafiltration unterschiedlich schnell abbaubare Substanz-Gruppen abliefen. Es ist daher zu befürchten, daß die Organismen bei den ständig wechselnden Permeaten einem permanenten Adaptationsdruck ausgesetzt sind, was sich negativ auf die Umsätze auswirken könnte.

Schuch (2000) konnte jedoch auf der Pilotanlage einen durchschnittlichen DOC-Umsatz in der Denitrifikation von 70 % ermitteln, wie er auch für die unverdünnten Permeat-Chargen P-22 und P-02 nachgewiesen wurde. Die Schwankungen in den Konzentrationen der Permeate schienen sich also in der Pilotanlage nicht negativ auf die Umsätze in der Denitrifikation auszuwirken. Dabei hatte Schuch (2000) der Denitrifikationsstufe ein Mischbecken vorgeschaltet, das etwa das 1,5 fache Flüssigkeitsvolumen der Denitrifikationsstufe hatte. Dieses Becken hatte die Konzentrationsschwankungen bei Wechsel der Abwasser-Chargen offensichtlich derart aufgefangen, daß es nicht zu Umsatzrückgängen in der Denitrifikation gekommen war.

Martienssen und Simon (1997) konnten in einem einstufigen Aerob-Reaktor aus einem Abwasser aus einer Emulsionsspaltanlage ebenfalls etwa 70 % des TOC eliminieren. Sie untersuchten insgesamt vier Abwässer aus chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen und werten ihre Ergebnisse daher als repräsentativ für eine Reihe von Anlagen in Deutschland.

Die Belastungsgrenzen hatten für Permeate sowohl aus verbrauchten Kühlschmierstoffen als auch aus Original-K Kühlschmierstoff Rondocor® MB40 bei einer DOC-Raumbelastung von 2,9 g/l/d sowie einer Verweilzeit von 0,3 Tagen gelegen. Schuch (2000) fand auf der Pilotanlage für die Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Permeat mit 0,59 g NO_x-N/l/d (entsprechend 1,1 g DOC/l/d) eine deutlich niedrigere Belastungsgrenze. Oberhalb dieser Belastungsgrenze beobachtete Schuch ein Anstieg des Verhältnisses an umgesetztem C/N und eine damit verbundene Akkumulation von NO_x-N. Dies konnte in den eigenen Arbeiten nicht beobachtet werden. Ein Anstieg des Verhältnis an umgesetzten C/N mit der Belastung war nicht festzustellen, es konnte lediglich eine erhöhte Konzentration an Nitrit in der Nähe der Belastungsgrenzen beobachtet werden. Ein signifikanter Anstieg des Verhältnisses an umgesetzten C/N war, abgesehen von Störungen wie Sauerstoffeintrag, nur bei sprunghafter Änderung der Belastung zu beobachten. So führte eine Verdopplung der Belastung innerhalb einer Verweilzeit zu einem Anstieg des umgesetzten C/N-Verhältnisses um etwa 11 % (von 0,98 auf 1,09), aber auch eine Halbierung der Belastung führte zum gleichen Ergebnis, ein kurzzeitiger Zulauf-Stop führte sogar zu stärkeren Anstiegen (bis zu 20 %). Ein Anstieg des C/N-Verhältnisses war dabei meist mit einem Anstieg der Biomasse-Konzentration im Reaktor gekoppelt. Dies ist auch plausibel, da für den Aufbau von Biomasse (allgemeine Formel z.B. C₅H₇O₂N) ein wesentlich höheres C/N-Verhältnis nötig ist als zur reinen Denitrifikation.

Bernet et al. (1996) erreichten bei der Denitrifikation von NaNO₃ mit Abwasser aus einer Rotwein-Destilliererie eine maximale Raumbelastung von 2,2 g NO₃-N/l/d bzw. etwa 6 g TOC/l/d. Den Daten ist jedoch zu entnehmen, daß die Umsätze bei dieser Belastung nur 92 % für NO_x-N und 20 bis 40 % für TOC betragen. Chen et al. (1996) konnten bei der Denitrifikation in kommunalem Abwasser eine vollständige Denitrifikation bei einer Raumbelastung von bis zu 1 g NO_x N/l/d im Belebtschlamm-Reaktor sowie von bis zu 8,9 g NO_x-N/l/d im Wirbelbettreaktor erreichen. Grundsätzlich fällt ein Vergleich mit der Literatur jedoch schwer, da die meisten Arbeiten Belastungsgrenzen bezogen auf die Biomasse-Konzentration im Reaktor angeben. Eine zuverlässige Bestimmung der Biomasse im Festbettreaktor ist jedoch schwer möglich, ferner schwankt der Anteil an inaktiver Biomasse je nach Dicke des Biofilms sehr stark, was einen Vergleich zusätzlich erschwert.

Im Ablauf der Denitrifikation war bei allen verwendeten Permeaten, wie auch schon in Kapitel 3.1, die starke Trübung und die große Zahl frei schwimmender Einzelbakterien und nicht sedimentierbarer Biomasseflocken aufgefallen. Als Ursache hierfür kommen wieder die in Kapitel 3.1 bereits genannten Mechanismen der hohen Belastung, der Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen sowie die hohe Salzfracht in Frage. Die Salzfracht kann hier jedoch als Ursache ausgeschlossen werden, da die Abläufe der aeroben Nachbehandlung stets klar waren und schnell sedimentierbare Biomasseflocken enthielten. In der aeroben Stufe dürfte sich die geringere Belastung positiv auf die Bildung sedimentierbarer Biomasse-Aggregate ausgewirkt haben. Ferner war zu beobachten, daß es in der Denitrifikation oft zu einer stärkeren Schaumbildung kam, die für die Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen spricht. In der aeroben Stufe hatte es jedoch trotz der aktiven Belüftung über Sprudelsteine keine Probleme mit einer Schaumbildung gegeben. Somit kann man davon ausgehen, daß zusätzlich hemmend auf die Bildung sedimentierbarer Biomasse-Aggregate wirkende oberflächenaktive Substanzen aerob eliminiert wurden.

Das verwendete Festbett (Pelia®, Fa. Herding, Amberg) war üblicherweise mit Platten-Abständen von etwa 1 cm angeordnet. In den Versuchen hatte sich aber gezeigt, daß dieser Abstand für die Denitrifikation zu gering war. Diese Festbetten waren innerhalb weniger Wochen zugewachsen und wurden dann nur noch durch wenige größere Hohlräume durchströmt. Der größte Teil des Festbettes war mit Biomasse gefüllt und augenscheinlich nicht von Wasser durchströmt. Hin und wieder verstopfte das Festbett auch völlig und mußte entfernt und gereinigt werden. Reaktoren mit speziell angefertigten Festbetten, in denen die Platten im Abstand von 2 cm angeordnet waren, konnten hinsichtlich des Biomassewachstums störungsfrei betrieben werden.

4.2.3 Aerobe Nachbehandlung

Bei der aeroben Nachbehandlung war es vor allem bei der Nitrifikation zu Problemen gekommen. Während bei Betrieb mit unverdünnten Abläufen aus der Denitrifikation noch stabile DOC-Umsätze gemessen werden konnten, konnte in keinem der Permeate eine stabile Nitrifikation etabliert werden. Auch Schuch (2000) war es auf der Pilotanlage auch nach längerer Zeit nicht gelungen, in unverdünnten Abwässern eine Nitrifikation zu etablieren.

Bei der aeroben Nachbehandlung im Scheibentauchkörper (P-13 und P-15) hatte die Zulaufkonzentration bei Betrieb mit unverdünntem Ablauf aus der Denitrifikation bis zu 550 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ betragen. Bei einem pH-Wert im Zulauf von 8 bis 8,5 und einer Temperatur von 23 bis 27 °C gibt Abeling (1994) für die Nitritation eine etwa 10 %ige Hemmung sowie für die Nitratation eine 50 %ige Hemmung an. Damit können die Probleme bei der Nitrifikation im Scheibentauchkörper zumindest teilweise auf eine Substratüberschuß-Hemmung zurückgeführt werden. Da die selben Probleme auch im volldurchmischten Festbettreaktor und auf der Pilotanlage aufgetreten waren, muß davon ausgegangen werden, daß hier, wie auch bei der Denitrifikation und in den Batch-Versuchen, toxische Substanzen aus dem Permeat für die unvollständigen Umsätze verantwortlich sind.

Der Scheibentauchkörper war in den Versuchen zur aeroben Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate zunächst eingesetzt worden mit der Zielsetzung, daß hier der Abbau des Rest-DOC und die Nitrifikation räumlich getrennt von einander ablaufen können. Damit hatte man erwartet, eine stabile Nachreinigung bei höheren DOC-Belastungen im Vergleich zum volldurchmischten Reaktor zu erzielen. Die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, daß sowohl im Scheibentauchkörper als auch im volldurchmischten Festbettreaktor ab einer DOC-Raumbelastung von 0,14 g/l/d ein deutlicher Rückgang in der Nitrifikationsleistung zu beobachten war. Zudem hat der Scheibentauchkörper den Nachteil, daß toxisch oder hemmend wirkende Substanzen (insbesondere Nitrit und Ammonium) unverdünnt zulaufen und somit ihre unverminderte Hemmwirkung auf die Mikroorganismen ausüben können. Im volldurchmischten Reaktor werden die Substanzen im Zulauf zunächst stark verdünnt und reichern sich erst an, wenn diese nicht umgesetzt werden. Somit ist, insbesondere im Hinblick auf die zu erwartenden Konzentrationsschwankungen im Ablauf der Denitrifikation und eine mögliche Substratüberschuß-Hemmung der Nitrifikanten, ein volldurchmischter Festbettreaktor für die aerobe Nachbehandlung der denitrifizierten Permeate als das besser geeignete Reaktorsystem anzusehen.

In Tabelle 4.4 sind durchschnittliche Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die prozentualen Umsätze auf der Basis der Ergebnisse für unverdünnte Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe dargestellt. Es ist zu beachten, daß sich die Konzentrationen je nach DOC-Gehalt der Permeate entsprechend verändern, die prozentualen Umsätze bleiben hiervon unberührt.

Ein $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsatz in der Denitrifikation von 100 % ist letztlich das Ziel bei der biologischen Stickstoffelimination aus den vorhandenen Abwässern. Um dies zu erreichen, muß eine ausreichende Menge an DOC bzw. ein ausreichend hohes C/N-Verhältnis im Zulauf vorliegen. Bei DOC-Umsätzen zwischen 56 und 70 % sowie einem Verhältnis an umgesetzten C/N zwischen 0,94 und 1,25 muß also für Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe ein C/N-Verhältnis im Zulauf von 2,23 eingestellt werden. In der aeroben Stufe werden bis zu 85 % des DON der Permeate durch die Umsetzung zu Ammonium in der Denitrifikation und der aeroben Stufe sowie der anschließenden Nitrifikation des Ammonium als $\text{NO}_x\text{-N}$ wieder freigesetzt. Die Menge des ablaufenden $\text{NO}_x\text{-N}$ aus der aeroben Stufe kann durch eine teilweise Rückführung des Ablaufes der aeroben Stufe in die Denitrifikation reduziert werden. Bei einem Rücklaufverhältnis von 4:1 reduziert sich die Menge an ablaufendem $\text{NO}_x\text{-N}$ auf 112-125 mg/l, der Gesamt- $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsatz steigt damit auf etwa 94 %. Damit muß in der Denitrifikation aber 62-68 % des DON der Permeate zusätzlich denitrifiziert werden, daher ist in der Denitrifikation ein C/N-Verhältnis von 2,79 im Zulauf zur vollständigen Stickstoffelimination erforderlich. Bei einem durchschnittlichen DOC-Gehalt der Permeate von 4,2 g/l sowie einem durchschnittlichen $\text{NO}_x\text{-N}$ -Gehalt der ECM-Abwässer von 13,9 g/l sind somit zur Reinigung von einem Liter ECM-Abwasser 11 Liter Permeat nötig. Praktisch

fielen in Gaggenau etwa 255 m³ ECM-Abwasser sowie 6300 m³ Permeat pro Jahr an, das sind 24,7 Liter Permeat pro Liter ECM-Abwasser, was somit in jedem Fall zur Stickstoffelimination ausreicht.

Tabelle 4.4. Durchschnittliche Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Umsätze für unverdünnte Permeate verbrauchter Kühlschmierstoffe in der Denitrifikation und der aeroben Stufe sowie Gesamtumsätze (* der DON-Gesamt-Umsatz wurde berechnet aus dem Anteil des DON, der als NO_x-N sowie Biomasse-gebundener Stickstoff nachweisbar war).

	Denitrifikation	Aerobe Stufe	Gesamt
c (NO _x -N) _{zu}	2000 mg/l	0 mg/l	
c (NO _x -N) _{ab}	0 mg/l	562-621 mg/l	
NO _x -N-Umsatz	100 %	77-85 % des Permeat-DON	69-72 %
c (DOC) _{zu}	2900 mg/l	870-1276 mg/l	
c (DOC) _{ab}	870-1276 mg/l	261-696 mg/l	
DOC-Umsatz	56-70 %	52-70 %	76-91 %
c (DON) _{zu}	730 mg/l	292 mg/l	
c (DON) _{ab}	292 mg/l	n.n.	
DON-Umsatz	60 %	(aus*: 49-67 %)	84-92 % *
c (NH ₄ -N) _{zu}	0 mg/l	292-438 mg/l	
c (NH ₄ -N) _{ab}	292-438 mg/l	<i>schwankend</i>	
NH ₄ -N –Umsatz	40-60 % des Permeat-DON	<i>unverdünnt nicht stabil</i>	
In Biomasse gebunden	3-7 % des Permeat-DOC 5-10 % des Permeat-DON		5-9 % des Permeat-DOC 6-11 % des Permeat-DON
Belastungsgrenzen	B _R (DOC) < 2,9 g/l/d HRT > 0,3 d	B _R (DOC) < 0,14 g/l/d (=> HRT = 1-8 d)	

Die DOC-Umsätze waren in den Permeaten verbrauchter Kühlschmierstoffe deutlich hinter den für eine Einleitung notwendigen Werten zurückgeblieben. Bei 76-91 % Gesamt-DOC-Umsatz laufen 261 bis 696 mg/l DOC aus der Anlage ab. Bei einem durchschnittlichen CSB/DOC-Verhältnis in den Permeaten von 3 (Schuch, 2000) entspricht dies einer CSB-Konzentration im Ablauf von 800 bis 2100 mg/l. Hinzu kommt, daß es nicht gelungen war, eine stabile und vollständige Nitrifikation in unverdünnten Permeaten zu etablieren, was zu stark schwankenden Ammonium- und Nitrit-Konzentrationen im Ablauf der Gesamtanlage führt. Da in den Abläufen der aeroben Stufe keine weiteren Umsätze mehr nachweisbar waren, kann man davon ausgehen, daß die unter den gegebenen Bedingungen maximal möglichen Umsätze erzielt wurden. Es ist also nicht zu erwarten, daß bei der biologischen Denitrifikation mit Permeaten als C-Quelle ohne zusätzliche Maßnahmen eine Einhaltung des Grenzwertes erreicht werden kann. So versuchte Schuch (2000) den Ablauf aus der Anlage mit einer UV-aktivierten Oxidation mit H₂O₂ zu behandeln. Dabei zeigt sich, daß zur Unterschreitung der Grenzwerte im Abwasser eine H₂O₂-Konzentration von deutlich über 3 % einzustellen war, was unter den gegebenen Praxisbedingungen als unwirtschaftlich einzustufen war. Daraufhin wurden ECM-Abwasser und Permeat auf der Pilotanlage mit einem weiteren, schwach belasteten und nicht toxischen Abwasser verdünnt.

Die in der Tabelle 4.4 angegebenen Werte für den in Biomasse gebundenen DOC sowie DON sind über längere Zeiträume gemittelte Werte. Hier muß beachtet werden, daß in den Festbettreaktoren in unregelmäßigen Abständen immer wieder größere Biomasse-Flocken abgespült werden. Die Biomasse-

Konzentration in den Abläufen der aeroben Stufen schwankte dementsprechend stark. So waren insgesamt zwischen 1 und 23 % des DOC bzw. DON als Biomasse-gebunden nachweisbar. Ferner konnte bei starken Belastungsschwankungen ein Anstieg der durchschnittlichen Biomasse-Konzentration im Reaktor beobachtet werden.

In der aeroben Stufe ist eine Raumbelastung, aber keine Verweilzeit als Belastungsgrenze angegeben. Bei den im Ablauf aus der Denitrifikation zu erwartenden Konzentrationen liegt bei Einhalten der Belastungsgrenze von 0,14 g DOC/l/d die Verweilzeit bei 1 bis 8 Tagen, was für die jeweils optimalen Umsätze in jedem Fall ausreicht.

Das Ziel, die Umsätze für die Denitrifikation mit Permeaten als C-Quelle so zu optimieren, daß der Grenzwert für die Direkt-Einleitung sicher eingehalten werden kann, wurde somit nicht erreicht. Damit stellt sich die Frage, welche Substanzen hierfür verantwortlich zu machen sind. Dazu wurden im Kapitel 3.3 drei bekannte und potentiell toxisch wirkende Substanzen auf ihren Einfluß auf die biologischen Umsetzungen hin untersucht.

4.3 Einflüsse bekannter Inhaltsstoffe der Permeate auf die biologischen Umsetzungen

Die Ergebnisse der Versuche zum Einfluß bekannter Inhaltsstoffe der Kühlschmierstoffe auf die biologischen Umsetzungen konnten eine deutlich hemmende Wirkung durch Bor und Tolyltriazol zeigen. Beide Stoffe konnten im Permeat in etwa der selben Konzentration wie im Kühlschmierstoff nachgewiesen werden. Jodcarbammat hingegen konnte im Permeat in Konzentrationen von maximal 0,0008 % nachgewiesen werden und war somit zu über 99 % in der Ultrafiltration zurückgehalten worden. Dementsprechend konnte in den Versuchen zur biologischen Abbaubarkeit von Permeaten der Kühlschmierstoffe mit und ohne Hemmstoff nur ein geringer Einfluß von Jodcarbammat beobachtet werden.

Die als toxisch oder hemmend für Mikroorganismen identifizierten Inhaltsstoffe erfüllen jedoch wie alle Inhaltsstoffe der Kühlschmierstoffe eine bestimmte Funktion und können nicht einfach weggelassen werden. Sie müssen zumindest durch andere Stoffe ersetzt werden, die diese Funktion im Kühlschmierstoff übernehmen. Ob das aber die biologische Abbaubarkeit der Permeate verbessert, ist zumindest fraglich. Zudem erfüllen eine Reihe von Inhaltsstoffen gerade den Zweck, mikrobiologische Umsetzungen und damit verbundene unkontrollierte Veränderungen in den Kühlschmierstoffen sowie mögliche Kontaminationen von Personen zu verhindern.

Man muß also davon ausgehen, daß eine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit der Kühlschmierstoffe neben dem Risiko der Kontamination von Personen und unkontrollierbaren Veränderung in der Zusammensetzung vor allem eine Verkürzung der Standzeit mit sich bringt. Neben erhöhten Betriebskosten muß dann mit einem erhöhten Anfall an Rest- und Abfallstoffen gerechnet werden.

Daher erschien es sinnvoll, eine Verbesserung oder Unterstützung der biologischen Umsetzungen mit physikalisch-chemischen Verfahren unabhängig von den Inhaltsstoffen der Permeate zu erzielen. Mit dem Einsatz UV-aktivierter Oxidation mit H₂O₂ konnte auf der Pilotanlage eine Verbesserung der Ablaufwerte erzielt werden, das Verfahren stellte sich jedoch als unwirtschaftlich heraus (Schuch, 2000). Im Rahmen dieser Arbeit wurde dann versucht, die Biologie durch den Einsatz von Aktivkohle zu unterstützen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.4 dargestellt.

4.3.1 Bor

Bor hemmte die Nitrifikation bei den im Permeat zu erwartenden Konzentrationen im Batch-Ansatz zwischen 20 und 40 %, Schempp et al. (2000) fanden für die Denitrifikation die gleichen Werte. Schuch und Schempp konnten in der kontinuierlichen Denitrifikation unter Bor-Einfluß einen deutlichen Rückgang in der Biomasse-Produktion feststellen, allerdings beeinträchtigte dies nicht die Umsätze. Dies bestätigt den erwarteten biostatischen Effekt von Bor. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Denitrifikanten war hier aber auch unter Boreinfluß noch groß genug gewesen, um eine vollständige Denitrifikation zu gewährleisten.

In der kontinuierlichen Nitrifikation war es dagegen oberhalb von 700 mg B/l nicht gelungen, eine stabile Nitrifikation zu etablieren, während im Batch-Ansatz die Hemmung bei 700 mg/l Bor „nur“ etwa 30 % betragen hatte. Dies mag an daran liegen, daß die Generationszeiten der Nitrifikanten um ein vielfaches höher liegen als die der Denitrifikanten. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten hatte ab einer Bor-Konzentration von 700 mg/l offensichtlich nicht mehr ausgereicht, um eine stabile Nitrifikation im Festbettreaktor zu gewährleisten.

Bei den Batchversuchen zur Nitratation konnten in ungehemmten Ansätzen Werte für v_{\max} von 0,0085 bis 0,0171 mg O₂/g TS/min (entsprechend 1,7 bis 3,5 mg N/g oTS/h) und für k_M von 1,15 bis $1,79 \cdot 10^{-4}$ mg HNO₂-N/l gemessen werden. Für die Nitrifikation wurden in den ungehemmten Ansätzen Werte für v_{\max} von 0,067 bis 0,093 mg O₂/g TS/min (entsprechend 4,1 bis 5,7 mg N/g oTS/h) und für k_M von 0,05 bis $0,28 \cdot 10^{-4}$ mg NH₃-N/l gemessen. Da bei den Batchversuchen zur Nitrifikation nie eine Akkumulation von Nitrit beobachtet werden konnte und die Zugabe von ATH die Reaktion stets vollständig zum Erliegen brachte, kann davon ausgegangen werden, daß die Nitritation den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellte. Somit gelten die kinetischen Parameter der Nitrifikation auch für die Nitritation. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten kinetischen Parameter sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 mit Werten aus der Literatur für nitrifizierende Belebtschlämme zusammengestellt. In Abeling (1994) sind weitere Werte für kinetische Parameter in Anreicherungskulturen und Reinkulturen zusammengestellt.

Tabelle 4.5. Zusammenstellung kinetischer Parameter für die ungehemmte Nitritation

Quelle:	Substrat	Organismen	v_{\max} [mg N/g oTS/h]	K_M [mg NH ₃ -N/l]
Abeling (1994)	(NH ₄) ₂ PO ₄	nitrifizierender Belebtschlamm	3,6-6,8	0,12-0,44
Nyhuis (1985)	(NH ₄) ₂ SO ₄	nitrifizierender Belebtschlamm	-	0,056
Eigene Versuche (Kap. 3.3.1.1)	NH ₄ Cl	nitrifizierender Belebtschlamm	4,1-5,7	0,05-0,28

Tabelle 4.6. Zusammenstellung kinetischer Parameter für die ungehemmte Nitratation

Quelle:	Substrat	Organismen	v_{\max} [mg N/g oTS/h]	K_M [mg HNO ₂ -N/l]
Abeling (1994)	NaNO ₂	nitrifizierender Belebtschlamm	4,3-4,9	$2,5-3,8 \cdot 10^{-5}$
Nyhuis (1985)	NaNO ₂	nitrifizierender Belebtschlamm	-	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Eigene Versuche (Kap. 3.3.1.1)	NaNO ₂	nitrifizierender Belebtschlamm	1,7-3,5	$1,15-1,8 \cdot 10^{-4}$

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für v_{\max} und K_M liegen im gleichen Bereich, wie sie auch für andere nitrifizierende Belebtschlämme in der Literatur angegeben werden. Der verwendete Belebtschlamm wies somit eine ähnliche Aktivität wie die Belebtschlämme aus anderen Untersuchungen auf.

Die Batch-Versuche zum Boreinfluß auf die Nitrifikation zeigten, daß Bor die Nitratation im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich förderte. Damit kann davon ausgegangen werden, daß die für die gesamte Nitrifikation gefundene Hemmung auch für die Nitritation gültig ist. Darüber hinaus kann erwartet werden, daß unter Bor-Einfluß die Gefahr der Nitrit-Akkumulation sinkt, was in den kontinuierlichen Versuchen bestätigt werden konnte.

Für den Einfluß von Bor auf die Nitrifikation (und damit auch auf die Nitritation) konnte in den Batchversuchen ein unkompetitiver Hemmtyp erkannt werden. Nach dieser Modellvorstellung greift der Inhibitor (Bor) am Enzym-Substrat-Komplex an. Damit sinkt der Wert der Michaelis-Menten-Konstante mit steigender Inhibitor-Konzentration, was praktisch bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter Bor-Einfluß bei kleinen Substrat-Konzentrationen steigt. Dies konnte in den Batch-Versuchen bestätigt werden und ist in Abbildung 3.25 gut zu erkennen.

Damit sind für einen praktischen Betrieb möglichst niedrige Konzentrationen an Substrat (freies Ammonium) in der aeroben Stufe anzustreben. Dies kann in einem volldurchmischten System gut realisiert werden, ein kaskadenförmig angeordneter Reaktor und insbesondere ein Scheibentauchkörper erscheint unter diesen Aspekt als ungeeignet. Hier kann die Hemmung durch Bor noch durch eine zusätzliche Hemmung bei hohen Ammonium-Konzentration (sog. Substrat-Überschuß-Hemmung) überlagert werden und zu zusätzlichen Umsatzeinbußen führen.

Gerike et.al. (1976) berichtet, daß Bor aus Waschmittel, Bodenerosoin, Fäkalien und aus der Industrie üblicherweise in Konzentrationen von 2 bis 3 mg/l in die kommunalen Kläranlagen eingetragen wird. Damit dürften die Mikroorganismen der meisten Kläranlagen zumindest an geringe Bor-Konzentrationen adaptiert sein. Weiterhin untersuchte Gerike et.al. (1976) den Einfluß höherer Bor-Konzentrationen auf die mikrobiellen Umsetzungen in der Kläranlage. Sie fanden heraus, daß Bor in geringen Konzentrationen stimulierend wirkt. Die maximalen Umsätze konnten sie bei 20 mg B/l messen, ab 40 mg B/l berichten sie von einer beginnenden Hemmung sowie von einer Anreicherung des Bor im Belebtschlamm.

Über die Wirkung von Bor auf Nitrifikanten sind in der Literatur bislang keine Berichte zu finden. Bei Kliegel (1980) finden sich lediglich die Hinweise, daß Borsäure u. a. gegen Schleimbildung durch Nitrobacter als Zusatzstoff in Mineralöltanks verwendet wird.

Die biologische Abbaubarkeit in den Permeaten R.MB40 und R.ECO hatte sich kaum unterschieden. Dies kann jedoch nicht auf das Bor alleine zurückgeführt werden, da es sich hier um zwei Kühlschmierstoffe mit unterschiedlichen Grundsubstanzen handelt.

4.3.2 Tolyltriazol

Die stärkste hemmende Wirkung von Tolyltriazol wurde bei den Stickstoffumsetzungen beobachtet. Sowohl die Denitrifikation als auch die Nitrifikation waren bei den im Permeat zu erwartenden Konzentrationen um gut 50 % gehemmt. Der aerobe Umsatz war nur zu knapp 30 % gehemmt und Tolyltriazol konnte in geringen Mengen offensichtlich aerob umgesetzt werden, was unter anoxischen Bedingungen nicht beobachtet werden konnte. In höheren Konzentrationen konnten sowohl aerobe als auch anoxische Umsätze im Batch-Maßstab fast vollständig gehemmt werden.

Beim aeroben C-Umsatz hatte sich recht eindeutig das Bild eines nicht-kompetitiven Hemmtyps ergeben. Bei dieser Modellvorstellung greift der Inhibitor sowohl an das freie Enzym als auch an den Enzym-Substrat-Komplex an. Die Michaelis-Menten-Konstante bleibt unter Tolyltriazol-Einfluß unverändert, v_{\max} sinkt bei steigender Hemmstoff-Konzentration.

Erwartungsgemäß hatte sich dann in den aeroben Abbauversuchen gezeigt, daß das Weglassen von Tolyltriazol sowohl bei R.MB40 als auch bei R.ECO die biologische Abbaubarkeit deutlich verbesserte.

4.4 Einsatz von Aktivkohle

Durch den Einsatz von Aktivkohle bei der biologischen Behandlung der Permeate konnten die Umsätze auch in unverdünnten Abwässern soweit optimiert werden, daß eine sichere Einhaltung des Grenzwertes von 300 mg/l CSB für die Direkt-Einleitung erreicht wurde. In der aeroben Nachreinigung konnte zudem eine stabile und vollständige Nitrifikation etabliert werden.

Dabei brachte der Einsatz der Aktivkohle als Aufwuchsmaterial für die Biomasse in der Denitrifikation keine Verbesserung gegenüber der Verwendung des Festbettes Pelia. In den beiden Reaktoren konnten keine signifikanten Umsatzunterschiede nachgewiesen werden. Auch die biologische Abbaubarkeit der Abläufe aus beiden Reaktoren unterschied sich nicht signifikant. Dies kann zum einen auf die hohe DOC-Fracht der Permeate zurückgeführt werden. In den Vorversuchen konnte gezeigt werden, daß an 1 g Aktivkohle F400 maximal 227 mg DOC aus dem Permeat adsorbiert werden konnten. Damit ist die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle bereits nach Zusatz von knapp 80 ml Permeat pro g Aktivkohle erschöpft (DOC im Permeat \approx 2900 mg/l). Unter den gegebenen Bedingungen im Aktivkohle-Wirbelbettreaktor war dies nach etwa einem Tag der Fall. Das Nitrat dürfte nach Schmid (1996) nur in geringem, für den Dauerbetrieb vernachlässigbarem Maße, an Aktivkohle adsorbiert haben.

Ein weiterer Grund ist im starken Biomassewachstum in der Denitrifikation zu suchen. Durch den Bewuchs der Aktivkohlekörner wird die Adsorption von Permeat-Inhaltsstoffen zur Aktivkohle stark behindert. Auch die Substratversorgung eventuell an der Aktivkohleoberfläche in Kontakt mit den adsorbierten Stoffen wachsenden Bakterienpopulationen wird stark behindert. Damit kommt der Aktivkohle in der Denitrifikation keine besondere Bedeutung zu, sie dient lediglich als „normale“ Aufwuchsfläche für die Organismen wie das Pelia-Festbett auch.

Insgesamt ist der Einsatz eines Wirbelbettes für die gegebenen Abwässer nicht zu empfehlen. Es kann nicht verhindert werden, daß die einzelnen Aktivkohlekörner unterschiedlich stark mit Biomasse bewachsen, was deren Größe und vor allem Dichte mehr oder weniger stark verändert. Damit wird das Wirbelbett schwer steuerbar, da sich leichtere, mit Biomasse bewachsene Körner im Kopfteil des Reaktors sammeln, während sich schwerere, weniger stark bewachsene Körner im unteren Teil des Reaktors sammeln. Damit besteht die Gefahr, daß die Körner beider Fraktionen zu größeren Klumpen zusammenwachsen, was letztlich zum Verstopfen des Reaktors führt. Außerdem kommt es infolge von Abrieb zu einer Verkleinerung der Aktivkohlekörner, die dann nicht mehr sicher im Reaktor zurückgehalten werden können und in die Umwälzung geraten.

Diese beim Einsatz des Wirbelbettes allgemein aufgetretenen Probleme werden auch dafür verantwortlich gemacht, daß in der aeroben Stufe mit Aktivkohle-Wirbelbett zwar höheren DOC-Umsätze, nicht jedoch eine stabile Nitrifikation etabliert werden konnte.

Durch den Einsatz des Aktivkohle-Festbettes in der aeroben Stufe war es dann gelungen, in allen Permeat-Verdünnungen eine stabile Nitrifikation und stabile DOC-Umsätze zu erzielen. Insbesondere bei der aeroben Nachbehandlung des denitrifizierten Permeates R.MB40 war der Vorteil der Aktivkohle deutlich geworden. Die Umsätze waren nicht nur deutlich höher gelegen, es hatte auch deutlich geringere Schwankungen in den Umsätzen gegeben und es war eine stabile und vollständige Nitrifikation nachweisbar.

In den aeroben Aktivkohle-Festbettreaktoren war es nach etwa 40 Tagen zu deutlichen Umsatzrückgängen gekommen. Wurde dann $\frac{1}{4}$ des Festbettes entnommen, unter fließendem Wasser abgespült und wieder eingesetzt, konnten die ursprünglichen Umsätze sofort wieder erreicht werden. Die Zeitspanne bis zum deutlichen Umsatzrückgang betrug unabhängig vom Permeat und unabhängig von der DOC-Konzentration immer 40 Tage. Damit kann ausgeschlossen werden, daß ein Erschöpfen der Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle der Grund für die Umsatzrückgänge war. Nach 45 Tagen war mit 1 bis 2 mm offensichtlich eine Biofilm-Dicke erreicht, die die Adsorption von Abwasserinhaltsstoffen an die Aktivkohle bzw. die Substratversorgung von speziellen, an der Aktivkohle aufgewachsenen und für den Umsatz der entsprechenden Stoffe verantwortlichen Organismen behindert hat. Da der Biofilm nur sehr schwach an der Aktivkohle haftete und bei der Entnahme des Festbettes offensichtlich Biofilmstücke abgerissen wurde, konnte die Dicke des Biofilms nach 45 Tagen nicht exakt bestimmt werden. Die Festbett-Elemente, die nach jeweils 14 Tagen entnommen und gereinigt wurden, waren stets mit einem relativ gleichmäßigen, etwa 0,5 mm dicken Biofilm bewachsen. Diese Biofilmdicke schien die Adsorption nicht zu behindern.

Damit wird auch deutlich, daß die Aktivkohle in der aeroben Stufe genau die erhoffte Funktion erfüllt. Potentiell persistente oder toxische Stoffe adsorbieren an die Aktivkohle und werden dort von den anhaftenden Organismen umgesetzt. DOC-Umsatz und Nitrifikation können im Reaktor damit in allen Verdünnungsstufen ungehindert, d.h. mit maximalen Umsätzen, ablaufen.

Dies trifft jedoch nicht auf den DON-Umsatz zu. Während in verdünnten Abwässern 97,7 bis 98,8 % des DON umgesetzt werden konnten, war der DON-Umsatz in unverdünnten Abwässern im Festbett- wie im Aktivkohle-Reaktor deutlich zurückgegangen. Aus der Menge des DON, der als $\text{NO}_x\text{-N}$ sowie als Biomasse-N im Ablauf der aeroben Stufe nachweisbar war, muß auf einen DON-Umsatz von nur 60 bis 80 % in unverdünnten Abwässern geschlossen werden. Damit laufen 134 bis 484 mg/l DON aus der aeroben Stufe ab bei einem Rest-DOC-Gehalt von 26 bis 86 mg/l. Als Verbindungen, die ein derart hohes Verhältnis an organischem Stickstoff zu organischem Kohlenstoff aufweisen, kommen die im Permeat enthaltenen heterozyklischen Stickstoff-Verbindungen in Frage. Die einzige bekannte Verbindung dieser Art im Permeat war das Tolyltriazol (siehe Kap. 3.3.2). Tolyltriazol ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$) ist sowohl im Kühlschmierstoff als auch im Permeat in Konzentrationen von 0,025 % enthalten. Dies entspricht einem DOC-Gehalt von 158 mg/l und einem DON-Gehalt von 79 mg/l durch das Tolyltriazol. Damit ist Tolyltriazol aber nicht die einzige organische Stickstoff-Verbindung, die bei der biologischen Behandlung der Permeate zurückbleibt. Die niedrige DOC-Konzentration im Ablauf der aeroben Stufe legt den Schluß nahe, daß der C-Anteil des Tolyltriazol zumindest teilweise aerob abgebaut wurde, wie

dies auch in Kapitel 3.3.2 beobachtet werden konnte. Aus den in der Literatur dargestellten Abbauwegen ähnlicher Substanzen ergibt sich unter der Voraussetzung, daß der Stickstoff-Ring des Tolyltriazol nicht umgesetzt wird, der in Abbildung 4.3 dargestellte Weg als einzig mögliche Alternative.

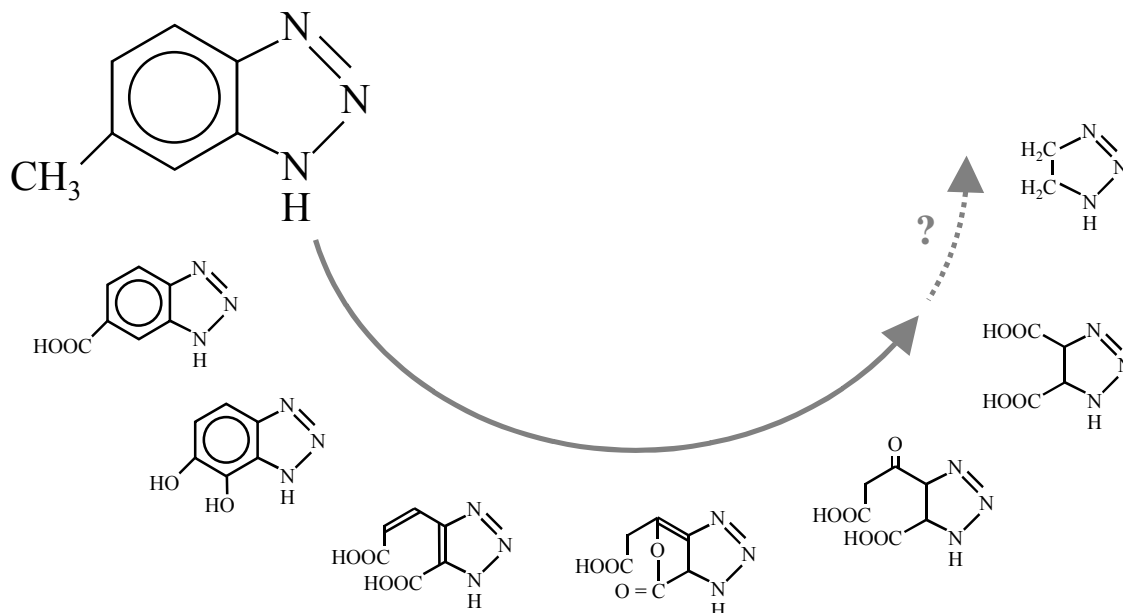


Abbildung 4.3. Möglicher Weg des aeroben Abbaus des C-Anteils von Tolyltriazol (nach Fritsche, 1998; Schlegel, 1992).

Letztlich konnte der Verbleib des DON der Permeate nicht vollständig geklärt werden. Während in Permeat R.MB40 im Ablauf der aeroben Stufe praktisch kein DON mehr nachzuweisen war, konnten nur etwa 50 % des DON des Permeates als NO_x-N nachgewiesen werden. Maximal 11 % des DON konnten als biomassegebundener Stickstoff im Ablauf der aeroben Stufe nachgewiesen werden. Es hatte sich gezeigt, daß bei sehr hohen Nitrat-Konzentrationen die Wiederfindung des Gesamtstickstoffs nach Devarda stark zurückging. Schuch et.al. (1999) konnten jedoch auch mit einer oxidativen Methode zur Gesamtstickstoff-Bestimmung (DEV H27) keine bessere Wiederfindung erzielen. Somit kann keine definitive Aussage über den Verbleib des organisch gebundenen Stickstoffs gemacht werden. Anhand der Messung muß aber davon ausgegangen werden, daß in unverdünnten Permeaten bis zu 41 % des DON der Permeate (bis zu 450 mg/l) die aerobe Stufe verlassen.

In Tabelle 4.7 sind die durchschnittlichen Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die Umsätze für Permeat P-22 dargestellt. Der DOC-Gesamt-Umsatz betrug in allen Verdünnungen 97,9 bis 99,1 %. Bei einem durchschnittlichen Permeat-DOC von 2900 mg/l laufen 26 bis 61 mg/l DOC aus der Anlage ab. Bei einem durchschnittlichen CSB/DOC-Verhältnis der Permeate von 2,6 (Schuch et al., 1999) entspricht dies einem CSB von 68 bis 159 mg/l. Schuch (2000) gibt ein durchschnittliches Verhältnis an CSB/DOC von 3,2 an, das sich auch nach der biologischen Behandlung der Permeate nicht ändert. Damit laufen 83 bis 195 mg/l CSB aus der Anlage ab, was in jedem Fall für eine Direkt-Einleitung ausreicht.

Aus der Umsetzung von DON über NH₄-N zu NO₃-N werden in der aeroben Stufe etwa 75 % des DON der Permeate (durchschnittlich 548 mg/l) als NO_x-N freigesetzt, was teilweise in die Denitrifikation zurückgeführt werden könnte. Bei einem Rücklaufverhältnis von 4:1 laufen noch 110 mg/l NO_x-N aus der Gesamtanlage ab, was einem NO_x-N-Gesamtumsatz von 94,5 % entspricht.

Da der Gesamt-Stickstoff im Ablauf der aeroben Stufe wie in 2.1.5 beschrieben nicht direkt gemessen werden konnte, kann der DON-Umsatz nur aus der Menge an freigesetztem $\text{NO}_x\text{-N}$ und biomassegebundenem Stickstoff zu 82,5 % abgeschätzt werden.

In der aeroben Nachbehandlung waren stabile Umsätze bis zu DOC-Raumbelastungen von 0,21 g/l/d erreicht worden. Die eigentliche Belastungsgrenze mag hier noch höher liegen, da aber in anderen Permeaten (z.B. 3.4.3.3) ab einer DOC-Raumbelastung von 0,155 g/l/d die Nitrifikationsleistung deutlich zurückgegangen war, sollte dies zur Sicherheit allgemein als Belastungsgrenze eingehalten werden.

Tabelle 4.7. Durchschnittliche Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Umsätze für unverdünntes Permeat P-22 Kühlschmierstoffe in der Denitrifikation und im aeroben Aktivkohle-Festbettreaktor sowie Gesamtumsätze (* der DON-Gesamt-Umsatz wurde berechnet aus dem Anteil des DON, der als $\text{NO}_x\text{-N}$ sowie Biomasse-gebundener Stickstoff nachweisbar war).

	Denitrifikation	Aerober AK-FBR	Gesamt
C ($\text{NO}_x\text{-N}$) _{zu}	2000 mg/l	0 mg/l	
c ($\text{NO}_x\text{-N}$) _{ab}	0 mg/l	548 mg/l	
$\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsatz	100 %	75 % des Permeat-DON	73 %
C (DOC) _{zu}	2900 mg/l	870-1015 mg/l	
c (DOC) _{ab}	870-1015 mg/l	26-61 mg/l	
DOC-Umsatz	65-70 %	94-97 %	97,9-99,1 %
c (DON) _{zu}	730 mg/l	292 mg/l	
c (DON) _{ab}	292 mg/l	n.n.	
DON-Umsatz	61 %	(aus*: 54 %)	82,5 % *
c ($\text{NH}_4\text{-N}$) _{zu}	0 mg/l	423 mg/l	
c ($\text{NH}_4\text{-N}$) _{ab}	423 mg/l	0,2 mg/l	
$\text{NH}_4\text{-N}$ –Umsatz	58 % des Permeat-DON	100 %	
In Biomasse gebunden	3-7 % des Permeat-DOC 5-10 % des Permeat-DON		n.b. n.b.
Belastungsgrenzen	$B_R(\text{DOC}) < 2,9 \text{ g/l/d}$ HRT > 0,3 d	$B_R(\text{DOC}) = 0,21 \text{ g/l/d}$ (damit: HRT = 4,8 d)	

In Tabelle 4.8 sind die durchschnittlichen Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die Umsätze für Permeat MB40 dargestellt. Der DOC-Gesamt-Umsatz betrug 98,5 %, damit laufen etwa 86 mg/l DOC aus der Anlage ab. Bei einem durchschnittlichen CSB/DOC-Verhältnis der Permeate von 2,6 (Schuch et al., 1999) entspricht dies einem CSB von 224 mg/l, bei einem CSB/DOC-Verhältnis von 3,2 (Schuch, 2000) laufen etwa 276 mg/l CSB aus der Anlage ab. Auch dies reicht in jedem Fall für eine Direkt-Einleitung aus.

Aus der Umsetzung von DON über $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_3\text{-N}$ werden in der aeroben Stufe etwa 50 % des DON der Permeate (durchschnittlich 563 mg/l) als $\text{NO}_x\text{-N}$ freigesetzt, was teilweise in die Denitrifikation zurückgeführt werden könnte. Bei einem Rücklaufverhältnis von 4:1 laufen noch 113 mg/l $\text{NO}_x\text{-N}$ aus der Gesamtanlage ab, was einem $\text{NO}_x\text{-N}$ -Gesamtumsatz von 96,9 % entspricht.

Da der Gesamt-Stickstoff im Ablauf der aeroben Stufe wie in 2.1.5 beschrieben nicht direkt gemessen werden konnte, kann der DON-Umsatz nur aus der Menge an freigesetztem $\text{NO}_x\text{-N}$ und biomassegebundenem Stickstoff zu etwa 59 % abgeschätzt werden.

Tabelle 4.8. Durchschnittliche Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Umsätze für unverdünntes Permeat MB40 in der Denitrifikation und im aeroben Aktivkohle-Festbettreaktor sowie Gesamtumsätze (* der DON-Gesamt-Umsatz wurde berechnet aus dem Anteil des DON, der als $\text{NO}_x\text{-N}$ sowie Biomasse-gebundener Stickstoff nachweisbar war).

	Denitrifikation	Aerober AK-FBR	Gesamt
$c(\text{NO}_x\text{-N})_{\text{zu}}$	3600 mg/l	0 mg/l	
$c(\text{NO}_x\text{-N})_{\text{ab}}$	0 mg/l	563 mg/l	
$\text{NO}_x\text{-N-Umsatz}$	100 %	50 % des Permeat-DON	84 %
$c(\text{DOC})_{\text{zu}}$	5600 mg/l	1960 mg/l	
$c(\text{DOC})_{\text{ab}}$	1960 mg/l	86,2 mg/l	
DOC-Umsatz	65 %	95,6 %	98,5 %
$c(\text{DON})_{\text{zu}}$	1126 mg/l	484 mg/l	
$c(\text{DON})_{\text{ab}}$	484 mg/l	n.n.	
DON-Umsatz	57 %	(aus*: 0 %)	59 % *
$c(\text{NH}_4\text{-N})_{\text{zu}}$	0 mg/l	585 mg/l	
$c(\text{NH}_4\text{-N})_{\text{ab}}$	585 mg/l	0,6 mg/l	
$\text{NH}_4\text{-N-Umsatz}$	52 % des Permeat-DON	99,9 %	
In Biomasse gebunden	5,0 % des Permeat-DOC 6,7 % des Permeat-DON		n.b. n.b.
Belastungsgrenzen	$B_R(\text{DOC}) < 2,9 \text{ g/l/d}$ HRT > 0,3 d	$B_R(\text{DOC}) < 0,155 \text{ g/l/d}$ (damit: HRT > 5,2 d)	

Die Abläufe aus den Aktivkohle-Festbettreaktoren waren klar und farblos, vorhandene Biomasse-Flocken sedimentierten sofort. Damit war die große Zahl der aus der Denitrifikation ablaufenden Einzelbakterien und nicht sedimentierbaren Flocken zu sedimentierbaren Biomasse-Aglomeraten zusammengewachsen. Hier dürfte sich die geringe Belastung in der aeroben Stufe sowie der Abbau in der Denitrifikation nicht umgesetzter Tenside positiv auf die Bildung sedimentierbarer Biomasse-Aglomerate ausgewirkt haben.

Das Biofilmwachstum auf dem Aktivkohle-Festbett schien mit der Zeit die Adsorption von Permeat-Inhaltsstoffen zur Aktivkohle und deren Umsetzung zu behindern. Innerhalb von 39 bis 41 Tagen war der Umsatz im Reaktor deutlich zurück gegangen. Der Biofilm hatte nach 45 Tagen etwa eine Dicke von 1 bis 2 mm erreicht. Wurde $\frac{1}{4}$ des Festbettes alle 14 Tage entnommen und unter fließendem Wasser abgespült, konnten gleichmäßig hohe Umsätze nachgewiesen werden. Die Dicke des Biofilms auf dem Festbett hatte nach 14 Tagen etwa 0,5 mm betragen. Die Adsorption von Permeat-Inhaltsstoffen zur Aktivkohle und deren Umsetzung schien sich also ab einer Biofilm-Dicke von über 1 mm deutlich zu verlangsamen.

5 Verfahrenstechnische Umsetzung der Ergebnisse

In dieser Arbeit konnten eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen werden über die gemeinsame biologische Behandlung von Abwässern der Daimler-Chrysler AG in Gaggenau aus der elektrochemischen Metallentgratung sowie Permeaten aus der Spaltung wasserlöslicher Kühlschmierstoffe. Das Produktionsverfahren der elektrochemischen Metallentgratung sowie das Aufbereitungsverfahren für Altemulsionen durch Ultrafiltration bei der Daimler-Chrysler AG in Gaggenau entsprechen dem Stand der Technik und finden in der metallverarbeitenden Industrie breite Anwendung. Daher können die hier untersuchten Abwässer als repräsentativ für die metallverarbeitende Industrie angesehen werden.

Auf der Basis der Ergebnisse dieser Arbeit werden allgemein gültige Grundsätze für die Behandlung der ECM-Abwässer mit Permeaten aus der Spaltung wasserlöslicher Kühlschmierstoffe formuliert. Anschließend erfolgt auf der Basis der von Schuch (2000) erhobenen Abwasserkenndaten die Auslegung einer großtechnischen Anlage für die gemeinsame biologische Behandlung von ECM-Abwasser und Permeat der Daimler-Chrysler AG in Gaggenau.

5.1 Voruntersuchungen

Für die Konzipierung einer Anlage zur biologischen Abwasserbehandlung ist es allgemein erforderlich, zunächst Frachtganglinien der zu behandelnden Abwasser-Teilströme aufzunehmen. Aus den ermittelten Frachten kann mit den entsprechenden Belastungsgrenzen die Größe der Anlage bestimmt werden. Zudem muß sichergestellt werden, daß ein ausreichend hohes C/N-Verhältnis für die vorgeschaltete Denitrifikation vorliegt, damit dort ein vollständiger $\text{NO}_x\text{-N}$ -Umsatz ablaufen kann. In der Denitrifikation wurden DOC und $\text{NO}_x\text{-N}$ im Verhältnis von maximal 1,25 umgesetzt. Bei DOC-Umsätzen von 65 % in der Denitrifikation muß das C/N-Verhältnis im Zulauf also mindestens 2,23 betragen. Enthalten die Permeate ferner organische Stickstoffverbindungen, die im Laufe der biologischen Behandlung über Ammonium zu Nitrat umgesetzt und in die Denitrifikation zurückgeführt werden, muß das C/N-Verhältnis im Zulauf entsprechend weiter erhöht werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Abwässer hatte ein C/N-Verhältnis im Zulauf von 2,8 zur sicheren $\text{NO}_x\text{-N}$ -Elimination in jedem Fall ausgereicht.

Die Frachtganglinien sind ferner wichtig, um die Schwankungen in den Konzentrationen an Abwasserinhaltsstoffen und der Abwassermenge zu erfassen. Bei großen Schwankungen ist es sinnvoll, eine gewisse Abwassermenge zwischenzuspeichern. Dadurch können große Belastungsspitzen ausgeglichen werden und die Reaktoren können entsprechend kleiner ausgelegt werden. Ferner können sich große Belastungsschwankungen in der Biologie negativ auf die Umsatzraten auswirken. Bereits Belastungsänderungen von mehr als 50 % innerhalb einer Verweilzeit führten im Labor zu deutlichen Umsatzrückgängen.

Vor der Inbetriebnahme einer Anlage sind Versuche zur biologischen Abbaubarkeit der Abwässer durchzuführen. Die Versuche dienen der Bestimmung jener Verdünnung der Abwässer, in der ungehemmte Umsätze stattfinden. Eine ausreichende Adaptation der Organismen in der kontinuierlichen Denitrifikation konnte nur bei Verdünnungen erreicht werden, in denen ungehemmte Umsätze stattfanden. Ohne ausreichende Adaptation sind erheblich niedrigere Umsätze in den Reaktoren zu erwarten. Sowohl die eigenen Versuche als auch die auf der Pilotanlage (Schuch, 2000) haben gezeigt, daß sich der BSB selbst nicht als Bemessungsgröße eignet.

5.2 Vorgeschaltete Denitrifikation

Die vorgeschaltete Denitrifikation findet idealerweise in einem vollaufmischtem Festbettreaktor statt. In einem vollaufmischtem Reaktor können kurze Belastungsspitzen oder kurze Einleitungen toxischer Substanzen zunächst verdünnt und somit ausgeglichen werden, während diese in einem Rohrreaktor oder Scheibentauchkörper nicht verdünnt werden und zu erheblichen Umsatzeinbußen führen können. Ein Festbettreaktor bietet im Vergleich zum Belebtschlammverfahren den Vorteil, daß die Verweilzeit des Abwassers von der der Biomasse entkoppelt wird. Damit sind allgemein höhere Belastungen bei geringerem Schlammanfall möglich. Schuch (2000) konnte auf der Pilotanlage durch Kombination von Festbett- und Belebtschlammverfahren (Festbettreaktor mit Schlammrückführung) die Umsatzraten im Vergleich zum reinen Festbettbetrieb deutlich erhöhen. Das Festbett hat zudem den Vorteil, daß auch bei Störungen immer ein Teil aktiver Biomasse am Festbett haftet, die an die Abwässer und die Bedingungen adaptiert ist und garantiert, daß sich im Reaktor nach Störungen sehr schnell wieder die volle Leistungsfähigkeit entfaltet. Das Material für das Festbett in der Denitrifikation ist frei wählbar, da der Biofilm in den Laborreaktoren am Festbett sowie an allen anderen Glas- oder Plastikoberflächen gleichermaßen haftete. Es ist jedoch darauf zu achten, daß im Festbett ein Plattenabstand von 2 cm nicht unterschritten wird, da sonst die Gefahr besteht, daß das Festbett mit Biomasse zuwächst. Rohre und Verbindungsstücke sollten einen Mindest-Durchmesser von 4 bis 5 cm haben, da hier zusätzlich zum Biomassewachstum ein ungehinderter Austrag von größeren, vom Festbett abgerissenen Biomasseflocken sichergestellt werden muß.

Um einen Sauerstoffeintrag und damit unnötige Störungen der Denitrifikation zu vermeiden, ist der Reaktor abzudecken. Es ist jedoch ein Gasauslaß vorzusehen, in dem das in der Denitrifikation entstehende Stickstoffgas entweichen kann.

Die Größe der Denitrifikationsstufe kann anhand der in den Voruntersuchungen aufgenommenen Frachten und den in dieser Arbeit ermittelten Belastungsgrenzen ermittelt werden. Die DOC-Raubelastung in der Denitrifikation sollte nicht über 2,9 g DOC/l/d steigen, da sonst mit Umsatzrückgängen gerechnet werden muß. Zusätzlich darf die hydraulische Verweilzeit in der Denitrifikation nicht unter 0,3 Tagen liegen, da auch dann mit Umsatzrückgängen zu rechnen ist. Je nach DOC-Gehalt des Abwassers muß die Größe der Denitrifikationsstufe aus dem Produkt von dem für die Bemessung maßgebenden Durchsatz und der Verweilzeit (0,3 Tage) oder aus dem Quotienten der für die Bemessung maßgeblichen DOC-Fracht und der DOC-Raubelastung (2,9 g/l/d) berechnet werden. Dabei ist eine eventuelle Abwasser-Rückführung aus der aeroben Stufe für den Durchsatz zu berücksichtigen.

Bei den Untersuchungen auf der Pilotanlage (Schuch, 2000) hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der Denitrifikation ein Mischbehälter vorzuschalten. In diesem Mischbehälter fand eine Vergleichmäßigung der Konzentrationen statt, Umsatzrückgänge infolge großer Konzentrationsschwankungen im Abwasser konnten so vermieden werden. Das Volumen des Mischbehälters hatte das 1,5-fache Flüssigkeitsvolumen der Denitrifikationsstufe betragen. Müssen größere Mengen Abwasser zwischengespeichert werden, sollten diese in getrennten Behältern gestapelt werden und nicht in einem entsprechend größeren Mischbecken, da dann die Gefahr der unkontrollierten Umsätze im Mischbehälter besteht. Dies kann dazu führen, daß der Denitrifikation nicht mehr genug Substrat zum vollständigen NO_x -N-Umsatz zur Verfügung steht, ferner kann eine unkontrollierte Versäuerung zur Bildung von Fettsäuren führen, die die Denitrifikation hemmen können. Das ECM-Abwasser konnte mehrere Wochen bei Raumtemperatur gelagert werden, ohne daß es zu einer Trübung oder meßbaren Umsätzen kam. Bei der Lagerung der Permeate bei Raumtemperatur konnte in zwei Chargen nach 4 bzw. nach 5 ½ Wochen eine deutliche Trübung beobachtet werden, die auf ein Biomasse-Wachstum zurückzuführen war. Bei 5 °C konnten die Permeate über 6 bis 8 Wochen ohne Probleme gelagert werden. Die gemischten Abwässer waren jedoch nur wenige Tage haltbar.

Das Animpfen der Denitrifikation kann prinzipiell mit Belebtschlamm jeder kommunalen Kläranlage erfolgen, da es sich bei Denitrifikanten um fakultativ aerobe Organismen handelt. Bei der Verwendung eines adaptierten Schlammes kann die Adaptationszeit der Anlage verkürzt werden. Dazu kommt z.B. Schlamm aus einer Anlage in Frage, in der ähnliche Abwässer biologisch behandelt werden oder der Belebtschlamm jener Kläranlage, in die die zu behandelnden Abwässer bis zu ihrer Behandlung vor Ort eingeleitet wurden.

Um eine ausreichende Adaptation der Organismen an die zu behandelnden Abwässer zu gewährleisten, muß der Reaktor bei einer Verdünnung der Abwässer angefahren werden, mit der in den Vorversuchen ungehemmte biologische Umsätze nachgewiesen werden konnten. Diese Verdünnung ist so lange beizubehalten, bis über mindestens 3 Verweilzeiten keine Umsatzsteigerungen mehr meßbar waren. Ferner sollte mit pH 7 bis 8 ein für die Denitrifikation optimaler pH-Wert eingestellt werden (Rheinheimer, 1988). Für die pH-Regulierung wird die Verwendung von Phosphorsäure empfohlen. Bei Verwendung von Schwefelsäure kann es bei Stickstoffmangel in der Denitrifikation zur Sulfatreduktion kommen, das dabei entstehende H_2S kann zu Geruchsbelästigung und zur Hemmung der Denitrifikation führen. Bei Verwendung von Salzsäure besteht die Gefahr der Bildung chlororganischer Verbindungen im Permeat, von denen viele als toxisch und persistent eingestuft werden können.

Sind über mehrere Verweilzeiten konstante Umsätze nachweisbar, kann im Zulauf sukzessive auf unverdünnte Abwässer umgestellt werden. Eine weitere Adaptation in geringeren Verdünnungen ist nicht mehr erforderlich, es ist aber darauf zu achten, daß die Belastung im Reaktor nicht zu schnell ansteigt. In den Laborversuchen konnte durchschnittlich alle 3 bis 5 Verweilzeiten eine Verdopplung der Belastung erfolgen, ohne daß es zu deutlichen Umsatzrückgängen gekommen war. Bei Belastungssteigerung sind die Umsatzraten und insbesondere die Nitrit-Konzentration im Reaktor ständig zu überwachen. Eine Überlastung des Reaktors kündigt sich meist durch einen deutlichen Anstieg der Nitrit-Konzentration im Reaktor an.

Auch im Dauerbetrieb der Anlage empfiehlt sich eine regelmäßige Kontrolle der Nitrit-Konzentration in der Denitrifikation, da sich Störungen der Denitrifikation oft mit einer Akkumulation von Nitrit verbunden sind. Eine Nitrit-Akkumulation kann qualitativ sehr schnell und einfach mittels Teststäbchen ermittelt werden. Im Dauerbetrieb ist ferner zu beachten, daß die pH-Elektrode wie alle anderen Teile im Reaktor sehr schnell mit Biomasse bewachsen. Die Elektrode ist regelmäßig, mindestens alle 7 Tage, zu entfernen, zu reinigen und neu zu kalibrieren. Andernfalls besteht die Gefahr, daß der pH-Wert nicht korrekt geregelt wird und es infolge von pH-Wert-Schwankungen zu einer Störung in der Denitrifikation kommt.

5.3 Aerobe Nachbehandlung

Die aerobe Nachbehandlung des Ablaufes aus der Denitrifikationsstufe findet idealerweise in einem volldurchmischten Aktivkohle-Festbettreaktor statt.

In einem Rohr- oder Kaskadenreaktor könnte der aerobe C-Abbau und die Nitrifikation getrennt ablaufen und auch getrennt optimiert werden. Dies empfiehlt sich jedoch nur bei relativ geringen Konzentrationsschwankungen und Abwässern, die keine hemmenden oder toxischen Substanzen enthalten. Insbesondere die Nitrifikation ist sehr empfindlich gegenüber Nitrit und hohen Ammonium-Konzentrationen. Hohe Ammonium-Konzentrationen können zu einer Substrat-Überschuß-Hemmung der Nitrifikation führen. Nitrit, das z.B. bei Störungen der Denitrifikation in die aerobe Stufe gelangt, hemmt die Nitrifikation bereits in geringen Konzentrationen. In einem volldurchmischten Reaktor werden die Stoffe verdünnt und reichern sich nicht an, solange sie im Reaktor abgebaut werden. Ferner ist bei Anwesenheit von Bor eine niedrige Substrat- (Ammonium-) Konzentration in der Nitrifikation günstig, wie die Ergebnisse in Kapitel 3.3 gezeigt haben.

Das Festbett ermöglicht auch hier die Entkopplung der Verweilzeit des Abwassers von der der Biomasse. Dies ist insbesondere für die relativ langsam wachsenden Nitrifikanten von Vorteil. Das Festbett hat zudem auch hier den Vorteil, daß bei Störungen immer ein Teil aktiver Biomasse am Festbett haftet, die an die Abwässer und die Bedingungen adaptiert ist und garantiert, daß sich im Reaktor nach Störungen sehr schnell wieder die volle Leistungsfähigkeit entfaltet.

Das Festbettmaterial sollte in irgend einer Form Aktivkohle enthalten. Einerseits konnten hemmend wirkende Substanzen an die Aktivkohle adsorbiert werden, was ungehemmte Umsätze außerhalb der Aktivkohle ermöglichte, andererseits konnten an der Aktivkohle haftende Organismen die an der Aktivkohle adsorbierten Substanzen größtenteils umsetzen, wie die Ergebnisse aus Kapitel 3.4 gezeigt hatten. Leider ist derzeit kein aktivkohlehaltiges Festbett auf dem Markt verfügbar. Denkbar wäre z.B. im Blähton-Sinter-Festbett Pelia den Blähton durch Aktivkohle zu ersetzen. Alternativ dazu können aktivkohlehaltige Fasern zum Einsatz kommen, wie sie in der Textilindustrie verwendet werden (z.B. Activated Charcoal Cloth, Fa. Charcoal Cloth Int. Ltd., Houghton-le-Spring, UK bzw. Fa. Chemviron Carbon, Brussels, B). In dieser Arbeit konnte mit der Aktivkohle F400 sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Durch das Fixieren der Aktivkohle mittels Heißkleber waren jedoch 67 % der Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle verloren gegangen. Somit sind auch andere Aktivkohlen einsetzbar, die eine geringere Adsorptionsfähigkeit gegenüber den Permeat-Inhaltsstoffen aufweisen.

Im kontinuierlichen Betrieb der Anlage ist darauf zu achten, daß die Adsorptionsfähigkeit des Aktivkohle-Festbettes nach etwa 40 Tagen durch den aufwachsenden Biofilm deutlich sinkt, was zu Umsatzrückgängen führt. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit verhindert werden, indem alle 14 Tage die oberen 25 % des Festbettes entfernt, unter fließendem Wasser abgespült und wieder eingesetzt wurde. Eine vergleichbare Maßnahme ist auch bei Realisierung einer großtechnischen Anlage einzuplanen. Das Festbett sollte jedoch nicht zu intensiv gereinigt werden, da dann die unmittelbar an der Aktivkohle haftenden Organismen mit abgespült werden können. Diese schienen jedoch maßgeblich am Umsatz der biologisch schwer abbaubaren Substanzen der Permeate beteiligt zu sein, wie die Ergebnisse in Kapitel 3.4 gezeigt haben.

Für die Auslegung der aeroben Stufe muß eine maximale DOC-Raumbelastung von 0,15 g/l/d zugrunde gelegt werden. Aus den in den Voruntersuchungen bestimmten DOC-Frachten abzüglich des in der Denitrifikation umgesetzten DOC-Anteils kann die erforderliche Größe der Anlage ermittelt werden. Es muß darauf geachtet werden, daß der prozentuale DOC-Umsatz in der Denitrifikation bei DOC-Überschuß geringer ist und damit ein größerer Anteil des DOC in der aeroben Stufe gereinigt werden muß. In Kapitel 3.4 konnte gezeigt werden, daß der DOC-Umsatz über die Gesamt-Anlage stets konstant war, daß also geringere DOC-Umsätze in der Denitrifikation durch entsprechend höhere DOC-Umsätze in der aeroben Stufe ausgeglichen werden konnten.

Für die Belüftung empfiehlt Schuch (2000) eine Sauerstoff-Konzentration in der aeroben Stufe von mindestens 5 mg/l. Die erforderliche Sauerstoff- oder Luftmenge kann aus einem spezifischen Sauerstoffbedarf von 2,4 Gramm Sauerstoff pro Gramm umgesetzten DOC abgeschätzt werden (Schuch, 2000).

Zum Animpfen der aeroben Stufe eignet sich Belebtschlamm aus dem Aerob-Becken jeder kommunalen Kläranlage. Die Adaptationszeiten der aeroben Stufe hatten in den Laborversuchen insbesondere im Aktivkohlefestbett deutlich unter denen der Denitrifikationsstufe gelegen. Wird die aerobe Stufe parallel zur Denitrifikation mit den gleichen Abwasser-Verdünnungen angefahren, kann von einer ausreichenden Adaptation der Biomasse in der aeroben Stufe ausgegangen werden.

Aus der aeroben Stufe laufen bei stabilem Betrieb mit unverdünnten Abwässern 1 bis 2 % des DOC und 18 bis 41 % des DON ab. 50 bis 75 % des DON verlassen die aerobe Stufe als $\text{NO}_x\text{-N}$, von dem ein Teil in die vorgeschaltete Denitrifikation zurückgeführt werden kann. Bei einem Rücklaufverhältnis von 4 laufen noch 10 bis 13 % des DON als $\text{NO}_x\text{-N}$ ab. Es ist mit starken Schwankungen der Biomasse-Konzentration im Ablauf zu rechnen, da in unregelmäßigen Abständen größere Teile des Biofilms vom Festbett abgerissen und ausgetragen werden können. Die TS im Ablauf der aeroben Stufe betrug

durchschnittlich 5 g/l, die oTS zwischen 0,6 und 1,7 g/l, insgesamt wurden 5 bis 9 % des DOC sowie 6 bis 11 % des DON in Biomasse gebunden. Es ist zu beachten, daß durchschnittlich 84 % der TS aus der anorganischen Salzfracht der Abwässer bestehen, der Anteil der Biomasse an der TS lag in den Laborversuchen nur zwischen 1 und 8 %. Durch eine möglichst gute Entwässerung des Schlammes kann die Menge des anfallenden Schlammes also minimiert werden.

5.4 Nachgeschaltete Denitrifikation

Bei Vorliegen eines entsprechenden Nitrat- und Nitrit-Grenzwertes kann es erforderlich sein, den Gehalt an $\text{NO}_x\text{-N}$ im Ablauf der Gesamtanlage weiter zu reduzieren. In diesem Fall ist eine weitere Denitrifikationsstufe im vlldurchmischten Festbettreaktor nachzuschalten, in der eine möglichst genaue Dosierung einer leicht verwertbaren C-Quelle erfolgt.

Die Dosierung der C-Quelle muß so erfolgen, daß diese in der nachgeschalteten Denitrifikation vollständig umgesetzt werden, um eine weitere Erhöhung des CSB im Ablauf der Gesamtanlage zu vermeiden (Grenzwert 300 mg/l!). Daher empfiehlt sich die Verwendung von Methanol als C-Quelle, da hiermit die geringsten Schwankungen im C/N-Verhältnis nachgewiesen werden konnten. Bei der Dosierung von Methanol in der nachgeschalteten Denitrifikation mit einem Verhältnis an DOC zu $\text{NO}_x\text{-N}$ von 0,9 kann eine vollständige Umsetzung des Methanol garantiert werden. Damit können nochmals 92 bis 95 % des $\text{NO}_x\text{-N}$ eliminiert werden, die $\text{NO}_x\text{-N}$ -Konzentration im Ablauf liegt dann zwischen 5 und 10 mg/l.

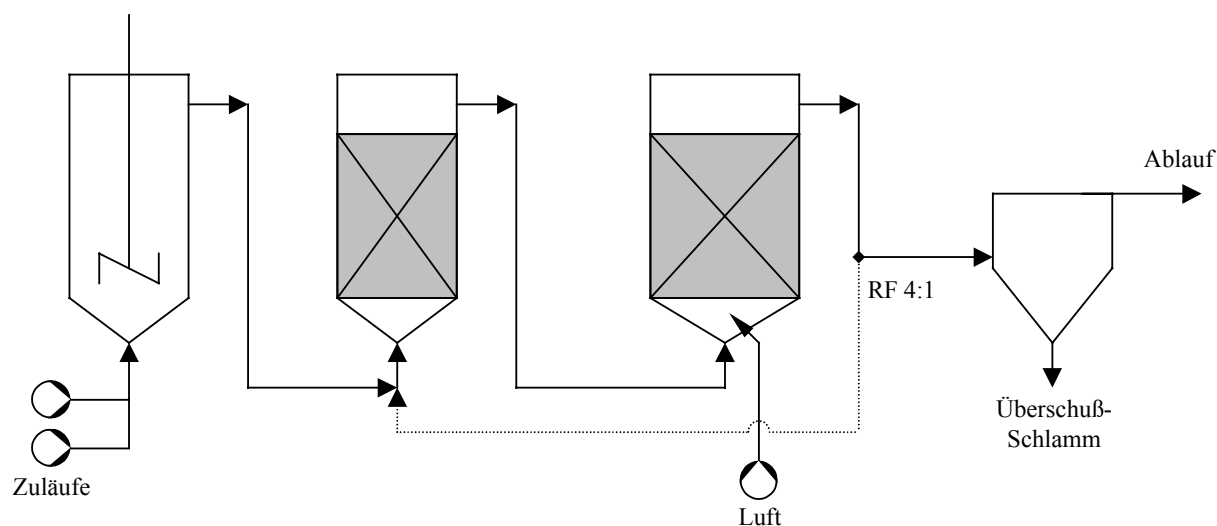
Bei der Verwendung von Essigsäure muß diese, um eine vollständige Umsetzung in der Denitrifikation zu garantieren, mit einem Verhältnis an DOC zu $\text{NO}_x\text{-N}$ von 1,15 zugesetzt werden. Damit werden nur 80 bis 90 % des $\text{NO}_x\text{-N}$ umgesetzt, die Konzentration im Ablauf beträgt entsprechend bis zu 25 mg/l.

5.5 Gemeinsame Behandlung von ECM-Abwässern und Permeaten der Daimler-Chrysler AG, Gaggenau

Bei der Daimler-Chrysler AG, Gaggenau fallen täglich 700 Liter ECM-Abwasser mit einem durchschnittlichen $\text{NO}_x\text{-N}$ -Gehalt von 13,9 g/l und einem DOC-Gehalt von 1,0 g/l an (Schuch et al., 1999). Leider liegen keine Frachtganglinien vor, aus denen die Schwankungen in Menge und Konzentration des ECM-Abwassers abgeschätzt werden können. Damit können nur durchschnittliche tägliche Frachten von 9,7 kg $\text{NO}_x\text{-N}$ sowie 0,7 kg DOC angegeben werden. Aus der Ultrafiltration wasserlöslicher Kühlschmierstoffe fallen täglich 15 bis 28 m³ Permeat mit einem DOC-Gehalt von 1,7 bis 6,1 g/l sowie einem DON-Gehalt von 0,6 bis 1,9 g/l an (Schuch, 2000). Die täglichen Frachten betragen demnach 25 bis 171 kg DOC sowie 9 bis 53 kg DON.

Den Daten von Schuch (2000) kann entnommen werden, daß bei einer Speicherung der Permeate über einen Zeitraum von einem Monat die Schwankungen in den Konzentrationen deutlich abnehmen. Der DOC-Gehalt liegt in den Permeat-Mischungen zwischen 3,6 und 4,6 g/l, der DON-Gehalt zwischen 0,87 und 1,21 g/l. Die täglichen Frachten in den Permeat-Mischungen betragen 54 bis 129 kg DOC und 13 bis 34 kg DON. Pro Monat fallen bis zu 840 m³ Permeat und durchschnittlich 21 m³ ECM-Abwasser an, die dann getrennt zwischengelagert werden müssen. Möglicherweise reicht auch eine geringere Speichermenge für eine deutlicher Verringerung der Schwankungen aus. Da auch für das Permeat keine Frachtganglinien vorliegen, kann dies nicht abgeschätzt werden.

Auf der Basis dieser Frachten und der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Belastungsgrenzen kann eine Anlage zur gemeinsamen biologischen Behandlung der ECM-Abwässer und der Permeate der Daimler-Chrysler AG, Gaggenau, konzipiert werden, die in Abbildung 5.1 zusammen mit den wichtigsten Verfahrenskennndaten schematisch dargestellt ist. Im übrigen gelten auch hier alle unter 5.2 und 5.3 gemachten Aussagen.



Mischbecken:

$V_{\text{Flüss.}} = 88 \text{ m}^3$
 $C/N_{\text{zu}} > 2,8$
 $D = 16-29 \text{ m}^3/\text{d}$
 ECM-Abwasser:
 ca. $9,7 \text{ kg NO}_x\text{-N/d}$
 Permeat:
 ca. 75 kg DOC/d
 ca. 19 kg DON/d
 $\Rightarrow C/N_{\text{zu}} = 7,68$

Vorgesaltete Denitrifikation:

$V_{\text{Flüss.}} = 59 \text{ m}^3$
 $B_R < 2,9 \text{ g DOC/l/d}$
 $\text{HRT} > 0,3 \text{ d}$
 Festbett:
 Material frei wählbar;
 Plattenabstand $> 2 \text{ cm}$

Aerobe Nach-Behandlung:

$V_{\text{Flüss.}} = 904 \text{ m}^3$
 $B_R < 0,15 \text{ g DOC/l/d}$
 Aktivkohle-Festbett
 Belüftung:
 ca. $1200 \text{ m}^3 \text{ Luft/d}$

Absetzbecken:

$A = 130 \text{ m}^2$
 $A = 583$
 - $1460 \text{ m}^2 \text{ (ATV)}$
 Schlamm:
 ca. 145 kg TS/d
 $5-45 \text{ kg oTS/d}$
 Ablauf:
 - $\text{DOC} < 61 \text{ mg/l}$
 (CSB $< 183 \text{ mg/l}$)
 - $\text{NO}_x\text{-N} < 113 \text{ mg/l}$
 - $\text{NH}_4\text{-N} < 1 \text{ mg/l}$

Abbildung 5.1. Schema einer Anlage zur gemeinsamen biologischen Behandlung von ECM-Abwässern und Permeaten der Daimler-Chrysler AG, Gaggenau, mit den wichtigsten Verfahrenskennndaten.

Aus der in dieser Arbeit ermittelten DOC-Belastungsgrenze von $2,9 \text{ g/l/d}$ und einer zu erwartenden DOC-Fracht von bis zu 171 kg DOC/d kann nach Gleichung 5.1 das erforderliche Flüssigkeitsvolumen der vorgeschalteten Denitrifikation zu 59 m^3 berechnet werden. Werden die Permeate über einen Monat zwischengelagert, ergeben sich DOC-Frachten von bis zu 129 kg/d , damit sinkt das erforderliche Flüssigkeitsvolumen der Denitrifikation auf 44 m^3 .

$$V_{\text{Flüss.}} = F_{\text{DOC}} / B_{R,\text{DOC}}$$

Gl. 5.1

Bei einem Abwasseranfall von $15,7$ bis $28,7 \text{ m}^3/\text{d}$ ergibt sich für 59 m^3 Flüssigkeitsvolumen eine hydraulische Verweilzeit in der Denitrifikation von $2,1$ bis $3,8$ Tagen. Wird das in der aeroben Stufe

freigesetzte $\text{NO}_x\text{-N}$ im Verhältnis 4:1 zurückgeführt, erhöht sich der Durchsatz in der Denitrifikation auf 79 bis 144 m^3 , die Verweilzeit beträgt dann 0,41 bis 0,75 Tage. Dies liegt über dem erforderlichen Wert von $\text{HRT} > 0,3$ Tagen. Für 44 m^3 Flüssigkeitsvolumen ergibt sich ohne Rückführung eine Verweilzeit von 1,5 bis 2,8 Tagen, mit einem Rücklaufverhältnis von 4:1 eine Verweilzeit von 0,3 bis 0,6 Tagen, was gerade noch ausreicht.

Da die Denitrifikationsstufe mit einem $\text{DOC}/\text{NO}_x\text{-N}$ -Verhältnis im Zulauf von 7,68 mit starkem DOC -Überschuß betrieben wird, ist mit einem entsprechend niedrigen prozentualen DOC -Umsatz in der Denitrifikation gerechnet werden. Ohne Rückführung des in der aeroben Stufe freigesetzten $\text{NO}_x\text{-N}$ werden in der Denitrifikation etwa 13 % des DOC umgesetzt, mit Rückführung etwa 35 %.

In der aeroben Nachbehandlung darf die DOC -Raumbelastung nicht über 0,15 $\text{g}/\text{l}/\text{d}$ liegen. Je nach DOC -Umsatz in der Denitrifikation kann mit den entsprechenden Frachten das erforderliche Flüssigkeitsvolumen der aeroben Stufe nach Gleichung 5.1 abgeschätzt werden. Bei einer Rückführung des in der aeroben Stufe freigesetzten $\text{NO}_x\text{-N}$ im Verhältnis 4:1 werden in der Denitrifikation etwa 35 % des DOC umgesetzt. Die DOC -Fracht im Zulauf der aeroben Stufe beträgt somit bis zu 141 $\text{kg DOC}/\text{d}$. Damit ergibt sich ein erforderliches Flüssigkeitsvolumen der aeroben Stufe von 904 m^3 . Die Verweilzeit in der aeroben Stufe beträgt dabei mindestens 6 Tage bei einem Rücklaufverhältnis von 4.

Für die Bemessung der Belüftung gibt Schuch (2000) einen spezifischen Sauerstoffbedarf von 2,4 Gramm Sauerstoff pro Gramm umgesetzten DOC an. Bei einer DOC -Fracht von 141 $\text{kg DOC}/\text{d}$ sind somit rund 1200 m^3/d Luft notwendig.

Im Ablauf der aeroben Stufe sind durchschnittlich 5 g/l TS entsprechend 145 $\text{kg TS}/\text{d}$ nachweisbar. Der Großteil der TS besteht aus der anorganischen Salzfracht der Abwässer. Die oTS -Menge im Ablauf der Anlage beträgt 5 bis 45 kg/d . In den Laborversuchen konnten bis zu 9 % des DOC und bis zu 11 % des DON in Biomasse gebunden nachgewiesen werden. Für die allgemeine Summenformel $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ ergibt sich daraus eine Biomasse-Menge von 4 bis 15 g/d .

Diese Biomasse muß nach der aeroben Stufe in einem Absetzbecken vom gereinigten Abwasser getrennt werden. Zur Abtrennung der Biomasse muß die Aufstromgeschwindigkeit des Abwassers kleiner sein als die Sedimentationsgeschwindigkeit des Schlammes. Damit ergibt sich aus den Sedimentationseigenschaften des Schlammes eine maximale Aufstromgeschwindigkeit der Abwassers oder bei gegebener Durchflußrate eine mindestens erforderliche Oberfläche des Absetzbeckens. Die Oberfläche A kann nach ATV wie folgt berechnet werden (GFA, 2002):

$$A = D / q_A \quad \text{Gl. 5.2}$$

$$\text{mit der Flächenbeschickung } q_A \leq 450 \text{ l}/\text{m}^2/\text{h} / (\text{TS} * \text{ISV}) \quad \text{Gl. 5.3}$$

Da die Trockensubstanz größtenteils aus der anorganischen Salzfracht der Abwässer besteht, werden zur Berechnung von q_A die ermittelten Werte für die oTS zugrunde gelegt. Diese hatten in dieser Arbeit 0,6 bis 1,7 g/l betragen, Schuch (2000) gibt für die Pilotanlage einen oTS -Gehalt von 0,4 g/l und einen ISV von 70 bis 130 ml/g an. Damit ergibt sich nach Gleichung 5.3 eine Flächenbeschickung von bis zu 8,7 m/h und nach Gleichung 5.2 eine erforderliche Beckenoberfläche von mindestens 138 m^2 . In ATV A131 wird empfohlen, daß q_A bei vorwiegend horizontal durchströmten Becken 1,6 m/h und bei vorwiegend vertikal durchströmten Becken 2,0 m/h nicht übersteigt; für eine Nachklärung nach Tropf- oder Tauchkörpern empfiehlt ATV A135 ein q_A von maximal 0,8 m/h (GFA, 2002). Damit würde sich die erforderliche Beckenoberfläche auf 583 bis 1460 m^2 erhöhen.

Das so gereinigte Abwasser enthält maximal 61 mg/l DOC sowie 113 mg/l $\text{NO}_x\text{-N}$. Die ablaufende Menge an $\text{NO}_x\text{-N}$ kann durch eine weitere nachgeschaltete Denitrifikationsstufe weiter reduziert werden (vgl. 5.4).

6 Literatur

- n.n. (1996):** „Schmieriges Problem“; Bild der Wissenschaft Nr. 4 (1996) p. 30-32
- Abeling, Ulrike (1994):** „Stickstoffelimination aus Industrieabwässern“; Veröffentlichungen des Inst. f. Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft, Uni Hannover, Heft 86
- Akunna, J.C.; Bizeau, C.; Moletta, R. (1993):** „Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol“; Wat.Res. **27** (1993) No. 8; p. 1303-1312
- Andrew, G.F.; Tien, C. (1975):** „The inter-reaction of bacterial growth, adsorption and filtration in carbon treating liquid waste“; AIChE Symp. Series 152, pp: 164-175
- Anthonisen A.C. et.al. (1976):** „Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid“; Journal WPCF **48**(1976), No. 5
- Balows, A. et.al. (Ed.) (1991):** „The Prokaryotes“; 2. Aufl., Springer-Verlag, New York
- Benedek, A. (1980):** „Simultaneous biodegradation and activated carbon adsorption“; Activated Carbon adsorption of organics from the aqueous phase, Vol. 2, Ann Arbor Science, p. 273-302
- Bernet, N.; Habouzit, F.; Moletta, R. (1996):** „Use of an industrial effluent as a carbon source for denitrification of a high-strength wastewater“; Appl. Microbiol. Biotechnol. **46** (1996), p. 92-97
- Bewernick, M.; Seydler, B.; Stüven, R. (1994):** „Neues Verfahren zur Stickstoffentfernung in Kläranlagen mit biologischer Reinigungsstufe“; Korrespondenz Abwasser **41** (1994) No. 12
- Bili, V. (1994):** „Versuchsergebnisse zur Stickstoffelimination mit einem zweistufig biologischen Verfahrenskonzept nach dem AB-Prinzip“; Korr.Abw. **41** (1994) No. 7
- Bisswanger, Hans (1979):** „Theorie und Methoden der Enzymkinetik“; Verlag Chemie, Leipzig
- Bock, E.; Koops, H.P. (1991):** „The genus Nitrobacter and related genera“ in: Balows, A. et.al. (1991)
- Bosse, Klaus (1996):** „Neue geplante Regelungen und Richtlinien zur Vermeidung und Verwertung von Kühlschmierstoffen“; Umwelt-Technologie Aktuell Nr. 5 (1996) p. 376-380
- Cecen, F.; Gönenc, I.E. (1992):** „Nitrification-Denitrification of high-strength nitrogen wastes in two submerged filters“; Wat.Sci.Tech. **26** (1992) No. 9-11, p. 2225-2228
- Chen, Shing-Der et.al. (1996):** „Treatment of high-strength nitrate wastewater by biological methods - operational characteristics study“; Wat.Sci.Tech. **34** (1996) No. 1-2, p. 269-276
- Claus, G.; Kutzner, H. (1985):** „Denitrification of nitrate and nitric acid with methanol as carbon source“; Appl. Microbiol. Biotechnol. **22** (1985) p. 378-381

Constantin, H.; Fick, M. (1997): „Influence of C-source on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater“; *Wat.Res.* **31** (1997) No. 3, p. 583-589

Cornish-Bowden, Athel (1974): „A simple graphical method for determining the inhibition constants of mixed, uncompetitive and non-competitive inhibitors“; *Biochem. J.* **137** (1974)

Deffur, Antonette (1995): „Zur Bakterienflora denitrifizierender Biofilme unter besonderer Berücksichtigung einer selektierenden Wirkung der Eisenversorgung“; *Berichte des Forschungszentrums Jülich*; Nr. 3043

Frick, Bernd Reinhard (1980): „Adsorptionsgleichgewichte zwischen Aktivkohle und organischen Wasserinhaltsstoffen in Mehrstoffgemischen bekannter und unbekannter Zusammensetzung“; Dissertation, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe

Fritsche, Wolfgang (1998): „Umwelt-Mikrobiologie“; Gustav Fischer-Verlag, Jena

Glass, C.; Silverstein, J.; Oh, J. (1997): „Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite“; *Wat. Env. Res.* **69** (1997), No. 6, p. 1086-1091

Gensicke (1994): „Emulsions- und Waschwasserbehandlung bei der Mercedes-Benz AG Werk Gaggenau“; *Münchener Verfahrenstechnik-Seminare 1994*, S. 121-146

Gerike, P.; Fischer, W.K.; Holtmann, W. (1976): „Der Einfluß von Bor auf die aerobe biologische Abwasserreinigung“; *Tenside Detergents* **13** (1976), Nr. 5, p. 249-252

GFA – Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik (2002): „Regelwerk Abwasser - Abfall“; Stand März 2002; Hennef: GFA (Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik)

Hallin, S. et al. (1996-a): „Microbial Adaptation, process performance and a suggested control strategy in a pre-denitrifying system with ethanol dosage“; *Wat.Sci.Tech.* **34** (1996) No. 1, p. 91-99

Hallin, S.; Rothmann, M.; Pell, M. (1996-b): „Adaptation of denitrifying bacteria to acetate and methanol in activated sludge“; *Wat.Res.* **30** (1996) No. 6, p. 1445-1450

Hartinger, Ludwig (1991): „Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie“; 2. Aufl., Hanser-Verlag, München

Hartmann, Ludwig (1989): „Biologische Abwasserreinigung“; 2. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin

Höfker, M.; Hempel, D.C.; Bahnmüller, H.; Schmidt, K. (1996): „Etablierung und Stabilisierung der Nitrifikation in einer Industriekläranlage“; *Korrespondenz Abwasser* **43** (1996) No. 4, p. 586

Hübner, Jürgen (1990): „Borhaltige oder borfreie wassermischbare Kühlschmierstoffe – Anregungen zu einer Kontroverse“; *Mineralöl-Technik* **6** (1990)

Hutchinson, D.H.; Robinson, C.W. (1990): „A microbial regeneration process for granular activated carbon – II Regeneration studies“; *Wat.Res.* **24** (1990) Nr. 10, p. 1217-1223

Kliegel, Wolfgang (1980): „Bor in Biologie, Medizin, Pharmazie“; Springer Verlag, Berlin

König, W. (1987): „Untersuchung der Schadstoffbildung bei der elektrochemischen Metallbearbeitung“; *Industrie-Anzeiger* **11** (1987), S. 28-29

Koops, H.P.; Möller, U.C. (1991): „The lithotrophic ammonia-oxidizing bacteria“ in: Balows, A. et.al. (1991)

- Koppe, P.; Stozek, A. (1990):** „Kommunales Abwasser“; 2. Auflage, Vulkan-Verlag, Essen
- Larsen-Vefring, Wolfgang (1993):** „Simulation der Nitrifikation und anderer bakterieller Stoffumwandlungen im Biofilm“; Fortschrittberichte VDI, Reihe 15, Nr. 104, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Lemmer, H.; Zaglauer, A.; Metzner, G. (1997):** „Denitrification in a methanol-fed fixed-bed reactor. Part 1: physico-chemical and biological characterization“; *Wat.Res.* **31** (1997), No. 8, p. 1897-1902
- Mang, Theo (1983):** „Die Schmierung in der Metallbearbeitung“; Vogel-Buchverlag, Würzburg
- Martienssen, M.; Simon, J. (1997):** „Reinigung von Abwasser aus Emulsionsspaltanlagen durch kombinierten Einsatz von biologischer Begandlung und chemischer Naßoxidation“; *Korrespondenz Abwasser* **44** (1997), No. 1, p. 110-114
- Mateju, V.; Cizinska, J.; Krejci, J.; Janoch, T. (1992):** „Biological water denitrification – a review“ *Enzyme Microb. Technol.* **14** (1992), p. 170-183
- Mauret, M. et.al. (1996):** „Application of experimental research methodology to the study of nitrification in mixed culture“; *Wat.Sci.Tech* **34** (1996) No. 1-2, p. 245-252
- Michaelis, L.; Menten, M.L. (1913):** „Die Kinetik der Invertinwirkung“; *Biochemische Zeitschrift* **49** (1913)
- Mudrack, K.; Kunst, S. (1991):** „Biologie der Abwasserreinigung“; 3. Aufl.; Fischer-Verlag Stuttgart
- Nakhla, G.F.; Suidan, M.T. (1995):** „Effect of anaerobic biological activity on the adsorptive capacity of granular activated carbon“; *Wat.Environ.Res.* **67** (1995) No. 1-2, p. 145-151
- Noll, K.E.; Gounaris, V.; Hou, W.S. (1992):** „Adsorption technology for air and water pollution control“; Lewis Publishers, Chelsea
- Nurse, G.R. (1980):** „Denitrification with methanol: microbiology and biochemistry“; *Wat. Res.* **14** (1980), p. 531-537
- Nyberg, U. et al. (1992):** „Full scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source“; *Wat. Sci. Tech.* **26** (1992), p. 1077-1086
- Nyhuis, Geert (1985):** „Beitrag zu den Möglichkeiten der Abwasserbehandlung bei Abwässern mit erhöhten Stickstoffkonzentrationen“; Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 61
- Özoguz, G.; Rübinger, N.; Baumgärtl, H. (1994):** „Membraneinsatz zur Erhöhung der Nitrifikationsleistung durch getrennte Substratversorgung“; *Bioforum* **17** (1994), p. 129-135
- Rhee, G.Y.; Fuhs, G.W. (1978):** „Wastewater denitrification with one-carbon compounds as energy source“; *J.Wat.Poll.Contr.Fed.* **50** (1978), p. 2111-2119
- Rheinheimer, et.al. (1988):** „Stickstoffkreislauf im Wasser“; Oldenbourg-Verlag, München
- Rodman, C.A.; Shunney, E.L.; Perotti, A.E. (1980):** „Biological regeneration of activated carbon“ in: *Carbon adsorption Handbook*, 2nd Ed., Ann Arbor Science, p. 449-483

Schempp, Christian (1999): „Untersuchungen zum Einfluß von Borsäure und C-Quellen-Wechsel auf die Denitrifikation“, Diplomarbeit am Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers, Universität Karlsruhe

Schempp, C.; Schuch, R.; Winter, J. (2000): „Der Einfluß von Borsäure und der Temperatur auf die Denitrifikation von Nitrat und Nitrit“, gwf Wasser Abwasser **141** (2000), No. 9, p. 579-585

Schenk, H.; Hegemann, W. (1995): „Nitrifikationshemmung durch hohe Salzkonzentrationen bei der aeroben biologischen Behandlung von Gerbereiabwasser“, gwf Wasser-Abwasser **136** (1995) No. 9, p. 465-470

Schmid, Matthias (1996): „Sorptionunterstützte Denitrifikation eines phenolhaltigen Modellabwassers“, Karlsruher Berichte zur Ingenieurbiologie, Heft 33; Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers der Universität Karlsruhe

Schuch, R. (2000): „Stickstoffeliminierung aus Betriebsabwässern der Metallverarbeitung“, Dissertation Universität Karlsruhe

Schuch, R. et.al. (1999): „Entwicklung von Verfahrensgrundlagen zur biologischen Stickstoff-Eliminierung aus Betriebsabwässern der Metallverarbeitung“, Abschlußbericht, DaimlerChrysler AG, Gaggenau und Universität Karlsruhe, Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers

Schulze-Rettmer, R.; Langner, R.; Sanz, P. (1990): „Phänomene bei der Nitrifikation und Denitrifikation von Abwasser“, Vom Wasser **75** (1990), p. 273-285

Sich, H.; van Rijn, J. (1997): „Scanning electron microscopy of biofilm formation in denitrifying, fluidised bed reactors“, Wat.Res. **31** (1997) No. 4, p. 733-742

Simon, H. (1979): „Aufbereitung der ECM-Elektrolyte“, Werkstatt und Betrieb **112** (1979) Nr. 1, p. 19-23

Socher, M.; Gläser, K. (1992-a): „Untersuchungen zur heterotrophen Denitrifikation, Teil 1 (Der Einfluß verschiedener organischer C-Quellen)“, gwf Wasser Abwasser **133** (1992), No. 2, p. 92 f.

Socher, M.; Gläser, K. (1992-b): „Untersuchungen zur heterotrophen Denitrifikation, Teil 2 (Der Einfluß der Milieu-Bedingungen)“, gwf Wasser Abwasser **133** (1992) No. 3, p. 130 f.

Sontheimer, H. et.al. (1985): „Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung“, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe

Sontheimer, H. et.al. (1975): „Verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorption und Ionentausch“, Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie am Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, Heft 8

Tam, N.F.Y.; Wong, Y.S.; Leung, G. (1992): „Significance of external carbon sources on simultaneous removal of nutrients from wastewaters“, Wat.Sci.Tech. **26** (1992), Vol. 5, p. 1047-1055

Timmermanns, P.; van Haute, A. (1983): „Denitrification with methanol; Fundamental study of the growth and denitrification capacity of Hyphomicrobium sp.“, Wat. Res. **17** (1983) p. 1249-1255

Vidic, R.D.; Suidan, M.T. (1991): „Role of dissolved oxygen on the adsorptive capacity of activated carbon for synthetic and natural organic matter“, Environ. Sci. Tech. **25** (1991) Nr. 9, p. 1612-1619

Wagner, Michael (2000): „Abbau von Stickstoffverbindungen in Kläranlagen – Neue Nitrifikanten in Kläranlagen entdeckt“; Biospektrum **6** (2000) Nr. 3, p. 186-188

Wasserchemische Gesellschaft, Normenausschuß Wasserwesen (2000): „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schimmel-Untersuchung“; 48. Lieferung, Verlag Wiley-VCH, Weinheim und Beuth-Verlag, Berlin

Weinig, Johannes (1996): „Denitrifikation von Rauchgaswaschwässern“; Korr.Abw. **43** (1996) No. 12, p. 2180-2187

Weyandt, R.G. (1996): „Kontrolle des mikrobiellen Befalls wassergemischter Kühlschmierstoffe“; Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, Institut Fresenius, Taunusstein

Wilderer, P.A.; Jones, W.L.; Dau, U. (1987): „Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite“; Wat.Res. **21** (1987) No. 2, p. 239-245

Wolf, P.; Nordmann, W. (1977): „Eine Feld-Methode für die Messung des CSB von Abwässern“; Korrespondenz Abwasser **24** 1977, No. 9, p. 277-281

Zwingmann, Günter (1979): „K Kühlschmierstoffe für die spanende Metallbearbeitung“; Werkstatt und Betrieb **112** (1979) No. 6, p. 409-414

7 Anhang: Bilder der Festbetten und Biofilme

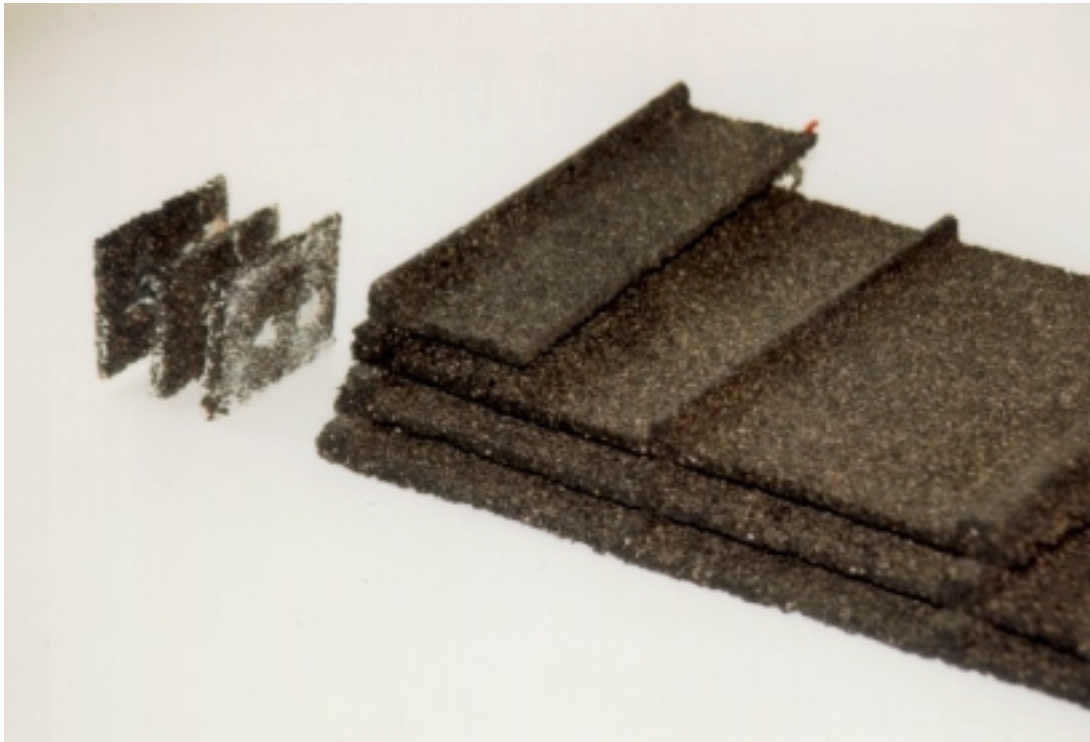


Abbildung A.1. Festbettmaterial „Pelias“; Blähton-Sinter-Platten, die einzelnen Platten waren üblicherweise im Abstand von 1 cm im Festbett angeordnet (rechts), für die Versuche wurden Elemente mit 5 x 7 cm Kantenlänge und einem Plattenabstand von 2 cm gefertigt (links).



Abbildung A.2. Festbettmaterial „Pelias“; Blähton-Sinter-Platten (Balken = 1 mm).



Abbildung A.3. Festbettmaterial „AK F400“; Festbett-Elemente aus PU-Platten (mitte) der Kantenlänge 5 x 7 cm, auf denen die Aktivkohle F400 mittels Heißkleber fixiert wurde (oben und unten); Balken = 1 mm.

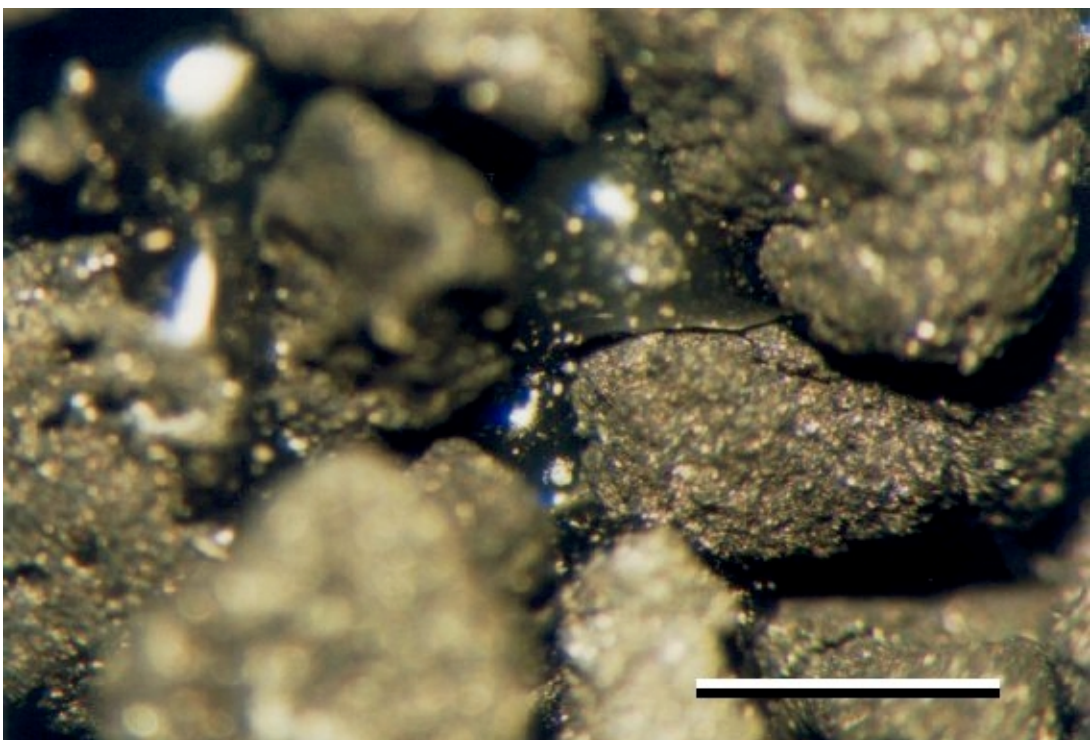


Abbildung A.4. Festbettmaterial „AK F400“; zwischen den Aktivkohlekörnern (schwarz) ist der Heißkleber (glänzend) zu erkennen (Balken = 1 mm)

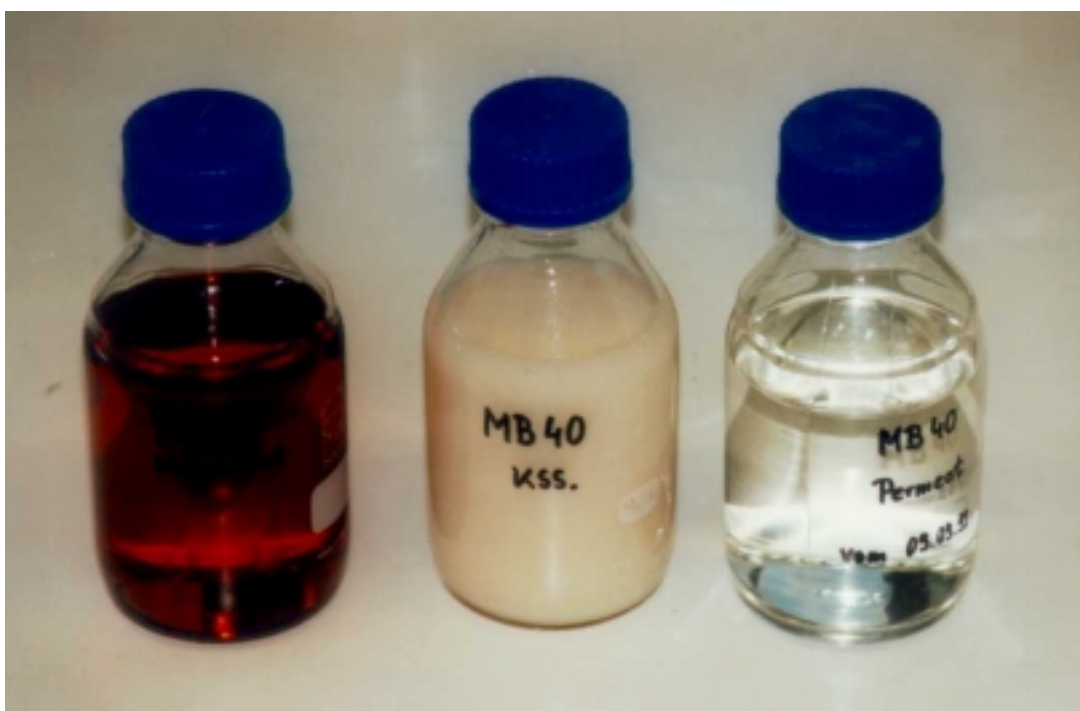


Abbildung A.5. Kühlschmierstoff Rondocor® MB40 (Kap. 2.4.2); das Konzentrat (links) wurde 5 %ig mit Wasser gemischt, der so entstandene Kühlschmierstoff (mitte) wurde dann in der Labor-Ultrafiltration in Ölanteil und Wasseranteil (Permeat, rechts) getrennt.

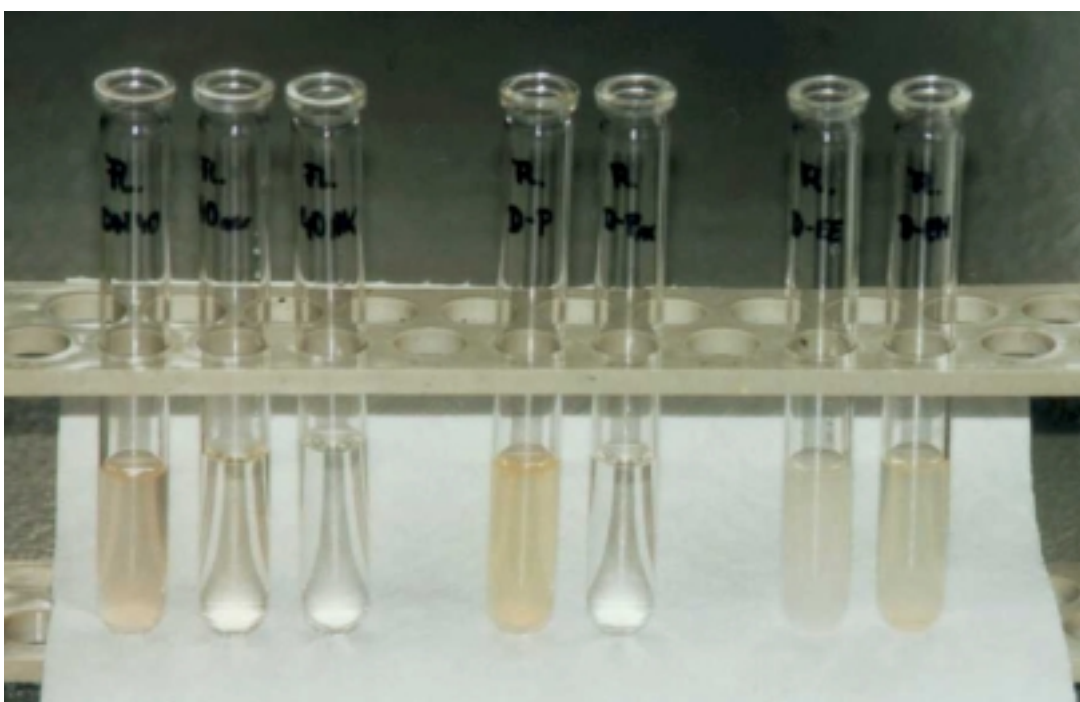


Abbildung A.6. Abläufe aus den Reaktoren (v.l.n.r.) Denitrifikation von Permeat MB40 mit NaNO_3 (Kap. 3.2.2.2), aerobe Nachbehandlung von Permeat MB40 mit Pelia-Festbett (Kap. 3.2.2.3), aerobe Nachbehandlung von Permeat MB40 mit Aktivkohle-Festbett (Kap. 3.4.3.3), Denitrifikation von Permeat P-22 mit NaNO_3 (Kap. 3.2.1.2), aerobe Nachbehandlung von Permeat P-22 im Aktivkohle-Festbett (Kap. 3.4.3.2); Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure und mit Methanol (Kap. 3.1.4)



Abbildung A.7. Oberstes von 4 Festbettelementen aus der Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure am 128. Betriebstag (Kap. 3.1.4).

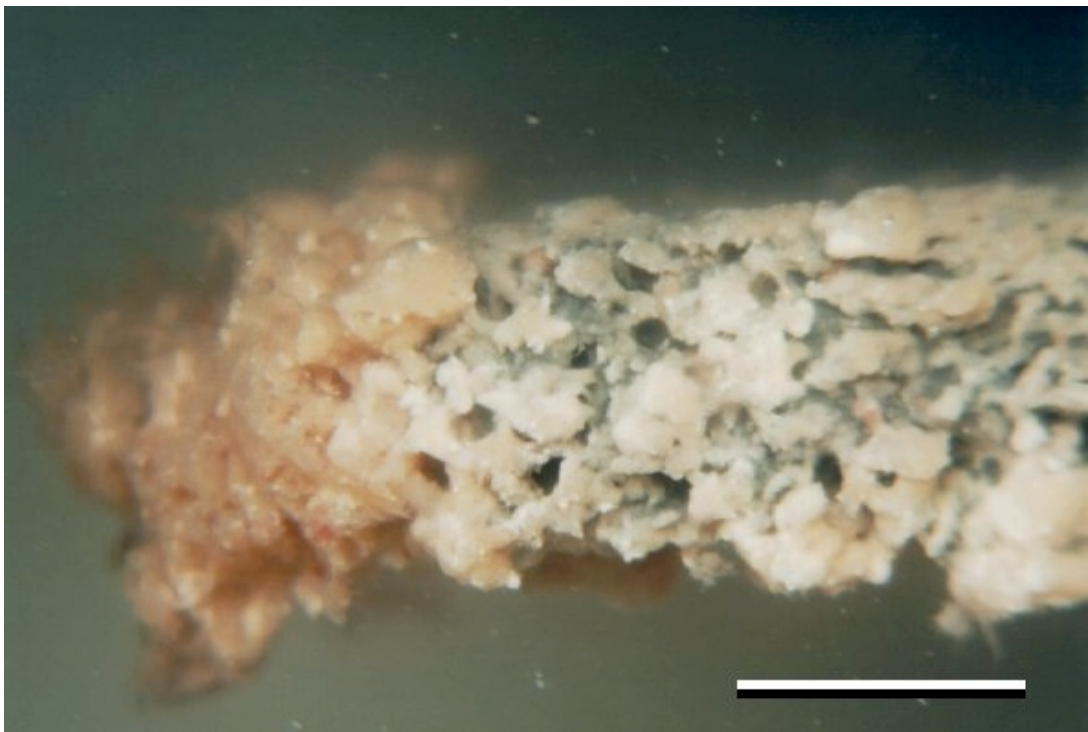


Abbildung A.8. Blick auf die Kante des obersten von 4 Festbettelementen aus der Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Essigsäure am 128. Betriebstag (Kap. 3.1.4), Balkenlänge = 5 mm, Dicke des Festbettes \approx 5 mm.



Abbildung A.9. Oberstes von 4 Festbettelementen aus der Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Methanol am 128. Betriebstag (Kap. 3.1.4).

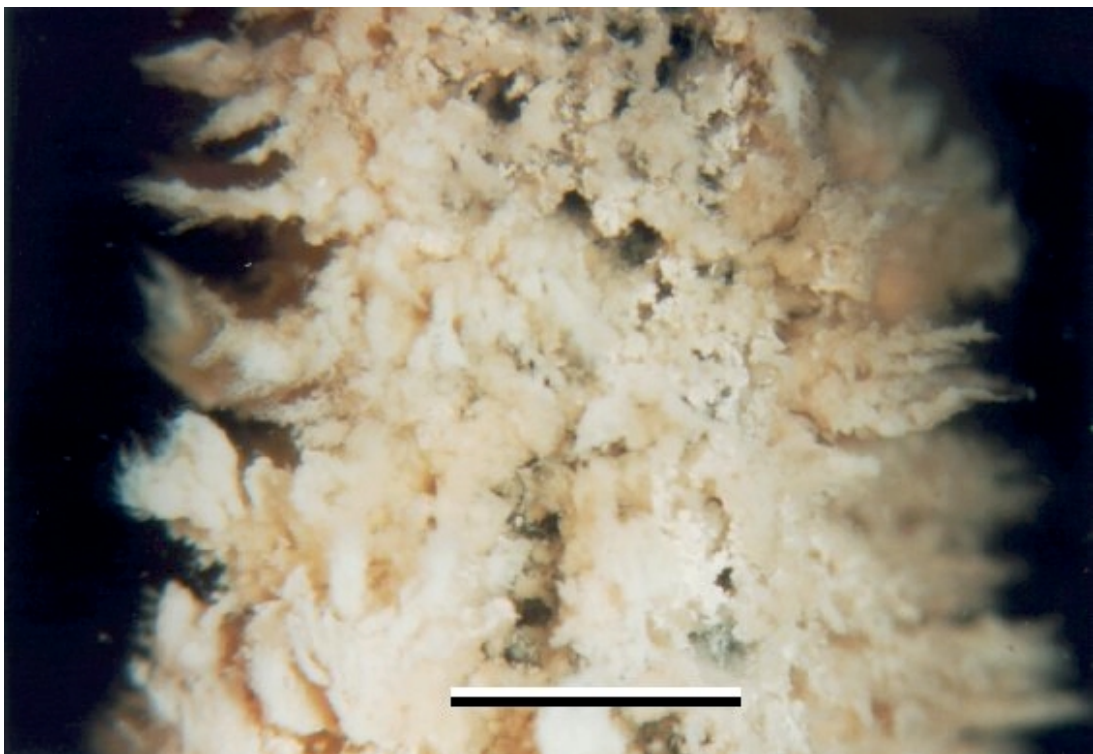


Abbildung A.10. Blick auf die Kante des obersten von 4 Festbettelementen aus der Denitrifikation von ECM-Abwasser mit Methanol am 128. Betriebstag (Kap. 3.1.4), Balkenlänge = 5 mm, das Festbettes der Dicke \approx 5 mm befindet sich in der Bildmitte.



Abbildung A.11. Oberstes von 4 Festbettelementen aus der Denitrifikation von Permeat P-22 mit NaNO_3 am 133. Betriebstag (Kap. 3.2.1.2).

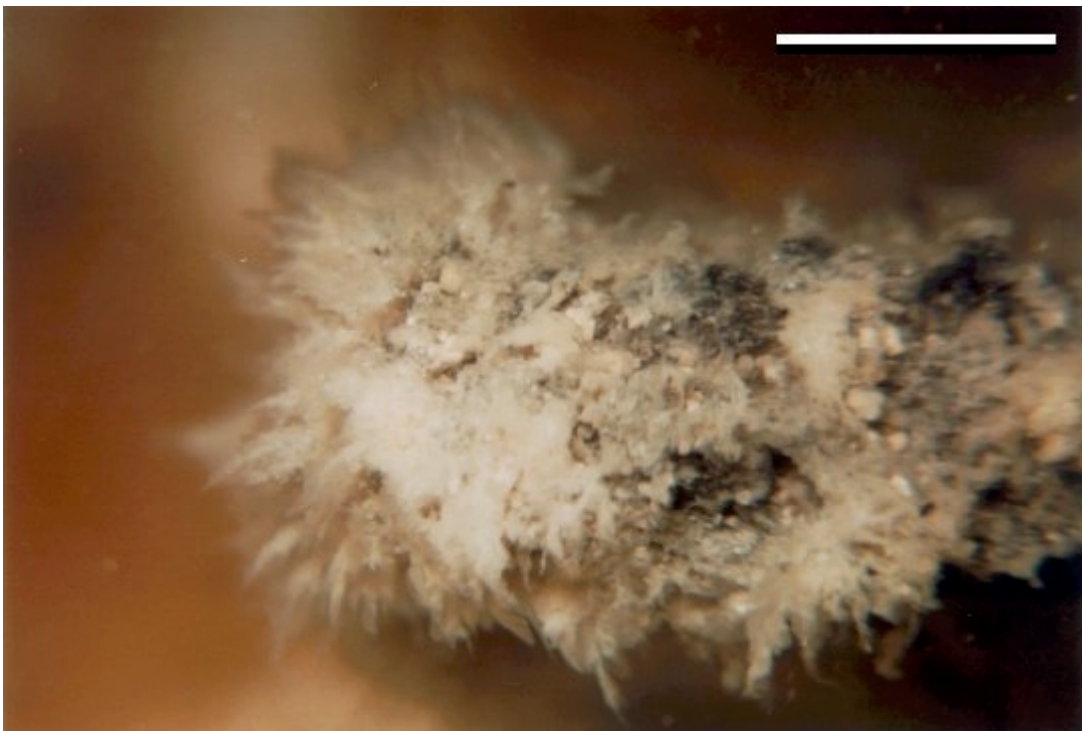


Abbildung A.12. Blick auf die Kante des obersten von 4 Festbettelementen aus der Denitrifikation von Permeat P-22 mit NaNO_3 am 133. Betriebstag (Kap. 3.2.1.2), Balkenlänge = 5 mm, Dicke des Festbettes \approx 5 mm.



Abbildung A.13. Oberstes von 4 Festbettelementen aus der aeroben Nachbehandlung von Permeat P-22 mit Aktivkohle-Festbett nach 51 Tagen Betriebszeit (Kap. 3.4.3.2).

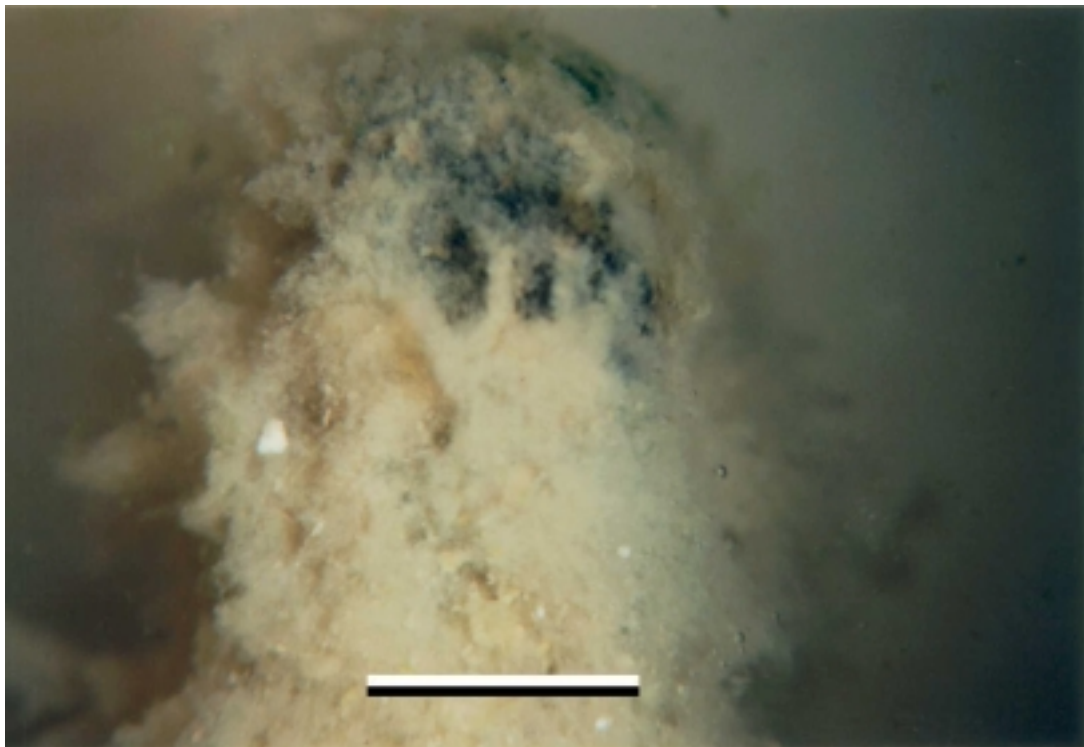


Abbildung A.14. Blick auf die Kante des obersten von 4 Festbettelementen aus der aeroben Nachbehandlung von Permeat P-22 mit Aktivkohle-Festbett nach 51 Tagen Betriebszeit (Kap. 3.4.3.2), Balkenlänge = 5 mm.

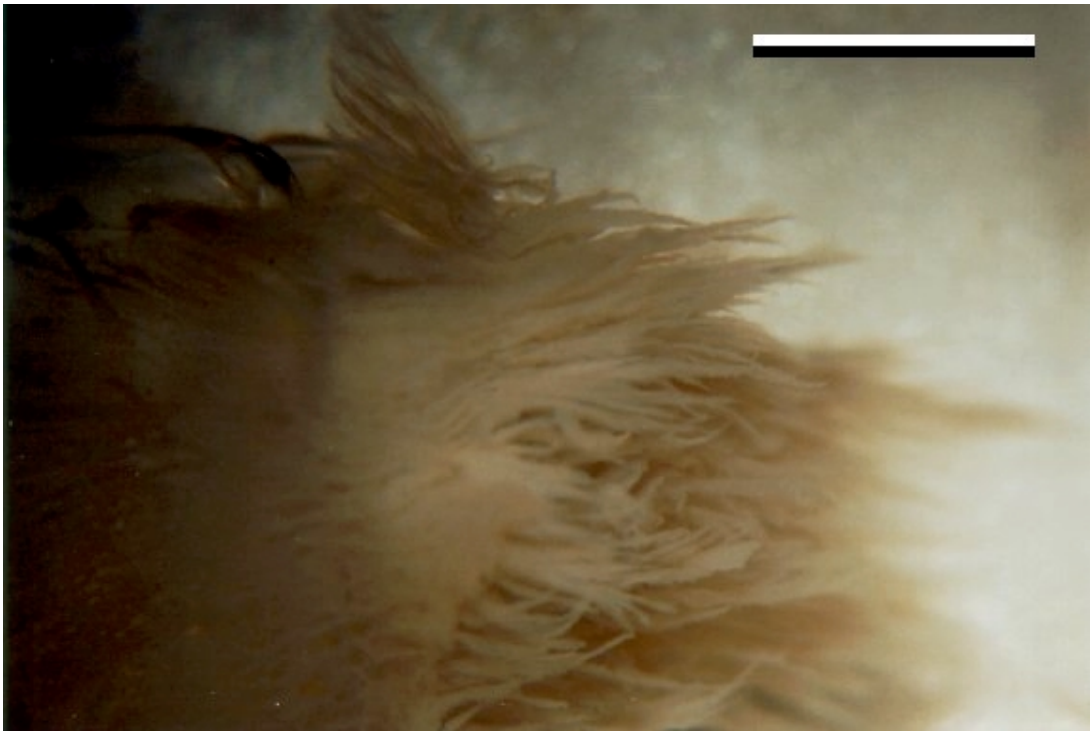


Abbildung A.15. Biofilm auf einem Glasteil (pH-Elektrode) aus der Denitrifikation von Permeat MB40 mit NaNO_3 nach etwa 4 Wochen Einsatz (Kap. 3.2.2.2), Balkenlänge = 5 mm.

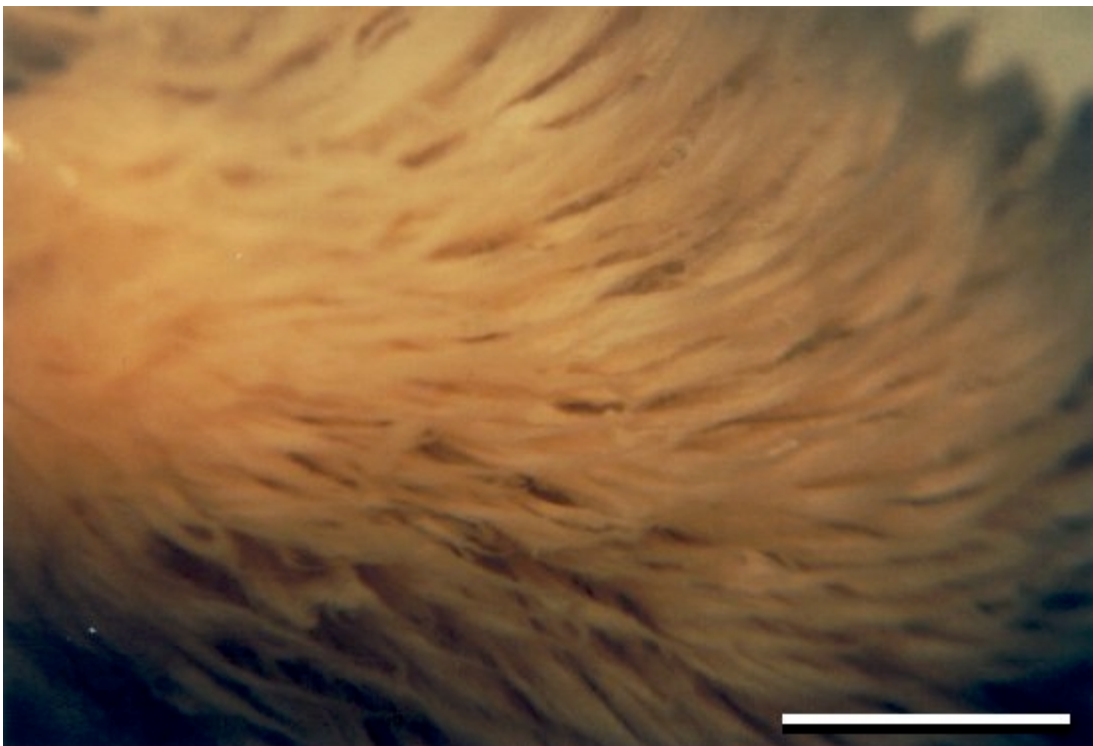


Abbildung A.16. Biofilm aus der Denitrifikation von Permeat MB40 mit NaNO_3 am 245. Betriebstag (Kap. 3.2.2.2), Balkenlänge = 5 mm.



Abbildung A.17. Oberstes von 4 Festbettelementen aus der aeroben Nachbehandlung von Permeat MB40 mit Pelia-Festbett am 228. Betriebstag (Kap. 3.2.2.3).

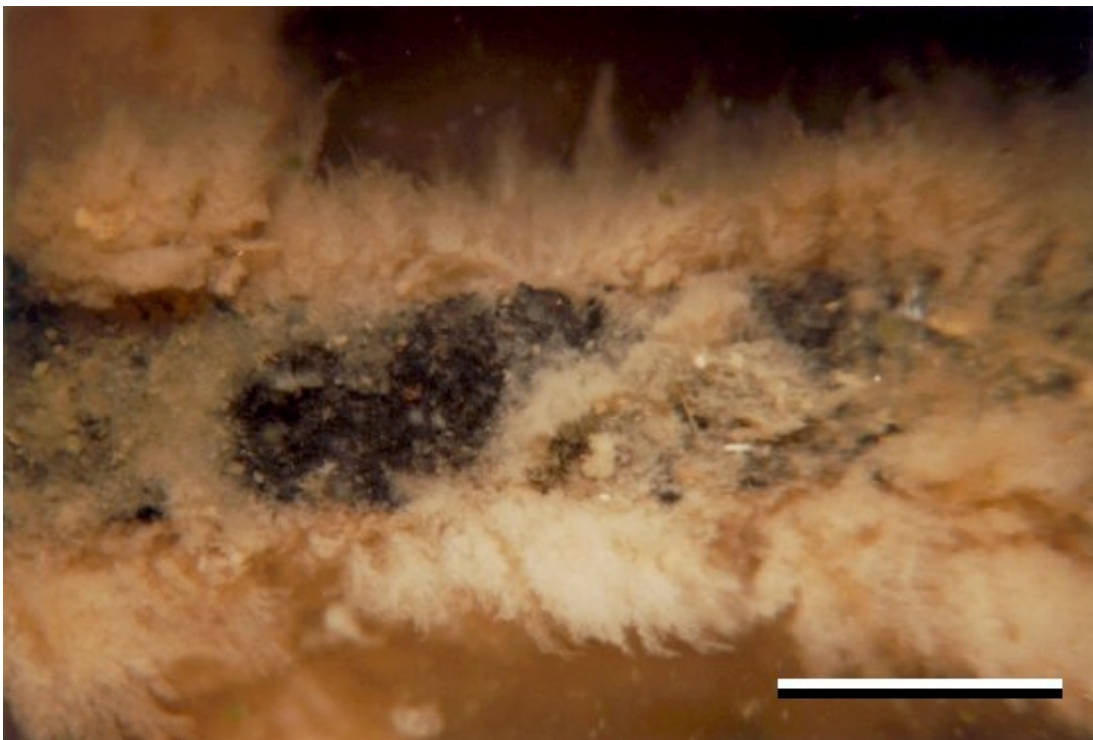


Abbildung A.18. Blick auf die Kante des obersten von 4 Festbettelementen aus der aeroben Nachbehandlung von Permeat MB40 mit Pelia-Festbett am 228. Betriebstag (Kap. 3.2.2.3), Balkenlänge = 5 mm, Dicke des Festbettes \approx 5 mm.



Abbildung A.19. Oberstes von 4 Festbettelementen aus der aeroben Nachbehandlung von Permeat MB40 mit Aktivkohle-Festbett nach 14 Tagen Einsatz (Kap. 3.4.3.3).

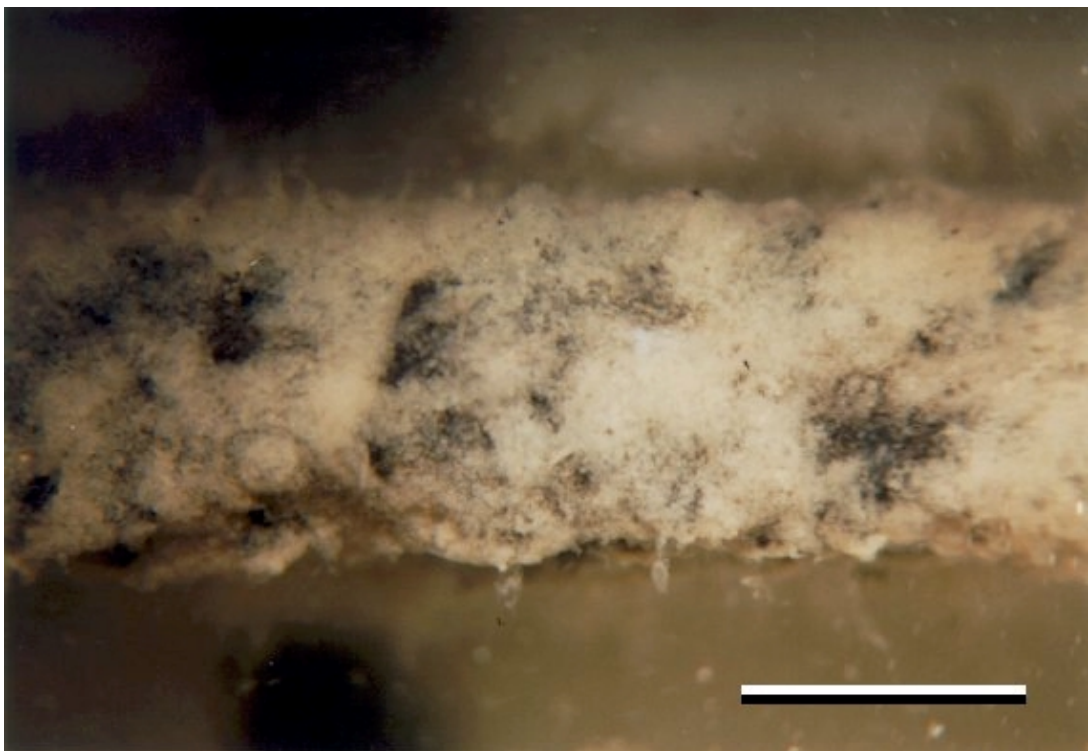


Abbildung A.20. Blick auf die Kante des obersten von 4 Festbettelementen aus der aeroben Nachbehandlung von Permeat MB40 mit Aktivkohle-Festbett nach 14 Tagen Einsatz (Kap. 3.4.3.3), Balkenlänge = 5 mm.

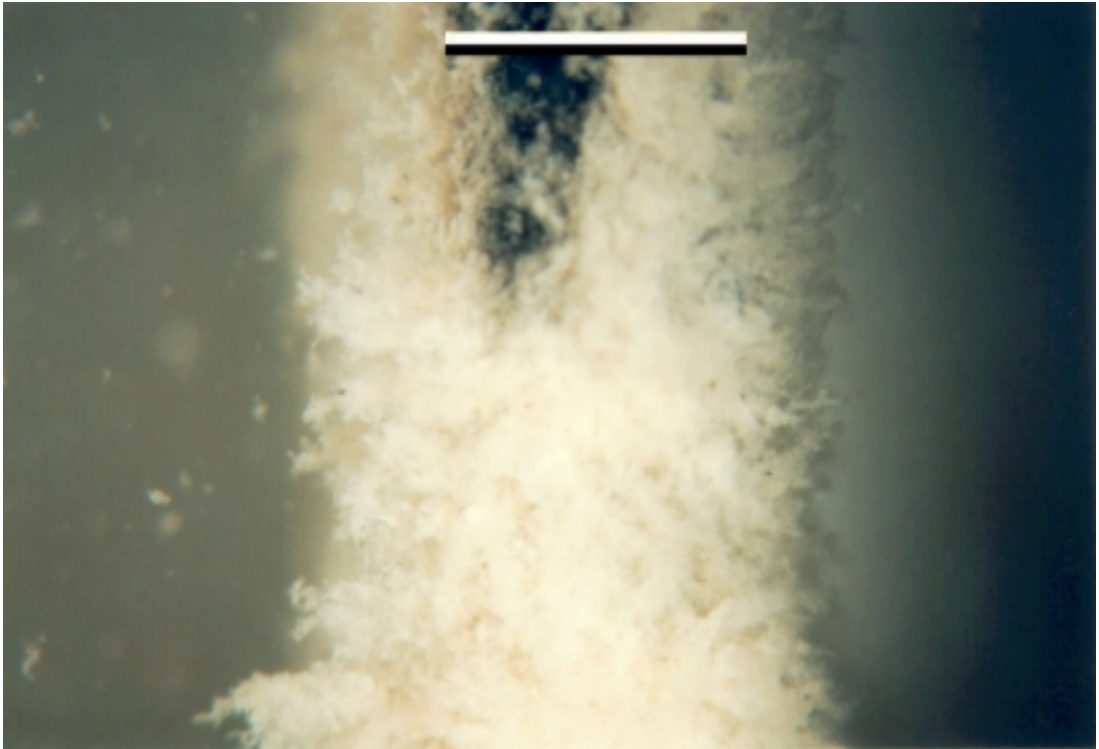


Abbildung A.21. Blick auf die Kante des obersten von 4 Festbettelementen aus der aeroben Nachbehandlung von Permeat MB40 mit Aktivkohle-Festbett nach 45 Tagen Einsatz (Kap. 3.4.3.3), Balkenlänge = 5 mm.