

**Stickstoffelimination aus kommunalen Abwässern
mit Hilfe einschlussimmobilisierter Bakterien**

Abschlussbericht

Aktenzeichen: 18678

Kurztitel: Stickstoffelimination

Antragsteller

geniaLab BioTechnologie-
Produkte und Dienstleistungen GmbH
Büchnerstraße 7
38118 Braunschweig

Kooperationspartner

Clausthaler Umwelttechnik-
Institut GmbH (CUTEC-Institut)
Leibnizstraße 21-23
38678 Clausthal-Zellerfeld

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	3
2	STAND DER TECHNIK / STAND DES WISSENS	4
2.1	Kommunale Abwasserbehandlung	4
2.2	Energiebilanzen	6
2.3	Einführung in die Immobilisierung	6
2.4	Immobilisatformen und -materialien	7
2.5	Nitrifikation mit LentiKats®	8
2.6	Rückhaltetechnik	9
3	VERFAHRENS- UND MATERIALBESCHREIBUNG	10
3.1	Beschreibung des Gesamtkonzeptes	10
3.2	Herstellung der Immobilisate	11
3.2.1	Herstellung der Biomasse	11
3.2.2	Herstellung von LentiKats®	12
3.2.3	Herstellung von Immobilisatperlen	12
3.3	Reaktortechnik	13
3.3.1	Rückhalteeinrichtung	13
3.3.2	Prallstrahlreaktor	13
3.3.3	Schlaufenreaktor	15
3.4	Analysenmethoden	16
3.4.1	Aktivitätstests	16
3.4.2	Mikroskopische Untersuchungen	17
3.4.3	Ermittlung von Sinkgeschwindigkeiten	17
3.4.4	Bestimmung von Abwasserwerten	17
3.4.5	Sauerstoffzehrung	18
4	ERGEBNISSE	18
4.1	Produktdesign der Immobilisate	18
4.1.1	LentiKats®	19
4.1.2	Ergebnisse zum Sinkverhalten	20
4.1.3	Einfluss auf die Nitrifikationsleistung	20
4.1.4	Katalysatorperlen	21
4.2	Evaluierung der Reaktoren	21
4.2.1	Rückhalt	21
4.2.2	Prallstrahlreaktor	23
4.2.3	Zerstörung Immobilisate im Dauerbetrieb	26
4.2.4	Schlaufenreaktor mit Linsen	27
4.2.5	Alternative: Perlenförmige Immobilisate	33
4.2.6	Schlaufenreaktor mit Kugeln	34

5	BEWERTUNG DER ERGEBNISSE	36
5.1	Abtrenncharakteristik	36
5.2	Abbauverhalten	36
5.3	Schlussfolgerungen	39
5.4	Betriebswirtschaftliche Analyse	39
5.4.1	Sauerstoffbedarf	40
5.4.2	Kosten für die Immobilisate	44
6	AUSBLICK	44
6.1	Vermeidung der Biofilmbildung	45
6.2	Verwendung hochaktiver Immobilisate	45
6.3	Kombination der Ergebnisse	45
7	ÖFFENTLICHKEITSARBEIT	46
7.1	Veröffentlichungen	46
8	ANHANG	47
8.1	Literaturverzeichnis	47
	Zeitplan	49

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Für kommunale Abwässer ist eine gezielte Stickstoffelimination erforderlich, um die Umweltauswirkungen infolge Eutrophierung der Gewässer und der Giftigkeit des Ammoniaks und Nitrits einzudämmen.

Stickstoffe werden heute üblicherweise mit den biologischen Umwandlungsprozessen Nitrifikation und Denitrifikation aus dem Abwasser entfernt. Für die technische Umsetzung dieser Prozesse existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren, beispielhaft seien für kommunale Abwässer die vorgeschaltete, die simultane und die alternierende Denitrifikation genannt [ATV1996].

Der begrenzende Faktor für die biologische Stickstoffelimination ist die vergleichsweise geringe Wachstumsrate der nitrifizierenden Mikroorganismen. In den Kläranlagen, die dem Stand der Technik entsprechen, muss deshalb ein ausreichend hohes Schlammalter erreicht werden, um eine weitgehende Nitrifikation zu gewährleisten. Dies ist bei den genannten Verfahren nur mit ausreichend groß dimensionierten Belebungsbecken erreichbar, wobei auch die niedrige Abwassertemperatur im Winter von erheblicher Bedeutung ist.

Ziel des Projektes war die Entwicklung und Optimierung eines neuen Verfahrens zur Stickstoffelimination, das auf dem Einsatz einschlussimmobilisierter Nitrifikanten basiert. Da hierbei die Nitrifikanten in Abwesenheit heterotropher Organismen in sogenannten Biokatalysatorpartikeln (LentiKats®) eingeschlossen werden, ist eine selektive Nitrifikation möglich. Weiterhin ist die Einstellung einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute bzw. volumenbezogenen Nitrifikationsgeschwindigkeit über eine große Katalysatorpartikelkonzentration möglich.

Die dem Verfahren zugrunde liegende Idee ist eine in Abbildung 1 gezeigte vorgeschaltete Nitrifikation mit einem weitgehenden Erhalt der organischen Kohlenstoffverbindungen, die dann nachgeschaltet in einer Denitrifikation genutzt werden können. Das nitrifizierte Abwasser enthält im wesentlichen Nitrat- und organische Kohlenstoffverbindungen, so dass eine weitestgehende Denitrifikation möglich erscheint. Es bieten sich folgende Vorteile:

1. Die Nitrifikation kann aufgrund der hohen Dichte der Organismen in den Immobilisaten und ihrer hohen Aktivität bei extrem kleinen Verweilzeiten durchgeführt werden.
2. Die Sauerstoffzufuhr kann gezielt an die Nitrifikation angepasst werden. Dadurch erfolgt eine erhebliche Einsparung an Belüftungsenergie.
3. Das Schlammalter des Belebtschlammes für die Denitrifikation kann erheblich reduziert werden, wodurch die Denitrifikationsgeschwindigkeit erhöht und der zusätzliche Belüftungsaufwand für die endogene Atmung reduziert werden.
4. Die interne Rezirkulation des bei dem am weitesten verbreiteten Verfahren der vorgeschalteten Denitrifikation kann vollständig entfallen. Darüber hinaus ist keine zusätzliche externe Kohlenstoffquelle erforderlich.

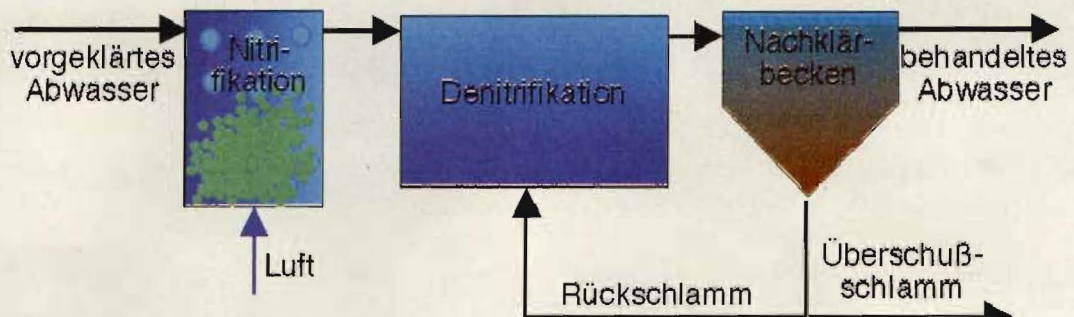


Abbildung 1: Vorgeschaltete Nitrifikation mit LentiKats®

2 Stand der Technik / Stand des Wissens

2.1 Kommunale Abwasserbehandlung

Abbildung 2 zeigt eine Skizze einer typischen kommunalen Kläranlage von 100.000 EW+EGW. Der durchschnittliche tägliche Zufluss beträgt etwa 24.500 m³ und die Gesamtgröße der biologischen Reinigung etwa 25.000 m³, wobei die belüftete Zone 11.500 m³ groß ist [Müller1999]. Zudem kann Primär- und Überschussschlamm gefault werden; im Anschluss daran folgt eine Entwässerung und/oder Eindickung des stabilisierten Schlammes. Dieser Schlamm kann dann thermisch verwertet und/oder deponiert werden.

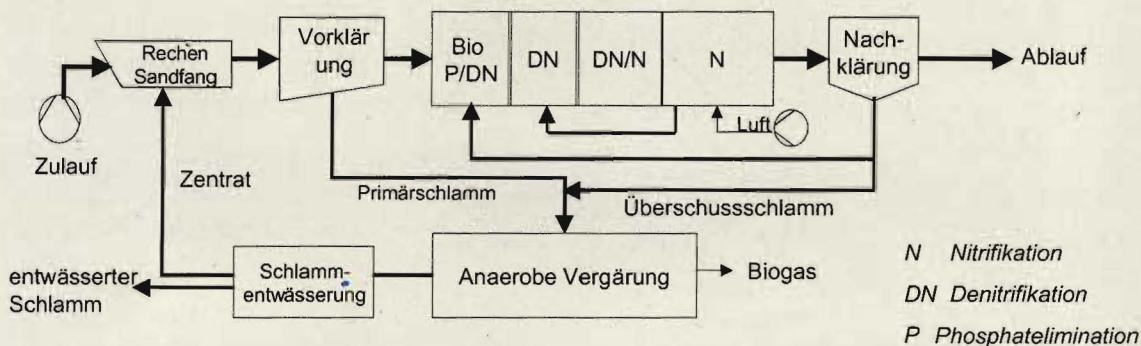


Abbildung 2: Schema einer kommunalen Abwasserreinigung für 100.000 EW+EGW

Zurzeit werden verschiedene neue biologische Reinigungsprozesse und Technologien entwickelt. Ziel dieser Entwicklungen ist im Allgemeinen die Vermeidung von Nachteilen der biologischen Behandlung. Beispielhaft seien hier genannt:

- Energieverbrauch für die Belüftung der biologischen Reinigungsstufen,
- der Verbrauch von organischen Chemikalien, die für die Denitrifikation von nitrifiziertem Abwasser benötigt werden,
- benötigte pH Pufferkapazitäten.

Beispiele für die nachhaltige Reinigung von Abwasser sind Prozesse, die Ammonium direkt zu molekularem Stickstoff umsetzen und damit den für die Denitrifikation benötigten BSB

(Biologischer Sauerstoff Bedarf) oder CSB (Chemischer Sauerstoff Bedarf) vermindern. Die biologische Behandlung von Abwässern mit hohen Ammoniumkonzentrationen kann durch die Anwendung des kombinierten anaeroben Ammoniumoxidationsprozesses (Sharon/ANAMMOX) sinnvoll durchgeführt werden [Jetten1999]. Weitere Möglichkeiten zur Reinigung solcher Abwässer sind die Zugabe von Nitrit (Schmidt und Bock, 1997), sowie die autotrophe Denitrifikation [Twachtmann1998]. Zusätzlich werden für die Prozessintensivierung zusätzlich Immobilisate verwendet [Twachtmann1998, Jetten1999, Tanaka1996].

Aufgrund der langsamen Wachstumsrate der Nitrifikanten muss das Schlammalter der Nitrifikationsleistung angepasst werden. Zudem ist ein Auswaschen der Mikroorganismen zu vermeiden. Ein Schlammalter von über 10 Tagen ist in Einschlammsystemen üblich und muß zum Teil auf bis zu 20 Tage erhöht werden, besonders bei geringen Temperaturen, um die gewünschte Nitrifikationsleistung zu erhalten. Tabelle 1 zeigt deutlich, dass der spezifische Sauerstoffbedarf im Verhältnis zum BSB signifikant mit der Erhöhung des Schlammalters steigt.

Tabelle 1: Spezifischer Sauerstoffverbrauch und Biogasproduktion in Einschlammsystemen für unterschiedliche Schlammalter

SRT [d]	Spezifischer Sauerstoffverbrauch in kgO ₂ pro kgBSB ₅	Spezifische Biogasproduktion in m ³ je EW und Jahr			Kommentar
		Vorklärung VWZ 0.5 h	Vorklärung VWZ 1 h	Vorklärung VWZ 2 h	
4 bis 5	0,81 (10°C) – 0,97 (20°C)	8,4 – 9,5	9,1 – 10,6	9,9 – 11,3	C- Abbau
10	1,02 (10°C) – 1,17 (20°C)	-	-	-	C+N- Abbau
13	-	6,9 – 8,0	8,0 – 9,1	9,1 – 10,6	C+N- Abbau
25	1,21 (10°C) – 1,31 (20°C)	6,6 – 7,7	7,3 – 8,4	8,4 – 9,5	C+N- Abbau

VWZ: Verweilzeit

Die Daten, aus Messungen von [Schmitt1998] zeigen ein Energieeinsparpotenzial von 30 bis 40 % für Schlammalter von 20 bis weniger als 4 Tagen. Hierfür sind im Wesentlichen zwei Effekte verantwortlich:

1. Der Sauerstoffbedarf für die endogene Atmung nimmt mit kleinem Schlammalter ab.
2. Der BSB der Biomasse wird weniger in Kohlendioxid umgewandelt, sondern mehr in zusätzliche Biomasse. Diese zusätzliche Biomasse kann durch die anaerobe Vergärung in zusätzliches Biogas umgewandelt werden.

Weiterhin zeigt die Tabelle, dass durch eine Reduzierung des Schlammalters von 25 auf 13 Tage eine Steigerung der Biogasproduktion um ca. 10 % möglich ist.

Der Gesamtsauerstoffbedarf für die Oxidation von Ammonium und CSB hängt von dem Massenstrom dieser Parameter im Abwasser ab. Generell ist der minimale Sauerstoffverbrauch des konventionellen Nitrifikation-Denitrifikations-Prozesses theoretisch dann erreicht, wenn der CSB des nitrifizierten Abwassers genug BSB₅ für die Denitrifikation

unter Berücksichtigung der minimalen Atmung und der maximalen Ausbeute an heterotrophen Organismen enthält. Prinzipiell führt dies zu einer selektiven vorgeschalteten Nitrifikation, an die sich eine hochbelastete Denitrifikation anschließt.

2.2 Energiebilanzen

Basierend auf einer Studie [Müller1999] ist in Abbildung 3 die Verteilung von Energieverbräuchen und Kosten zusammengestellt, die auf einer kommunalen Kläranlage von 100.000 EW+EGW anfallen.

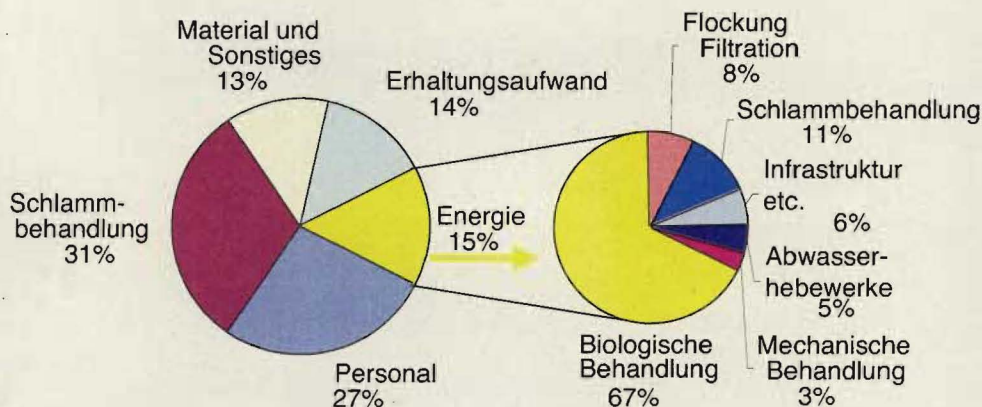


Abbildung 3: Aufteilung von Energie und Kosten bei der kommunalen Abwasserbehandlung

Die Abbildung verdeutlicht, dass der Energieverbrauch mit 15% der Kosten einen wesentlichen Anteil ausmacht. Weiterhin zeigt das Diagramm, dass von den Energiekosten 67% für die biologische Reinigung aufgewendet werden müssen; 75% davon für die Belüftung der Nitrifikationsstufe [Bohn1998, Yuan1997]. Nach [Bohn1998, Schmitt1998] beträgt der spezifische Energieverbrauch bei einer weitergehenden Behandlung mit einer Kohlenstoff- und Stickstoffelimination gegenwärtig zwischen 30 und 40 kWh/EW+EGW. Werden die besten verfügbaren Technologien mit minimalen Energieverbräuchen verwendet, ließe sich der spezifische Energieverbrauch auf etwa 25 kWh/EW+EGW reduzieren. Auf Kläranlagen mit anaerober Schlammstabilisierung kann der Gesamtenergieverbrauch durch die Energiegewinnung aus Faulgas weiter reduziert werden.

2.3 Einführung in die Immobilisierung

Eine Vielzahl von Mikroorganismen zeigt die Tendenz, sich als Biofilm auf Oberflächen festzusetzen oder Flocken zu bilden. Diese natürliche Form der Immobilisierung verleiht den entsprechenden Mikroorganismen Vorteile: Sie können sich z.B. vor Fraßfeinden schützen oder auch in kontinuierlich durchflossenen Systemen etablieren. In zahlreichen Gebieten der Biotechnologie wird daher die Immobilisierung gezielt eingesetzt, wenn die Leistungsfähigkeit einer bestimmten biochemischen Stoffumwandlung gesteigert werden soll oder die aktiven Biokatalysatoren in einem bestimmten Reaktionsraum zurückgehalten werden sollen.

Man unterscheidet grundsätzlich zwei verschiedene Arten der Immobilisierung:

- a) Aufwuchsimmobilisierung, bei der eine geeignete Oberfläche durch die Mikroorganismen besiedelt wird und die daher der natürlichen Biofilmbildung entspricht und
- b) Einschlussimmobilisierung, bei der die Mikroorganismen in geeignete Polymersysteme eingebettet eingeschlossen werden.

Die Aufwuchsimmobilisierung ist eine relativ preiswerte Methode, weil lediglich ein geeignetes Aufwuchsmaterial unter optimalen Bedingungen mit den gewünschten Mikroorganismen kultiviert werden muss, um einen Biofilm auszubilden. Andererseits kann sich dieser Biofilm auch relativ leicht wieder ablösen und - gerade unter unsterilen Bedingungen - problematischer: Er kann auch durch unerwünschte Organismen überwuchert werden.

Die Einschlussimmobilisierung, auch Bioverkapselung genannt, ist im Gegensatz dazu bei der Herstellung aufwändiger: Die Mikroorganismen müssen mit einem kompatiblen Polymersystem vermischt werden, das anschließend durch die Initiierung einer Gelbildung ausgehärtet wird. Hierbei muss sichergestellt sein, dass die geeingeschlossenen Mikroorganismen ausreichend mit den erforderlichen Nährstoffen versorgt werden, um wachsen und stoffwechseln zu können. So können zunächst in geringer Zahl verkapselte Mikroorganismen innerhalb der Polymerpartikel durch Zellwachstum dicht besiedelte Kolonien ausbilden und damit drastisch die Biomassedichte erhöhen. Aufgrund der räumlichen Trennung der eingeschlossenen Mikroorganismen von der Umgebung haben so auch langsam wachsende Zellen die Chance, sich zu etablieren, weil sie in ihrer Mikrowelt nicht direkt mit anderen Mikroorganismen konkurrieren müssen.

Immobilisierung hat neben den Kosten für die Herstellung der Immobilisate noch weitere potenzielle Nachteile: Die Zellen können während des Immobilisierungsvorganges geschädigt werden und durch die Barriere, die die Matrix darstellt, werden Nährstoffe, die die Zellen brauchen, an der Diffusion behindert. Im Vergleich zu einer freien Zelle ist die einzelne immobilisierte Zelle immer benachteiligt. Es gilt, diese Nachteile abhängig von der individuellen Immobilisierungsaufgabe nach Möglichkeit zu minimieren.

Durch die Immobilisierung werden mikroskopische Partikel makroskopisch handhabbar und damit selektiv abtrennbar. Im Rahmen des vorliegenden Projektes sollte die Einschlussimmobilisierung eingesetzt werden.

2.4 Immobilisatformen und -materialien

Es gibt eine Vielzahl möglicher Immobilisatformen und -größen und Materialien für die Einschlussverkapselung. Die verwendbaren Materialien und Form hängt von der geplanten Anwendung ab. Um Einschlussimmobilisate für die Klärung kommunaler Abwasser einsetzen

zu können, muss die verwendete Gel-Matrix eine ausreichende mechanische und vor allem auch biologische Stabilität aufweisen. Diese Vorgaben werden nur von synthetischen Materialien erfüllt und daher wurde in Vorarbeiten eine Gel-Matrix entwickelt, die aus der Massenchemikalie Polyvinylalkohol (PVA) hergestellt wird. Dieses ist in gelierten Form biologisch nicht abbaubar, sodass auch unter unsterilen Bedingungen eine lange Haltbarkeit gegeben ist.

Um die gute Rückhaltbarkeit eines großen Partikels mit den guten Diffusionseigenschaften kleiner Partikel kombinieren zu können, war eine der untersuchten Formen die Linse. Die LentiKats[®] genannten Partikel haben bei einem mittleren Durchmesser von ca. 4 mm lediglich eine Dicke zwischen 200 und 400 µm, sodass kurze Diffusionswege vorliegen. Weiterhin wurden Immobilisate mit Kugelform eingesetzt; um auch hier eine Diffusionslimitierung nach Möglichkeit gering zu halten wurde der Durchmesser auf ca. 800 µm festgelegt.

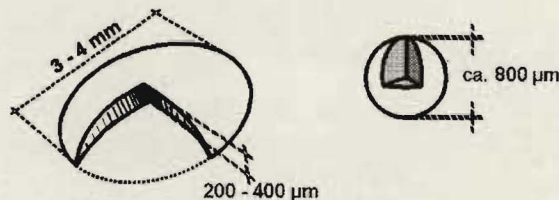


Abbildung 4: Schematische Skizze eines LentiKat[®]-Immobilisatpartikels und eines kugelförmigen Immobilisatpartikels

2.5 Nitrifikation mit LentiKats[®]

Vor der Durchführung dieses Projektes sind Vorversuche im Labormaßstab durchgeführt worden. Die Nitrifikation (2,8 l) und die Denitrifikation (9 l) wurden hierbei als Rührbehälter betrieben, wobei die in LentiKats[®] immobilisierten autotrophen Nitrifikanten durch ein Sieb zurückgehalten wurden. Vor dem Einsatz wurden die LentiKats[®] zunächst unter Laborbedingungen kultiviert. Der Zulaufvolumenstrom des kommunalen Abwassers betrug hierbei zwischen 40 und 150 Liter pro Tag. Die in Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass eine Denitrifikation unter Ausnutzung der internen Kohlenstoffquellen mit einer Denitrifikationsrate von 50 bis 60 % bei einer vorgeschalteten Nitrifikation mit LentiKats[®] möglich ist.

Tabelle 2: Ergebnisse in Laborversuchen mit stabiler Denitrifikation

Versuch	T [°C]	Nitrifikation				Denitrifikation				Δ CSB ^a ges. [%]
		Δ CSB ^a [%]	r CSB ^a [mg/(l*h)]	Δ NH ₄ -N [%]	r NH ₄ -N [mg/(l*h)]	Δ NO ₃ -N [%]	r NO ₃ -N [mg/(l*h)]	Δ CSB ^a [%]	r CSB ^a [mg/(l*h)]	
1	16,6	50,0	182,4	53,1	25,8	61,9	2,6	36,9	7,6	68,4
2	17,0	50,3	188,4	53,8	25,2	26,1	1,2	28,4	5,0	64,4
3	17,4	51,2	169,2	64,6	31,8	26,3	1,0	26,8	4,4	64,3
4	17,1	43,1	124,2	98,2	67,2	12,8	1,2	24,3	5,0	56,9
5	17,9	60,1	243,6	94,9	45,0	24,4	2,0	12,6	2,4	65,1
6	18,4	41,2	175,2	95,3	60,6	17,9	1,4	40,0	6,4	64,7
7	18,2	65,4	105,6	97,0	58,8	31,1	2,8	40,4	3,8	79,4
8	18,0	85,2	474,0	95,9	56,4	50,0	2,8	27,9	3,8	89,3
9	18,4	77,7	636,0	90,9	48,0	31,0	1,8	27,8	4,0	83,9
10	17,9	89,3	700,8	95,6	51,6	33,3	2,2	7,0	0,8	90,0
11	18,7	84,7	753,6	93,2	49,2	20,6	1,4	31,0	4,4	89,5
12	18,3	64,1	199,2	92,2	28,2	29,7	2,2	33,3	5,0	76,1
13	18,3	2,0	162,0	94,3	49,2	22,2	1,6	73,7	35,8	74,2

^a gefiltert

Allerdings ist die CSB-Eliminationsrate mit 40 bis 60% in der Nitrifikation sehr hoch, daher ist hier noch eine weitere Optimierung notwendig. Zu beachten ist jedoch, dass trotzdem eine substantielle Denitrifikation stattgefunden hat.

2.6 Rückhaltetechnik

In der Literatur sind verschiedene Rückhaltetechniken für suspendierte Immobilisate beschrieben. Zum einen können die Immobilisate im Nachklärbecken zurückgehalten werden. Dann müssen diese jedoch relativ aufwändig vom Rücklaufschlamm getrennt werden [Yuan1997]. Eine weitere Möglichkeit ist der Rückhalt der Immobilisate im Belebungsbecken. Dann müssen die Immobilisate, z.B. Schaumstoffwürfel [Yuan1997], durch angepasste Siebe zurückgehalten werden.

Eine technische Umsetzung des Rückhalts der LentiKats[®] durch ein Sieb ist aufgrund der Größe der Linsen schwierig, da ein feinmaschiges Sieb zu Verstopfungen führen würde. Daher ist die Lösung der Abtrennaufgabe der Immobilisate für die technische Anwendung notwendig. Es bietet sich eine Abtrennung der Immobilisate aufgrund der Schwere an.

Absetzeinrichtungen von Kläranlagen, wie Sandfänge und Vor- bzw. Nachklärbecken werden anhand der zulässigen Flächenbeschickung v_0 ausgelegt. Die zulässige Flächenbeschickung kann als Höhe des auf die Oberfläche des Absetzers aufgesetzten Wasserkörpers angesehen werden, der in einer Stunde durch das Absetzbecken fließt. Ihr Wert wird durch die Absetzgeschwindigkeit v der Teilchen bestimmt, die sich gerade noch absetzen sollen und für

die somit eine Absetzwirkung von $r = 1$ gefordert ist. Da $r = v/v_0$ ergibt sich somit für diesen Fall $v = v_0$.

Nach ATV, 3. Handbuch, liegt die Sinkgeschwindigkeit der abzuscheidenden Partikel im Flachsandfang zwischen 9 und 36,6 cm/s. Für ein Vorklärbecken zeigt Tabelle 3 die zulässigen Flächenbeschickungen, abhängig vom angeschlossenen Abwasserreinigungsverfahren:

Tabelle 3: Zulässige Flächenbeschickung für Vorklärbecken nach ATV

	m/h	cm/s
Vorklärbecken nur mechan. Reinigung	1,5 - 0,8	0,04 - 0,02
Bei chem. Fällung	4,0 - 2,5	0,11 - 0,07
Tropfkörper	1,5 - 0,8	0,04 - 0,02
Belebung	4,0 - 2,5	0,11 - 0,07
Vergleich: Flachsandfang		9,00 - 36,00

Zudem gilt eine Absetzgeschwindigkeit von 0,76 m/h (0,02 cm/s) für Partikel mit einem Durchmesser von 0,05 mm.

3 Verfahren- und Materialbeschreibung

3.1 Beschreibung des Gesamtkonzeptes

Das Schema der vorgeschalteten Nitrifikation in Abbildung 1 zeigt einschlussimmobilisierte Nitrifikanten in der ersten Prozessstufe. Es werden keine heterotrophen Mikroorganismen eingekapselt. Daher ist eine selektive Nitrifikation unter Abwesenheit eines Biofilms oder eines nur geringen Biofilms auf den Immobilisaten möglich. In der ersten Prozessstufe ist eine Minimierung des BSB/CSB-Abbaus durch eine geringe Konzentration heterotropher Organismen nötig, um nachfolgend eine vollständige Denitrifikation unter Verwendung des internen BSB/CSB sicherzustellen. Daher wird in die erste Stufe kein Überschussschlamm zurückgeführt. Zudem wird der geringe BSB/CSB-Abbau durch eine kurze Verweilzeit von etwa einer halben Stunde begünstigt, die unter der Generationszeit heterotropher Mikroorganismen liegt. Die Vorteile des Verfahrens sind die folgenden:

1. Das hohe Schlammalter, welches in Einschlammsystemen für eine vollständige Nitrifikation nötig ist, kann reduziert werden, ebenso die Belüftung.
2. Der interne Abwasserkreislauf ist im Allgemeinen unter der Berücksichtigung der Konzentration der Kohlenstoff-Ionen und Pufferkapazität nicht nötig. Daher ist eine zusätzliche Reduktion des Energieaufwandes möglich.
3. Die Nitrifikation ist unempfindlicher gegen Schwankungen der Abwasserzusammensetzung und des pH-Wertes.

4. Aufgrund der langen Lebensdauer der Einschlussimmobilisate ist eine langfristige Nutzung von LentiKats® möglich. Durch das so etablierte Zweischlammssystem kann das Schlammalter von 25 auf 4-5 Tage reduziert werden.

Es ist möglich, den Sauerstoffverbrauch der Kläranlage im Prozess der vorgeschalteten Nitrifikation gemäß Tabelle 1 durch die Verminderung des Schlammalters von 1,31 kg O₂ pro kg BSB₅ für 25 Tage auf etwa 0,9 kg O₂ pro kg BSB₅ bei einem Schlammalter von 4 bis 5 Tagen um etwa 30% zu reduzieren. Dabei kann jedoch die Sauerstoffmenge, die für die reine Nitrifikationsreaktion benötigt wird, nicht vermindert werden.

Damit auch partikulär gebundener CSB für die Denitrifikation zur Verfügung steht, sollen Partikel, die nach der Vorklärung noch im Abwasser enthalten sind, durch den Nitrifikationsreaktor gespült werden. Um dieses zu gewährleisten, sollte die Aufstiegs geschwindigkeit in der Klassierzone des Reaktors klar über der Sinkgeschwindigkeit der noch vorhandenen Partikel liegen (siehe Tabelle 3) und somit mehr als 0,11 cm/s betragen, jedoch nicht größer als 9 cm/s. Damit sollte gewährleistet sein, dass schwere Partikel wie die Linsen zurückgehalten werden können und leichte Partikel, wie die im vorgeklärten Abwasser noch enthaltenen partikulären Stoffe wie Mikroorganismen, durch den Reaktor gelangen können.

3.2 Herstellung der Immobilisate

3.2.1 Herstellung der Biomasse

Um die Nitrifikationsleistung selektiv zu fördern, ist es notwendig, in die Immobilisate auch nur die hierfür verantwortlichen Organismen einzuschließen. Die Verwendung von Belebtschlamm, der neben den gewünschten Nitrifizierern auch heterotrophe Organismen enthält, war daher nicht möglich. Stattdessen wurden die benötigten Mikroorganismen (*Nitrosomonas spec.* und *Nitrobacter spec.*) unter selektiven Bedingungen in einem Fermenter angezogen. Durch das Fehlen jeglicher organischer Energie- und Kohlenstoffquelle - es wurden lediglich Ammoniumsalze und Carbonationen bereitgestellt - wird eine Kultur erzielt, die ausschließlich aus Ammonium- und Nitritoxidierern besteht. Durch die Bedingungen der Fermentation liegen die einzelnen Vertreter in einem ausgewogenen Verhältnis in der Mischkultur vor. In einem personalextensiven automatisierten Verfahren werden so unter Verwendung eines Mineralsalzmediums Zelldichten von 5×10^9 Zellen/mL erreicht. Ein Ansatz des Projektes war es, den Hauptteil der aktiven Biomasse nicht vorab zu fermentieren, sondern die erzeugte hochwertige Mischkultur lediglich als Inoculum für die Immobilisate zu verwenden und die hauptsächliche Vermehrung der Zellen dann innerhalb der Immobilisate direkt im späteren Bioreaktor erfolgen zu lassen.

3.2.2 Herstellung von LentiKats®

Die Herstellung der LentiKats erfolgte in einem dreistufigen Verfahren nach [Jekel98]. Der Polyvinylalkohol (PVA) wurde zunächst in konzentrierter Form in erhitztem Wasser vollständig gelöst. Nach dem Abkühlen dieser Lösung wurde dann die gewünschte Menge an Biomasse zugesetzt. Mit einer kontrollierten Trocknung wurde dann eine Phasentrennung initiiert, die zu einer Zusammenlagerung der PVA-Molekülketten führt, wodurch sich eine Vielzahl von Wasserstoffbrücken ausbildet. Die Gesamtheit dieser Wasserstoffbrücken vernetzt den zuvor flüssigen PVA-Lösungstropfen und die eingebrachten Zellen werden eingeschlossen. Um die zuvor beschriebene Linsenform zu erreichen, erfolgte diese Trocknung der zunächst flüssigen Tropfen auf einem Band, das sich kontinuierlich durch einen Trocknungskanal bewegt. Der Grad der Trocknung beeinflusst die spätere Festigkeit der Partikel und hat zudem einen Einfluss auf die Überlebensrate der eingeschlossenen Mikroorganismen nach dieser Prozedur. Zur Verfestigung des Netzwerkes wurden die definiert getrockneten LentiKats in einer Salzlösung zurückgequollen. Der gesamte Vorgang des Einrührens, Vertropfens und Trocknens dauerte 30 Minuten, das Rückquellen erfolgte über einen Zeitraum von zwei Stunden. Anschließend konnten die Immobilisate eingesetzt werden.

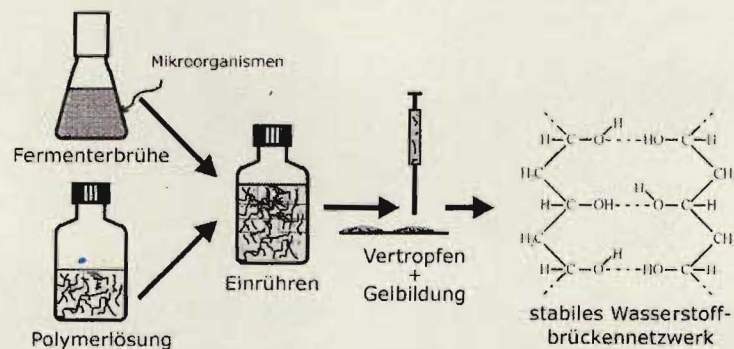


Abbildung 5: Schematische Darstellung der LentiKat-Herstellung

3.2.3 Herstellung von Immobilisatperlen

Die Herstellung kugelförmiger Immobilisate auf Basis von PVA erfolgte nach einem der der LentiKat-Herstellung vergleichbaren Prinzip; die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen wurde hier jedoch nicht durch eine Aufkonzentrierung durch Trocknung, sondern durch das Ausfällen in einem Auffangbad erreicht. Um aus der hochviskosen PVA-Zelllösung die erforderlichen kleinen Partikel gleichförmig herstellen zu können, wurde das JetCutter-Verfahren eingesetzt. Die Polymerlösung wurde hierbei unter Druck aus einer Düse gepresst und der entstehende Vollstrahl durch ein schnell rotierendes speichenförmiges Schneidwerkzeug in gleichgroße zylindrische Segmente

unterteilt. Diese formen sich aufgrund der Oberflächenspannung zu Kugeln, die dann in dem Präzipitationsbad aufgefangen werden. Der gesamte Vorgang des Einrührens, Strahlschneidens und Ausfällens dauerte 50 Minuten.

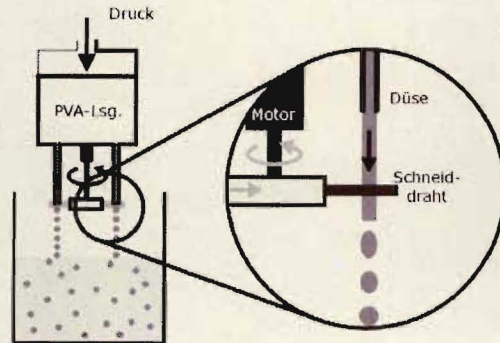


Abbildung 6: Schematische Darstellung des JetCutter-Verfahrens zur Perlenbildung

3.3 Reaktortechnik

Damit die erforderlichen Verweilzeiten erreicht werden, ist für einen vorgesehenen Reaktor mit 50 Liter Volumen ein Zulaufvolumenstrom von 50 bis 200 Liter pro Stunde vorgesehen. Im Vorlauf des Projektes haben Laborversuche gezeigt, dass für eine optimale Nitrifikation mit LentiKats® eine Gelöstsauerstoffkonzentration von 4 bis 6 mg/l eingestellt werden sollte.

3.3.1 Rückhalteeinrichtung

Um ein Auswaschen der Immobilisate und mögliche Einflüsse der Biokatalysatoren auf nachfolgende Prozessschritte zu verhindern, müssen diese sicher zurückgehalten werden können. Der Einsatz eines Siebes wurde aufgrund der möglichen Verstopfungen und dem gleichzeitigen Rückhalt der heterotrophen Mikroorganismen nicht in Erwägung gezogen. Daher wurde eine Schwerentrennung der Partikel gewählt.

Die Ablaufeinheit besteht aus einer Schlaufe zur Gas-Flüssig-Trennung und einer Beruhigungszone unterhalb des Ablaufwehres, die sowohl die turbulente Strömung beruhigt, als auch eingetragene große Gasblasen abtrennt.

3.3.2 Prallstrahlreaktor

Abbildung 7 zeigt den Aufbau des Prallstrahlreaktors, der im Wesentlichen aus zwei Leitrohren, einem Hauptrohr und zwei Umlenkrohren besteht. Die beiden parallelen Leitrohre sind an ihrem oberen Ende mit einem Krümmer versehen und münden in der Prallzone des Reaktors im oberen Teil des mittleren Rohres, des Hauptrohres. An das Hauptrohr schließt oben die Ablaufeinheit, unten ein Reaktionsraum an. In den Umlenkrohren des Reaktors sind zwei Zweistoffdüsen angeordnet, über die das Gas (Luft) und die Flüssigkeit mit den Immobilisaten dem Reaktor zugeführt werden. Die Gemische aus den beiden Düsen strömen

in den Leitrohren aufwärts und prallen in der Prallzone aufeinander. Zum einen entsteht so durch die Blasenzerteilung in der Prallzone eine große Stoffaustauschfläche, zum anderen werden dort Scherkräfte auf die in dem Gemisch enthaltenen Immobilisate aufgebracht, die einen möglichen Bewuchs entfernen.

Ein Teil des Gemisches steigt in den Ablaufbehälter auf. Dort entgast das Gemisch, die Immobilisate werden abgetrennt und fallen zurück in das Hauptrohr. Das behandelte Abwasser läuft ab. Der andere Teil des Gemisches strömt durch das untere Hauptrohr und wird dort wiederum aufgeteilt. Durch die Saugwirkung der Düsen wird ein Teilstrom als interner Kreislauf in die Leitrohre zurückgeführt. Der restliche Teil der Suspension wird durch ein am unteren Boden befindliches Rohr abgesaugt und über eine Pumpe den Düsen zugeführt. Das zu reinigende Abwasser wird diesem Kreislauf zugegeben.

Um Totzonen durch ein Agglomerieren der LentiKats® zu vermeiden, wurden in den unteren Reaktionsraum Leitbleche installiert, die eine geeignete Strömungsführung gewährleisten.

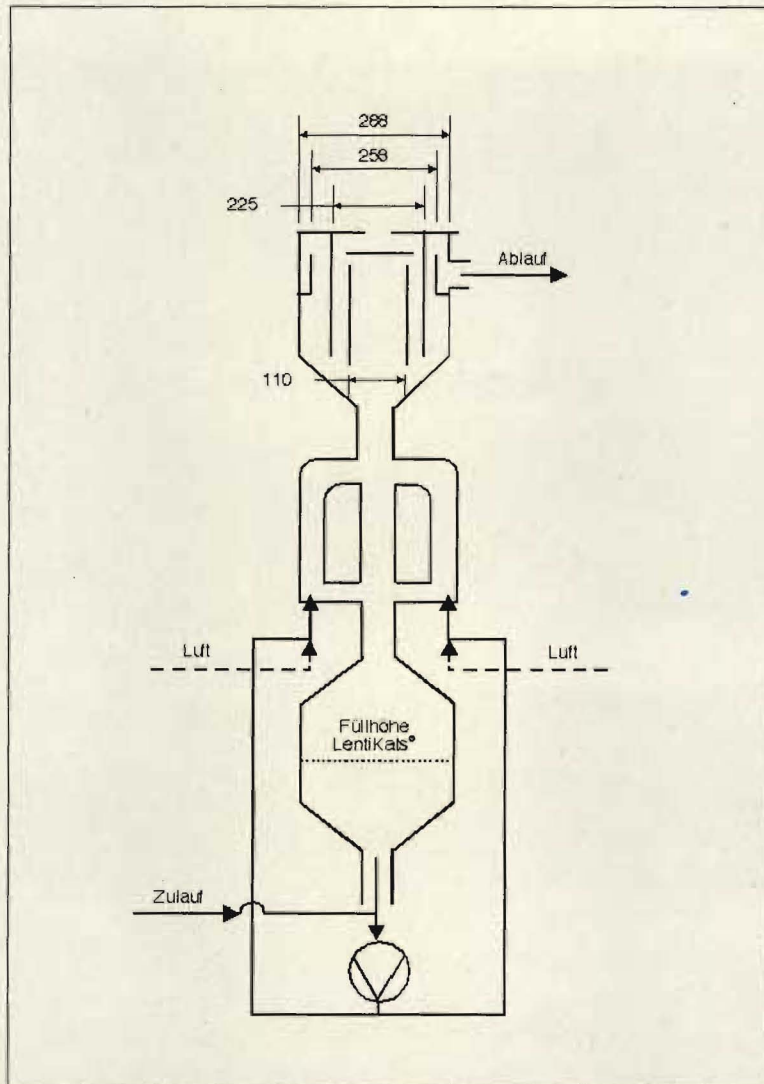


Abbildung 7: Skizze des Prallstrahlreaktors

Bei der Zulaufpumpe handelt es sich um eine Mohnopumpe mit einer Förderleistung von bis zu 200 l/h. Als Kreislaufpumpe wurde eine Kreiselpumpe der Firma Hidrostahl mit einer Förderleistung von 2.000 bis 8.000 l/h verwendet. Ein besonderes Merkmal dieser Pumpe ist der große Kugeldurchgang von etwa 5 cm. Somit sollte der freie Durchgang der Linsen durch die Pumpe gewährleistet sein.

3.3.3 Schlaufenreaktor

Der Airlift Schlaufenreaktor (ASR) ist eine Variante der Blasensäule, welche eine gezielte Beeinflussung der Durchmischung erlaubt. Charakteristisch ist eine gerichtete Zirkulationsströmung um ein Einsteckrohr (innerer Umlauf) oder über einen separaten Reaktorteil (äußerer Umlauf). Man unterscheidet je nach Richtung der Strömung den Auf- (Riser) und Abströmteil (Downcomer) des Reaktors. Beispiele für Airlift Schlaufenreaktoren sind in Abbildung 8 zusammengefasst. Die Zirkulationsströmung wird durch eine separate

Begasung des Aufströmteils unter Ausnutzung des Mammutpumpenprinzips erzeugt. Es ist daher für die Erzeugung der Umlaufströmung keine zusätzliche Pumpe notwendig.

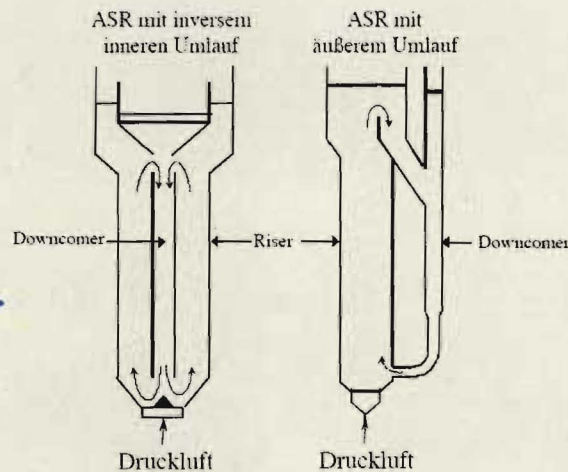


Abbildung 8: Beispiele für Airlift Schlaufenreaktoren

3.4 Analysenmethoden

3.4.1 Aktivitätstests

Zur Beurteilung der Aktivität von Immobilisaten wurde unter definierten Laborbedingungen die Abbauleistung der eingeschlossenen Zellen untersucht. Hierzu wurden die Immobilisate mit Hilfe eines Siebes und Zellstoff oberflächlich getrocknet und dann eine definierte Menge (10 bis 20 g) mit dem zehnfachen Anteil an Salzlösung (phosphatgepuffertes Mineralsalzmedium) zusammengegeben. Zur optimalen Durchmischung wurde der Ansatz entweder mit einem Magnetrührer von unten bzw. mit einem Blattrührer und Rührwerk von oben gerührt. Zur Sauerstoffversorgung der Immobilisate wurde ein Begasungsstein verwendet. Durch Zugabe einer definierten Menge an Ammoniumchloridlösung wurde die gewünschte Anfangskonzentration an Substrat zugesetzt (2 bis 5 mmol/l). Durch regelmäßige Probenahme wurde der Verlauf der abnehmenden Ammoniumkonzentration verfolgt und hieraus die spezifische Katalysatoraktivität (Abbaumenge pro Menge Immobilisat und Zeit) errechnet.

Befand sich auf den Immobilisaten eine Biofilmschicht, so wurde diese bei Verwendung des Magnetrührers durch Scherung abgerieben und der eigentlich klare Überstand des Aktivitätsansatzes trübte sich stark ein. Um die Abbauleistung des Biofilms und der eigentlichen Immobilisatpartikel getrennt voneinander bewerten zu können, wurden die Partikel in diesem Fall anschließend gewaschen und ein zweites Mal erneut eingesetzt. Durch den Vergleich der beiden Abbauläufe konnte eine Aussage getroffen werden, ob sich die gemessene Aktivität innerhalb der Immobilisate oder in dem Biofilm befand.

3.4.2 Mikroskopische Untersuchungen

Die verwendeten Vorkulturen freier Nitrifizierer sowie die eingeschlossenen Zellen wurden mikroskopisch bei entsprechender Vergrößerung untersucht. Für freie Zellen wurde die Einstellung „Ölimmersion bei 1000facher Vergrößerung“ angewendet, die Immobilisate wurden weniger stark vergrößert bzw. mit einer Stereolupe betrachtet, weil durch die Dicke der Partikel sonst keine Fokussierung möglich ist (Vergrößerung: 100fach).

Zur besseren Visualisierung der eingeschlossenen Zellen vor dem Matrixhintergrund und zur Beurteilung der Verteilung der Biomasse in den Partikeln erfolgte eine unspezifische Färbung mit einer 1:100 Carbofuchsinlösung nach Ziehl und Neelsen für 30 Minuten und anschließendes Entfärben/Waschen mit Leitungswasser im Überschuss für ebenfalls 30 Minuten.

Freie Zellen wurden zusätzlich mit dem spezifischen Anfärbekit Nitri-VIT der Fa. Vermicon (München) gefärbt. Dieses ermöglicht eine selektive Anfärbung der Ammoniumoxidierer bzw. der Nitritoxidierer aufgrund von rRNA-spezifischen fluoreszenzmarkierten Sonden. Versuche, diese Technik auch zur Evaluierung der Immobilisate zu verwenden, waren nicht erfolgreich, weil die Sonden zu stark in der Matrix haften blieben und keine selektive Anfärbung beobachtet werden konnte.

3.4.3 Ermittlung von Sinkgeschwindigkeiten

Um den Rückhalt zu optimieren, wurden im CUTEC-Institut und bei geniaLab Messungen der Sinkgeschwindigkeit von Einzelpartikeln durchgeführt. Dabei wurden die Partikel nach einer Einlaufstrecke zur Stabilisierung über eine Strecke von 1 m in Flüssigkeit (Wasser) fallengelassen. Die Sinkgeschwindigkeit wurde dabei manuell ermittelt.

3.4.4 Bestimmung von Abwasserwerten

Die Proben wurden manuell als Stichproben oder mit einem automatischen Probennehmer als Mischprobe an Zu- und Ablauf des Nitrifikationsreaktors entnommen und mit Schwefelsäure auf pH2 angesäuert und somit konserviert. Durch die Konservierung wird eine Veränderung der Wasserinhaltsstoffe unterdrückt, was einen sicheren Transport der Probe ermöglicht.

Die Proben wurden im Labor der CUTEC auf die Parameter Ammonium, Nitrat, Nitrit, CSB hin untersucht. Der pH-Wert und der Sauerstoffgehalt wurde direkt vor Ort mittels üblicher Messtechnik aufgenommen. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die verwendeten Messmethoden.

Tabelle 4: Messmethoden der Abwasserparameter

Parameter	Einheit	Methode
NH4-N	mg/l	Küvette, Machery & Nagel alternativ IC
NO2-N	mg/l	Küvette, Machery & Nagel alternativ IC
NO3-N	mg/l	Küvette, Machery & Nagel alternativ IC
CSB	mg/l	Küvette, Machery & Nagel
O2 gel.	mg/l	WTW Oxi 171 Endress und Hauser COS 4
pH		Endress und Hauser
Temperatur	°C	WTW Oxi 171 Endress und Hauser COS 4

3.4.5 Sauerstoffzehrung

Die Überwachung der Abbauleistung der Mikroorganismen wurde durch die Überwachung der Sauerstoffzehrung durchgeführt. Hierbei wird der Sauerstoffgehalt im Reaktor über eine bestimmte Zeit Δt gemessen, nachdem die Sauerstoffzufuhr unterdrückt und der Reaktor weiterhin durchmischt wurde. Unter Annahme eines linearen Verlaufs, was oberhalb einer Gelöstsauerstoffkonzentration von 2 mg/l i.d.R. gegeben ist, wird die Sauerstoffverbrauchsrate oder Gesamtatmung OV_R mit

$$OV_R = \frac{c_0 - c_t}{\Delta t}$$

aus der Anfangskonzentration des gelösten Sauerstoffs c_0 und der Endkonzentration c_t ermittelt.

4 Ergebnisse

4.1 Produktdesign der Immobilisate

Wie oben beschrieben, erforderte das entworfene Reaktorkonzept die Möglichkeit, die Immobilisate aufgrund eines Dichteunterschiedes und damit verändertem Absinkverhalten vom Abwasser und von im Abwasser befindlichen Feststoffanteilen abtrennen zu können. Die bisherigen Immobilisate haben eine reine Hydrogelmatrix, d.h. sie bestehen aus einem Skelett aus über Wasserstoffbrückenbindungen quervernetztem PVA, in dessen Zwischenräumen (ca. 90% des Volumens) sich lediglich Wasser und Biomasse befinden. Die resultierende Dichte ist folglich nur unwesentlich höher als 1 g/cm³ und die gemessenen

Sinkgeschwindigkeiten sind entsprechend unzureichend. Es galt daher, geeignete Zuschlagstoffe aufgrund ihrer Eignung zu untersuchen.

4.1.1 LentiKats®

Folgende dichteerhöhende Zuschlagstoffe wurden bezüglich ihrer Kompatibilität mit dem LentiKat-System untersucht: Titandioxid, Quarzsand und Sandmehl.

Mit einer Dichte zwischen $3,9$ und $4,2 \text{ g/cm}^3$ für die verschiedenen Typen Titandioxid (TiO_2) ist dieses Material auch schon in geringen Konzentrationen sehr wirksam. Es wurden Immobilisate mit einem Inertstoffanteil von $0,1$ bis 5% (w/w) hergestellt. Da TiO_2 als mikrofeines Pulver in den Handel kommt, zeigte sich bereits bei geringen Zumischungen eine deutliche Steigerung der mechanischen Festigkeit der Immobilisate. Dieser Effekt war zu erwarten und ist vergleichbar aus z.B. der Kunststofffertigung bekannt, wo er gezielt ausgenutzt wird. Negativ zu bewerten ist, dass bereits ab einer Zumischung von 1% ein deutliches Ausbluten zu beobachten war. Das sehr feine Material konnte also nicht ausreichend in der Matrix gebunden werden. Gleichzeitig ist die erzielbare Dichteänderung der Partikel noch nicht ausreichend für eine deutliche Erhöhung der messbaren Sinkgeschwindigkeit. Verbunden mit dem vergleichsweise hohen Preis für Titandioxid wurde dieses Material daher für nicht geeignet befunden.

Quarzsand hat eine im Vergleich zu Titandioxid geringere Dichte von $2,65 \text{ g/cm}^3$ und muss daher in höherer Konzentration als TiO_2 zugesetzt werden. Aufgrund der relativ groben Körnung (Partikeldurchmesser $> 500 \mu\text{m}$) kam es jedoch bereits während des Herstellvorganges der Immobilisate zu einem Absetzvorgang, sodass die Verteilung des Sandes nach abgeschlossener Gelierung inhomogen war. Die Sandkörner konzentrieren sich auf der Unterseite der linsenförmigen Partikel und stellen eine erhebliche Diffusionsbarriere dar. Weiterhin ist zu erwarten, dass das beobachtete Absetzverhalten bei einer industriellen Produktion bereits in den zuführenden Leitungen oder in den Vertropfungsdüsen auftritt und dann zu erheblichen Problemen führt. Daher wurde auch der Quarzsand trotz seines sehr günstigen Preises ebenfalls als nicht geeignet eingestuft.

Quarzmehl hat eine Dichte von $2,65 \text{ g/cm}^3$, ist jedoch in sehr viel feinerer Körnung erhältlich. Typische Partikeldurchmesser betragen $< 20 \mu\text{m}$ und die Viskosität der PVA-Lösung vor der Gelierung reicht aus, um ein Absetzen dieser Partikel zu verhindern. Unterschiedliche Quarzmehle wurden getestet und Mischungen mit einer Inertstoffbeladungen bis 15% waren verarbeitbar. In Auswaschversuchen zeigten sich die entsprechenden Immobilisate stabil, es wurde keine unerwünschte Freisetzung des Quarzmehls beobachtet.

4.1.2 Ergebnisse zum Sinkverhalten

Die Ergebnisse der Sinkversuche bei geniaLab und am CUTEC-Institut mit Partikeln, die mit 7,5% bzw. 15% Quarzmehl beladen sind in Abbildung 9 zusammengefasst.

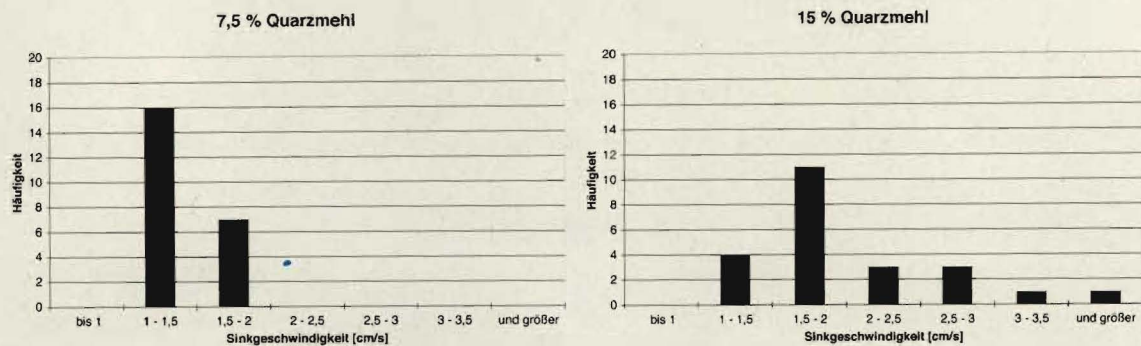


Abbildung 9: Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit durch Quarzmehlbeladung

Im Mittel beträgt die Sinkgeschwindigkeit demnach 1,5 cm/s für eine Quarzmehlbeladung von 7,5 % bzw. 2,1 cm/s für 15 %. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde entschieden, den Reaktor für den Betrieb der Pilotanlage auf Immobilisate mit 15 % Quarzmehlbeladung auszulegen. Neben der Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit hat die Beimischung von Inertstoffen u. U. auch Auswirkungen auf die maximal erreichbare biologische Aktivität.

4.1.3 Einfluss auf die Nitrifikationsleistung

Nitrifikanten haben aufgrund ihres chemolithoautotrophen Stoffwechsels eine für Bakterien sehr lange Generationszeit von >24 h. Um die Kosten für die externe Fermentation möglichst gering zu halten, werden die Immobilisate bei der Herstellung nur mit einer minimalen Kulturmenge (<2 %) angeimpft. Die Hauptvermehrung der Biomasse geschieht dann direkt im Prozess innerhalb der Immobilisate, sodass sich die maximale Endaktivität erst entwickeln muss. In Laboransätzen hat sich gezeigt, dass die Nitrifizierer zufriedenstellend anwachsen. Trotz des Inertmaterials findet eine deutliche Koloniebildung statt. Im Vergleich zum Immobilisat ohne Quarzmehlbeladung zeigt sich eine verringerte Aktivität, die auf den erhöhten Diffusionswiderstand zurückzuführen ist. Die beschwerten Immobilisate zeigen aber dennoch eine gute Aktivität. Der gewählten Form der Sinkgeschwindigkeitserhöhung widerspricht daher auch aus Sicht der biologischen Aktivität nichts.

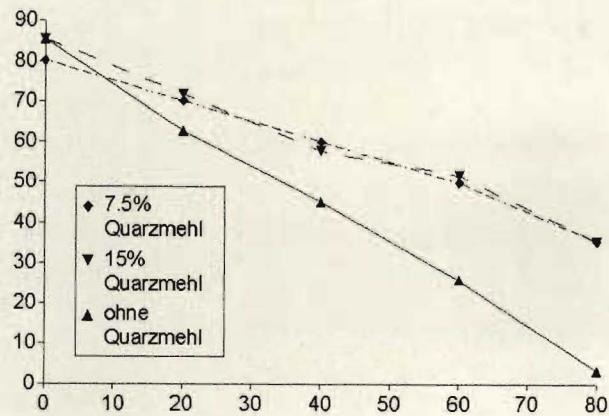


Abbildung 10: Vergleich von Immobilisaten mit unterschiedlicher Beladung an Quarzmehl

4.1.4 Katalysatorperlen

Die Festlegung der Zusammensetzung der Katalysatorperlen erfolgte aufgrund folgender Überlegungen:

- Verwendung der gleichen Matrix auf Basis von PVA, weil diese sich in den vorangegangenen Versuchen als ausreichend biologisch stabil erweisen hatte
- Verwendung einer vergleichbaren Beladung an Quarzmehl zur Beibehaltung des Sinkverhaltens; aus technischen Gründen musste die Quarzmehlbeladung allerdings von 15% auf 10% gesenkt werden.
- Beibehaltung der geringen Anfangskonzentration an Nitrifikanten, um die Hauptvermehrung der Biomasse direkt im endgültigen Reaktor durchzuführen
- Herstellung von Perlen mit einem Durchmesser von ca. 1000 μm , da diese einerseits gut abtrennbar sind, andererseits das durch Diffusionsbehinderung auftretende Konzentrationsprofil innerhalb der Perlen noch vertretbar ist, so dass die Perlen bis in das Innere mit Nährstoffen versorgt werden

Die so hergestellten Perlen zeigten trotz des geringeren Anteils an Quarzmehl in Sinkversuchen ähnliche Sinkgeschwindigkeiten wie die zuvor eingesetzten LentiKats.

4.2 Evaluierung der Reaktoren

4.2.1 Rückhalt

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Aufstrom, bei der der Partikel gerade noch schwebt, entspricht der Sinkgeschwindigkeit v_s des Partikels. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit wird mit $Q = v_s \cdot A$ durch den Volumenstrom und den hydraulischen Querschnitt beschrieben. Abweichungen hiervon sind durch das Strömungsprofil

(Wandeffluss) und die gegenseitige Beeinflussung der Partikeln (Partikelkollektiv) vorhanden und werden durch entsprechende Sicherheitszuschläge berücksichtigt.

Für die projektierte Durchflussrate von 50 bis 200 l/h ergibt sich ein durchströmter Querschnitt von $0,46 \text{ cm}^2$ bis $18,52 \text{ cm}^2$ für die zugrunde gelegte Sinkgeschwindigkeit von $v_s = 0,11$ bis 9 cm/s . Dabei ist jedoch zu beachten, dass die maximale Geschwindigkeit einer ausgebildeten laminaren Strömung das Doppelte der mittleren Strömungsgeschwindigkeit ist und diese somit die Möglichkeit des Austrags der Partikel bestimmt.

Für die Versuche zur Abtrennbarkeit der Linsen wurde ein Schlaufenreaktor konstruiert, der außerhalb des Einsteckrohres begast wird, um ein Eindringen von Gasblasen in die Ablaufeinheit zu vermeiden und so eine Gas-Flüssig-Trennung zu erzielen. Die Ablaufeinheit des Testreaktors zur Abtrennung der Linsen hat einen Einlaufdurchmesser von 25 mm. Daraus folgt mit einer mittleren Sinkgeschwindigkeit von $2,1 \text{ cm/s}$ für Immobilisate mit 15 % Quarzmehlbeladung ein maximaler Zulaufvolumenstrom von $37,2 \text{ l/h}$. Der Reaktor wurde mit 5 l/h Luft und einem Zulaufvolumenstrom von 42 l/h mit Klarwasser betrieben. Die Immobilisatfüllung betrug bei den Vorversuchen etwa 200 g . Nach 3 Tagen Dauerbetrieb konnte ein Verlust von fünf ($<0,1 \%$) Linsen festgestellt werden. Eine weitere Untersuchung des Reaktors zeigte, dass Luftblasen in die Ablaufeinheit gelangen können, die dann Immobilisat austragen.

Basierend auf diesen Vorversuchen wurde eine Ablaufeinheit ausgelegt, konstruiert und gebaut. Die Ablaufeinheit ist in Abbildung 11 gezeigt. Sie besteht aus einer inneren Entgasungseinheit und einer äußeren Beruhigungszone. Der maßgebliche Querschnitt für die Abtrennung der Immobilisate ist der Querschnitt zwischen dem Ablaufwehr und der inneren Wandung der Beruhigungszone.

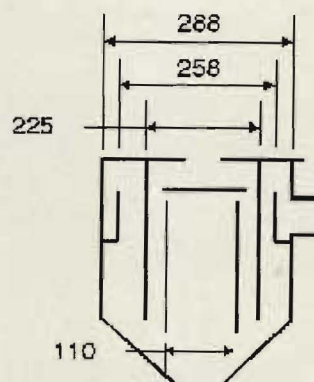


Abbildung 11: Skizze der Ablaufeinheit

Bei der gegebenen Geometrie folgt bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von $2,1 \text{ cm/s}$ ein maximaler Durchsatz von 423 l/h . Wird jedoch die maximale Strömungsgeschwindigkeit der laminaren Strömung betrachtet, halbiert sich der maximal

mögliche Durchsatz auf 211 l/h. Das bedeutet, dass Immobilisat mit einer Quarzmehlbeladung von 15 % quantitativ zurück gehalten werden kann.

4.2.2 Prallstrahlreaktor

Vor den Versuchen zur Nitrifikation wurde der Prallstrahlreaktor ausführlich getestet, da keinerlei Erfahrungen für den Betrieb dieses Reaktors mit Immobilisaten vorlagen. Dazu wurde der Reaktor mit etwa 15 Litern blau eingefärbten Linsen ohne Biomasse befüllt. Die Linsen und die Füllmenge entsprachen den Spezifikationen der im späteren Versuchsbetrieb eingesetzten Immobilisate. Der Vorversuch wurde mit einem maximalen Luftvolumenstrom von 1,5 m³/h und einem maximalen Kreislaufvolumenstrom von bis zu 8 m³/h durchgeführt. Diese Einstellungen liegen deutlich über den für eine effektive Nitrifikation sinnvollen Einstellungen, da hierbei die Düsenrohre leer laufen. Für die Vorversuche am Prallstrahlreaktor wurden sie dennoch gewählt, da auf diese Weise der Austrag unter der Bedingung maximaler Gasblasengröße und -anzahl beobachtet werden konnte. Die Versuchsdauer für diesen Vorversuch betrug 5 Stunden. Es hat sich gezeigt, dass auch hier die Immobilisate bis auf einen geringen Anteil von etwa 40 Stück (< 0,001%) zurückgehalten werden konnten. Eine genauere Betrachtung dieser ausgetragenen Katalysatorpartikeln zeigte außerdem, dass es sich um Fehlproduktionen wie Ringe oder zu kleine Partikel handelte.

Nach einem einwöchigen Testbetrieb mit 4 m³/h Kreislaufvolumenstrom und 1,5 m³/h Luftvolumenstrom konnte weder eine Verstopfung der Reaktordüsen noch ein Austrag von Immobilisat beobachtet werden. Eine optische Untersuchung des Immobilisats nach diesem Versuch zeigte keinerlei Veränderungen oder Beschädigungen.

Der Prallstrahlreaktor wurde danach mit 10 kg Linsen mit einer Abwasserverweilzeit von 1 Stunde in Betrieb genommen. Nach der Inbetriebnahme kam es zur Schaumbildung im Ablauftopf, was zu einem Überlaufen führte und zu einer Verstopfung der Düsen des Reaktors. Im weiteren Verlauf konnte keine Schaumbildung und Verstopfung mehr festgestellt werden. Durch den strengen Winter kam es zu Betriebsschwierigkeiten, wie z.B. eingefrorene Rohrleitungen, die jedoch behoben werden konnten. Insgesamt konnte in einer 4-monatigen Anfahrphase keine nennenswerte Ammoniumreduktion erreicht werden. Ein Batchversuch, der im Mai durchgeführt wurde, verdeutlicht dieses.

Die Immobilisate wurden zunächst gewaschen. Der Prallstrahlreaktor wurde mit Flusswasser gefüllt und Ammoniumhydrogenkarbonat im Äquivalent von 50 mg/l Ammoniumstickstoff zugesetzt. Der Reaktor wurde mit einem Kreislaufvolumenstrom von 6000 l/h und einer Luftzufuhr von 900 l/h betrieben. Die Reaktortemperatur stieg während des Versuchs von 17,4 auf 33,3 °C. Im gleichen Maße nahm die Konzentration des gelösten Sauerstoffs von 8,3 mg/l auf 5,5 mg/l ab. Während des Versuchszeitraums von etwa 6 Stunden wurden laufend Proben genommen. Die Ergebnisse der Analysen sind in Abbildung 12 beschrieben.

Batchversuch im Prallstrahlreaktor mit Linsen

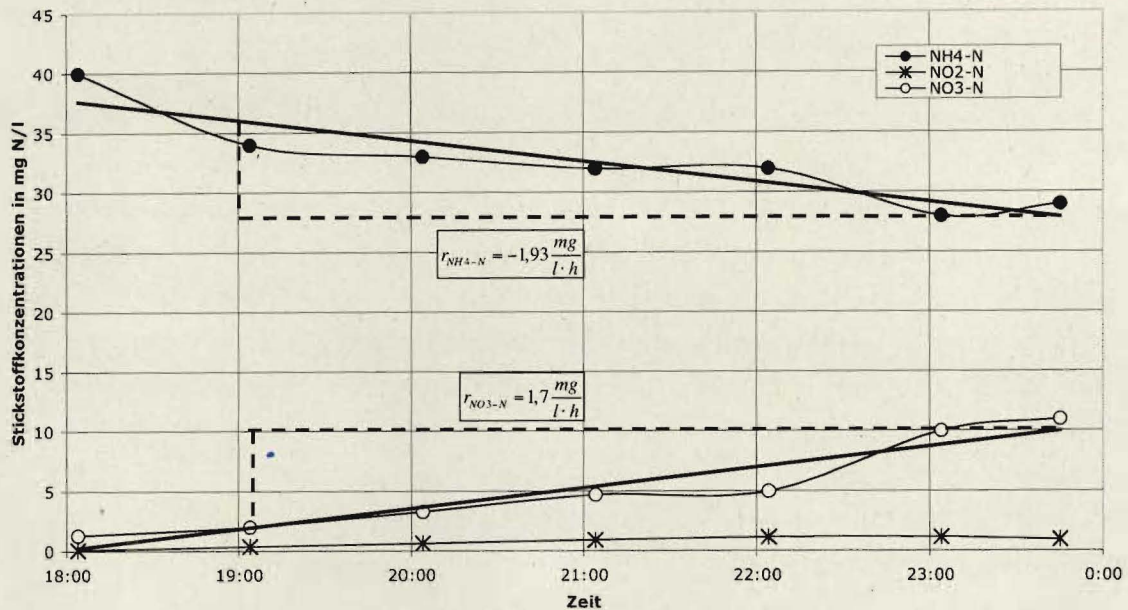


Abbildung 12: Ammoniumabbau und Nitratproduktion im Prallstrahlreaktor

Über den Versuchszeitraum dieses Batchversuches konnte ein volumenbezogener Ammoniumabbau von $r_{\text{NH}_4} = 1,9 \text{ mg N}/(\text{l}\cdot\text{h})$ erreicht werden. Die Nitratproduktion betrug im gleichen Zeitraum $r_{\text{NO}_3} = 1,7 \text{ mg N}/(\text{l}\cdot\text{h})$. Somit wurde also sämtliches Ammonium in Nitrat überführt. Diese Nitrifikationsrate entspricht in etwa 5 % der in den Vorversuchen gefundenen Nitrifikationsrate.

Die Sauerstoffzehrung wurde im Batchversuch im Mittel mit $21 \text{ mg}/(\text{l}\cdot\text{h})$ gemessen. Demnach müssen $8,9 \text{ mg/l}$ Sauerstoff für die Bildung von Nitrat aus Ammonium verbraucht worden sein und $12,1 \text{ mg/l}$ CSB abgebaut worden sein. Im weiteren Zeitraum nach der Anzuchtphase hat sich entgegen den Erwartungen keine Verbesserung der Nitrifikationsleistung gezeigt. Daraufhin wurden am 14.05.03 die Immobilisate aus dem Prallstrahlreaktor entfernt und zu geniaLab für eine mikroskopische Analyse gegeben. Der Prallstrahlreaktor wurde dennoch weiterhin betrieben und Sauerstoffzehrungen gemessen.

Abbildung 13 und Abbildung 14 beschreiben den Zeitraum vom 1. Mai 2003 bis zum 4. Juni 2003 nach der Anzuchtphase, wobei der Reaktor bis zum 14.05.04 mit Immobilisat und danach ohne Katalysatorfüllung betrieben wurde. Nach der Anzuchtphase konnte allg. ein CSB-Abbau von 25 bis 45 % festgestellt werden (Abbildung 13). Der Verlauf des oTS-Gehaltes im Prallstrahlreaktor zur gleichen Zeit ist in Abbildung 14 zusammengefasst. Hierbei ist zu beachten, dass der oTS-Gehalt im Prallstrahlreaktor stets über dem oTS-Gehalt im Zulauf liegt was auf einen Zuwachs heterotropher Mikroorganismen hindeutet. Ein Vergleich der Kurven der Zeiträume mit und ohne Linsenfüllung zeigt keinen nennenswerten Unterschied.

Dies bedeutet, dass entweder der Einfluss der Oberfläche aller Linsen nicht bedeutsam ist, oder das Angebot an leicht abbaubarem CSB begrenzt ist, weil der Reaktor wie ein Chemostat betrieben wird.

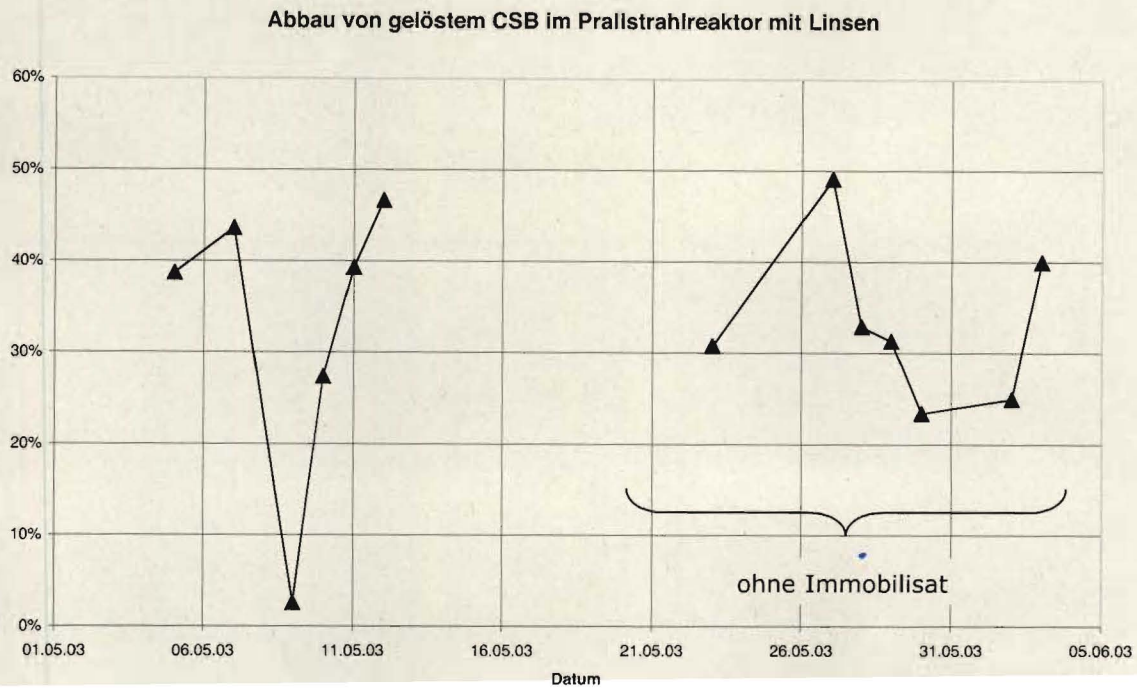


Abbildung 13: Abbau des gelösten CSB im Prallstrahlreaktor mit Linsen

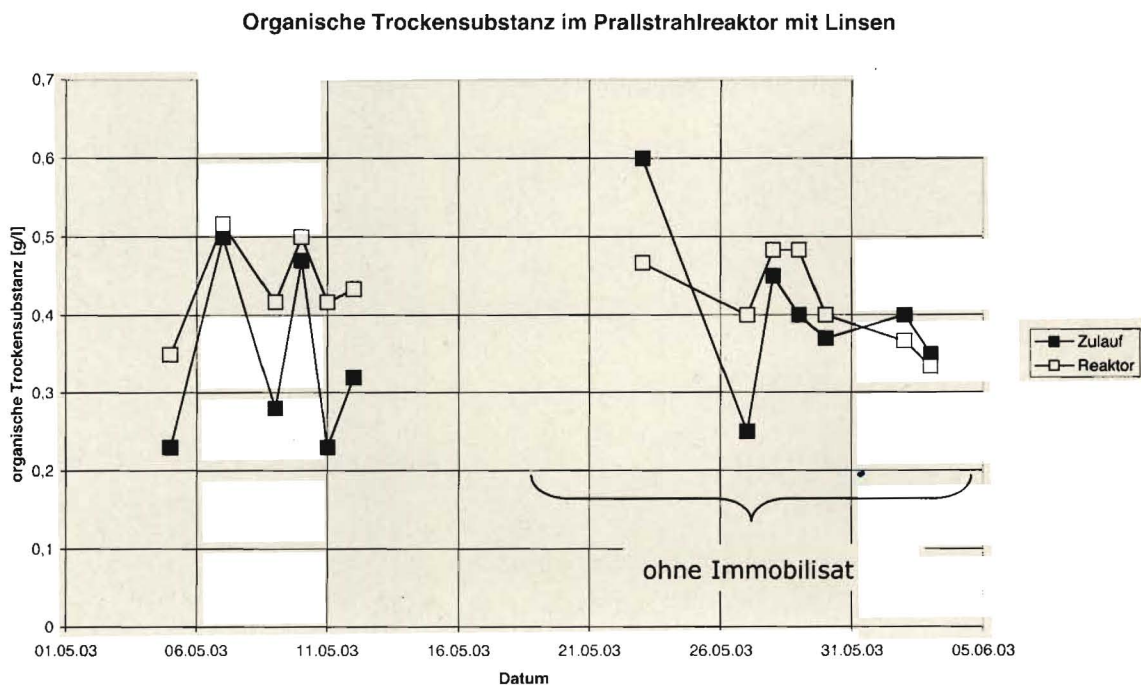


Abbildung 14: Organische Trockensubstanz im Prallstrahlreaktor mit und ohne Linsen

4.2.3 Zerstörung Immobilisate im Dauerbetrieb

Neben einer unzureichenden Abbauleistung konnte nach 5 Monaten Dauerbetrieb eine Abnahme der Füllhöhe der sedimentierten Linsen im Reaktor festgestellt werden. Daraufhin wurde eine Probe entnommen und bei geniaLab mikroskopisch analysiert. Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen mikroskopische Aufnahmen dieser Probe. Die Immobilisate wurden dafür mit Carbofuchsin (siehe 3.4.2) eingefärbt.



Abbildung 15: Zerstörte Linsen aus dem Prallstrahlreaktor

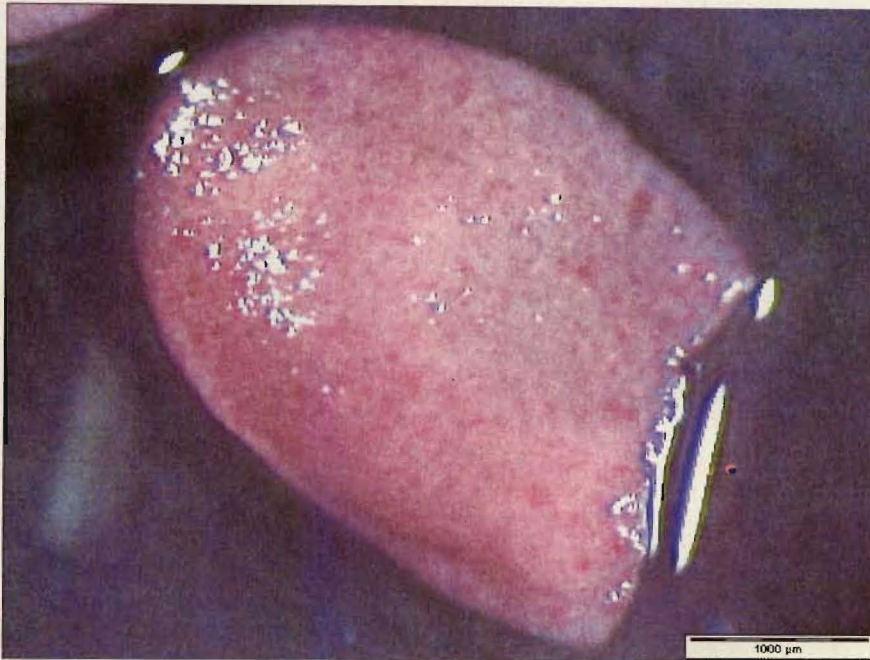


Abbildung 16: Linse mit Abscherung nach 5 monatigem Betrieb im Prallstrahlreaktor

Die Aufnahmen zeigen deutlich Deformierungen und Abscherungen der Linsen, sowie wenige oder nur schwach ausgebildete Kolonien innerhalb der Immobilisate. Dieses kann darauf zurückzuführen sein, dass die Kreislaufpumpe die Linsen trotz des großen Kugeldurchgangs zerteilt. Da jedoch das Zerschneiden der Gesamtheit der Linsen ein langsamer Prozess zu sein scheint, war er in den Vorversuchen zum Betrieb des Prallstrahlreaktors nicht ersichtlich.

4.2.4 Schlaufenreaktor mit Linsen

Aufgrund der Erfahrungen mit dem Einsatz von LentiKats[®] in einem Prallstrahlreaktor wurde ein Airlift Schlaufenreaktor als alternatives Reaktorkonzept ausgewählt. Dieser Reaktor bietet den Vorteil, dass für die Durchmischung dieses Reaktors weder eine Kreislaufpumpe noch ein Rührer notwendig ist und die mechanische Beanspruchung der Immobilisate sehr gering ist.

Der Schlaufenreaktor wurde nach [Genenger1992] für die Zweiphasenströmung Gas-Wasser als aussenbegaster Schlaufenreaktor ausgelegt. Aufgrund der in der Literatur angegebenen Geometrieverhältnisse ergeben sich die Maße in Abbildung 17. Der Bodenabstand des Einsteckrohres wurde anhand der Auslegung auf 73 mm festgelegt. Damit beträgt der Abstand des Einsteckrohres zum Reaktordeckel 283 mm.

Für den Bau des Reaktors wurden Normrohre gewählt, die den erforderlichen Abmessungen am nächsten liegen. Das Aussenrohr des Reaktors hat einen Durchmesser von 225 mm, das Einsteckrohr einen Durchmesser von 140 mm. Mit den gewählten Materialien sind die Bedingungen aus [Genenger1992] erfüllt.

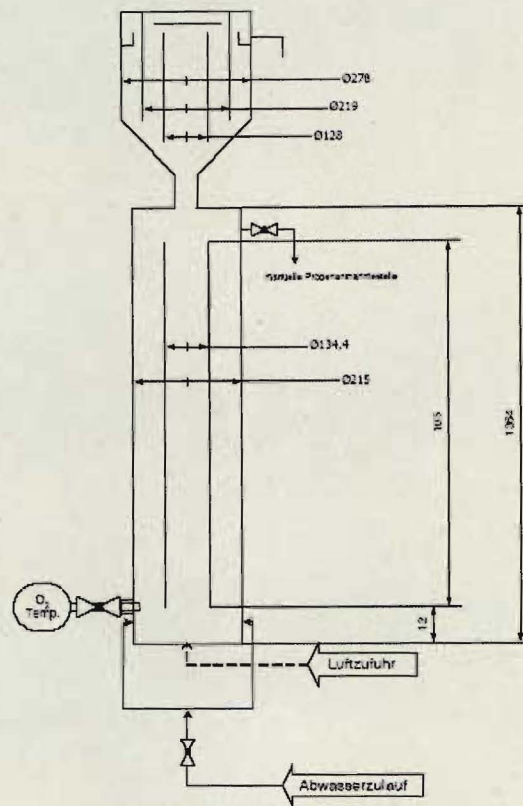


Abbildung 17: Skizze des Schlaufenreaktors mit Einsteckrohr

Während des Versuchsbetriebes des Reaktors zeigte sich jedoch, dass die Immobilisate stark zu Verbackungen neigen. Daher musste der Reaktor innen begast betrieben werden. Zudem musste der Bodenabstand des Einsteckrohres vergrößert werden, damit die Linsen nicht in Schichten am Boden sedimentieren, sondern von der Umlaufströmung mitgerissen werden. Damit entspricht der Reaktor nicht mehr den Verhältnissen der Auslegung. Vorversuche haben jedoch gezeigt, dass auch mit einer hohen Linsenkonzentration sowohl eine stabile Umlaufströmung etabliert wird, als auch Gasblasen mit in den Downcomer gesogen werden. Abbildung 18 zeigt eine Bauskizze des Schlaufenreaktors mit Ablaufeinheit.

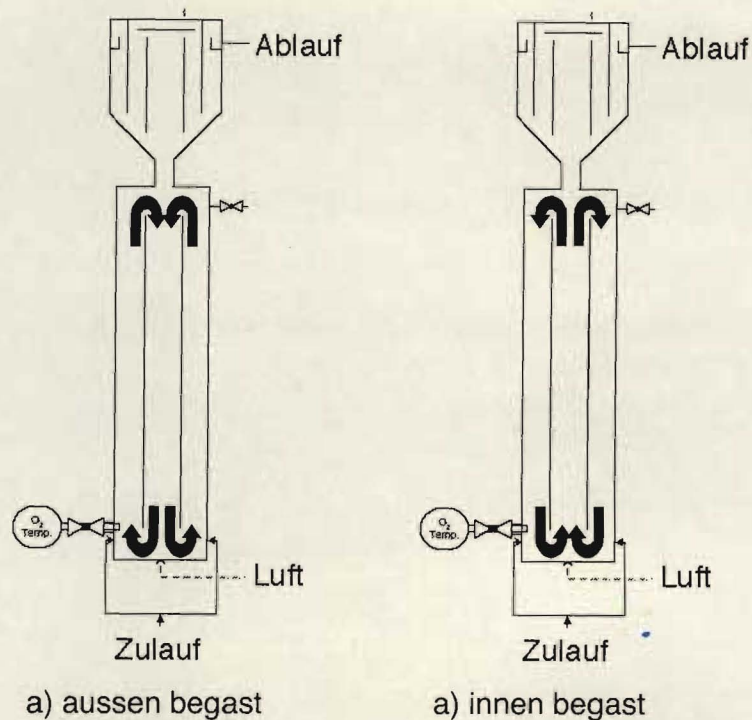


Abbildung 18: Skizze des Schlaufenreaktors mit Ablauftopf

Um auch hier den Rückhalt und die Dispergierung zu testen, wurden wiederum Vorversuche mit den blau eingefärbten Linsen durchgeführt. Ein Austrag der Immobilisate war auch hier nicht festzustellen. Die Dispergierung der Immobilisate im Schlaufenreaktor zeigt Abbildung 19. Es ist hierbei zu beachten, dass Luftblasen und damit Sauerstoff trotz der veränderten Reaktorgeometrie und Begasung in den Downcomer eingetragen werden. Insgesamt zeigten sich während dieser Versuche eine stabile Umlaufströmung und eine gute Dispergierung der Katalysatorpartikel, was sich vor Ort auf der Kläranlage bestätigte.

Um bei diesem Reaktor den Sauerstoffverbrauch messen zu können, wurde die Sauerstoffsonde im unteren Teil des Downcomers installiert. Durch die Sauerstoffmessungen bestätigte sich, dass eine Gelöstsauerstoffkonzentration von 8 mg/l zu erreichen ist.

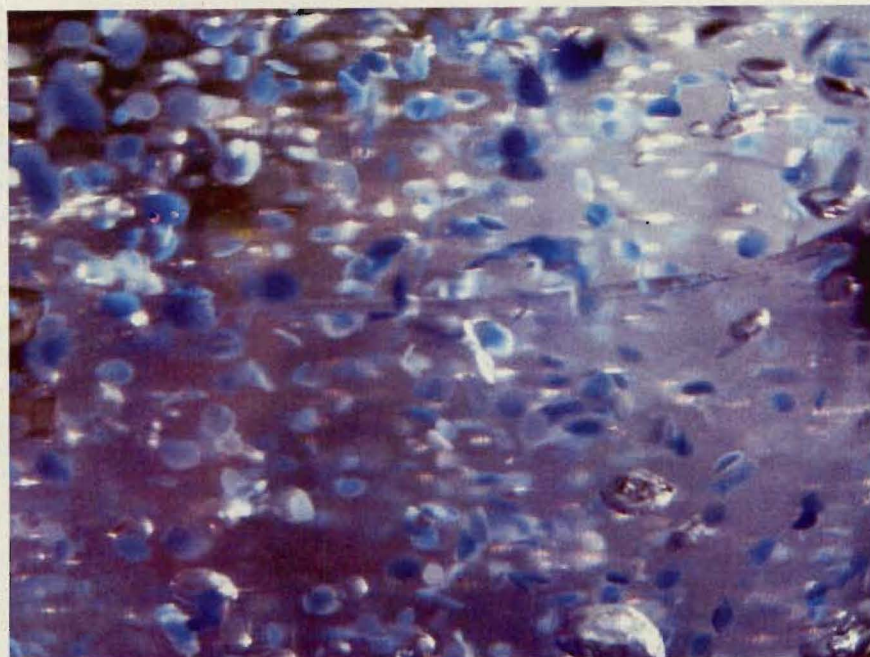


Abbildung 19: LentiKats® im innenbegasteten Airlift Schlaufenreaktor

Der Schlaufenreaktor wurde nach Konstruktion, Aufbau und Montage im September 2003 mit etwa 5 kg frischen LentiKats® in Betrieb genommen. Auch hier bestätigten sich die Ergebnisse der Voruntersuchungen zum Strömungsverhalten. Die Umlaufströmung war stabil und es konnte kein Austrag festgestellt werden. Jedoch kam es auch hier anfangs zu einer Schaumbildung in der Ablaufeinheit, die nach kurzer Zeit nicht mehr auftrat. Während der Schaumbildung kam es zu einem Auschwemmen der Linsen durch den Schaum. Dabei sedimentierten die Immobilisate im Ablaufgerinne.

Zur erneuten Anzucht der Mikroorganismen wurde der Reaktor mit einer Abwasserverweilzeit von 1 Stunde kontinuierlich betrieben. Abbildung 20 zeigt den Verlauf der Ammoniumkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Reaktors über 28 Versuchstage in der Anzuchtphase. Die Probenahme erfolgte hierbei durch automatische Probennehmer. Es wurden etwa 30 ml pro Stunde in eine Probenflasche dosiert, so dass für jeden Tag Tagesmischproben für die Analyse zur Verfügung standen. Der Gehalt des gelösten Sauerstoffs wurde so eingestellt, dass an der Messstelle im Schlaufenreaktor etwa 5 mg/l vorhanden waren. Damit ist ein genügend hohe Sauerstoffkonzentration für die Nitrifikation mit LentiKats® sichergestellt.

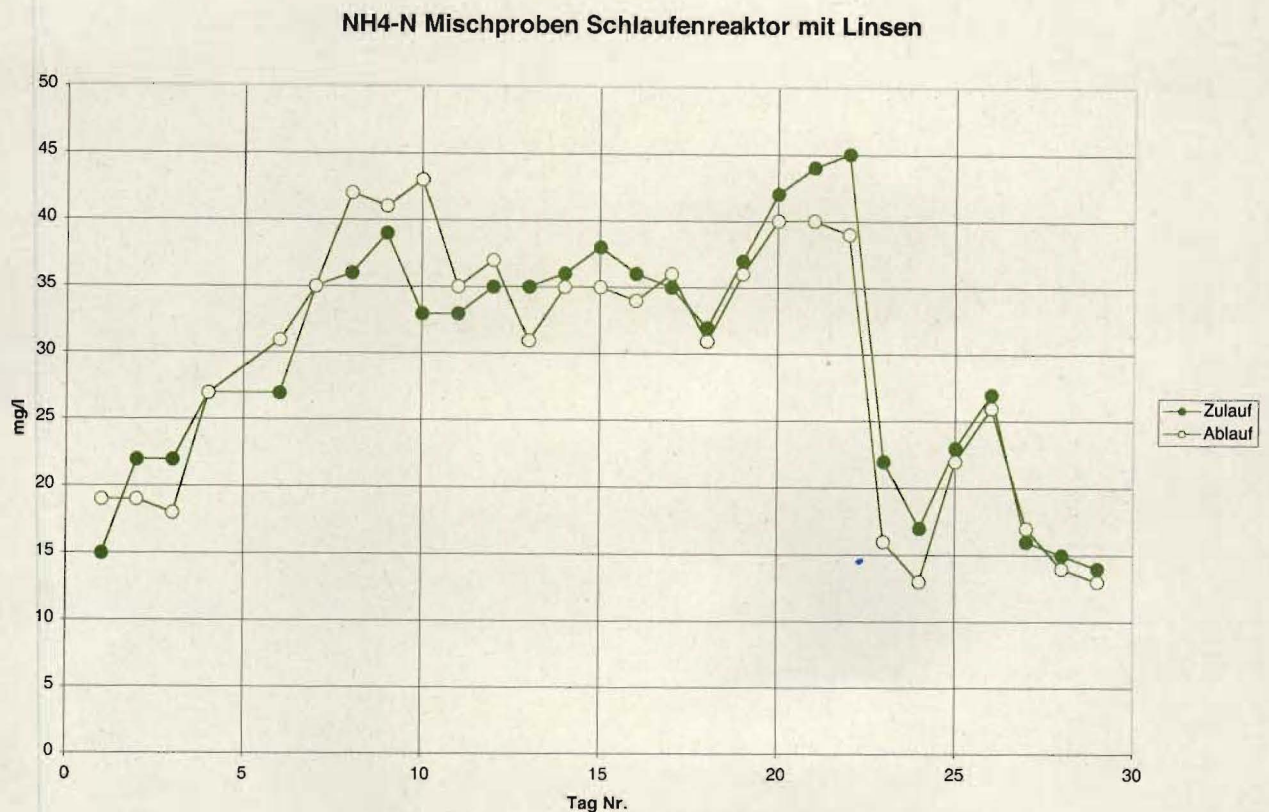


Abbildung 20: Verlauf der Ammonium Zu- und Ablaufkonzentrationen im Airlift Schlaufenreaktor mit Linsen

Auch während dieser Phase ist wiederum eine nur geringe Abbauleistung festzustellen, wobei die Ablaufkonzentration zum Teil über der Zulaufkonzentration liegt. Die organische Trockensubstanz im Reaktor liegt jedoch im Gegensatz zum Prallstrahlreaktor unter der Zulaufkonzentration an organischer Trockensubstanz (Abbildung 21). Anfangs und ab dem 15. Tag ist der Gehalt an organischer Trockensubstanz niedriger als im Zulauf. Dieses deutet auf Speichervorgänge bzw. Immobilisation hin. Die gelöste CSB-Konzentration (Abbildung 22) während dieser Versuche ist im Reaktor höher als im Zulauf der Pilotanlage. Dieses könnte möglicherweise auf ein Absterben von Mikroorganismen im Abwasser oder Biofilm zurückzuführen sein.

Organische Trockensubstanz im Schlaufenreaktor mit Linsen (Mischproben)

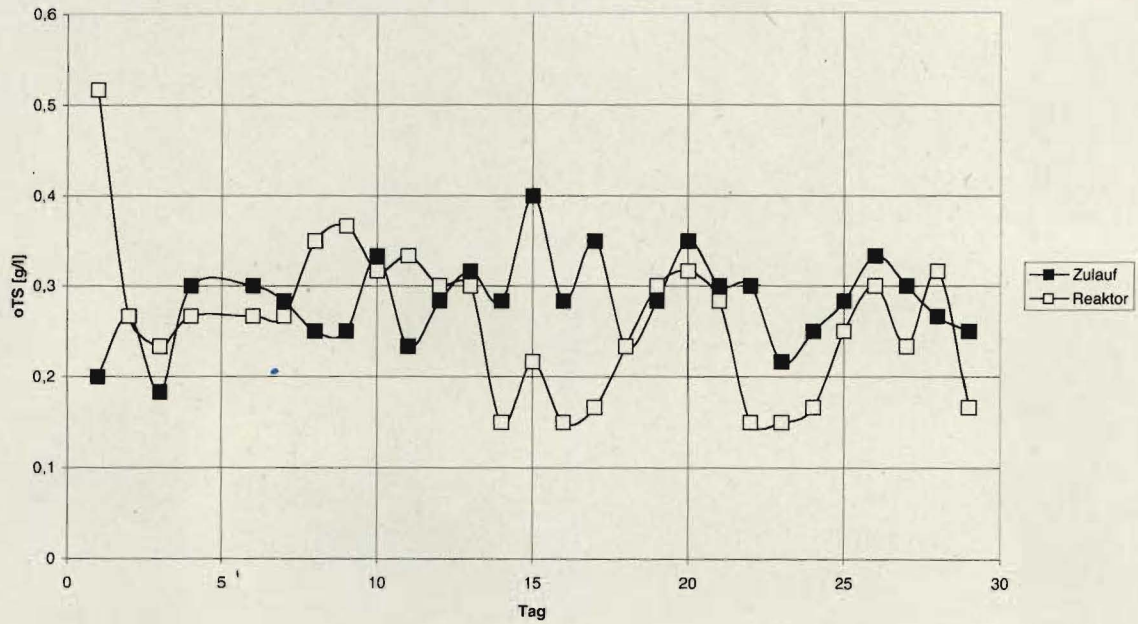


Abbildung 21: Organische Trockensubstanz im Schlaufenreaktor mit Linsen

CSB Schlaufenreaktor mit Linsen (Mischproben)

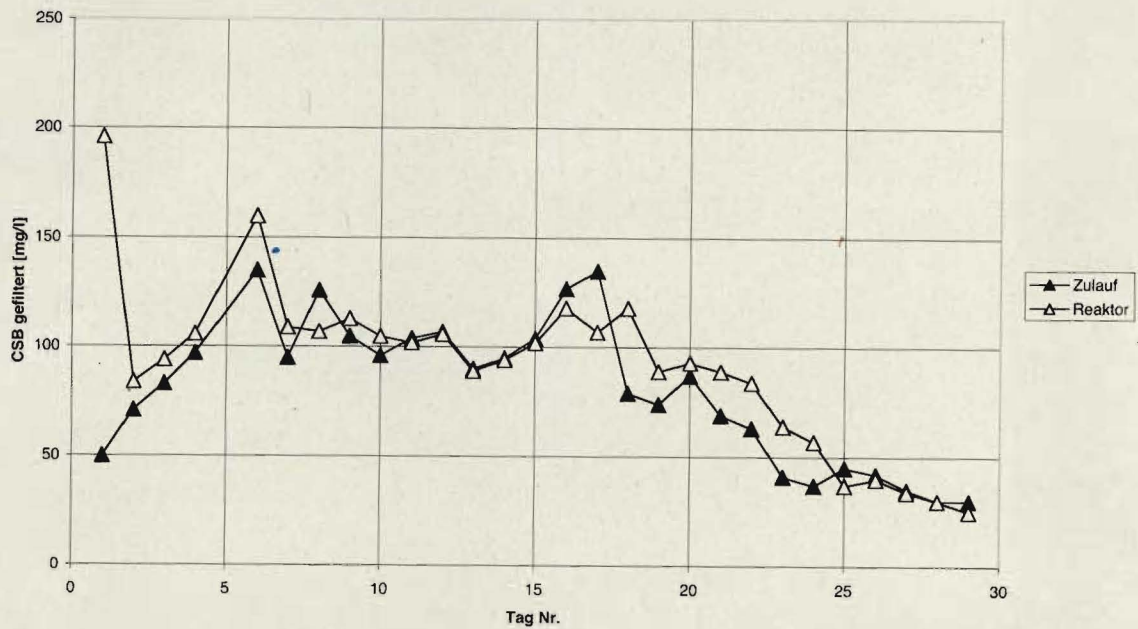


Abbildung 22: Gelöster CSB im Schlaufenreaktor mit Linsen

4.2.5 Alternative: Perlenförmige Immobilisate

Die flachen, linsenförmigen LentiKat[®]-Immobilisate waren, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, bei wiederholtem Durchgang durch die Pumpe bzw. Düsenstrecke im System zunehmend geschert worden. Zusätzlich zu dem Umstieg auf einen Schlaufenreaktor, bei dem die Immobilisate nicht über eine Pumpenstrecke gehen, lag es nahe, auch auf der Seite der Immobilisate selber eine gegen mechanische Scherung unempfindlichere Geometrie für die Partikel zu wählen.

Dies wurde möglich, da parallel zu dem bisherigen Projektverlauf inzwischen eine Möglichkeit entwickelt worden war, die für die Gelbildung notwendige Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polyvinylalkoholmolekülketten durch einen Ausfallschritt zu erreichen. Die anfängliche Partikelbildung selber, d.h. die Herstellung gleichmäßiger kleiner Tröpfchen aus der hochviskosen mit Sand angereicherten PVA-Lösung, wurde durch den Einsatz des JetCutter-Verfahrens möglich. Durch die Ausfällung und die damit verbundene Gelbildung härteten die Partikel nicht in der Idealform der Kugel aus, sondern zeigten durchweg eine leicht längliche Geometrie und waren auf einer Seite jeweils mit einer Eindellung versehen. Diese von der Kugelform abweichende Geometrie wurde als eher vorteilhaft gesehen, da sie den Strömungswiderstand an der Oberfläche vergrößert.

Die sich ergebenden Partikel haben bei geringerer Sandbelastung (vgl. Abschnitt 4.1.1) eine vergleichbare Sinkgeschwindigkeit, sodass sie sich im Reaktorsystem abtrennen lassen. Gleichzeitig bietet die kantenlose Oberfläche deutlich weniger Angriffspunkte für eine mechanische Scherung.

Ein weiterer Vorteil der für die perlenförmigen Immobilisate verwendeten Herstellungsmethode ist der Verzicht auf die Trocknung für die Gelbildung. Diese ist zum einen vergleichsweise kostenintensiv, zum anderen verlangt sie aufgrund der für die Trocknung benötigten Zeit bei einem kontinuierlich arbeitenden Produktionsverfahren eine lange Strecke und damit großen Platzbedarf. Im Gegensatz hierzu werden die Immobilisatperlen in einem Flüssigkeitsschritt ausgekugelt und die erforderliche Verweilzeit im System lässt sich über eine kompakte Verweilzeitstrecke realisieren.

In Becherglasansätzen zeigte sich zwischen den Anfangsaktivitäten beider Immobilisatformen, d.h. den Werten, die direkt nach der Herstellung der Immobilisate messbar sind, kein signifikanter Unterschied. Wie auch schon bei den LentiKats war es auch für die Immobilisatperlen der Arbeitsansatz, die Hauptvermehrung der Mikroorganismen direkt im aufzureinigenden Abwasser innerhalb der Gelmatrix durchzuführen.

Die neuen perlenförmigen Immobilisate zeigten im Schlaufenreaktor eine sehr gute Durchmischung, sie konnten unter den gleichen Bedingungen wie die linsenförmigen Einschussimmobilisate fluidisiert werden. Die auch schon zur Abtrennung der LentiKats

verwendete Labyrinthstrecke eignete sich hervorragend, den unerwünschten Austrag der Immobilisate aus dem Reaktorsystem zu verhindern.

4.2.6 Schlaufenreaktor mit Kugeln

Es wurden 9 kg Katalysatorkugeln mit 1 mm Durchmesser mit der gleichen Spezifikation wie die LentiKats® in den Schlaufenreaktor gefüllt. Sofortige Tests zeigten eine stabile Strömung im Reaktor, die insgesamt gleichmäßiger als die Linsenströmung war. Jedoch war im oberen Topf Schaum zu beobachten. Bei einem Zulaufvolumenstrom von 145 l/h und einer Luftzufuhr von 500 l/h war kein Austrag festzustellen. Erst ab einem Luftvolumenstrom von 700 l/h und 145 l/h Zulaufvolumenstrom war ein geringfügiger Austrag der Kugeln zu beobachten.

Der Schlaufenreaktor wurde im Januar 2004 mit 9 kg kugelförmigem Immobilisat wieder in Betrieb genommen. Zur Anzucht der Mikroorganismen wurden zunächst Batchversuche durchgeführt. Der Reaktor wurde mit vorgeklärtem Abwasser befüllt. Anschließend wurde Ammoniumhydrogencarbonat im Äquivalent von 50 mg Ammoniumstickstoff pro Liter zugegeben. Die Abbau- und Produktionsraten von Ammonium- bzw. Nitrat- und Nitritstickstoff dieser Batchversuche sind in Abbildung 23 wiedergegeben.

Batchversuche im Schlaufenreaktor mit Kugeln

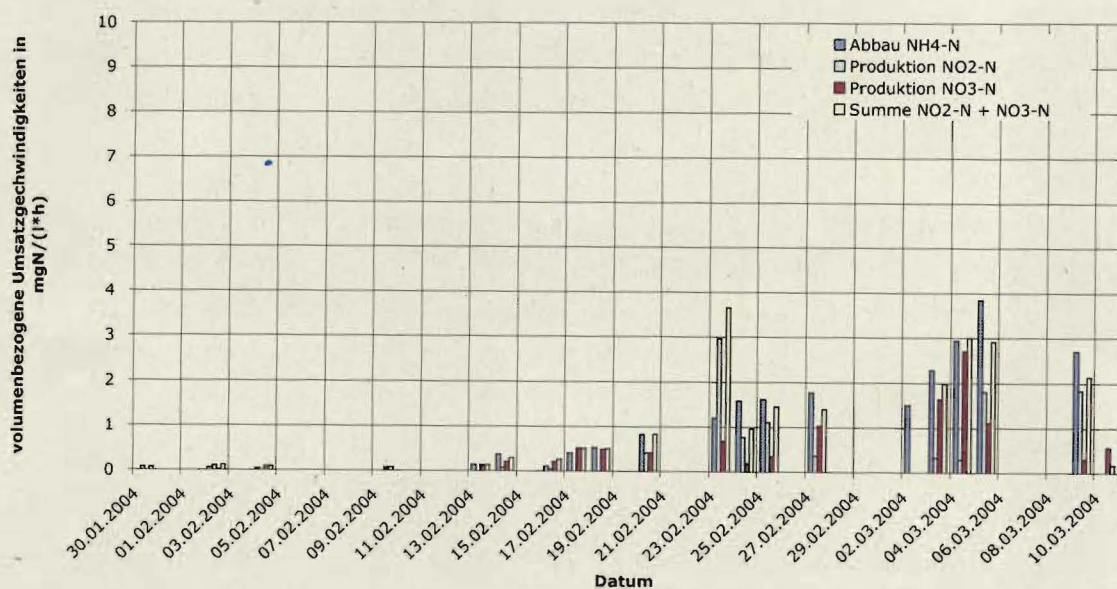


Abbildung 23: Ammoniumabbau, Nitrat- und Nitritproduktion während der Batchversuche zur Anzucht mit Kugeln im Schlaufenreaktor

Es ist festzustellen, dass der Ammoniumabbau innerhalb von 2 Monaten wie erwartet auf bis zu 4 mg/(l*h) am 05.03.04 steigt. Die Nitratproduktion steigt jedoch nur auf etwa 3 mg/(l*h) am 04.03.04. Für den Fall einer geringen Nitratproduktion im Verhältnis zum

Ammoniumabbau ist, wie z.B. am 05.03.04 eine hohe Nitritproduktion zu beobachten. Dieses deutet auf eine Hemmung oder eine unzureichende Population von Nitrobacter hin.

Nach der ersten Anzuchtphase wurde die Anlage auf kontinuierlichen Betrieb umgestellt und weiter angezüchtet. Die Abbau- und Produktionsraten sind in Abbildung 24 zusammengefasst.

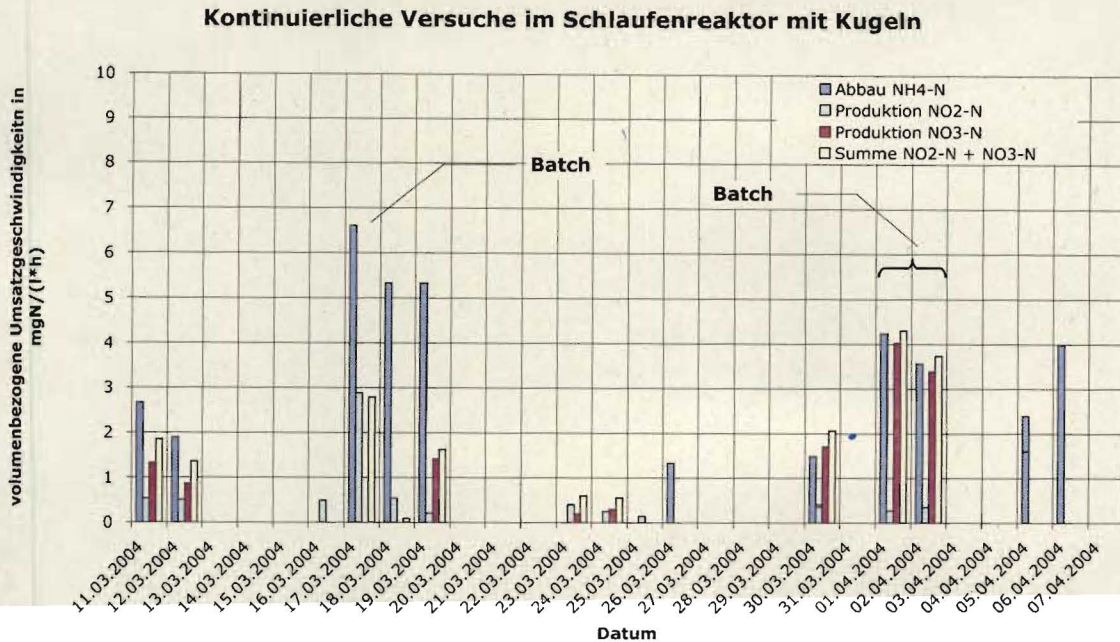


Abbildung 24: Stickstoffabbau und -produktion im kontinuierlichen Betrieb des Schlaufenreaktors mit Linsen

Während der kontinuierlichen Versuche wurden Stichproben mit Berücksichtigung der Verweilzeit genommen.

Hierbei ist festzustellen, dass in den hier zusätzlich durchgeführten Batchversuchen Ammoniumabbaurate mit etwa 6,5 mg/(l*h) deutlich über den im kontinuierlichen Betrieb gemessenen Abbauraten liegen. Der Verlauf der Nitratproduktion in im Batchversuch mit einer Anfangskonzentration von 132 mg/l Ammonium ist in Abbildung 25 zusammengefasst. Hier ist eine Nitratproduktion von etwa 9,6 mg N/(l*h) gegen Ende des Versuchs ohne eine weitere Steigerung des Ammoniumabbaus festzustellen.

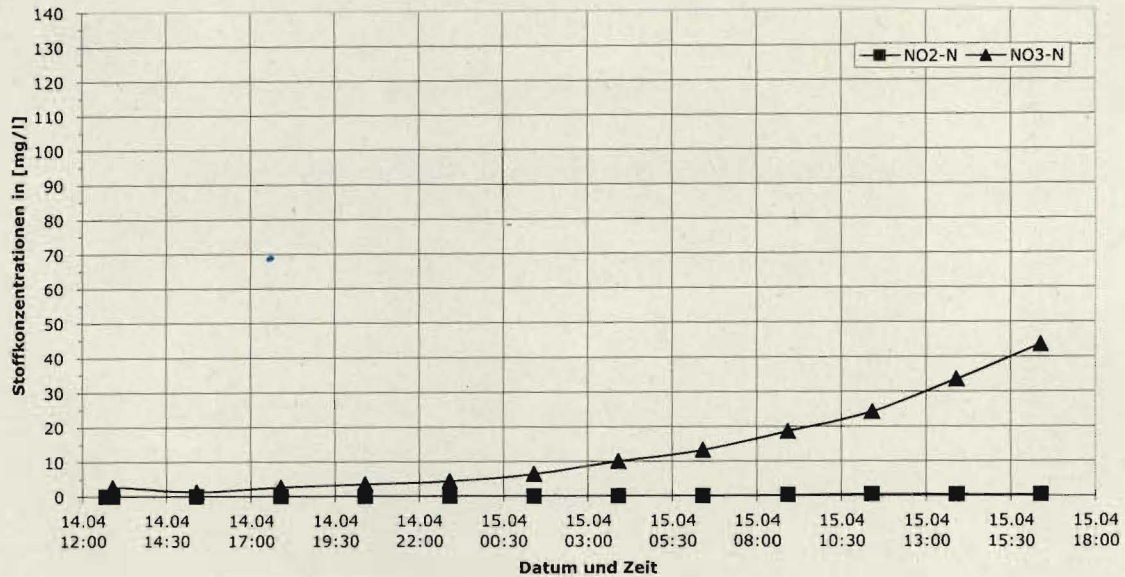
Batchversuch im Schlaufenreaktor mit Kugeln

Abbildung 25: Nitratproduktion im Batchversuch im Schlaufenreaktor mit Kugeln

5 Bewertung der Ergebnisse

5.1 Abtrenncharakteristik

Die Versuche in der Pilotanlage haben gezeigt, dass LentiKats[®] mit Quarzsand ohne Sieb sowohl im Prallstrahlreaktor als auch im Schlaufenreaktor sicher zurückgehalten werden können. Auch die eingesetzten kugelförmigen Immobilisate können sicher zurückgehalten werden. Allerdings besteht hier aufgrund des unbekanntens Sinkverhaltens Optimierungsbedarf.

5.2 Abbauverhalten

Beim kontinuierlichen Betrieb des Schlaufenreaktors zeigte sich im Gegensatz zu der erwarteten und gewünschten Steigerung des Ammoniumabbaus auch über einen langen Zeitraum keine wesentliche Veränderung. Da die Immobilisate direkt nach der Herstellung eine der eingesetzten Fermenterkultur entsprechende Aktivität hatten, muss es Gründe geben, die innerhalb des Praxiseinsatzes eine Vermehrung der Zellen innerhalb der Gelmatrix verhindern.

Um zu klären, welche Einflüsse auf die verkapselten Zellen wirken, wurden Immobilisate mikroskopisch untersucht und in Labor definierten Aktivitätstests unterworfen. Hierbei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Auf den Immobilisaten hatte sich ein stabiler Biofilm gebildet, der durch die mechanischen Kräfte im Schlaufenreaktor nicht abgeschert wurde; erst im Laborversuch beim Rühren mit einem Magneten - eine sehr abrasive Methode - löste er sich ab.
2. Die (geringe) Nitrifikationsleistung, die die Immobilisate zeigten, blieb auch nach Abtrennung des abgescherten Biofilms erhalten. Es handelte sich also tatsächlich um die Abbauleistung der eingeschlossenen Zellen.
3. Innerhalb der Immobilisate waren nur relativ wenige Kolonien entstanden.

Die folgenden Abbildungen stellen diese Befunde bildlich dar:

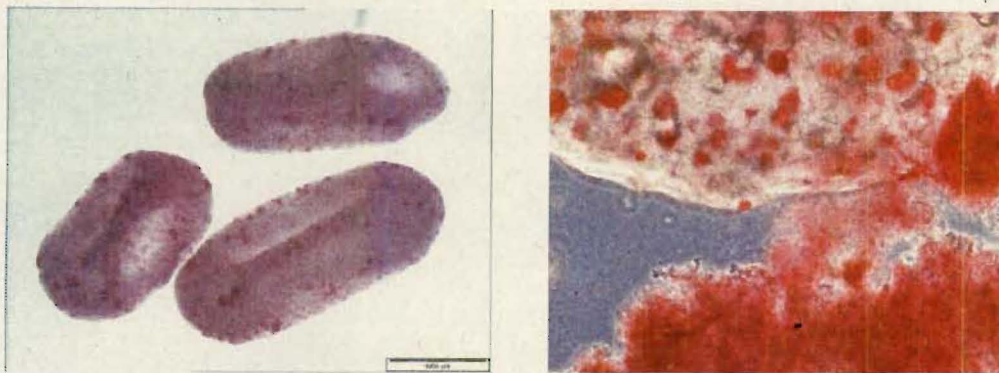


Abbildung 26: Übersicht über drei Immobilisatperlen (gefärbt)

Abbildung 26 zeigt nach der Abscherung des Biofilms und Vergrößerungsaufnahme des Biofilms (rechtes Bild) im Vergleich zum Immobilisat (linkes Bild) deutlich sichtbar die sehr geringe Biomassebelastung der Immobilisatperlen.

Wie Abbildung 27 zeigt, hat sich von den zu Beginn eingesetzten oberflächlich festen Immobilisatpartikeln eine große Menge Biofilm gelöst und im Ergebnis als Flocken vorliegt, die Immobilisate selber - im Bild ganz unten weiß zu sehen - sind unversehrt.



Abbildung 27: Aufnahme eines Laboransatzes nach Scherbeanspruchung mittels eines Magnetrührers

Vergleicht man die Abbaukurve des Ansatzes, der noch den abgescherten Biofilm beinhaltet, mit der eines Ansatzes von gesiebten und gewaschenen, so ergibt sich der in Abbildung 28 gezeigte Verlauf.

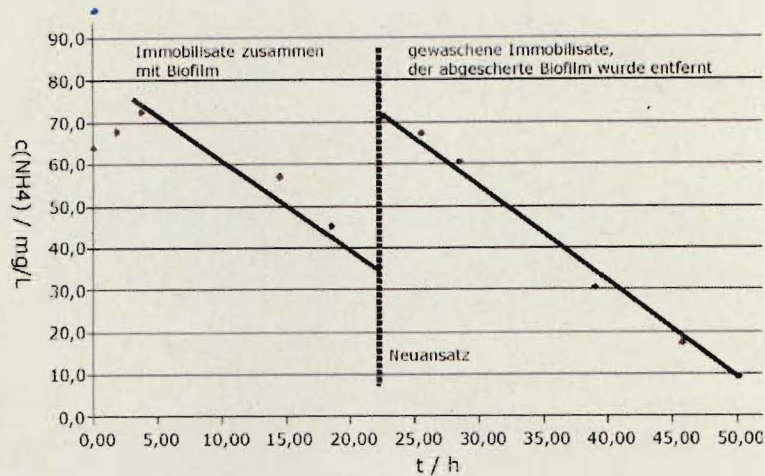


Abbildung 28: Darstellung des Substratabbaus

Dabei wurden 20 g Immobilisat mit 180 g Medium angesetzt. Nach 23 h erfolgte eine Waschung der Immobilisate und damit Entfernung des abgescherten Biofilms.

Der Ansatz mit den Immobilisaten, wie sie aus dem Schlaufenreaktor entnommen wurden weist eine Aktivität von $20 \mu\text{g}_{\text{Ammonium}}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{Immobilisat}})$ auf, die biofilmbefreiten Partikel erreichen einen Wert von $22 \mu\text{g}_{\text{Ammonium}}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{Immobilisat}})$. Die leicht gestiegene Aktivität ist auf Messungenauigkeiten bzw. gegebenenfalls auch auf einen verbesserten Stoffübergang in die Partikel hinein zu begründen. Insgesamt zeigt sich jedoch, dass der gebildete Biofilm nicht am Ammoniumabbau teilnimmt, sondern die vorliegende Biomasse zum überwiegenden Teil aus heterotrophen Organismen besteht. Dies widerspricht jedoch deutlich dem Ziel der Arbeiten, nämlich der Entkopplung von Ammoniumoxidation und Oxidation organischer Bestandteile des Abwassers.

Es ist zu klären, welche mechanischen oder hydrodynamischen Methoden verfügbar und mit dem vorliegenden Konzept kompatibel sind, um die Ausbildung eines derartigen Biofilms wirkungsvoll langfristig zu unterbinden.

Weiterhin ist zu beobachten, dass die Koloniezahl innerhalb der Immobilisate vergleichsweise gering ist. Aufgrund der ursprünglich bei der Herstellung der Immobilisate verwendeten Kulturmenge bzw. Zellzahl (bis zu $2 \cdot 10^7$ Zellen/mL_{Hydrogel}) sollten die Hydrogelpartikel dicht mit Kolonien zuwachsen. Es ist zu vermuten, dass durch den Wechsel von definierten Kulturbedingungen auf das Rohabwasser ein Teil der immobilisierten Zellen abstirbt. Dies ist für immobilisierte Systeme im Gegensatz zu freien Zellen, bei denen durch Wachstum wieder eine durchgehend hohe Zellzahl erreicht werden kann, ein irreparabler Schaden, da so

innerhalb der Gelmatrix quasi sterile Gebiete entstehen. Die Zellen sind innerhalb der Matrix fixiert und können sich durch Teilung zwar zu einer Kolonie heranbilden, die Besiedlung neuer Stellen ist jedoch nicht möglich.

Hier erscheint es angebracht, die neu hergestellten Immobilisate nicht sofort im Abwasser zu kultivieren sondern zunächst eine definierte Biomassevermehrung durchzuführen. Die in dieser Nachfermentation gebildeten Kleinkolonien sollten dann jeweils so viele Zellen haben, dass auch durch die zwischenzeitliche Abtötung eines Großteils der Zellen, z.B. während der Lagerung oder sehr ungünstiger äußerer Einflüsse, keine zellfreien Gebiete in den Immobilisaten entstehen können. In Optimierungsversuchen wäre zu klären, wie umfangreich diese Nachfermentation sein müsste und welche Kosten insbesondere im Großmaßstab hiermit aufgrund der erforderlichen Anlagen verbunden wären.

5.3 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass im Prallstrahlreaktor organisches Material und damit auch im vorgeklärten Abwasser vorhandene Nitrifikanten akkumuliert werden, die dann Ammonium und CSB abbauen und über eine Sauerstoffzehrung messbar sind. Die Versuche im Schlaufenreaktor zeigen, dass sich aufgrund mangelnder Scherkräfte ein Biofilm auf den Einschlussimmobilisaten bildet. Dieser Biofilm verhindert das Wachstum der eingeschlossenen Nitrifikanten derart, dass sich im Immobilisat nur kleine Kolonien ausbilden können. Dabei trägt der Bewuchs, wie anhand abschließender Abbaubersuche gezeigt wurde, wesentlich zum unerwünschten CSB-Abbau bei.

5.4 Betriebswirtschaftliche Analyse

Aufgrund unsicherer Datenlage durch die Versuche kann die betriebswirtschaftliche Betrachtung des Reaktorbetriebs hier nur allgemein betrachtet werden. Daher wird die Wirtschaftlichkeit anhand der energetisch optimierten Modellkläranlage für 100.000 EW+EGW von [Müller1999] durchgeführt. Die Eckdaten dieser Kläranlage sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Daten der Modellkläranlage

	spezifische Fracht	Konzentration	100.000 EW	
Zulauf (Mischkanalisation ohne Fremdwasser)	175 l/EWd		17.500 m ³ /d	729,2 m ³ /h
Ammoniumfracht	7 g/EWd	0,4 g/l	700 kg/d	29,2 kg/h
BSB ₅ -Fracht	60 g/EWd	0,343 g/l	6.000 kg/d	250 kg/h

Bei der Modellkläranlage handelt es sich im Gegensatz zur vorgeschalteten Nitrifikation um ein konventionelles Einschlammsystem mit Denitrifikation/Nitrifikation/Kohlenstoffelimination und entsprechender Rezirkulation und Schlammrückführung. Es wird davon ausgegangen, dass 10 % des zugeführten Ammoniumstickstoffs in den Mikroorganismen inkorporiert wird. Daher sind lediglich 90 % der Zulauffracht zu nitrifizieren. Tabelle 6 fasst die Grundannahmen für die Berechnung zusammen.

Tabelle 6: Grundannahmen

Temperatur T	20	°C
Schlammalter t_{TS} konventionell	25	d
Schlammalter t_{TS} nachgeschaltete anaerobe Prozessstufe	4	d
Volumen Belebungsbecken der konventionellen Anlage	23500	m ³
CSB / BSB Abbau in vorgeschalteter Nitrifikation	30	%

Der wesentliche Unterschied der vorgeschalteten Nitrifikation zur konventionellen biologischen Abwasserreinigung ist das Zweischlammsystem mit einer selektiven Nitrifikation bei kurzen Verweilzeiten. Somit kann bei der vorgeschalteten Nitrifikation das Schlammalter in der weiteren Prozessstufe deutlich gesenkt werden. In konventionellen Systemen beträgt das Schlammalter mindestens 20 Tage, i.d.R. 25 Tage. Durch eine vollständige Nitrifikation mit Hilfe der Immobilisate ließe sich das Schlammalter auf etwa 4 Tage reduzieren.

5.4.1 Sauerstoffbedarf

Der Gesamtsauerstoffbedarf für die biologische Abwasserbehandlung wird zum einen für die Nitrifikation und zum anderen für den Abbau von Kohlenstoff benötigt.

Für die Nitrifikation wird 4,6 g O₂ je g abgebautem NH₄-N benötigt (OV_N). Die benötigte Menge Sauerstoff muss innerhalb der Verweilzeit eingetragen werden können.

Der Sauerstoffbedarf für den Abbau von Kohlenstoffverbindungen (BSB₅) OV_C wird mit [Müller1999]

$$OV_C = \left(0,56 + \frac{0,15 \cdot t_{TS} \cdot 1,73^{T-15^\circ\text{C}}}{1 + 0,17 \cdot t_{TS} \cdot 1,73^{T-15^\circ\text{C}}} \right) \cdot B_{BSB}$$

durch das Schlammalter t_{TS} in Tagen, der Temperatur T in °C und dem abzubauenen Kohlenstoff in Form von BSB₅ berechnet.

Daher ist in der konventionellen Modellkläranlage der Sauerstoffbedarf OV insgesamt zu betrachten. Für die vorgeschaltete Nitrifikation setzt er sich aus dem Sauerstoffbedarf für die vorgeschaltete Nitrifikation OV_N mit einem CSB/BSB-Abbau von 30 % OV_C und dem Sauerstoffbedarf für die nachgeschaltete Kohlenstoffelimination OV_{CN} zusammen.

Für die vorgeschaltete Nitrifikation folgt mit den Annahmen ein auf das Abwasservolumen bezogener Sauerstoffbedarf, der in Tabelle 7 für verschiedene Abwasserverweilzeiten in der vorgeschalteten Nitrifikation zusammengefasst ist.

Tabelle 7: Sauerstoffbedarf für die vorgeschaltete Nitrifikation für verschiedene Verweilzeiten

Verweilzeit [h]	OV_N [g/l]	OV_C [g/l]	OV [g/l]
1,00	0,166	0,067	0,232
0,75	0,166	0,065	0,230
0,50	0,166	0,062	0,223

Für die nachgeschaltete anaerobe Kohlenstoffelimination folgt ein Sauerstoffbedarf OV_{CN} von 0,193 g/l. Damit folgt in Summe für die vorgeschaltete Nitrifikation Tabelle 8.

Tabelle 8: Gesamtsauerstoffbedarf für den Abwasserreinigungsprozess mit Immobilisaten

Verweilzeit [h]	OV
1	0,425
0,75	0,423
0,5	0,421

Für den konventionellen Prozess folgt ein Gesamtsauerstoffbedarf von 0,656 g/l.

Um verschiedene Sauerstoffeintragungssysteme vergleichen zu können, müssen diese unter Reinwasserbedingungen verglichen werden. Aus dem Gesamtsauerstoffbedarf OV kann mit der Sauerstoffsättigungskonzentration c_s und der Sauerstoffbetriebskonzentration c der Sauerstoffeintrag unter Betriebsbedingungen OB und der Sauerstoffeintrag unter Reinwasserbedingungen OC berechnet werden. Es gilt:

$$OB = \alpha \cdot OC = OV \cdot \frac{c_s}{c_s - c}$$

wobei nach [Wagner1997] der Grenzflächenfaktor $\alpha = 0,6$ für allgemeine Abwässer ist. Weiterhin gilt nach [Reichert1997] für den volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ in Zusammenhang mit der einzutragenden Sauerstofffracht OF

$$k_L a = \frac{OF}{V \cdot c_s}$$

Das Reaktor- bzw. Beckenvolumen, der erforderliche Sauerstoffeintrag OC für die vorgeschaltete Nitrifikation, sowie der erforderliche $k_L a$ -Wert sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Bei diesen Berechnungen ist eine Sauerstoffsättigungskonzentration von 9,09 mg/l und ein Grenzflächenfaktor von 0,6 zugrunde gelegt worden. Die Betriebssauerstoffkonzentration für den konventionellen Prozess wurde mit 2 mg/l zugrunde gelegt. Die Betriebssauerstoffkonzentration für die vorgeschaltete Nitrifikation wurde anhand der Ergebnisse der Vorversuche mit 5 mg/l veranschlagt.

Tabelle 9: Erforderlicher Sauerstoffeintrag unter Reinwasserbedingungen für die Nitrifikation für verschiedene Verweilzeiten

Verweilzeit [h]	Reaktor- oder Beckenvolumen [m ³]	erforderlicher Sauerstoffeintrag OC [g/l]	erforderlicher Sauerstoffeintrag OF [kg/h]	erforderlicher $k_L a$ -Wert [1/h]
1,00	729,2	0,860	627,1	94,6
0,75	546,9	0,852	828,7	166,7
0,50	364,6	0,844	1231,2	371,5

Für die anschließende anaerobe Kohlenstoffelimination folgt ein Sauerstoffbedarf OC von 0,362 g/l. Zusammengefasst folgt Tabelle 10 für den Prozess mit Immobilisaten.

Tabelle 10: Gesamter einzutragender Sauerstoff OC für den Abwasserreinigungsprozess mit Immobilisaten

Verweilzeit [h]	OC [g/l]
1	1,222
0,75	1,214
0,5	1,206

Für die konventionelle Kläranlage folgt OC = 1,401 g/l.

Die für den Sauerstoffeintrag erforderlichen $k_L a$ -Werte sind mit konventionellen Systemen, wie Blasensäulen und Schlaufenreaktoren zu erreichen [Genenger1992, Mudimu1999]. Die Daten sind in Tabelle 11 für $k_L a$ -Werte von 100/h und 400/h zusammengefasst.

Tabelle 11: Vergleich der Energieeinträge und Leistungen verschiedener Reaktortypen

	volumenbezogener Energieeintrag [kW/m ³ _{Reaktor}]	Energieeintrag [kW]	spezifischer Leistungsbedarf [kWh/m ³ _{Abwasser}]
Blasensäule/Airliftreaktor	0,08 - 0,4	58,33 - 145,83	0,08 - 0,2
Rührkessel	0,2 - 1	145,83 - 364,58	0,2 - 0,5
Prallstrahlreaktor	0,1 - 0,5	72,92 - 182,29	0,1 - 0,25

Der Energieeintrag in das konventionelle System und die Anaerobe Kohlenstoffelimination wird über den nötigen Luftvolumenstrom Q_L

$$Q_L = \frac{OC}{OC_{L,H} \cdot t_E}$$

mit dem spezifischen Sauerstofftrag eines Plattenbelüfters von $OC_{L,H} = 17$ g Sauerstoff / m³ Luft und einer Einblastiefe nach [Müller1999] von 5 m berechnet. Aus diesem Luftvolumenstrom wird dann mit einem Gesamtdruckverlust Δp (Einblastiefe und Rohrleitungsverluste) 6 m und einem Gebläsewirkungsgrad von $\eta = 0,6$ mit

$$P = \frac{Q_L \cdot \Delta p}{\eta \cdot 367}$$

die Leistung P ermittelt, die zur Bereitstellung des Luftvolumenstroms erforderlich ist. Für den anaeroben Teil des Abwasserreinigungsprozesses mit LentiKats[®] folgen 0,12 kW/m³ Abwasser, für den konventionellen Prozess sind 0,45 kW/m³ Abwasser nötig. Der spezifische Leistungsbedarf und die Einsparung in % gegenüber dem konventionellen Abwasserreinigungsprozess ist in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Vergleich des spezifischen Gesamtleistungsbedarfs

	spezifischer Gesamtleistungsbedarf [kW/m ³ _{Abwasser}]	Einsparung gegenüber konventionellem Prozess [%]
Blasensäule/Airliftreaktor	0,20 - 0,32	56,3 - 29,6
Rührkessel	0,32 - 62	29,6 - -37,2
Prallstrahlreaktor	0,22 - 0,37	51,9 - 18,5

Es zeigt sich, dass, abhängig vom gewählten Sauerstoffeintragungssystem für die vorgeschaltete Nitrifikation, Energieeinsparungen für die biologische Abwasserreinigung von 30 % möglich sind.

5.4.2 Kosten für die Immobilisate

Die Kosten für die Herstellung von Immobilisaten müssen auf Basis der Rohstoffkosten und der zu erwartenden Betriebs- und Investitionskosten für eine Produktionsanlage abgeschätzt werden, da bisher keine entsprechende Produktionsanlage gebaut wurde. Der im Projekt untersuchte Reaktor von 50 l ist ausgelegt für 30 EW+EGW, somit sind für die Abwasserbehandlung von 1 EW+EWG ca. 0,3 kg Immobilisat erforderlich. Die Modellkläranlage von 100.000 EW+EWG hat also einen Bedarf von ca. 30 t Immobilisat. Incl. anfänglicher Biomassebereitstellung, der Rohstoffe und der zu erwartenden Abschreibungs- und Betriebskosten ergibt sich ein Preis zwischen 2,50 und 3,00 EUR/kg fertiges Immobilisat. Da sich die Matrix im Rahmen der Versuche nicht zersetzt hat und auch die eingeschlossene Biomasse, sofern sie erst einmal richtig angewachsen ist, stabil ist, wird von einer Mindestverwendungsdauer von 18 Monaten ausgegangen. Damit ergeben sich Kosten von 0,60 EUR/(EW*a).

6 Ausblick

Um das bisher untersuchte Konzept weiter zu verifizieren, sind unserer Meinung nach die folgenden Untersuchungen notwendig:

6.1 Vermeidung der Biofilmbildung

Wie sich gezeigt hat, ist die Ausbildung eines Biofilms aus heterotrophen Organismen auf den Immobilisaten mit den bisher eingesetzten Techniken nicht ausreichend zu verhindern. Um die gewünschte Trennung zwischen autotrophen Nitrifikatanten und heterotrophen Wachstum zu erreichen, könnten z.B. eine Ultraschallbehandlung im Bypass zum Reaktor oder eine abscherende Mohnpumpe eingesetzt werden. Selbstverständlich ist hier zu untersuchen, inwieweit eine Schädigung der eingeschlossenen Biomasse bzw. die Zerstörung der Immobilisate ausgeschlossen werden kann.

6.2 Verwendung hochaktiver Immobilisate

Wie unter 5.2 aufgeführt kann die selektive Voranzucht der Immobilisate vorteilhaft sein, weil so ausgeschlossen wird, dass es zu unbesiedelten Bereichen innerhalb des Matrixvolumens kommt. Hier ist vor allem zu untersuchen, wie die erforderlichen großen Mengen an Immobilisat angezüchtet werden können, ohne die Herstellungskosten drastisch in die Höhe zu treiben.

6.3 Kombination der Ergebnisse

Die Ergebnisse der beiden zuvor beschriebenen Arbeitsaufgaben sind in einem realisierbaren Reaktorkonzept zu kombinieren. Das Reaktorkonzept muss neben der Biofilmvermeidung weiterhin die bisher geforderte Abtrennung der Immobilisate gewährleisten.

7 Öffentlichkeitsarbeit

7.1 Veröffentlichungen

	Art	Titel	Ort	Datum
BioregioN	Vortrag		Wolfenbüttel	
Cost 840	Vortrag		Braunschweig	September
Encapsulation Workshop	Proceedings			2002
	Veröffentlichung	Significant reduction of energy consumption for sewage treatment by using LentiKat [®] encapsulated nitrifying bacteria	Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft	2002
Enviro 2002	Vortrag Proceedings	Pre-Nitrification By Encapsulated Nitrifiers - A Possibility For Self-sufficient Energy Operation Of Domestic WWTPs	Melbourne, Australien	April 2002
	Veröffentlichung	Pre-Nitrification By Encapsulated Nitrifiers - A Possibility For Self-sufficient Energy Operation Of Domestic WWTPs	Water Science and Technology 47 (11)	2003
Environmental Biotechnology	Vortrag Proceedings	Advanced Nitrogen Elimination By Encapsulated Nitrifiers	Palmerston, Neuseeland	April 2002
	Veröffentlichung	Advanced Nitrogen Elimination By Encapsulated Nitrifiers	Water Science and Technology 48 (8)	2003
Messe	Flyer, Ausstellungsstück		Terratec, Leipzig	März 2003

8 Anhang

8.1 Literaturverzeichnis

[ATV1996] ATV-Handbuch: Biologische und weitergehende Abwasserreinigung (1996), Ernst&Sohn Verlag, Berlin.

[Bohn1998] Bohn Th.: Einflußfaktoren der Betriebskosten bei der weitergehenden Abwasserreinigung - eine aktuelle Übersicht - in: Einsparung von Kosten für Betriebsmittel, Energie und Personal auf Abwasserbehandlungsanlagen (1998), Schriftenreihe WAR 108,11-27

[Genenger1992] Genenger B (1992), Beitrag zur Modellierung und zum Scale-up von Schlaufenreaktoren, Dissertation, TU-Clausthal.

[Jetten1999] Jetten M S M, Strous M, van de Pas-Schoonen K T, Schalk J, van Dongen U G J M, van de Graf A A, Logemann S, Muyzer G, van Loosdrecht M C M, Kuenen J, (1999) The anaerobic oxidation of ammonium, Microbiol. Rev., 22, 421-437.

[Müller1999] Müller E A, Kobel B, Künti T, Pinnekamp J, Seibert-Erling G, Böcker K, (1999) Energie auf Kläranlagen, Handbuch, MURL, Düsseldorf

[Mudimu1999] Mudimu A O, Beitrag zur Modellierung und zum Scale-up des Prallstrahlreaktors (1999), Dissertation, TU-Clausthal.

[Schlegel1986] Schlegel S, Ergebnisse von Sauerstoffzufuhrversuchen mit Verschiedenen Belüftungssystemen (1986), Wiener Mitteilungen 64, 167-175.

[Reichert1997] Reichert J (1997), Bilanzierung des Sauerstoffeintrags und des Sauerstoffverbrauchs mit Hilfe der Abluftmethode. Schriftenreihe WAR, 96, Darmstadt.

[Schmitt1998] Schmitt F., Klauwer E., Feckler H.: Fallbeispiele zur Reduzierung des Energieverbrauchs auf Kläranlagen. In: Einsparung von Kosten für Betriebsmittel, Energie und Personal auf Abwasserbehandlungsanlagen (1998), Schriftenreihe WAR 108, 277-299

[Sievers1993] Sievers M (1993), Entwicklung und Inbetriebnahme einer Pilotanlage zur Behandlung komplexer Abwässer, Dissertation, TU-Clausthal.

[Tanaka1996] Tanaka K, Sumino T, Nakamura H, Ogasawara T, Emori H, (1996) Application of nitrification by cells immobilized in polyethylene glycol, in Wijffels R H (Hrsg.) Immobilized Cells: Basics and Applications, Elsevier Sciences, 622-632.

[Twachtmann1998] Twachtmann U, Metzger J W, (1998) A novel concept for the treatment of the effluent from anaerobic sludge digestion with trickling filters. Proceedings of European conference on new advances in biological nitrogen and phosphorous removal for municipal or industrial wastewaters, INRA, Narbonne, Frankreich, 373-377.

[Wagner1997] Wagner M (1997), Sauerstoffeintrag und Sauerstofftrag von Belüftungssystemen und deren Bestimmung mit modernen Meßmethoden. Schriftenreihe WAR, 100, Darmstadt.

[Yuan1997] Yuan G, (1997) Stickstoffelimination unter Einsatz von extern gezüchteten immobilisierten Nitrifikanten. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 144, Oldenbourg, München.